

环境地质

小型炼油厂对浅层地下水有机污染特征分析

——以山东临淄为例

刘治政, 朱恒华, 徐建国, 徐华, 张卓, 尚浩

(山东省地质调查院, 山东 济南 250013)

摘要: 研究区主要污染源为分布众多的小型炼油厂, 产生的工业废水中含较多的单环芳烃类、卤代烃类、多环芳烃类等有机污染物。据调查, 该区浅层地下水已受到有机污染, 所采取的 27 组水质分析样品中均有有机物检出, 以卤代烃类和有机氯农药类检出率最高, 氯代苯类均未检出。其中有 3 组样品 1,1,2-三氯乙烷超过地下水质量标准 III 类标准限值, 最高超标 27.4 倍。采用综合评价法, 得出该区地下水质量级别为较差的主要分布于排污河渠两岸, 个别位于小型炼油厂附近, 地下水污染较为严重的区域主要分布于淄河排污河渠两岸及杨家店周边地区。该区小型炼油厂对浅层地下水的有机污染主要体现为卤代烃类污染, 卤代烃总量大于 $5 \mu\text{g/L}$ 的区段位于皇城-敬仲-梧台一带和杨家店附近地区。小型炼油厂向淄河偷排污水以及少数小型炼油厂将污水通过渗井注入地下, 是造成研究区域浅层地下水污染的重要原因。

关键词: 小型炼油厂; 浅层地下水; 有机污染; 山东临淄

中图分类号: X523

文献标识码: B

引文格式: 刘治政, 朱恒华, 徐建国, 等. 小型炼油厂对浅层地下水有机污染特征分析——以山东临淄为例[J]. 山东国土资源, 2015, 31(9): 44-48. LIU Zhizheng, ZHU Henghua, XU Jianguo, etc. Analysis on Organic Pollution Characteristics of Small Oil Refineries to Shallow Groundwater——Setting Linzi in Shandong Province as an Example[J]. Shandong Land and Resources, 2015, 31(9): 44-48.

浅层地下水有机污染是全球性问题^[1], 随着人类活动, 特别是工业活动的加剧, 很多有机污染物已经进入地下水, 并发生了累积, 有的地区水质已经超过了《地下水质量标准》中 III 类指标限值。地下水有机污染具有种类多、危害大、难治理的特点^[2], 炼油厂产生的有机污染物更是如此, 且很容易通过排污管道渗漏或排污河渠进入地下水而对人类健康造成危害。

1 基本情况

临淄区位于淄博市东北部, 临淄工业发达, 以化工、塑料、建材、纺织和机电等为主导行业, 全国特大型石油化工联合企业——中国石油化工集团公司齐鲁石化分公司坐落于临淄区境内。

除齐鲁石化外, 小型炼油厂在临淄区工业中也占有举足轻重的地位, 主要分布在临淄区北部, 多以

家庭式作业为主。小型炼油厂环保意识淡薄, 工业污水往往没有经过妥善处理就任意排放, 造成个别地区浅层地下水变色, 污染较为严重, 周围居民反应强烈。炼油厂产生的废水中以单环芳烃类、卤代烃类、多环芳烃类等污染物为主。

研究区地处淄河冲洪积扇, 南以临淄区的平原区与丘陵区分界线为界, 北、东、西以临淄区行政界线为边界, 总面积 725.6 km^2 。全区地势南高北低, 主要河流有淄河、小清河、乌河, 包气带岩性以粘质砂土、砂质粘土和粉砂互层为主, 含水层岩性为砂、砂石、中粗砂, 地下水位埋深一般 $20 \sim 40 \text{ m}$, 地下水流向总体上由南往北(图 1)。

2 污染源调查及样品采集

2.1 污染源调查

为了查明污染源的类型、空间分布特征, 主要污

收稿日期: 2014-05-12; 修订日期: 2014-07-31; 编辑: 陶卫卫

作者简介: 刘治政(1985—), 男, 山东莱芜人, 工程师, 主要从事水工环地质研究工作; E-mail: liuzhizheng1985@126.com

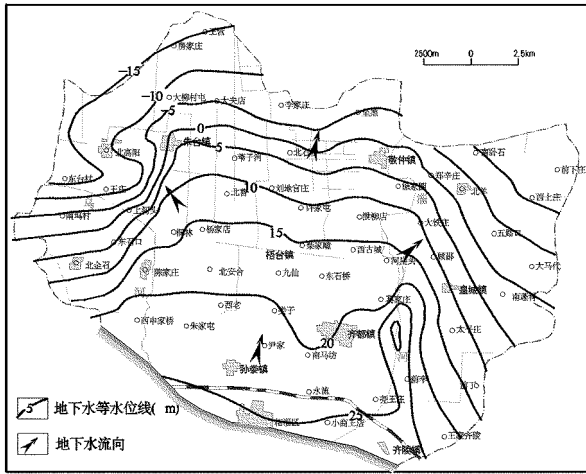


图 1 浅层地下水等水位线图

染物种类、排放方式、排放强度和污染物接纳场所的特征,对研究区域进行了污染源专项调查,污染源分布见图 2。

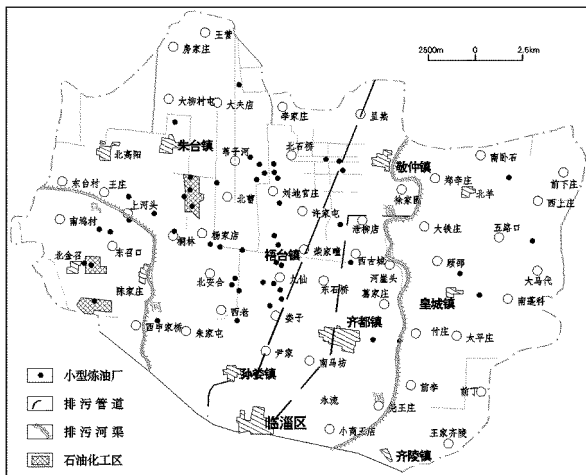


图 2 主要污染源分布图

点状污染源主要包括数量众多的小型炼油厂,共调查小型炼油厂 52 处,主要分布于淄河以西。

线状污染源主要为污染河流及排污管道。尽管近年淄河断流,但雨季及上游太河水水库放水时形成的径流会使部分污染物进入浅层地下水;乌河接纳沿途工业污水,污染严重,表面有油污,水呈黑色,有恶臭味,污水主要来自上游小型炼油厂;齐鲁石化总公司的排污管道亦经过该区,以前排污管道曾经发生过泄漏事件,排污管道的泄露会污染附近地下水。

面状污染源主要为重要的石油化工区及连成片的小型炼油厂。

据调查,研究区主要污染源为小型炼油厂,工业废水中所含有机污染物主要为多环芳烃类、卤代烃

类、单环芳烃类。

2.2 样品采集

为了解小型炼油厂对浅层地下水的有机污染状况,针对调查结果布设水质分析采样点,着重对小型炼油厂及排污河渠周边的浅层地下水进行取样分析,共采集水样 27 组(图 3)。样品采集、保存及送检严格按照相关规范与规定执行,由有相应资质的单位进行测定,测试项目为有机分析指标共计 89 项。

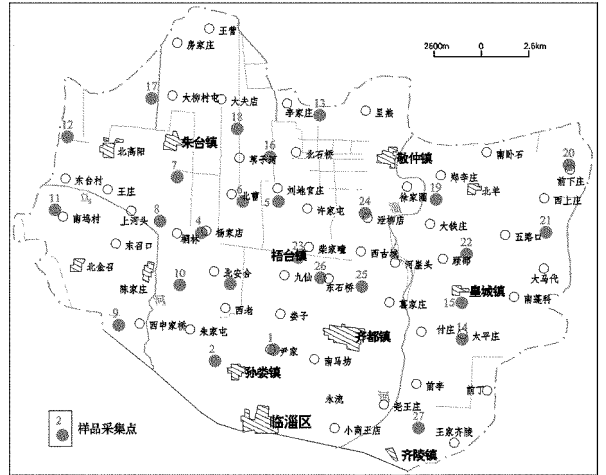


图 3 样品采集分布图

3 有机物检出特征分析

27 组水样均检出有机污染物,各类污染物总量及检出项数见表 1。其中检出 1~5 项的占 22.2%, 6~10 项的占 48.1%, 检出 11~20 项的占 29.7%, 有机物检出项大于 6 项的采样点主要分布于污染源

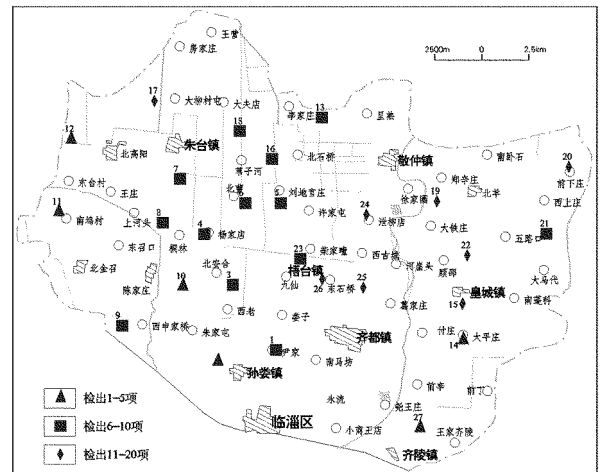


图 4 有机物检出项分布图

较集中的梧台镇-朱台镇一带及淄河两岸(图 4)。在所检出的有机污染物指标中,以有机氯农药类和卤代烃类检出率最高,分别为 92.6% 和 74.1%,氯代苯类均未检出,检出率最高的有机物为总六六六,有

22 组样品检出,检出率达 81.5%,另外 1,2-二氯乙烷、氯仿(三氯甲烷)、 δ -BHC、七氯等指标检出率均超过 50%(图 5)。

表 1 各类有机物总量及检出项数统计($\mu\text{g/L}$)

样品编号	卤代烃类		单环烃类		氯代苯类		有机氯农药类		多环芳烃类		有机物总量	
	总量	检出项数	总量	检出项数	总量	检出项数	总量	检出项数	总量	检出项数	总量	检出项数
1	0.604	3	0	0	0	0	0.01691	5	0	0	0.62091	8
2	0	0	0	0	0	0	0.00525	1	0	0	0.00525	1
3	1.984	5	0	0	0	0	0.01428	5	0	0	1.99828	10
4	19.247	10	0	0	0	0	0	0	0	0	19.247	10
5	0.634	2	0	0	0	0	0.00819	1	0.00473	3	0.64692	6
6	0.337	1	0	0	0	0	0.01615	6	0	0	0.35315	7
7	0.616	1	0	0	0	0	0.01328	5	0	0	0.62928	6
8	2.182	6	0	0	0	0	0.00883	3	0	0	2.19083	9
9	16.371	7	0	0	0	0	0.01304	1	0	0	16.38404	8
10	0.705	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0.705	3
11	0	0	0	0	0	0	0.00874	3	0	0	0.00874	3
12	0	0	0	0	0	0	0.01314	5	0	0	0.01314	5
13	0.405	1	0.129	1	0	0	0.01598	4	0	0	0.54998	6
14	0	0	0	0	0	0	0.00895	3	0	0	0.00895	3
15	242.498	14	0	0	0	0	0.01517	4	0	0	242.51317	18
16	0.631	3	0.143	1	0	0	0.02736	4	0	0	0.80136	8
17	1.925	4	0	0	0	0	0.03773	5	0.02605	5	1.98878	14
18	0	0	0.129	1	0	0	0.01621	6	0	0	0.14521	7
19	10.36	9	0.179	1	0	0	0.02499	6	0	0	10.56399	16
20	0.687	1	0.123	1	0	0	0.13316	4	0.12308	7	1.06624	13
21	0	0	0	0	0	0	0.01571	6	0	0	0.01571	6
22	21.986	9	0.148	1	0	0	0.01457	4	0	0	22.14857	14
23	1.756	2	0	0	0	0	0.01593	6	0	0	1.77193	8
24	6.405	8	2.161	4	0	0	0.0176	4	0.277	1	8.8606	17
25	7.317	10	0	0	0	0	0.01352	5	0	0	7.33052	15
26	12.48	11	0	0	0	0	0.02142	5	0.0025	2	12.50392	18
27	0	0	0	0	0	0	0.00956	3	0.00444	2	0.014	5
总计	349.13	110	3.012	10	0	0	0.50567	104	0.4378	20	353.08547	244

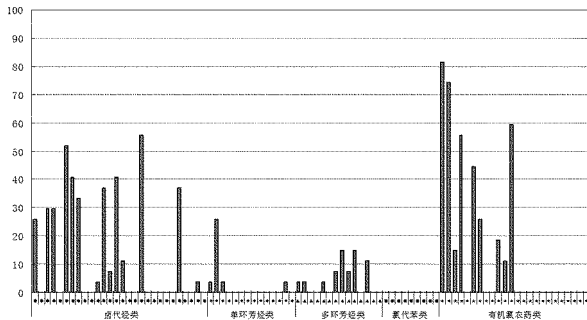


图 5 有机污染物检出情况图

4 浅层地下水有机污染特征分析

该次评价选用《地下水质量标准》中Ⅲ类指标限值,将其中涉及的有机物作为评价指标,共选取 31 项有机物指标:卤代烃类(13 项):三氯甲烷;四氯化碳;1,1,1-三氯乙烷、三氯乙烯、四氯乙烯、二氯甲烷;1,2-二氯乙烷;1,1,2-三氯乙烷;1,2-二氯丙烷、三溴甲烷、氯乙烯;1,1-二氯乙烯;1,2-二氯乙

烯。氯代苯类(3 项):氯苯、邻二氯苯、对二氯苯。单环芳烃类(5 项):苯、甲苯、乙苯、二甲苯、苯乙烯。有机氯农药类(5 项):总六六六、 γ -BHC(林丹)、总滴滴涕、六氯苯、七氯。多环芳烃类(5 项):萘、蒽、荧蒽、苯并(b)荧蒽、苯并(a)芘。

4.1 浅层地下水质量评价

地下水质量评价采用综合评价法^[3],评价结果见表 2,其中较差占 44.4%,较好占 3.7%,良好占 48.2%,优良仅占 3.7%。地下水质量级别为较差的主要分布于排污河渠两岸,个别位于小型炼油厂附近(图 6)。

在 27 组样品中,有 3 组样品存在有机物超标问题,超标项目为 1,1,2-三氯乙烷(地下水质量标准 GB/T 14848-2007,Ⅲ类指标限值 5 $\mu\text{g/L}$)。4 号周围有多个小型炼油厂;1,1,2-三氯乙烷含量 5.89 $\mu\text{g/L}$,超标 1.2 倍,检出的有机物总量 19.247 $\mu\text{g/L}$ 。15,22 号附近有 2 处小型炼油厂;1,1,2-三氯乙烷含量依次为 142.0 $\mu\text{g/L}$,13.2 $\mu\text{g/L}$,分别超标 27.4

倍和 1.6 倍,检出的有机物总量分别为 242.5 $\mu\text{g/L}$, 22.2 $\mu\text{g/L}$ 。上述 3 组样品有机物总量明显高于其他样品。

表 2 地下水质量综合评价结果

样品编号	F 值	质量级别	样品编号	F 值	质量级别	样品编号	F 值	质量级别
1	2.12585	良好	10	7.08027	较差	19	4.26436	较差
2	2.12622	良好	11	2.26108	良好	20	2.13761	良好
3	2.12680	良好	12	2.12499	良好	21	2.12422	良好
4	4.26467	较差	13	2.12927	良好	22	4.26523	较差
5	2.12546	良好	14	4.25620	较差	23	7.07597	较差
6	4.24997	较好	15	7.10358	较差	24	7.09717	较差
7	2.12499	良好	16	2.12363	良好	25	2.14121	良好
8	4.25403	较差	17	7.08770	较差	26	7.08740	较差
9	4.25795	较差	18	0.70832	优良	27	2.12810	良好

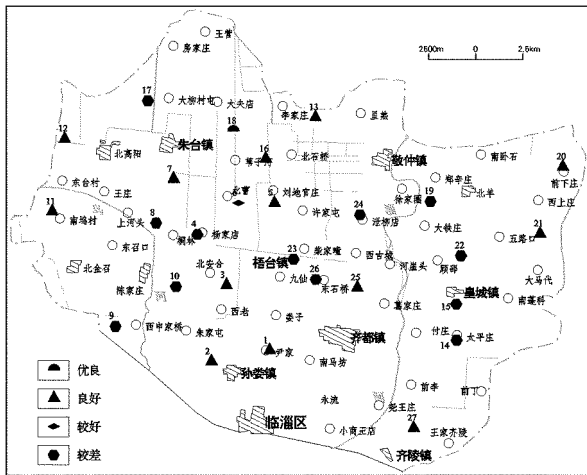


图 6 地下水质量评价结果图

4.2 浅层地下水有机污染评价

地下水污染评价采用综合评价法^[3],评价结果见表 3,其中极重污染 7.4%,严重污染 3.7%,较重污染 3.7%,轻污染 59.3%,中污染 11.1%,未污染仅占 14.8%。从表 3 中可以看出研究区域浅层地下水污染相对较重,地下水污染较为严重的区域主要分布于淄河排污河渠两岸及杨家店周边(图 7)。

表 3 地下水污染综合评价结果

样品编号	P 值	质量级别	样品编号	P 值	质量级别	样品编号	P 值	质量级别
1	0.011425	轻污染	10	0.248	中污染	19	0.722	较重污染
2	0.00325	轻污染	11	0	未污染	20	0.023	轻污染
3	0.1548	轻污染	12	0	未污染	21	0.002625	轻污染
4	1.118	严重污染	13	0.0126	轻污染	22	2.58	极重污染
5	0.005467	轻污染	14	0.006375	轻污染	23	0.019333	轻污染
6	0.001475	轻污染	15	28.34	极重污染	24	0.218	中污染
7	0.010533	轻污染	16	0.03925	轻污染	25	0.0935	轻污染
8	0.0602	轻污染	17	0.0131	轻污染	26	0.081	轻污染
9	0.314	中污染	18	0	未污染	27	0	未污染

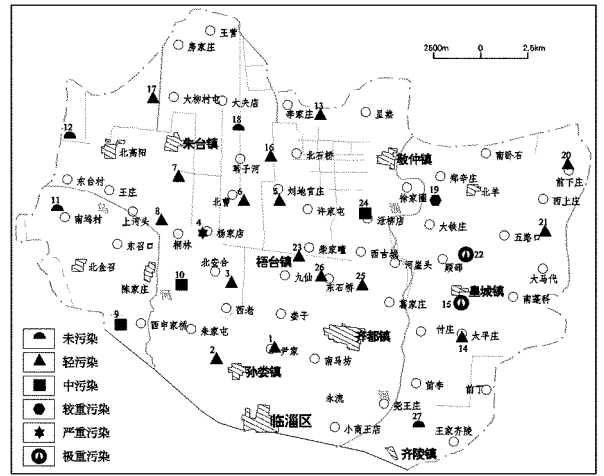


图 7 地下水污染评价结果图

4.3 浅层地下水有机污染特征分析

研究区有机氯农药类检出率高达 92.6%,但均未超标,据收集资料及邻近区域水质测定结果,该区与邻近区域有机氯农药类检出情况一致,未见异常,且小型炼油厂分布较为集中的 4 号采样点未检出有机氯农药类,说明小型炼油厂与有机氯农药类污染无直接关系。

该区小型炼油厂对浅层地下水的有机污染主要体现在为卤代烃类污染,原因是该区卤代烃类的检出率较高,远高于邻近区域,且所有的超标项目均为卤代烃类有机物,卤代烃类有机物含量较高的取样点周围均有小型炼油厂分布,具有较高的一致性。

根据取样点卤代烃总量测定结果与调查、收集的相关资料,进行卤代烃总量分区(图 8)。含量大于 5 $\mu\text{g/L}$ 的区段位于皇城—敬仲—梧台一带和杨家店附近地区,前者位于淄河两岸。

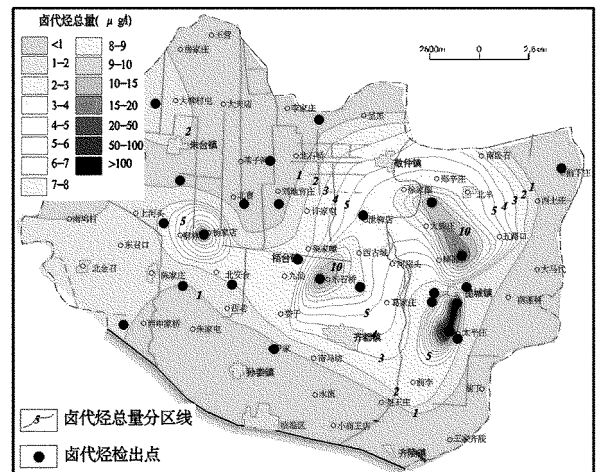


图 8 地下水卤代烃总量分区图

据调查研究区域内小型炼油厂向淄河排污现象非常普遍,尤其是夜间排放强度较大,是造成浅层地下水污染的主要原因。另外少数小型炼油厂将污水通过渗井注入地下,也是造成污染的重要原因^[4-5]。

5 结论与建议

(1)研究区域主要的污染源为小型炼油厂,工业废水中所含有机污染物主要为多环芳烃类、卤代烃类、单环芳烃类。

(2)所采样品均检出有机污染物,以卤代烃类和有机氯农药类检出率最高,氯代苯类均未检出。

(3)研究区域地下水质量相对较差,其中3组样品1,1,2-三氯乙烷超过地下水质量标准Ⅲ类指标限值,3组采样点周围分布较多的小型炼油厂,有机污染物总量明显高于其他样品。

(4)研究区有机氯农药类污染与小型炼油厂关系不大。该区小型炼油厂对浅层地下水的污染主要体现在卤代烃类污染,卤代烃总含量大于 $5\mu\text{g/L}$ 的区段位于皇城—敬仲—梧台一带和杨家店附近地区,前者位于淄河沿岸。

(5)小型炼油厂向淄河偷排污水以及少数小型炼油厂将污水通过渗井注入地下,是造成研究区域浅层地下水污染的重要原因。

(6)尽管该次检出的有机污染物的浓度多低于地下水质量标准Ⅲ类指标限值,但难以预见其对环境和人体健康可能造成的危害,建议有关部门控制污染源的排放量,加大对已受污染水体的治理力度,时刻留意污染区居民饮用水状况。

参考文献:

- [1] 刘明柱,陈鸿汉,胡丽琴.北方某城市浅层地下水中有有机污染物迁移转化的数值模拟研究[J].中国地质,2005,32(3):507-511.
- [2] 石建省,王昭,张兆吉,等.华北平原地下水有机污染特征初步分析[J].生态环境学报,2011,20(11):1695-1699.
- [3] 中国地质调查局.地下水污染地质调查评价规范(DD2008-01)[S].
- [4] 李定龙,那金,张文艺,等.淮河流域盱眙段浅层地下水有机污染物特征及成因分析[J].水文地质工程地质,2009(5):125-128.
- [5] 黄博达.关于石油化工废水对地下水污染的实验研究[J].中国新技术新产品,2012,(13):216.

Analysis on Organic Pollution Characteristics of Small Oil Refineries to Shallow Groundwater

——Setting Linzi in Shandong Province as an Example

LIU Zhizheng, ZHU Henghua, XU Jianguo, XU Hua, ZHANG Zhuo, SHANG Hao

(Shandong Geological Surveying Institute, Shandong Jinan 250013, China)

Abstract: Major pollution sources in study area are many small type oil refineries. These oil refineries have produced lots of industrial wastewater which contain more monocyclic aromatic hydrocarbons, halogenated hydrocarbons, polycyclic aromatic hydrocarbons organic pollutants. According to the survey, shallow groundwater in this area has been polluted. Organic compounds have been detected in 27 groups of water samples collected in this area. The detection rate of chlorinated hydrocarbons and organochlorine pesticides are the highest, while the chlorine has not been detected. 1,1,2-trichloroethane in three samples exceeded the standard limit of Ⅲ type, and the maximum rate is over 27.4 times. By using comprehensive evaluation method, it is regarded that underground water with poor quality mainly distributed in the both sides of the pollution discharge river, and individuals located near the small refineries. Serious groundwater polluted areas mainly distributed in both sides of Zihé pollution discharge river and surrounding areas of Yangjiadian area. Pollution of small refineries to shallow groundwater are mainly halogenated hydrocarbons, and halogenated hydrocarbons amount is over than $5\mu\text{g/L}$. It mainly located in Huangcheng—Jingzhong—Wutai and Yangjiadian areas. Small oil refineries discharge sewage into Zihé river and a few small refineries inject sewage into underground water through the pits. It has caused shallow groundwater pollution in the study area.

Key words: Small oil refinery; shallow groundwater; organic pollution; Linzi in Shandong province