

石油类污染场地地下水抽水过程水质变化成因*

张敏¹ 蔡五田^{1**} 王丹² 王凯丽² 李楠² 李金英¹

(1. 中国地质调查局水文地质环境地质调查中心, 保定, 071051; 2. 青岛大学环境科学系, 青岛, 266071)

摘要 在某石油类污染场地抽水试验过程中对地下水五项常规水质指标进行了连续监测. 通过对指标的相关性和主成分分析, 基于抽水、弥散试验, 揭示了该场地抽水过程中水质变化的原因, 探讨了以水质指标描述石油类污染场地地下水净化的方法. 结果显示, 水质变化是由昼夜水温变化、抽水和生化耗氧作用三者引起. 其中, 水温变化是由昼夜变化引起; 电导率减小是抽水作用使导电粒子减少的结果; 溶解氧(DO)主要受生化耗氧作用和水温引起的氧溶解度变化的影响; pH受水温引起的水的离子积常数变化、抽水作用引起的酸碱性物质减少和生化耗氧作用产生CO₂的影响; 氧化还原电位(ORP)受抽水作用引起的反应物质浓度减少和水温变化引起的地下水即时溶解氧变化的影响. 其中, pH与DO的关系主要是生化耗氧作用的直接结果. 温度、电导率、DO、pH和ORP五项指标可提取为地下水自净速率和净化能力两个主成分, 描述地下水净化.

关键词 石油类污染, 优势流, 电导率, 溶解氧(DO), pH, 氧化还原电位(ORP), 净化, 即时溶解氧.

石油类污染场地地下水污染调查研究在国际上受到广泛关注, 在中国尚处于初级阶段^[1], 目前, 尚无成熟的水质指标体系对石油类污染地下水自净速率和净化能力进行描述.

借助某石油类污染场地抽水试验, 对抽水井的水温(*t*)、酸碱度(pH)、溶解氧(DO)、氧化还原电位(ORP)、电导率(CON)5项常规水质指标进行了监测, 通过对数据的相关分析、主成分的提取及多重线性回归分析, 结合该次抽水试验和抽水试验后的弥散试验结果, 探讨了以常规水质指标评价石油类污染地下水净化速率和能力的方法^[1-2].

1 实验部分

1.1 场地概述

污染场地位于华北平原某石化厂内. 该厂1972年建成, 2000年转产. 原主要炼制汽油、柴油、溶剂油等, 地下水主要受石油类污染. 钻孔资料表明, 场地100 m深度内岩层由松散第四系砂、粘性土交互积构成, 为多层叠置的含水层系统. 0—10 m为杂性土层(填土、根植土、淤泥质土等); 11—15 m为细砂-含粒粗砂层; 12—50 m为粉质粘土夹粉土层, 上部含较多姜石; 50—100 m砂层与粘性土层呈交互式沉积. 地下水埋深15—22 m. 区域地下水流向为由东北流向西南, 场地地下水流向与区域地下水流向相反.

1.2 抽水井SH-10简介

地下水埋深: 含水层为承压含水层, 地下水水位埋深在15.5—17.5 m之间, 含水层埋藏于20.0—30.0 m深度内, 即地下水位高于含水层的顶板. 水文地质结构: 深度15.5—20.0 m, 岩性为含钙质结核的粉土层-粉质粘土层, 可概化为相对隔水层; 深度20.0—30.0 m, 有3个含水段: 20.0—21.4 m为粉细砂层, 厚1.4 m; 23.2—23.8 m为细砂层, 厚0.6 m; 26.1—28.6 m为粉细砂层夹钙质结核层, 厚2.5 m, 含水段累计厚度为4.5 m, 可概化为含水层; 深度30.0—50.0 m, 岩性为粉质粘土层, 可概化为相对隔水层. 成井结构见图1, 以地面算起, 井深18.0—49.6 m为滤水管, 滤水管完全穿过了含水层, 为完整井抽水. 另外, SH-10处于污染区内, 地下水能明显闻到油类挥发性气体味道, 其水质变化情况可代表石油类污染地下水水质变化.

2010年1月9日收稿.

* 国土资源部公益性行业科研专项经费(200911004-5); 国土资源大调查项目(1212010913014); 地质矿产调查评价工作项目资助.

** 通讯联系人, 电话: 0312-3107094; E-mail: caiwutian@yahoo.com

1.3 抽水试验简介^[3-4]

2008年11月2、3日开展了抽水试验,场地视为均质无边界流场,抽水试验为非稳定流多孔抽水试验.抽水井SH-10,位于中上游,观测井8个,按照与地下水初始流场关系分为3类:平行流向,SH-6和SH-7;垂直流向两组,YQ16、SH-6和SH-3,YQ12、SH-7和SH-8;与流向呈45度角,YQ18和YQ19.各井位置及抽水试验前后流场情况见图2.抽水流量约为 $14.577\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$,变幅不大于5%,符合定流量抽水试验要求.现场整理和绘制降深-时间图显示水位降深稳定,表明抽水试验进行正常.运用Theis配线、Cooper-Jacob直线图解和恢复水位3种方法计算含水层导水系数(T)、渗透系数(K)、贮水系数(S)分别为 $3.28 \times 10^{-3}\text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 、 $7.29 \times 10^{-4}\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 、 8.56×10^{-3} ; $3.52 \times 10^{-3}\text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 、 $7.28 \times 10^{-4}\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 、 8.15×10^{-3} ; $3.77 \times 10^{-3}\text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 、 $8.38 \times 10^{-4}\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 、无(恢复水位法无贮水系数计算).

1.4 抽水试验地下水水质监测

每次平均间隔约50 min取抽出水做水质分析,抽水前期未稳定阶段监测较密集,后期稳定阶段监测较稀疏.样品倒入烧杯,将烧杯置于瓷制保温杯中减少环境温度变化对水质的影响,美国哈希SensION 156便携式多参数水质仪依次测定水温(t)、酸碱度(pH)、溶解氧(DO)、氧化还原电位(ORP)和电导率(CON).

孔深/m	岩性名称	层底深度/m	岩性剖面	成井结构示意图	成井材料
10	回填土	0.9		[Diagram showing well completion with casing and filter materials]	粘性土回填
	粉土	6.2			
	粉质粘土 粉土	8.7 10.6			
20	粉砂	13.0		[Diagram showing well completion with casing and filter materials]	水泥
	粉土	13.5			
	细中砂	15.5			
	粉土	20.4			
30	细砂	21.4		[Diagram showing well completion with casing and filter materials]	细砂土回填
	粉质粘土	23.1			
	细中砂	23.8			
	粉土	26.1			
	粉砂	28.6			
	粉土	31.0			
40	粉质粘土	36.0		[Diagram showing well completion with casing and filter materials]	滤料
	粉土	39.0			
	粉质粘土	40.5			
	粉土	42.0			
	钙质胶结粉土	42.3			
50	粉质粘土	46.0		[Diagram showing well completion with casing and filter materials]	滤料
	粉土	48.6			
	粉质粘土	50.7			
未取出岩样	54.2				孔内沉淀

图1 SH-10水文地质及成井图

Fig.1 Hydrogeology and well completion chart of SH-10

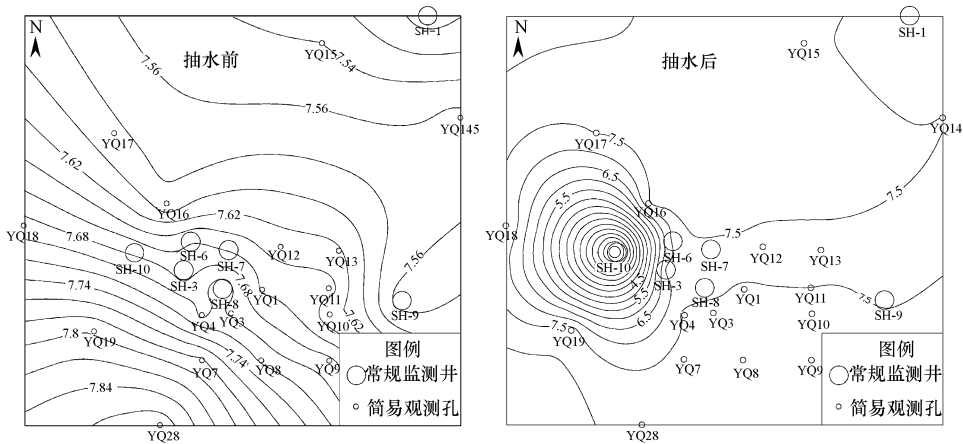


图2 抽水前后流场图

Fig.2 Chart of flow field before and after pumping

2 结果与讨论

2.1 地下水水质监测数据及其处理

表1为测得的水质指标数据及其统计数据.Excel对数据作简单统计分析,各指标及主成分随时间变化图见图3—图8;SPSS^[5]“Bivariate Correlations”作双侧相关分析,描述指标相关性(表2),必要指标

间进行多重线性回归分析,探讨各水质指标变化成因,“Data Reduction”作主成分分析,提取地下水变化的主成分(表 1)。

表 1 水质指标数据及其统计结果

Table 1 Data and it's statistical analysis of water quality indices

时间	X_{CON} /($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	X_t /°C	X_{pH}	X_{ORP} /mV	X_{DO} /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	主成分一	主成分二	
10:43	1196	18.5	6.79	-45.8	2.13	-0.79	1.69	
11:10	1197	18.1	6.76	-64.3	1.31	-1.69	0.54	
11:40	1201	17.9	6.80	-53.8	3.26	-0.16	2.13	
12:10	1192	17.8	6.78	-65.5	1.70	-0.90	0.04	
12:50	1192	17.7	6.78	-65.2	1.43	-1.00	-0.03	
13:20	1194	17.2	6.78	-69.6	1.22	-1.06	-0.14	
13:50	1198	17.1	6.77	-67.2	1.47	-1.18	0.54	
14:20	1197	16.8	6.76	-67.7	1.38	-1.22	0.43	
14:50	1197	17.0	6.77	-69.5	1.27	-1.23	0.24	
11月2号	15:20	1198	17.1	6.78	-66	1.75	-0.90	0.67
16:20	1195	17.0	6.79	-65.1	1.53	-0.70	0.31	
17:20	1195	16.7	6.79	-67.3	1.19	-0.78	0.07	
18:20	1191	16.6	6.80	-65.2	1.79	-0.11	-0.03	
19:40	1189	15.7	6.85	-69.3	1.75	0.92	-0.64	
21:40	1190	15.5	6.84	-62.9	2.24	1.12	0.06	
22:40	1190	15.7	6.80	-58.7	2.31	0.59	0.48	
23:40	1192	15.4	6.82	-61	2.43	0.91	0.52	
00:40	1189	16.1	6.77	-61.4	1.61	-0.30	0.06	
01:40	1191	15.5	6.81	-57.9	2.74	0.98	0.75	
02:40	1193	15.4	6.83	-60.5	2.43	1.01	0.62	
03:40	1188	15.7	6.8	-61.2	2.19	0.59	0.08	
05:40	1189	15.5	6.88	-59.5	4.02	2.65	0.64	
06:40	1187	15.4	6.82	-62.9	2.58	1.20	-0.04	
07:40	1187	15.5	6.82	-59.9	1.8	0.79	-0.15	
11月3号	08:40	1191	16.2	6.82	-58.5	3.26	1.12	0.83
09:40	1187	16.4	6.86	-67.8	1.80	0.93	-0.81	
10:40	1182	17.6	6.8	-62.2	1.92	0.03	-0.77	
11:40	1187	17.6	6.82	-81.2	1.72	-0.20	-1.53	
12:20	1185	17.5	6.79	-85.5	1.56	-0.60	-1.92	
12:30	1186	17.0	6.82	-86.4	1.59	-0.06	-1.96	
13:15	1182	17.3	6.81	-94.8	2.07	0.04	-2.66	
统计	最小值	1182	15.4	6.76	-94.8	1.19	-1.69	-2.66
	最大值	1201	18.5	6.88	-45.8	4.02	2.65	2.13
	均值	1191.23	16.66	6.80	-65.93	1.98		
	标准差	4.79	0.95	0.03	9.75	0.66		

表 2 水质指标的相关分析

Table 2 Correlation analysis of water quality indices

		X_{CON}	X_t	X_{pH}	X_{ORP}	X_{DO}
X_{CON}	相关系数	1	0.274	-0.490 **	0.452 *	-0.106
	显著性		0.136	0.005	0.011	0.571
X_t	相关系数		1	-0.569 **	-0.213	-0.417 *
	显著性			0.001	0.251	0.020
X_{pH}	相关系数			1	0.011	0.615 **
	显著性				0.955	0.000
X_{ORP}	相关系数				1	0.411 *
	显著性					0.021
X_{DO}	相关系数					1
	显著性					

注: ** 显著性水平达到 0.01; * 显著性水平达到 0.05。

2.2 水温变化成因

地下水水温一般不受酸碱度、溶解氧、电导率和氧化还原电位等水质指标的影响,因此,将水温作为地下水变化的自变量.由图3可看出,完整的24 h昼夜周期内,水温先降低后持平再升高.具体如下:第一天10:33至19:40降低,第一天19:40至第二天7:40基本持平,第二天7:40至10:40上升,10:40以后开始下降,进入下一个周期,第二天温度相对第一天降低约1℃,地下水温度变化存在昼夜变化规律,白天高,晚上低.由于条件限制,水温为取水后暴露于空气中测定,非原位现场测定,一定程度上受气温变化影响,但气温最高一般出现在14:00左右,最低一般在日出前,试验测得的地下水水温变化滞后于气温变化,这说明非原位现场测定过程水温受气温影响不大,数据反映的是地下水温度变化.

2.3 电导率变化成因

水的电导率主要决定于两个因素:水温和导电物质浓度.其中,导电物质浓度又由导电粒子的数量、粒子所带电荷数和带电微粒体积三者共同决定.试验相关分析发现,温度与电导率不相关,影响电导率的因素只有导电物质浓度.总体上,电导率随抽水时间增加而减小(图4).这可能与SH-10抽水井周边低电导率水补给有关^[2-4,6].

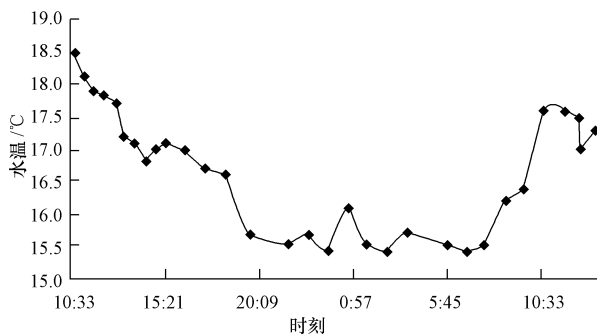


图3 抽水试验水温-时间图

Fig. 3 Temperature and time chart of pumping test

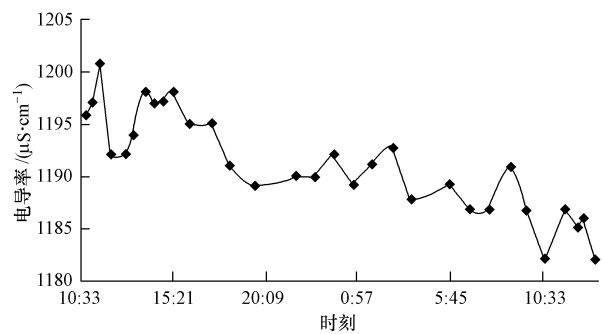


图4 抽水试验电导率-时间图

Fig. 4 Conductivity and time chart of pumping test

抽水试验前,测定SH-10及邻近的SH-6、SH-3和YQ16井的电导率,抽水井SH-10电导率为 $1195 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,距离SH-10井19.32 m的SH-6电导率为 $1050 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,低于SH-10;距离SH-10井17.05 m的SH-3为 $1193 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,与SH-10相当;距离SH-10井19.32 m的YQ16电导率 $1278 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,高于SH-10.抽水试验后,场地进行了NaCl电导率示踪弥散试验,SH-6、SH-3和YQ16电导率变化如图5所示.

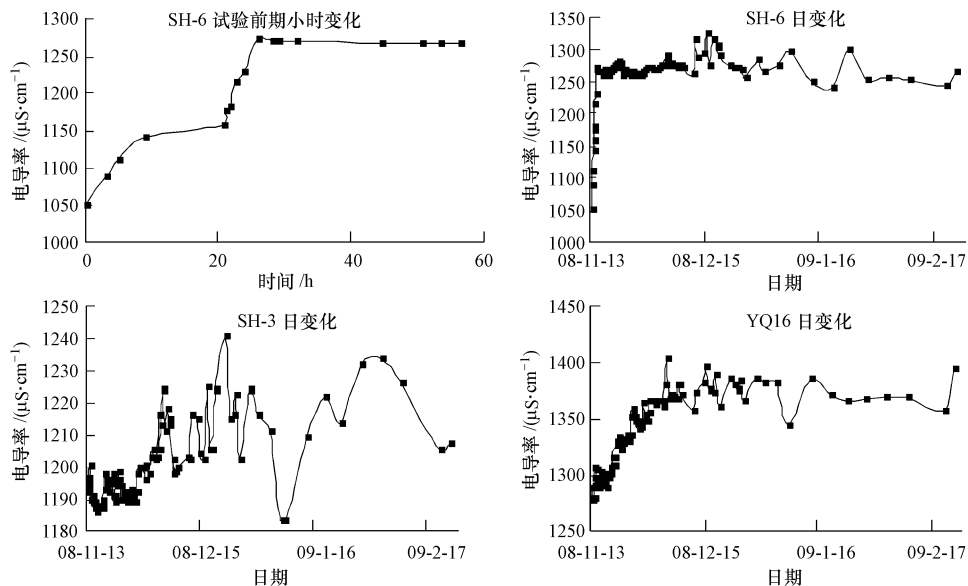


图5 弥散试验电导率-时间图

Fig. 5 Conductivity and time charts of dispersion test

图 5 可以看出,SH-6 电导率响应显著,10 h 内便有明显变化,25 h 即达到峰值,而 SH-3 和 YQ16 响应却明显滞后,几天后才有明显变化,这说明,SH-6 与 SH-10 之间可能存在优势通道. 抽水试验使得地下水水流场改变,抽水井 SH-10 处产生了一个漏斗,其周边地下水补给 SH-10,由弥散试验电导率响应情况可知,在约 25 h 的抽水试验期间,SH-6 低电导率的水能够补给至 SH-10,产生稀释作用,打破 SH-10 原有水-土间吸附-解吸平衡,使得 SH-10 导电物质含量减少,电导率降低,而其它高电导率水井中水却很难在这么短时间补给 SH-10.

2.4 溶解氧(DO)变化成因

DO 主要与地下水曝气、光合和生化耗氧作用有关^[7-9],试验地下水埋深达 15 m 以上,光合作用可忽略,DO 主要受曝气和生化耗氧作用影响.

地下水曝气作用主要受氧溶解度影响,其数值主要与水温、氧气分压、水中溶质量有关. 试验条件下,抽水作用使水压降低,含水层骨架作用于地下水的相对压力增加,但地下水埋深较深,氧气补给响应缓慢,可认为其分压不变,因此,氧溶解度主要受水温和水中溶质含量影响. 相关分析发现,DO 与水温呈显著负相关关系,相关系数为 -0.417,而与电导率(指示溶质含量)之间无显著相关关系,由此推断,

DO 不受溶质含量影响,仅受温度影响,其关系是通过氧的溶解度建立的^[7],关系式为 $\lg \frac{C_2}{C_1} = \frac{\Delta H}{2.303R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$,式中 C_1 和 C_2 分别为绝对水温 T_1 和 T_2 下氧在水中溶解度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), ΔH 为溶解热 ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$), R 为气体常数 ($8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$). 由于 ΔH 为负值,所以温度增加,氧的溶解度降低,DO 减少,反之亦然,二者呈负相关关系.

生化耗氧作用对溶解氧的影响,由 DO 变化图与温度变化图(图 6 和图 3)对比可看出,溶解氧与温度并非严格负相关,这说明生化耗氧作用存在(具体分析见下文 pH 变化成因分析).

2.5 酸碱度(pH)变化成因

pH 与酸碱物质含量关系:相关分析发现,pH 与电导率呈极显著负相关,相关系数为 -0.490. 上文电导率分析结果显示,抽水产生了稀释作用,导电物质浓度降低, $[\text{H}^+]$ 可能亦随之降低,pH 升高. pH 与水温关系:相关分析发现,二者极显著相关,相关系数 -0.569. 水温通过影响离子电离常数发生作用,关系式为: $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$; $K_w = [\text{H}^+] \times [\text{OH}^-]$. 水温升高, K_w 增大, $[\text{H}^+]$ 和 $[\text{OH}^-]$ 均增加,pH 降低,反之亦然^[7]. 另外,生化耗氧作用产生的酸性物质 CO_2 对 pH 影响也是不容忽视的,试验场地地下水处于一个相对密闭的环境,若生化耗氧作用加强,则酸性气体二氧化碳量增加,二氧化碳分压增大, H^+ 浓度增加,pH 降低,反之亦然.

由 pH 变化图(图 6)可看出,pH 总体为增加趋势,但波动较多,其增加趋势可能是温度和抽水主导的. 温度呈周期性变化,但总体为降低趋势;抽水使溶液中 $[\text{H}^+]$ 降低,二者均使 pH 增加.

上文分析可看出温度和生化耗氧作用均影响 DO 和 pH,相关分析发现,DO 和 pH 相关系数 0.615,温度和生化耗氧作用均可能是造成 DO 和 pH 极显著正相关的原因. 通过多重线性回归分析得到关系式 $X_{\text{DO}} = -91.202 + 13.963X_{\text{pH}} + 0.027X_{\text{ORP}}$, $X_{\text{pH}} = 9.846 + 0.025X_{\text{DO}} - 0.003X_{\text{CON}}$,DO 和 pH 存在直接线性关系,而温度与 DO 和 pH 无直接线性关系,因此推断,生化耗氧作用是使 DO 和 pH 产生直接线性相关的原因^[8,9],其机理为:试验处于相对密闭的地下水环境,氧气的补给作用相对缓慢,若生化耗氧作用加强,消耗的氧气量增加,氧补充不足,DO 值即刻减少,而耗氧产生的酸性物质 CO_2 增多,pH 降低,DO 和 pH 二者呈极显著正相关.

依据 pH 和 DO 二者变化的关系,结合水温、电导率变化成因,可将水质变化划分为 4 个阶段(图 6). 第一阶段,抽水开始至下午约 13:00,DO 与 pH 二者变化趋势基本相同. 此阶段,水温持续降低,而溶解氧和 pH 却并未明显增加,相反,二者大多是处于一天当中的较低水平,说明该阶段二者均主要由生化耗氧作用控制,11:40 时 DO 和 pH 出现了一个异常的极大值,对照电导率变化图 4 可知,该点电导率是一个极大值点,可能是初始阶段抽水流程改变产生的影响. 第二阶段,约 13:00 至 17:00,二者变化趋势基本相反,总体趋势为 DO 降低,pH 升高. 该阶段温度继续降低,DO 未升高,反而降低,这说明生化耗氧作用较强,且占据了主导优势;pH 升高,则是温度持续降低和抽水作用($[\text{H}^+]$ 减少)的主导作用结

果. 第三阶段 17:00 左右至 23:40, 二者变化趋势基本相同, 都是先增大后减小, 但是 pH 变化先于 DO. 该阶段温度基本持平, pH 和 DO 均不受温度影响, 该阶段电导率也基本持平, pH 不受离子浓度减少影响, 二者均只受生化耗氧作用影响, pH 变化先于 DO, 是由于耗氧立即生成 CO_2 使 pH 降低, 而 DO 由于存在一定的微弱补给, 变化微有滞后. 第四阶段, 23:40 以后, 二者变化趋势基本相同, 但二者均未与温度呈显著负相关关系, pH 也未与电导率呈显著负相关关系, 这说明该阶段二者主要受生化耗氧作用控制. 值得注意的是, 整个抽水过程中, DO 主要体现的是生化耗氧作用的结果, DO 值越小, 生化耗氧作用越强, 这里, DO 反映的是污染物降解作用的强弱, 与一般情况下 DO 为水体氧化能力指标的含义不同.

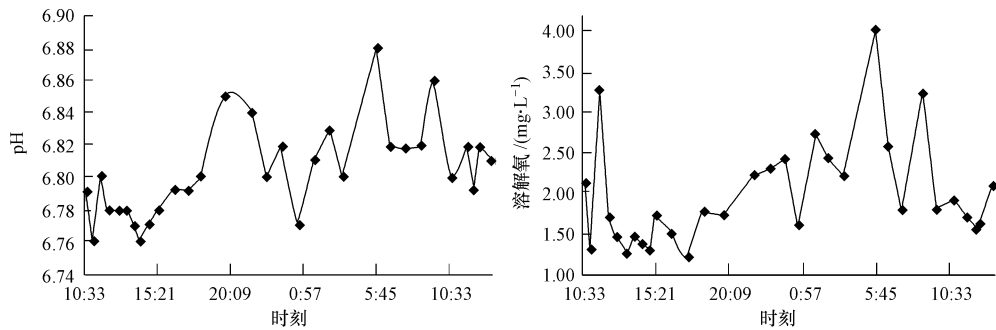


图 6 抽水试验 pH-时间、DO-时间图

Fig. 6 pH-time and DO-time charts of pumping test

2.6 氧化还原电位 (ORP) 变化成因

氧化还原电位 ORP^[7]: 水中存在着多种变价的离子和溶解氧, 存在一个氧化还原平衡状态, 当大量其它的离子、有机物质等进入水中, 就可能将原有平衡打破, 产生一个趋于新平衡的趋势, 氧化还原电位便是这一趋势的数值反映, 是一个即时状态.

相关分析发现, ORP 与电导率和 DO 均呈显著正相关关系, 相关系数分别为 0.452 和 0.411. 其机理为: 电导率降低即参加反应物质浓度降低, 反应趋势减弱, ORP 降低, 反之, ORP 升高; DO 降低, 氧化能力下降, ORP 减少, 反之, ORP 升高. 值得注意的是, 试验中测得的溶解氧是平衡状态的数值, 是水温变化和生化耗氧作用的结果, 而 ORP 是即时状态数值, 是一种趋势, 即时溶解氧才是真正影响 ORP 的原因, 即时溶解氧只受氧气溶解度影响, 试验中仅受水温影响, 非生化耗氧作用后测得的表示平衡状态的溶解氧值. 因此, ORP 受抽水作用和水温引起的即时溶解氧变化影响.

由图 7 可看出, ORP 变化分 3 个阶段, 初始阶段降低, 中间阶段基本持平, 最后阶段大幅降低.

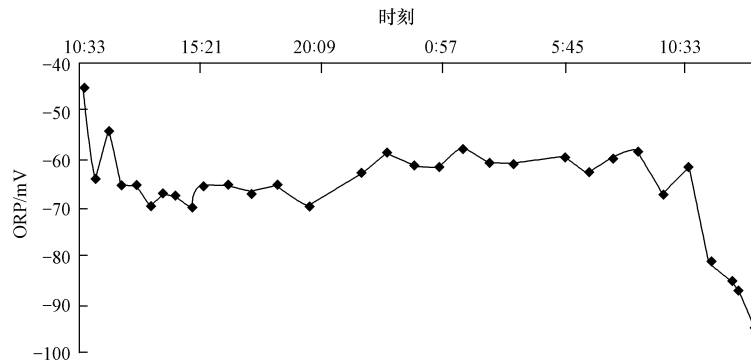


图 7 抽水试验氧化还原电位-时间图

Fig. 7 ORP and time chart of pumping test

初始阶段, 温度降低 (图 3), 氧气在水中溶解度增大, 地下水氧气分压基本不变, 即时溶解氧增加, ORP 升高; 同时, 抽水使水中离子、有机物等物质浓度降低, 参加氧化还原反应物质整体浓度降低, 氧化还原趋势减弱, ORP 降低, 二者相互抵消, 由 ORP 变化图 (图 7) 可看出 ORP 降低, 这说明控制该阶段的主要因素是抽水作用, 数值上表现为电导率 (指示溶质含量) 和 ORP 的正相关关系. 中间阶段, 该阶段水

温总体降低,ORP 升高,同时,抽水作用使得反应物浓度总体减少,ORP 降低,二者相互抵消,且作用强度相当,反映在 ORP 变化图(图 7)中为 ORP 基本持平. 具体观察温度和电导率变化,发现温度变化过程为先降再持平后升(图 3),电导率指标变化过程为先短暂升再陡降后缓降(图 4),ORP 变化图反映为 ORP 短暂略升再略降后略升. 短暂升是抽水作用电导率升高和温度降低的协同结果,略降低主要是抽水作用电导率降低的结果,后略升主要是抽水作用电导率减少变缓慢的结果. 最后阶段的机理同第一阶段,但 ORP 大幅下降,这是由于此阶段温度开始降低,但仍处于较高水平且变化不大,而抽水引起的低电导率稀释作用在 24 h 后要明显强于第一阶段,因此 ORP 大幅降低.

2.7 主成分变化成因

由以上分析可知,水质指标变化实际主要是抽水、水温变化和生化耗氧作用的结果. 因此,主成分分析反映的是这 3 种作用的变化本质.

2.7.1 水质指标主成分的提取^[5,10-12]

由表 3 主成分分析数据可以看出,前两个主成分特征根值均大于 1,第 3 个主成分小于 1 很多,且贡献率比第 2 主成分小很多,因此,选取前两个主成分,第 1 个主成分的贡献率为 46.019%,第 2 个主成分的贡献率为 31.351%,累积贡献率达到 77.370%.

表 3 总方差解释

Table 3 Total variance explained

主成分	特征根			因子负荷量的平方和		
	值	方差贡献率/%	累积贡献率/%	值	方差贡献率/%	累积贡献率/%
1	2.301	46.019	46.019	2.301	46.019	46.019
2	1.568	31.351	77.370	1.568	31.351	77.370
3	0.571	11.416	88.786			
4	0.333	6.661	95.447			
5	0.228	4.553	100.000			

因此,将主成分表示为各个指标的线性组合,得到两个主成分的表达式如下:

$$z_1 = -0.214 \times \text{std}X_{\text{CON}} - 0.338 \times \text{std}X_t + 0.389 \times \text{std}X_{\text{pH}} + 0.091 \times \text{std}X_{\text{ORP}} + 0.339 \times \text{std}X_{\text{DO}}$$

$$z_2 = 0.488 \times \text{std}X_{\text{CON}} - 0.043 \times \text{std}X_t - 0.111 \times \text{std}X_{\text{pH}} + 0.574 \times \text{std}X_{\text{ORP}} + 0.237 \times \text{std}X_{\text{DO}}$$

式中, $\text{std}X_i$ ($i = \text{CON}, t, \text{pH}, \text{ORP}, \text{DO}$) 为标准指标变量,由表 1 中统计均值和标准差得到:

$$\text{std}X_{\text{CON}} = (X_{\text{CON}} - 1191.2258)/4.78685$$

$$\text{std}X_t = (X_t - 16.66129)/0.9454$$

$$\text{std}X_{\text{pH}} = (X_{\text{pH}} - 6.803548)/0.2893$$

$$\text{std}X_{\text{ORP}} = (X_{\text{ORP}} + 65.929)/9.75008$$

$$\text{std}X_{\text{DO}} = (X_{\text{DO}} - 1.982258)/0.66165$$

2.7.2 主成分 1 的现实意义描述

主成分 1 系数矩阵中 pH、DO、水温和电导率系数相当,结合上文对 pH、DO 分析知,pH 和 DO 包含了生化耗氧和水温变化的信息,另外,pH 还包含了抽水作用影响电导率 CON 的信息,水温 t 、电导率 CON 的系数为负,pH 和 DO 为正,pH 和 DO 的贡献大于水温 t 和电导率 CON 的贡献,因此,主成分 1 的数值中水温和电导率的变化已基本被扣除,主成分 1 本质上反映的主要是生化耗氧作用的信息,其数值越大,地下水此时的自净速率越慢,数值越小,地下水此时的自净速率越快,其可以作为地下水自净速率描述指标.

由图 8 主成分 1 变化图可以看出,地下水自净速率在 1 d 内变化规律如下:白天阶段自净速率快,约 9:00 至 18:20 得分为负值. 白天阶段自净速率最大、最小值都出现在中午前后,最快速率发生在试验第一天的 11:10,得分为 -1.69;晚上阶段自净速率慢,约 18:20 至次日早上 9:00,得分为正值. 晚上阶段自净速率最大值出现在凌晨左右,最慢速率出现在试验第二天凌晨 5:45,得分 2.65.

2.7.3 主成分 2 的现实意义描述

主成分 2 系数矩阵中 ORP 和电导率的系数相当,结合上文分析知,ORP 变化是由抽水作用电导率

变化和水温变化引起的,因此,主成分2实际上反映的是抽水作用和温度变化之间的作用.抽水作用,使地下水中污染物浓度减少,电导率降低,ORP降低,即主成分2得分降低,对地下水的净化有利,该作用下主成分2与地下水净化能力负相关.水温变化^[13]首先引起氧气溶解度变化,从而导致溶解到水中的氧含量变化,增加了地下水的氧化还原能力.水温越低,ORP越高,即主成分2得分增高,对地下水的净化越有利,该作用下主成分2的数值与地下水净化能力正相关.因此,主成分2可作为地下水净化能力的描述指标,但需分清实际变化,结合温度和电导率变化进行净化能力解释.

从图8主成分2变化图可以看出,主成分2的变化大体分为3个大阶段.第一阶段,抽水初始阶段,主成分2减少,这主要是抽水作用使污染物减少的结果.数值上电导率、氧化还原电位降低,主成分2降低,净化能力相对增加;第二阶段,主成分2基本上保持持平,这是抽水作用和温度变化共同作用结果.此阶段由于抽水,污染物不断减少,电导率降低,ORP降低,净化能力相对增加.同时该阶段水温基本处于较低水平,氧气溶解度相对增大,水中的即时氧气量增多,ORP增大,进一步对净化有利.但ORP数值和主成分2的数值基本不变;第三阶段,主成分2大幅减少,作用原理同第一阶段,为一个新的变化周期大幅减少主要是24h后抽水作用使低电导率水稀释作用加强的结果.

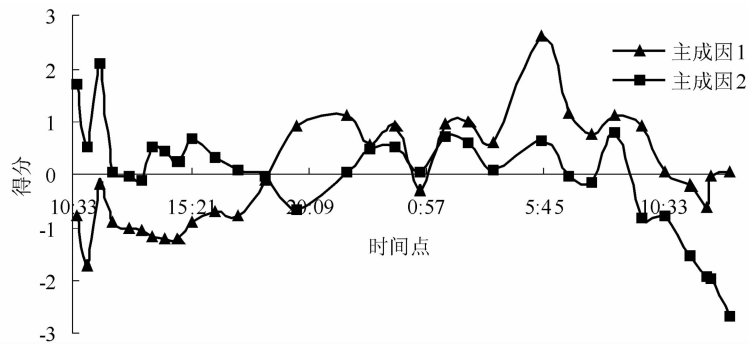


图8 抽水试验主成分-时间图

Fig. 8 Main factors and time chart of pumping test

3 结论

(1)水温先降低后升高,总体呈现24h昼夜周期变化.电导率受抽水作用影响,导电粒子减少,电导率降低.pH受到水温、抽水作用和生化耗氧作用三因素影响,变化较复杂.水温与pH负相关;抽水作用使得pH增大,生化耗氧作用使得pH减少.溶解氧DO受水温和生化耗氧作用二因素影响,变化较复杂.水温与DO负相关;生化耗氧作用使得DO减少.氧化还原电位ORP受水温和抽水作用二因素影响.水温与ORP负相关,抽水作用使得ORP减少;ORP总体是降低趋势,在一个周期内先降低,后持平.降低阶段主要是抽水作用造成水中离子和污染物浓度降低的结果,持平阶段主要是抽水作用和温度降低使地下水即时氧气量升高的共同结果.

(2)主成分分析发现,各指标可用两个主成分表示,累积概率达77.370%.主成分1可作为地下水自净速率描述指标.其日变化规律为:白天高于晚上,正午前后最强,天亮前后最差.主成分2可作为地下水净化能力描述指标.抽水作用,使污染物不断减少,地下水的水质变好,地下水净化能力相对增强.水温降低,氧气溶解度增大,水中即时氧气量增多,地下水的净化能力增强,反之,净化能力降低.

参 考 文 献

- [1] 蔡五田.我国污染场地调查评价的基本程序、问题及对策[J].水文地质工程地质,2008,35(增刊):41-45
- [2] Jerker Jarsjoe, Marti Bayer-Raich, Thomas Ptak. Monitoring groundwater contamination and delineating source zones at industrial sites: Uncertainty analyses using integral pumping tests [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2005, 79:107-134
- [3] 地质矿产部水文地质工程地质技术方法研究所.水文地质手册[M].北京:地质出版社,1985
- [4] 沈照理,刘光亚,杨成田,等.水文地质学(第二版)[M].北京:科学出版社,1991
- [5] 宇传华.SPSS与统计分析(第一版)[M].北京:电子工业出版社,2007:85-88,110-112,243-248,491-507

- [6] 王秉忱,杨天行,许人冰,等. 弥散理论研究及弥散系数的测定[J]. 长春地质学院学报(地球科学版),1983(3):119-134
- [7] 王红云. 环境化学(第一版)[M]. 北京:化学工业出版社,2004:70-76
- [8] 董胜年. 湖泊中水下植物光合作用对溶解氧和 pH 值的影响[J]. 中国环境监测,1997,13(5):48-50
- [9] 卢迎春,王燕,王菊香. 水样中溶解氧、化学需氧量、生物耗氧量的测定注意事项[J]. 光谱实验室,2008,25(3):387-389
- [10] 贾振邦,赵智杰,常原飞,等. 辽河水体中 COD 的变化特征[J]. 环境化学,2004,23(4):435-440
- [11] 李学美,赵子军,崔亚莉,等. 盘山山前地下水与矿泉水污染成因分析[J]. 水文地质工程地质,2008(1):112-116
- [12] 李卫红,陈永金,张保华,等. 塔里木河中游地下水化学变化及其影响因素[J]. 环境化学,2011,30(2):459-465
- [13] 高大文,王淑莹,彭永臻,等. 温度变化对 DO 和 ORP 作为过程控制参数的影响[J]. 环境科学,2003,24(1):63-69

ANALYSIS OF GROUNDWATER QUALITY CHANGING IN PETROLEUM-CONTAMINATED SITE DURING PUMPING

ZHANG Min¹ CAI Wutian¹ WANG Dan² WANG Kaili² LI Nan² LI Jinying¹

(1. Center for Hydrogeology and Environmental Geology, China Geological Survey, Baoding, 071051, China;

2. Department of Environmental Science, Qingdao University, Qingdao, 266071, China)

ABSTRACT

Five conventional indices of groundwater quality were monitored continuously in a petroleum-contaminated site during a pumping test. Based on the pumping and dispersion test, the causes of changes in water quality in the site were revealed through correlation and principal component analyses, and a method of describing the purification of petroleum-contaminated groundwater was discussed. The research shows that the changes in groundwater quality are the combined results of day-and-night water temperature change, pumping effect and bio-chemical oxygen effect. The water temperature change results from Day-and-Night change; The reduction of conductivity arises from decreased conductive particles caused by pumping effect; DO change is mainly affected by bio-chemical oxygen effect and oxygen solubility variation due to temperature change; pH varies with water ionic product constant change caused by water temperature, acid-base substance decrease by pumping effect and CO₂ production by bio-chemical oxygen effect; ORP is affected by low concentration of reactant caused by pumping effect, and instant DO change by temperature change. The relationship between DO and pH is greatly influenced by the bio-chemical reaction. The five indices (temperature, conductivity, DO, pH and ORP) can be considered as two principal components of self-purification rate and purification capability to describe the purification of groundwater.

Keywords: petroleum-contaminated, preferential flow, conductivity, pH, ORP, DO, purification, instant DO.