

垃圾堆放场氯代脂肪烃 对浅层地下水的污染特征初步分析

李海明^{1,2}, 陈鸿汉¹, 钟佐燊¹, 张达政¹, 刘 菲¹

(1. 中国地质大学水资源与环境工程系, 北京 100083; 2. 太原理工大学, 山西太原 030024)

摘要: 研究区是浅层地下水主要补给区. 通过区内地下水监测说明, 受垃圾淋滤液影响的地下水中氯代烃高值点主要集中在研究区中部; 地下水中氯代烃检出值和检出率有季节性变化特征, 与垃圾堆放时间和该井距垃圾堆放场距离有密切关系, 堆放时间越长, 离垃圾堆放场越近, 检出率、检出值越高; 对地下水污染的敏感性和影响氯代烃迁移的机理方面进行了初步分析.

关键词: 垃圾淋滤液; 氯代烃; 地下水污染敏感性.

中图分类号: X703 文献标识码: A

文章编号: 1000-2383(2002)02-0227-04

作者简介: 李海明(1971—), 男, 讲师, 现为中国地质大学(北京)在读博士生, 在太原理工大学从事水污染控制的科研和教学工作. E-mail: haiming99044@263.net

在山前冲洪积扇顶部, 浅层地下水主要赋存在第四系松散层孔隙中, 是其下游平原区地下水的主要补给区, 因而其水质对平原区地下水质量影响重大. 多年来, 在某些地区垃圾直接堆置于山前冲洪积扇顶部的砂石坑内^[1], 坑底部均无防渗设施, 遇到大气降水, 垃圾淋滤液很容易通过包气带渗入浅层地下水中, 影响浅层地下水质量特征. 垃圾淋滤液是一种复杂的有机溶液, 有很高的污染力^[2], 同时也是地下水污染检出率高的污染源^[3]. 地下水中氯代烃浓度虽然很低(大多 10^{-9} 级), 但由于其“三致”作用, 即致癌作用、致畸作用、致突变作用被世人瞩目^[4], 因此研究垃圾淋滤液氯代烃对地下水的污染特征, 对防止地下水污染和保护浅层地下水资源具有重要的现实意义.

1 材料与方法

(1) 仪器与试剂. 仪器: 美国惠普 HP-6890 气相色谱, 带有 7694E 顶空进样器和 HP-0601 化学工作站; 试剂: ①含有 CHCl_3 , CCl_4 , $\text{CCl}_2 = \text{CHCl}$, $\text{CCl}_2 = \text{CCl}_2$, CHBr_3 5 种氯代烃的甲醇混合标准溶

液(购于中国环境监测总站标准物质研究所); ②抗坏血酸(分析纯); ③无水硫酸钠(分析纯). (2) 气相色谱条件. 进样口温度, $160\text{ }^\circ\text{C}$; 柱流量, 1.0 mL/min ; 炉温, $70\text{ }^\circ\text{C}$; 保留时间, 10 min ; ECD 温度, $300\text{ }^\circ\text{C}$. (3) 顶空进样器条件. 瓶区温度, $50\text{ }^\circ\text{C}$; 瓶平衡时间, 10 min ; 注射时间, 1.00 min ; 振摇时间, 5 min ; 瓶压: $94\ 764.6\text{ Pa}$.

2 测试结果分析

2.1 地下水中氯代烃检出情况分析

在 2000—2001 年间的不同时期采集了研究区受垃圾影响的地下水样共 30 个, 通过对地下水中氯代烃的检出情况统计分析, 其污染特征主要表现在以下几个方面: (1) 受垃圾淋滤液影响的地下水中, 氯代烃主要为三氯甲烷、四氯化碳、三氯乙烯、四氯乙烯(表 1). 不同有机组分的检出率和检出值不同. 三氯乙烯检出值较其他组分高, 并有超标现象. (2) 浓度值低的组分重现性较浓度值高的组分差; 同一口井低浓度组分时有时无, 规律性差. 如某机床厂检测井中三氯甲烷和三氯乙烯重现性较四氯化碳和四氯乙烯好. 垃圾堆放场监测井 1# 的氯代烃检出值普遍低, 重现性差(表 2). (3) 地下水中氯代烃检出

表 1 受垃圾淋滤液影响的地下水中氯代脂肪烃检出情况

Table 1 Characterization of chloroaliphatic hydrocarbons in groundwater contaminated from landfill leachates

有机指标	检测 点数	$\varphi/\%$		$\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$		
		检出率	超标率	检出值范围	平均值	标准值
三氯甲烷	30	73.33	0	0.14~12.18	3.20	60*
四氯化碳	30	50.00	0	0.09~0.56	0.24	3*
三氯乙烯	30	30.00	10	0.20~38.96	20.92	30
四氯乙烯	30	60.00	0	0.06~6.50	1.05	10
三溴甲烷	30	0.00	0	0	0.00	—

注:带*号的为参考建设部 2000 年颁布的各类水司 88 项标准,其余的参考 EPA 和世界卫生组织的标准。

表 2 两取样点氯代脂肪烃检出情况

Table 2 Occurrence of chloroaliphatic hydrocarbons in groundwater at two sites

地点	取样时间	三氯甲烷	四氯化碳	三氯乙烯	四氯乙烯
某机 车厂	2000-05	8.98	0.30	27.85	0.11
	2000-12	4.24	0.24	22.07	0.24
	2001-05	8.15	0.18	34.91	0.22
	2001-07	12.18	ND	28.92	ND
垃圾 堆放 场 1#	2000-05	ND	ND	ND	0.12
	2000-12	0.14	ND	ND	6.50
	2001-05	ND	0.09	0.2	1.58
	2001-07	2.12	ND	ND	ND

ND 表示未检出;氯代烃检出限为 0.05 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

表 3 不同堆放时间的垃圾场周围监测井氯代脂肪烃检出情况

Table 3 Occurrence of chloroaliphatic hydrocarbons in groundwater contaminated from different age landfills

有机指标	堆放 时间/a	检测 点数	$\varphi/\%$		$\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	
			检出率	超标率	检出值范围	平均值
三氯甲烷	>5	12	83.33	0	0.98~12.18	4.95
	<5	18	66.67	0	0.14~3.19	1.76
四氯化碳	>5	12	58.33	0	0.13~0.56	0.27
	<5	18	44.44	0	0.09~0.56	0.17
三氯乙烯	>5	12	58.33	25	0.81~38.96	26.48
	<5	18	11.11	0	0.20~2.68	1.44
四氯乙烯	>5	12	83.33	0	0.11~4.76	0.90
	<5	18	44.44	0	0.06~6.50	1.11

值与垃圾堆放时间有关,堆放时间越长,检出率、检出值越高(表 3),特别是三氯乙烯。(4)不受垃圾影响的监测井中氯代烃几乎未检出。

2.2 地下水中氯代烃时空分布特征

(1)地下水中氯代烃空间分布特征。从空间分布特征来看,氯代烃呈面状分布特征,高值点主要集中在研究区中部,周围相对较低。各井氯代烃检出值与该井距垃圾堆放场距离和方位有密切关系。离垃圾

表 4 不同时期地下水氯代脂肪烃检出情况

Table 4 Occurrence of chloroaliphatic hydrocarbons in groundwater contaminated in different sampling times

有机指标	取样 时间	检测 点数	$\varphi/\%$		$\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	
			检出率	超标率	检出值范围	平均值
三氯甲烷	枯水期	20	60	0	0.14~8.98	2.68
	丰水期	10	100	0	1.62~12.18	3.85
四氯化碳	枯水期	20	65	0	0.09~0.56	0.18
	丰水期	10	20	0	0.30~0.56	0.43
三氯乙烯	枯水期	20	30	10	0.20~34.91	19.92
	丰水期	10	30	10	0.81~38.96	22.90
四氯乙烯	枯水期	20	70	0	0.06~6.50	0.89
	丰水期	10	40	0	0.06~4.76	1.36

堆放场越近,地下水氯代烃检出值越高。如研究区西北某一垃圾堆放场附近一检测井中氯代烃检出值在 0.10~34.91 $\mu\text{g}/\text{L}$ 之间,检出率 93.8%,而在其西南 880 m 处的一检测井中氯代烃检出值在 0.09~5.67 $\mu\text{g}/\text{L}$ 之间,检出率 25%。从有机组分检出数量来看,也有此规律,前者氯代烃 4 项均有检出,而后者只有 2 项。(2)地下水中氯代烃时间分布特征。通过对枯、丰水期地下水中氯代烃检出情况统计对比,发现检出值丰水期比枯水期高 1.1~2.4 倍(表 4)。

3 垃圾淋滤液氯代烃对地下水中的污染原因分析

垃圾淋滤液对地下水的有机污染,不仅与浅层地下水污染的敏感性有关,而且与淋滤液经包气带进入饱水带的对流、弥散、吸附及化学、生物转化等作用有关^[5~15]。

3.1 地下水污染敏感性分析

所谓地下水污染敏感性,是指地下水抵御人为污染的能力。它由众多因素决定,其中主要是包气带特征(岩性、厚度)和含水层特征(含水层类型、含水层介质、厚度)。包气带厚度越大,颗粒越细,地下水污染敏感性就越低^[16]。研究区位于山前冲洪积扇顶部,表层粘土覆盖层 0~2 m,其下以砂卵砾石为主,渗透性好,因此地下水敏感性高,易受污染。例如,某垃圾堆放场,总占地面积 36.32 万 m^2 ,堆放坑平均深度 18 m。该区地下水位埋深 17~20 m,垃圾堆放场底部包气带很薄,淋滤液很容易污染地下水。从 2000 年 5 月开始,在其附近 3 km 范围布设 7 个监测井(井深 30~45 m),对该区地下水中氯代烃进行了监测。结果表明:对地下水水质污染影响较大的污染

组分是三氯甲烷、四氯化碳、四氯乙烯,检出率分别为73.68%,42.11%,52.63%;检出值在0.06~6.50 $\mu\text{g}/\text{L}$ 之间。

3.2 吸附作用

垃圾通过自身分解和大气降水的淋滤产生淋滤液,淋滤液进入包气带后,首先进行吸附作用^[5~7],随着时间的延续,达到最大吸附量,然后才进入地下水中,污染地下水。许多研究表明,微量有机化合物主要吸附在沉积物和土壤的有机碳颗粒表面上。土壤的有机碳含量越高,其吸附量也越大^[17,18]。由于垃圾淋滤液中有机物含量高^[2],垃圾淋滤液迁移进入包气带的过程中,势必增加土壤有机质含量,这使氯代烃更容易吸附在土壤和沉积物中,增加了氯代烃在包气带中的滞留时间。当丰水期地下水位上升后,枯水期的包气带变成了饱水带,吸附在包气带土层中的有机污染物可能被吸入地下水中。因此地下水中氯代烃检出值丰水期比枯水期高。

3.3 生物降解

通常情况下,地下水中氯代烃类是难进行生物降解的,但许多研究表明:氯代烃不能作为微生物唯一的碳源和能源,而能作为微生物的碳源和能源的其他有机化合物(如甲苯、甲烷、甲醇等)被生物降解时,氯代烃同时也被降解。这种降解方式称为“共降解”(cometalolism),又称“共氧化”(cooxidation)。Leahy等^[8,9]调查出7种甲苯氧化细菌可以降解三氯乙烯,三氯乙烯的生物降解符合一级反应动力学方程,研究表明在垃圾淋滤液微环境中,四氯乙烯和三氯乙烯90 d内完全降解,然而,垃圾场的条件并不是经常适合氯代烃的脱氯作用,生物脱氯作用仅仅发生在BOD含量高的淋滤液中^[14,15]。大量的有机碳能作为电子供体,这可能是影响氯代烃脱氯速率的主要因素,Kromann等^[14]认为四氯乙烯和三氯乙烯的转化是与甲醇菌伴生的,这些成分不可能在低有机含量的垃圾场中完全降解;垃圾场中有机碳的供给随垃圾场的年龄而减弱;老的垃圾场由于受电子供体的限制,氯代烃脱氯速率随时间降低,因此老的垃圾场淋滤液含有很高的氯代烃,这就是堆放时间长的垃圾堆放场周围检测并氯代烃检出值较堆放时间短的氯代烃检出值高的原因。

淋滤液经包气带进入饱水带的过程中,影响其衰减因素的这些作用很难一一区分开,是一个综合作用的结果。

4 结论

通过上述综合分析,可得出以下几点初步看法:(1)垃圾淋滤液氯代烃对地下水污染的主要组分是氯代烃(三氯甲烷、四氯化碳、三氯乙烯、四氯乙烯);(2)垃圾淋滤液对地下水氯代烃污染是长期的,有季节性变化特征;污染特征与地下水污染敏感性和垃圾堆放时间有关;(3)影响氯代烃迁移转化的机理极其复杂,需进一步研究;(4)许多地区的垃圾堆放场已直接影响浅层地下水质量的时空分布特征,因此,很有必要对垃圾场污染地下水的范围和程度进行调查评价;进而提出切实可行的地下水污染控制和治理的方法和措施。

参考文献:

- [1] 夏立江,王宏康. 土壤污染及其防治[M]. 上海:华东理工大学出版社,2001.
XIA L J, WANG H K. Pollution and treatment of the soil [M]. Shanghai: East China University of Science & Technology Press, 2001.
- [2] Vesilind P A, Peirce J J, Weiner R F. Environmental pollution and control [M]. Boston: Butterworth-Heinemann, 1990.
- [3] US Environmental Protection Agency (EPA/530-SW-88-038). Criteria for municipal solid waste landfills, summary of data on municipal solid waste leachate characteristics [S], 1990.
- [4] Partrick R, Ford E, Quarles J. Groundwater contamination in the USA [M]. Philadelphia: University of Pennsylvania Press, 1987.
- [5] Öman C, Rosqvist H. Transport fate of organic compounds with water through landfills [J]. Wat Res, 1999, 33: 2247-2254.
- [6] Reinhard M, Goodman N L, Barker J F. Occurrence and distribution of organic chemicals in two landfill leachate plumes [J]. Environ Sci Technol, 1984, 18: 953-961.
- [7] Debra R R, Frederick G P, Gould J P, et al. The fate of selected organic pollutants codisposed with municipal refuse [J]. Res J Water Pollut Control Fed, 1991, 63: 780.
- [8] Leahy J, Shreve G. The effect of organic carbon on the sequential reductive dehalogenation of tetrachloroethylene in landfill leachates [J]. Wat Res, 2000, 34: 2390-2396.
- [9] Leahy J, Byrne A M, Olsen R. Comparison of factors

- influencing trichloroethylene degradation by toluene-oxidizing bacteria [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1996, 62(3): 825–833.
- [10] Degraffeneyd N, Shreve G. The effect of cadmium on kinetics of trichloroethylene biodegradation by *Pseudomonas* (Burkholderia) *Picketti* pk01 under denitrifying conditions [J]. *Wat Res*, 1998, 32: 3398–3402.
- [11] Bramlett J A, Repa E W, Mashni C I. Leachate characterization and synthetic leachate formulation for liner testing [R]. *The Seventh National Conference on Management of Uncontrolled Hazardous Waste Sites*, 1986.
- [12] Mohn W W, Tiedje J M. Microbial reductive dehalogenation [J]. *Microbiol Rev*, 1992, 56: 482–507.
- [13] Lesage S, McBride R A, Cureton P M, et al. Fate of organic solvents in landfill leachates under simulated field conditions and in anaerobic microcosms [J]. *Waste Manage Res*, 1993, 11: 215–226.
- [14] Kromann A, Christensen T H. Degradability of organic chemicals in a landfill environment studied by in situ and laboratory leachate reactors [J]. *Waste Manage Res*, 1998, 16: 437–445.
- [15] Kromann A, Ludvigsen L, Albrechtsen H J, et al. Degradability of chlorinated aliphatic compounds in methanogenic leachates sampled at eight landfills [J]. *Waste Manage Res*, 1998, 16: 54–62.
- [16] 付素蓉, 王焰新, 蔡鹤生, 等. 城市地下水污染敏感性分析 [J]. *地球科学——中国地质大学学报*, 2000, 25(5): 482–486.
- FU S R, WANG Y X, CAI H S, et al. Sensitivity analysis of the urban groundwater [J]. *Earth Science — Journal of China University of Geosciences*, 2000, 25(5): 482–486.
- [17] 马振民, 陈鸿汉, 刘立才. 泰安市第四系水文地质结构对浅层地下水污染敏感性控制作用研究 [J]. *地球科学——中国地质大学学报*, 2000, 25(5): 472–476.
- MA Z M, CHEN H H, LIU L C. Controlling effect of Quaternary hydrogeological structure on contaminating sensitivity of shallow groundwater, Taian city [J]. *Earth Science — Journal of China University of Geosciences*, 2000, 25(5): 472–476.
- [18] 沈照理, 朱宛华, 钟佐燊. *水文地球化学基础* [M]. 北京: 地质出版社, 1993.
- SHEN Z L, ZHU W H, ZHONG Z S. *Basal hydrogeochemistry* [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1993.

Characteristics of Chloroaliphatic Hydrocarbons in Shallow Groundwater Contaminated from Lanfill Leachates

LI Hai-ming^{1,2}, CHEN Hong-han¹, ZHONG Zuo-shen¹, ZHANG Da-zheng¹, LIU Fei¹

(1. *Department of Water Resources and Environmental Engineering, China University of Geosciences, Beijing 100083, China*; 2. *Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China*)

Abstract: The studying area is the recharge area of shallow groundwater. The results indicate that the chloroaliphatic hydrocarbons (CAHs) from landfill leachates is mainly distributed in the middle of the area. The seasonal characteristics of CAHs occurrence and concentration can be well correlated with the distance and the age of landfills, which decrease with the distance and increase with the age. The article discusses the characteristics of CAHs in groundwater contaminated from landfill leachates in two aspects: vulnerability to contamination of groundwater and contamination mechanism.

Key words: leachate; chloroaliphatic hydrocarbons; vulnerability to contamination of groundwater.