

团体标准《化工场地污染源解析技术指南》（征求意见稿）

编制说明

团体标准编制起草组

2022-09-26

## 目 录

一、项目背景 .....	1
1. 任务来源.....	1
2. 工作过程.....	1
二、编制必要性 .....	2
三、国内外相关标准研究现状.....	3
1. 国外相关标准研究.....	3
2. 国内相关标准研究.....	3
3. 本指南与国内外相关标准的对比.....	4
四、相关技术发展应用概况.....	4
五、主要技术要点说明.....	5
1. 范围.....	5
2. 源解析内容和程序.....	5
3. 场地调查与分析.....	5
4. 源解析技术选择.....	6
5. 污染源解析.....	6
6. 结果表征.....	7
六、应用案例分析 .....	7
1. 案例场地调查.....	8
2. 模拟-随机统计反演法应用案例 .....	9
3. 人工强化水动力法应用案例.....	16
4. 同位素法应用案例.....	20
5. 源解析结果分析.....	23
七、知识产权情况说明.....	24

## 一、项目背景

### 1. 任务来源

为全面贯彻《中共中央国务院关于加快推进生态文明建设的意见》，落实《土壤污染防治行动计划》，推进我国污染场地调查评估和修复治理工作的进程，增强污染场地土壤和地下水调查评估和修复治理工作的科学性、针对性和有效性，更有效的开展化工场地有机污染物源头防治工作，依托国家重点研发计划“场地土壤污染成因与治理技术”专项《重点行业场地污染形成机制与源解析》项目中《化工场地优控有机污染物源-汇机制及其解析方法》课题，由中国地质大学（北京）作为主编制单位，吉林大学、浙江大学、生态环境部环境规划院和中南大学作为参与编制单位，联合起草编制了《化工场地污染源解析技术指南（征求意见稿）》（以下简称“指南”）。

### 2. 工作过程

#### （1）立项

2022年1月初，指南编制单位向北京环境科学学会提交团体标准立项申请，介绍了指南编制的背景、目的和必要性，并阐明了指南的主要技术内容及拟采取的研究路线，经评审后于1月底获批立项。

#### （2）开题报告与初稿

指南立项后，由指南主编制单位牵头，组织参与编制单位对目前国内外场地污染源解析技术相关标准和指南进行了充分调研，同时对前期相关课题的研究内容进行梳理总结，凝练出化工场地污染源解析技术方法，并选择了不同类型化工场地开展了有机污染源解析案例研究，编制了《化工场地污染源解析技术指南（征求意见稿）》的结构框架，撰写了开题报告和指南初稿。。

#### （3）开题论证

然后，北京市环境科学学会组织专家对指南进行开题评审，针对指南的结构框架和初步内容提出修改建议。

#### （4）征求意见稿审查

指南编制组按照专家意见逐步修改完善,在确定本指南工作定位和指导原则的基础上,对不同源解析方法的适用范围和技术流程进行详细描述,同时进一步明确本指南与其他相关指南的衔接关系,最终形成《化工场地污染源解析技术指南(征求意见稿)》,经专家评审后,建议公开征求意见。

#### (5) 技术报告

此外,本指南编制过程中选择了不同类型化工场地开展了有机污染源解析案例研究,并编写了详细的技术报告,检验指南可操作性。

## 二、编制必要性

我国是化工大国,化工行业众多、化工企业分布广泛,化工活动产生的多种有机污染物对于场地土壤-地下水环境的威胁不容忽视。化工场地污染来源众多、类型复杂,污染源解析结果关乎污染风险管控布局,污染源的解析和优先控制清除也是污染场地修复的首要环节。因此,开展化工场地的污染源解析工作具有重大意义。

近年来,虽然国家和地方颁布了一些与污染场地土壤和地下水调查、评价和修复相关的标准和技术指南,但目前还没有关于化工场地污染源解析相关的标准或指南文件。由于化工场地污染历史复杂,水文地质条件复杂多样,污染物一旦进入土壤-地下水环境,迁移扩散过程也十分复杂,且随时间动态变化,所以化工场地污染源与污染物种类特征、生产历史、场地水文地质条件等均有关系。针对污染源较多或污染历史较久的化工场地,采用被动监测、单一同位素示踪等手段难以有效解决源解析问题。此外,也存在选用污染源解析技术时未充分考虑场地的水文地质条件而导致无法识别或错误识别污染源的问题。因此,亟需开发具有针对性的化工场地污染源解析方法,形成化工场地污染源解析技术指南,以推进我国污染场地调查评估和修复治理工作的进程,增强污染场地土壤和地下水调查评估和修复治理工作的科学性、针对性和有效性,同时为化工行业场地土壤及地下水污染风险管控提供方法支撑。

### 三、国内外相关标准研究现状

#### 1. 国外相关标准研究

国外在化工场地污染源解析技术方面,大多是先开展详细的污染场地调查工作,分析污染物的分布特征,然后通过反演来识别污染源。研究人员进行了大量反演算法创新,但并未形成相关的技术标准或指南。此外,国际原子能机构在1993年提出了同位素技术在地下水污染源解析方面的应用。2008年,美国环境保护署(US EPA)发布了《应用有机单体同位素评价地下水有机污染物的生物降解及污染来源解析的指南》,对地下水中有有机污染物源解析过程进行了详细说明。

#### 2. 国内相关标准研究

近年来,我国颁布了一系列与场地调查和地下水环境及其污染治理相关的工作指南。2019年,生态环境部发布了《地下水环境状况调查评价工作指南》、《地下水污染模拟预测评估工作指南》、《地下水污染健康风险评估工作指南》、《地下水污染防治分区划分工作指南》(环办土壤函〔2019〕770号)4项与地下水环境相关的工作指南,其中《地下水环境状况调查评价工作指南》对地下水环境的初步调查、详细调查和补充调查等工作流程及要求进行了详细阐述。2020年,生态环境部发布了《地下水环境监测技术规范(HJ 164-2020)》,对地下水环境监测点的布设、地下水环境监测井的建设和地下水样品的采集、保存、分析、质量控制等提出了明确的规定和要求。2022年,生态环境部发布了《地下水污染可渗透反应格栅技术指南(试行)》、《地下水污染地球物理探测技术指南(试行)》、《污染地下水抽出-处理技术指南(试行)》和《地下水污染同位素源解析技术指南(试行)》(环办土壤〔2022〕16号)4部指南,其中与地下水污染源解析相关的工作指南《地下水污染同位素源解析技术指南(试行)》,对利用地下水污染物中稳定同位素开展地下水污染源解析的工程流程进行了详细阐述。但是,对于化工场地的污染源解析,国家尚未出台相关指导性文件。

### 3. 本指南与国内外相关标准的对比

本指南在借鉴国内外已有指南的基础上,充分结合我国化工行业场地的实际情况,通过资料收集、文献调研和案例研究,对已有的相关成果进行汇总,并对相关技术进行凝练,提出了4种化工场地污染源解析技术方法,并基于不同源解析技术的适用场景,阐明化工场地污染源解析技术选择依据,并完善了化工场地污染源解析技术指南中主要技术部分,明确了该技术指南的适用范围、工作内容及相关流程。

## 四、相关技术发展应用概况

本指南提出的4种源解析技术方法包括浓度追踪法、模拟-随机统计反演法、人工强化水动力法和同位素法。其中,浓度追踪法是最简单、直接的溯源方法。无论是水化学示踪还是水动力学反演,现状(初始)浓度场都是污染源识别的基础。本指南中提出的浓度追踪法是基于已有监测点得到的浓度场联合污染物在场地特定含水介质中的迁移特征反向识别污染源的位置。但该方法仅适用于存在单一污染源的场地,且监测点位置的代表性和取样误差对源识别结果影响较大,因此多与其他技术联合使用。模拟-随机统计反演法应用随机统计的相关理论和方法,设计构造了启发式搜索迭代过程,并采取两项改进技术以改善搜索的效果。一是应用多向量变步长随机游走方法选择确定每轮迭代的尝试点,通过不断调整搜索半径大小,兼顾了搜索的遍历性和效率。二是构建了基于状态评估函数的Metropolis公式,将其计算结果作为状态转移的判别依据,通过对Metropolis公式中控制参数的调节,使搜索过程在遍历性与效率之间找到了一种平衡。因此,与其他的相关方法相比,本指南中的模拟-随机统计反演法可提高对地下水污染源的辨识精度。人工强化水动力法是针对低渗透场地,通过抽水试验获取抽水状况下污染物浓度变化以进行源识别。在含水介质渗透性较弱的地区,地下水流速较小,污染物的对流作用并不明显,在此类含水层条件下,污染羽的扩散十分缓慢,常呈现非规则形状,而实际场地往往缺少足够的可利用的监测数据,难以基于简单的插值方法准确刻画污染羽特征,污染反演过程的不确定性也较大。人工强化水动力法通过构建可控、人工强化的地下水动力-化学场,依据人工强化条件下的单口抽水井中目标污染物浓度变化特征,可计算地下水污染源与单井的距离,

通过多组单井抽水得到多组污染源-抽水井的距离，可结合距离交会定位方法确定地下水污染源位置，为识别低渗含水层地下水污染源提供了一种新的技术方法。近年来，同位素技术日趋成熟，也极大地促进了同位素技术在地下水污染源识别领域的发展。国外在利用同位素进行源识别领域已经形成了一些实用性较强的技术指南和规范性文件，我国目前也发布了利用同位素技术进行地下水污染源解析的指南。因此，同位素法在污染源解析领域的应用将会受到越来越多的关注。

与国内外已发布的相关标准相比，本指南主要是针对化工场地土壤和地下水中有有机污染物的污染源进行解析，其针对性更强。而且，本指南提供的源解析技术种类多，可适用于不同类型的化工场地，选择性更多，适用范围更广，可为化工场地污染源解析工作提供详细的技术指导。

## 五、主要技术要点说明

### 1. 范围

明确了指南的工作范围和适用范围，工作范围主要是规定了化工场地土壤与地下水有机物污染源解析的总体原则、源解析内容与流程、场地调查与分析、源解析技术选择、污染源解析和结果表征。适用范围主要适用于指导化工场地开展土壤和地下水中有有机污染物的源解析工作，也可供开展化工场地无机污染源解析参考。

### 2. 源解析内容和程序

明确了开展化工场地污染源解析的工程内容和程序，包括场地调查与分析、源解析技术选择、污染源解析和结果表征。

### 3. 场地调查与分析

开展化工场地污染源解析，首先需要收集场地所在区域的自然地理、气象水文和企业生产排污情况等基础信息，以及地质与水文地质条件、土壤和地下水环境及其污染状况等相关资料。因此，要求场地区域已开展过 1:50000 比例尺以上精度水文地质调查和地下水基础环境状况调查评价。若未开展区域水文地质调查，或者水文地质调查精度不够，需参照《水文地质手册》（第二版）、DZ/T 0282-2015 水文地质调查规范（1:50000）等对化工场地区域进行补充调查。若

未开展过地下水基础环境状况调查评价的，需参照 HJ 25.1《场地环境调查技术导则》和《地下水环境状况调查评价工作指南》（环办土壤函〔2019〕770号）完成补充调查。在获取相关资料和信息的基础上，识别场地水文地质条件，分析场地土壤和地下水污染现状，并初步判断场地潜在的污染源数量和位置。

所需收集的场地区域基础信息资料主要包括：区域自然地理、气象水文、地形、地貌、场地土地利用现状、场地供水井和监测井情况，以及化工厂生产产品、原辅料、工艺和产排污情况，周边企业及人口分布和地表水等敏感受体情况。

所需获取的场地地质及水文地质信息资料主要包括：地下水的水位埋深、地下水流向和流速、地下水的补给来源、径流途径、排泄方式、水质、水量；场地地层岩性、含水层结构等特征；场地渗透系数、给水度、有效孔隙度、水力梯度等信息；地下水开采情况；与地下水存在水力联系的地表水体分布等。

所需分析的场地土壤和地下水中污染现状情况包括：污染物的种类、性质、组成、浓度（污染程度）、赋存形态和空间分布（污染范围）等特征。

#### 4. 源解析技术选择

本指南提供 4 种化工场地污染源解析技术方法，主要包括浓度追踪法、模拟-随机统计反演法、人工强化水动力法和同位素法。不同的源解析技术方法有不同的使用前提和适用范围，需根据场地的种类特点及其水文地质条件，结合场地修复和环境管理相关目标、需求，以及所具备的开展有机污染物源解析工作的基础条件（基础数据、技术能力等），选择适合实际场地情况的污染源解析技术方法。

#### 5. 污染源解析

该部分内容主要是在选定合适的源解析技术基础上，按照技术方法的流程步骤开展场地的污染源解析工作。不同的源解析技术可以单独使用，如有特殊需求，也可以联合使用。在联合使用时，需要综合考虑补充调查和采样分析相关环节，以提高效率、降低成本。



## 6. 结果表征

化工场地的污染源解析结果表征主要包括技术报告的撰写和图件的绘制, 报告和图件都要充分、清楚地反映化工场地污染源解析的过程及所取得的成果。

### 六、应用案例分析

选择已关闭多年的某染料化工厂场地作为案例场地, 将本指南中的污染源解析技术应用于该化工场地, 利用这些技术方法对化工场地污染源进行解析, 同时将不同技术方法对同一场地的污染源解析结果进行相互比较, 分析这些技术方法对化工场地污染源的解析的适用性。

本案例根据指南中提出的工作内容和流程, 首先通过资料收集、现场踏勘和样品采集分析等对案例场地进行调查, 识别场地水文地质条件和地下水化学特征, 分析场地土壤和地下水污染现状, 初步判断场地的目标污染物为硝基苯, 是之前染料化工厂生产车间氨基苯磺酸钠等产品的主要原料。场地受污染地下水主要分布于生产车间与排水沟之间, 污染范围较为集中, 结合场地生产活动历史可知, 生产车间、排水沟等均可能为地下水潜在污染源位置。由于案例场地受污染时间较长, 需要大致了解场地污染源的空间分布状态和释放历史, 选用模拟-随机统计反演法进行场地污染源解析; 同时场地的潜在污染源至少有 2 个, 需精确识别污染源为后续场地修复提供基础, 选用同位素法进行场地污染源解析; 且场地富水性、渗透性较差, 平均渗透系数的范围为 0.01-1 m/d (约  $1.16 \times 10^{-5}$  cm/s), 因此选用人工强化水动力法进行场地污染源解析。之后, 按照不同源解析方法的技术流程, 开展源解析工作, 分别识别出污染源位置, 并将不同技术方法解析出来的结果进行对比, 阐述不同源解析技术方法的可行性和适用性。通过对比发现, 模拟-随机统计反演法和人工强化水动力法源解析技术识别出的污染源位置均位于原生产车间附近, 同位素法精确识别出污染源的位置是原生产车间, 可能为生产期间的原料堆放地。上述解析结果证明了模拟-随机统计反演法、人工强化水动力法和同位素法进行化工场地有机污染物源解析的可靠性和适用性。最后, 按照指南流程及要求, 总结成果并编制技术报告和相关图件。

具体采用上述技术方法进行染料化工厂有机污染源解析的内容如下, 可供

开展实际工作时参考。

## 1. 案例场地调查

案例场地位于华北平原东部，场地北、东侧为耕地，西侧为村庄居民区，南侧为河流，占地面积约12000 m<sup>2</sup>。场地内曾建有染料生产企业，以硝基苯为主要原料生产间氨基苯磺酸钠等产品，生产年限约20年，共建有2座生产车间。场地地形平坦，中部南北向排水沟低于场地地表约1.5 m，该排水沟为企业生产早期排放生产废水场所。

场地浅层地下水赋存于埋深32 m以浅的第四系孔隙含水岩组中，含水岩组为冲积、海积交互沉积形成粉细砂、粉土、粉质粘土互层的潜水-微承压含水层组，富水性、渗透性较差，平均渗透系数的范围为0.01-1 m/d。场地含水岩组进一步可分为第一含水岩组（埋深 15 m 以浅）和第二含水岩组（埋深 19-32 m），两含水层之间水力联系密切。其中第一含水岩组埋深约3.0 m，其水质与场地地表染料化工生产活动关系密切。第一含水岩组地下水整体自北西向南东流动，水力梯度为0.005左右，场地南侧河水位低于地下水。

为初步查明场地地下水污染状况，结合潜在污染源位置和地下水流向共布设5个地下水采样点，位置见图1，监测目标为第一含水岩组。监测结果表明，该层地下水主要受到硝基苯污染，其中GW1点浓度相对最高，为62 mg/L，GW2、GW5点浓度次之，GW3、GW4点浓度相对较低，表明场地受污染地下水主要分布于生产车间与排水沟之间，污染范围较为集中，结合场地生产活动历史可知，生产车间、排水沟等均可能为地下水污染源位置，但具体位置有待进一步探明。

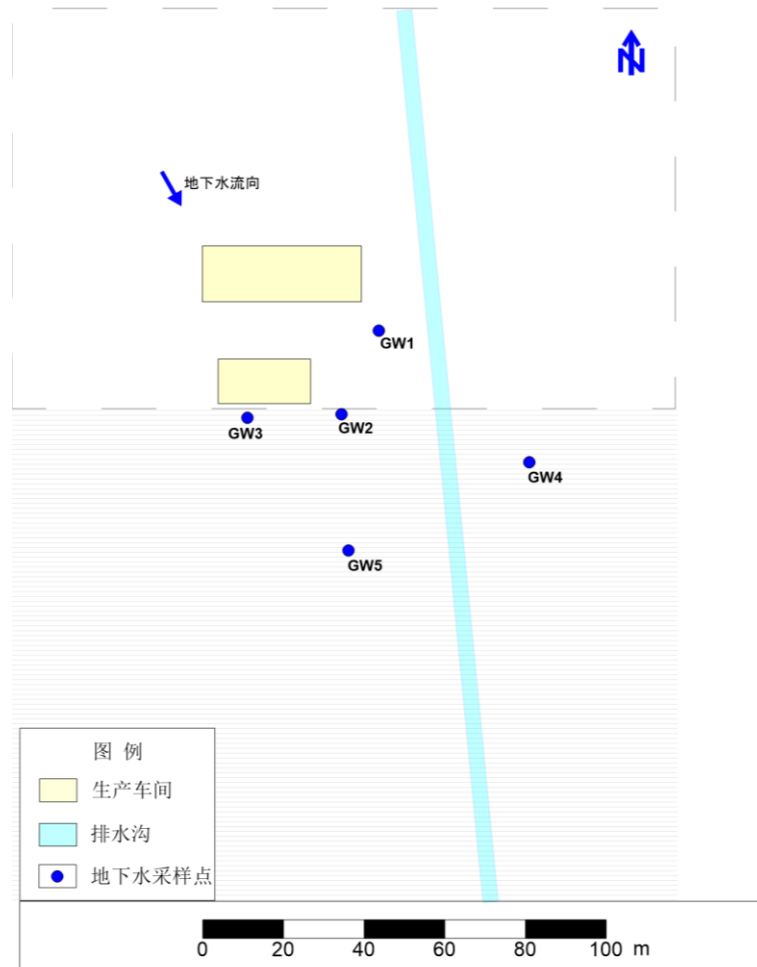


图1 案例场地地下水采样点布设图

## 2 模拟-随机统计反演法应用案例

### 2.1 场地水文地质概念模型的建立

#### (1) 研究区范围

案例场地研究区范围如图2所示。北部边界（CD）、西部边界（DA）附近为居民区，东部边界（BC）附近为耕地。南部边界（AB）为南排河。

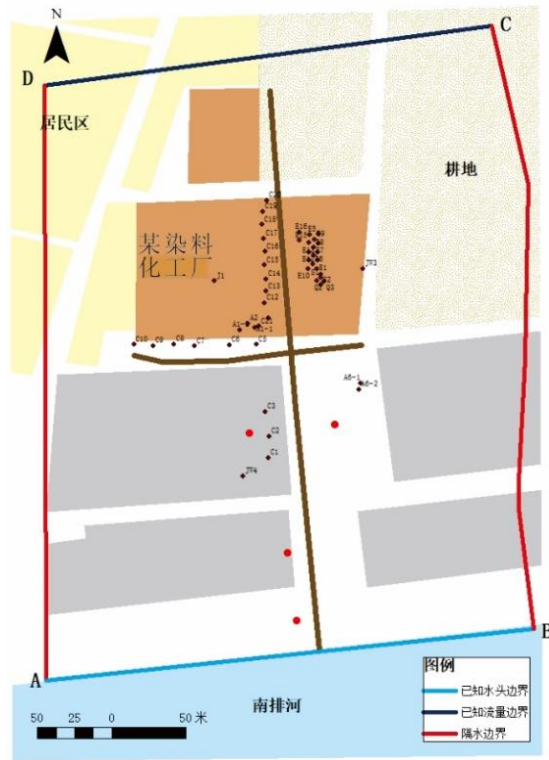


图2 研究区范围示意图

## (2) 边界条件概化

①侧向边界：东、西边界（BC, DA）由流面组成，概化为二类边界（零通量边界）；南部边界（AB）为南排河，概化为一类边界（已知水头边界）；北部边界（CD）概化为二类边界（已知流量边界，单宽流量约为 $0.1435 \text{ m}^2/\text{d}$ ）。

②垂向边界：研究区以潜水面作为上部边界，它是与外界有水量交换的通量边界，包括降水入渗、蒸发等，概化为潜水面边界。下部边界为16 m厚的粉质粘土稳定隔水层，概化为隔水边界。上述各边界位置如图2所示。

## (3) 含水层特征概化

含水层为粉细砂、粉土、粉质粘土互层，由于各层之间界限难以划分，且研究区尺度范围较小，故将其近似概化为均质各向同性的潜水含水层。

## (4) 水力特征概化

研究区潜水的水力梯度为 $5 \times 10^{-3} \sim 6 \times 10^{-3}$ ，整个渗流区域地下水的运动特征为三维非稳定状态。地下水流向大致由北向南（向南偏东），研究区潜水等水位线图如图3所示。

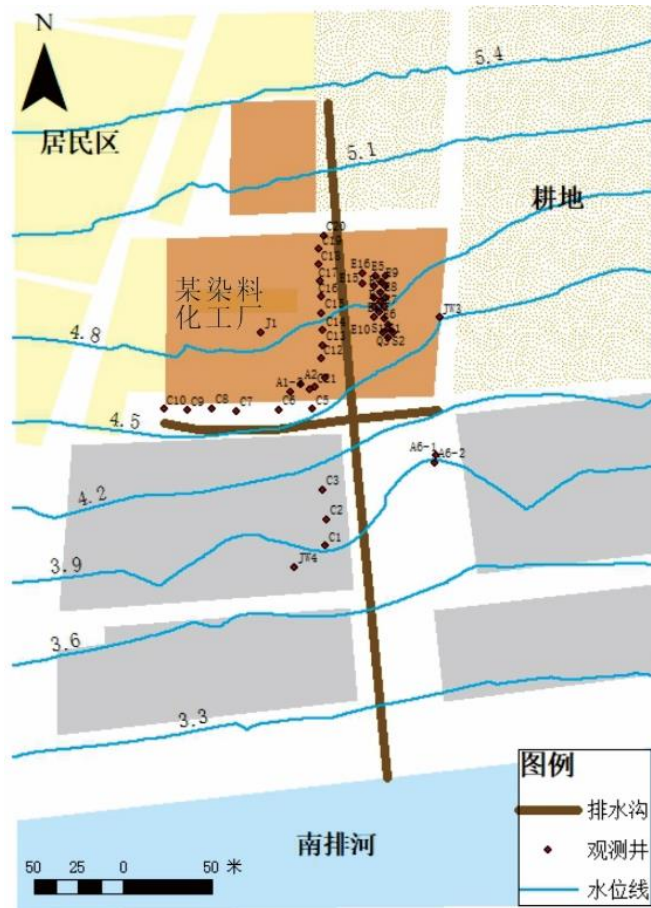


图3 研究区潜水等水位线图

根据目前收集的相关资料，将研究区垂向上的补给与排泄汇总于表1。

表1 研究区垂向补给与排泄汇总表

源汇项	总量	单位
降雨量	约573.5	mm/a
蒸发量	约1692.1	mm/a

根据目前已有的相关资料和专业知识，对潜水含水层参数做出初步估计，给出初估值和初估范围（表2）。

表2 潜水含水层参数初估值和初估范围

参数	初估值	初估范围
给水度	0.2	0.15-0.25
渗透率 (D)	1.0	0.5-2.0

孔隙度	0.25	0.2-0.26
纵向弥散度 (m)	9.0	6.0-12.0
横向弥散度 (m)	3.0	2.0-4.0

研究区目标污染物为硝基苯（属DNAPL），水和硝基苯的物理化学参数见表3。

表3 水和硝基苯的物理化学参数

参数	水	硝基苯
密度 (g/cm <sup>3</sup> )	1.000	1.205
粘滞度 (Pa s)	0.001	0.00168
残余饱和度	0.24	0.17
硝基苯在水中的溶解度 (g/L)	--	1.9
硝基苯与水间的界面张力 (N/m)	--	0.02566

## 2.2 多相流数学模拟模型的建立

根据研究区的水文地质概念模型，初步建立地下水DNAPLs污染多相流数学模拟模型，用以描述污染物的运移机理，以及溶解在地下水中污染物的对流、水动力弥散过程。

地下水DNAPLs污染多相流数学模拟模型如下：

偏微分方程：

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial(\phi C_k^0 \rho_k)}{\partial t} + \nabla \cdot \left[ \sum_{l=1}^3 \rho_k (C_{kl} \mathbf{v}_l - \phi S_l \mathbf{K}_{kl} \nabla C_{kl}) \right] = R_k, (x, y, z) \in \Omega, t \geq 0 \\ \mathbf{K}_{kl} = \frac{D_{dkl}}{\tau} \delta_{ij} + \frac{a_{Tl}}{\phi S_l} \left| \mathbf{v}_l \right| \delta_{ij} + \frac{a_{Ll} - a_{Tl}}{\phi S_l} \frac{v_{li} v_{lj}}{\left| \mathbf{v}_l \right|}, (x, y, z) \in \Omega, t \geq 0 \\ \mathbf{v}_l = -\frac{k_{rl} k}{\mu_l} (\nabla P_l - \rho_l \mathbf{g} \nabla z), (x, y, z) \in \Omega, t \geq 0 \end{array} \right. \quad (1)$$

初始条件：

$$\begin{cases} P_l(x, y, z, t)|_{t=0} = P_l^0(x, y, z), (x, y, z) \in \Omega \\ S_l(x, y, z, t)|_{t=0} = S_l^0(x, y, z), (x, y, z) \in \Omega \\ C_{kl}(x, y, z, t)|_{t=0} = C_{kl}^0(x, y, z), (x, y, z) \in \Omega \end{cases} \quad (2)$$

边界条件:

$$\begin{cases} P_l(x, y, z, t)|_{\Gamma_1} = f_l^1(x, y, z, t), (x, y, z) \in \Gamma_1, t \geq 0 \\ \frac{\partial P_l}{\partial n}|_{\Gamma_2} = 0, (x, y, z) \in \Gamma_2, t \geq 0 \\ C_{kl}|_{\Gamma_1} = \phi_{kl}^1(x, y, z, t), (x, y, z) \in \Gamma_1, t \geq 0 \\ \frac{\partial C_{kl}}{\partial n}|_{\Gamma_2} = 0, (x, y, z) \in \Gamma_2, t \geq 0 \end{cases} \quad (3)$$

上式中:  $k$  表示组分数, 包含水( $k=1$ )和油( $k=2$ );  $l$  是相数, 包括水相( $l=1$ ), 油相( $l=2$ );  $\phi$  表示孔隙度;  $C_k^0$  是组分  $k$  的总浓度(按照体积分数计);  $\rho_k$  是组分  $k$  的密度( $kg \cdot m^{-3}$ );  $C_{kl}$  是组分  $k$  在相  $l$  中的浓度(按照体积分数计), 其中, 在各个相中所有组分的相的浓度之和为 1, 在不同相中组分  $k$  的分配系数为常数; 将表示相  $l$  的达西流速记为  $v_l^1$ , 单位为( $m \cdot s^{-1}$ ); 将表示相  $l$  的饱和度记为  $S_l$ , 各项的饱和度之和为 1; 将表示组分  $k$  在  $l$  相的弥散系数张量记为  $K_{kl}$ , 单位为( $m^2 \cdot s^{-1}$ );  $R_k$  是组分  $k$  的源汇项, 单位为( $kg \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$ )。将分子扩散系数记为  $D_{dkl}$ , 其中组分为  $k$ , 相为  $l$ , 单位为( $m^2 \cdot s^{-1}$ ); 将表示克罗内克  $\delta$  函数记为  $\delta_{ij}$ ; 将扭曲系数记为  $\tau$ ,  $\tau > 1$ ;  $a_{Tl}, a_{Ll}$  为  $l$  相的横向和纵向弥散度, 单位为( $m$ );  $v_{lj}, v_{li}$  为相  $l$  在  $j$  和  $i$  方向的渗流分速度, 单位为( $m \cdot s^{-1}$ )。相  $l$  的相对渗透率为  $k_{rl}$ ;  $k$  是固有渗透率, 单位为( $m^2$ );  $\mu_l$  为相  $l$  的粘滞度, 单位为( $Pa \cdot s$ );  $z$  为垂向距离, 单位为( $m$ );  $P_l$  为相  $l$  的压力, 单位为( $Pa$ );  $g$  为重力加速度, 单位为( $m \cdot s^{-2}$ );  $\rho_l$  为相  $l$  的密度, 单位为( $kg \cdot m^{-3}$ )。  $P_l(x, y, z, t)|_{t=0}$  表示模拟区的初始压力分布;  $P_l^0(x, y, z)$  为模拟区内的已知函数。  $S_l(x, y, z, t)|_{t=0}$  为相  $l$  的初始饱和度;  $S_l^0(x, y, z)$  为模拟区内的已知函数。  $C_{kl}(x, y, z, t)|_{t=0}$  为相  $l$  中组分  $k$  的初始浓度(按照体积分数计); 将模拟

区内的已知函数记为  $C_{kl}^0(x, y, z)$ 。  $f_l^1$  为边界  $\Gamma_1$  上的已知函数。将表示边界  $\Gamma_2$  上的已知函数记为  $f_2$ ，  $f_2=0$ ，封闭边界条件是已知流量边界中最简单的一种形式，其流量为0。  $C_{kl}(x, y, z, t)|_{\Gamma_1}$  为相  $l$  中组分  $k$  的浓度(按照体积分数计)，  $\varphi_{kl}^1(x, y, z, t)$  为边界  $\Gamma_1$  上的已知函数。

### 2.3 识别污染源时空分布特征

#### (1) 确定待识别的地下水DNAPLs污染源时空分布特征

根据野外现场调查和定性分析的结果，初步确定研究区内存在两处地下水DNAPLs污染源，分别呈线状分布和点状分布。本次研究待识别的地下水DNAPLs污染源时空分布特征，包括污染源的空间分布状态（线状污染源两个端点的横、纵坐标，点状污染源的横、纵坐标），线状污染源的释放历史（污染质的初始释放时刻、释放时长和释放强度）。

根据现场调查、资料分析和专业经验，确定待识别的地下水DNAPLs污染源时空分布特征的初估值，初估区间以及初估概率分布（表4）。

表4 待识别地下水DNAPLs污染源时空分布特征的初估值、初估区间和初估概率分布

待识别污染源的时空分布特征	初估值	初估区间	初估概率分布
线状污染源一个端点的横坐标(m)	160.00	150-180	均匀分布
线状污染源一个端点的纵坐标(m)	310.00	300-320	均匀分布
线状污染源另一个端点的横坐标(m)	160.00	150-180	均匀分布
线状污染源另一个端点的纵坐标(m)	260.00	250-320	均匀分布
线状污染源初始释放时刻(d)	365	0-730	均匀分布
线状污染源释放时长(d)	8025	7665-9125	均匀分布
线状污染源释放强度(m <sup>3</sup> /d)	7.00	5-15	均匀分布
点状污染源的横坐标(m)	100.00	50-135	均匀分布
点状污染源的纵坐标(m)	285.00	220-320	均匀分布

线状污染源两个端点的潜在分布范围以及点状污染源潜在分布范围的如图4所示。



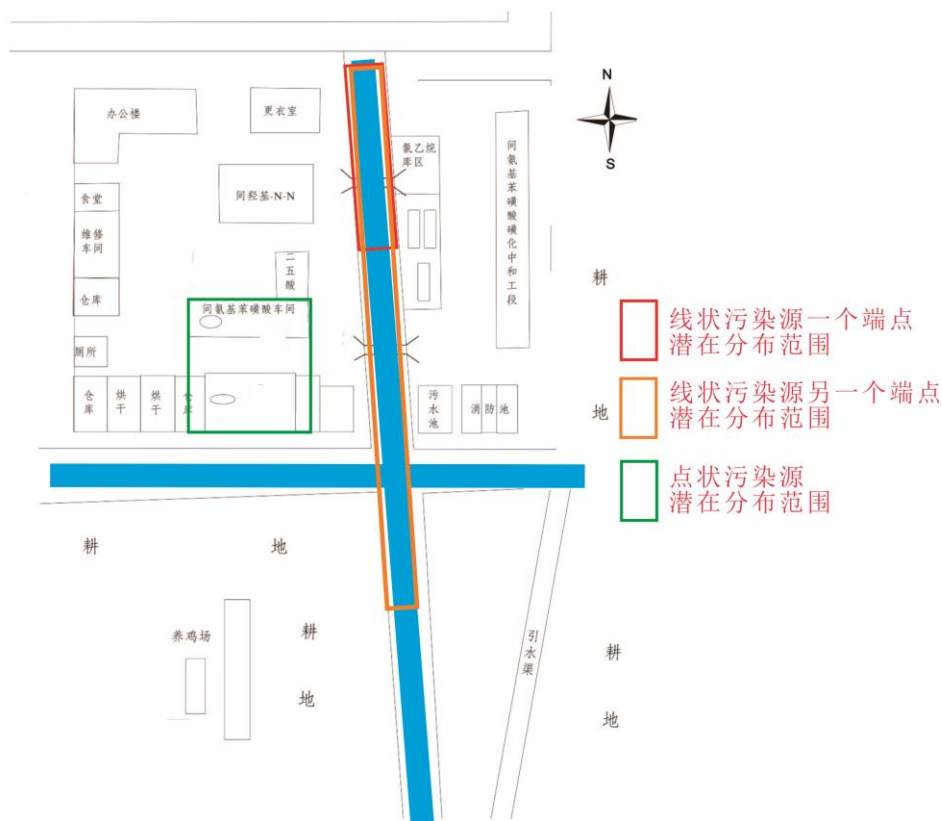


图4 线状污染源两个端点、点状污染源潜在分布范围

### (2) 构造启发式搜索迭代过程

根据启发式搜索策略，设计构造启发式搜索迭代过程，充分发挥现场实际监测数据的引导和校正作用。使搜索迭代过程能够从待识别变量的初始状态(待识别变量的初估值)，逐渐向待识别变量的目标状态(待识别变量的真值)逼近。当迭代达到收敛条件时，最终获得污染源时空分布特征和多相流模拟模型参数的识别成果。

在启发式搜索迭代过程中，每轮迭代由以下四个部分构成：出发点的确定、新的搜索点(尝试点)的选定、状态转移与否的判别和状态转移的执行。

### (3) 待识别变量的识别结果

当迭代达到收敛条件时，最终获得地下水DNAPLs污染源时空分布特征的识别成果(表5)，标注位置如图5所示，点状污染源和线状污染源均位于生产车间附近。

表5 待识别变量的识别结果

待识别污染源特征	识别结果
线状污染源一个端点的横坐标(m)	165.59
线状污染源一个端点的纵坐标(m)	312.96
线状污染源另一个端点的横坐标(m)	168.82
线状污染源另一个端点的纵坐标(m)	271.11
线状污染源初始释放时刻(d)	465
线状污染源释放时长(d)	8526
线状污染源释放强度(m <sup>3</sup> /d)	6.95
点状污染源的横坐标(m)	130.45
点状污染源的纵坐标(m)	294.67

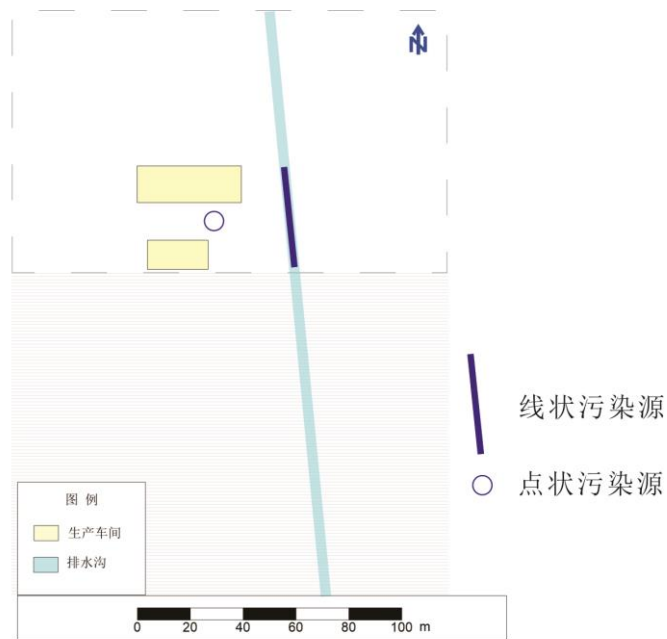


图5 采用模拟-随机统计反演法解析案例场地的线状污染源、点状污染源位置示意图

### 3. 人工强化水动力法应用案例

#### 3.1 补充调查场地情况

案例场地位于华北平原地区，场地含水岩组介质以粉土为主，局部含有粉质粘土夹层，含水岩组厚度约6 m、渗透系数0.2-0.8 m/d，场地地下水自北向南偏东流动，水力梯度约5‰。浅层地下水受到硝基苯污染。对案例场地进行补充钻

井取样分析, 调查结果显示硝基苯浓度最高值位于W04井, 场地平面图和水文地质剖面图见图6和图7。

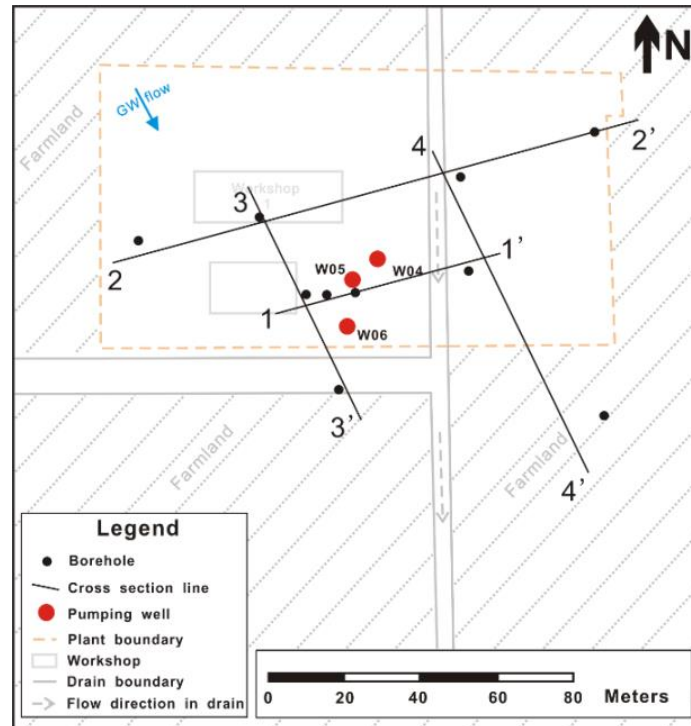


图6 场地平面图

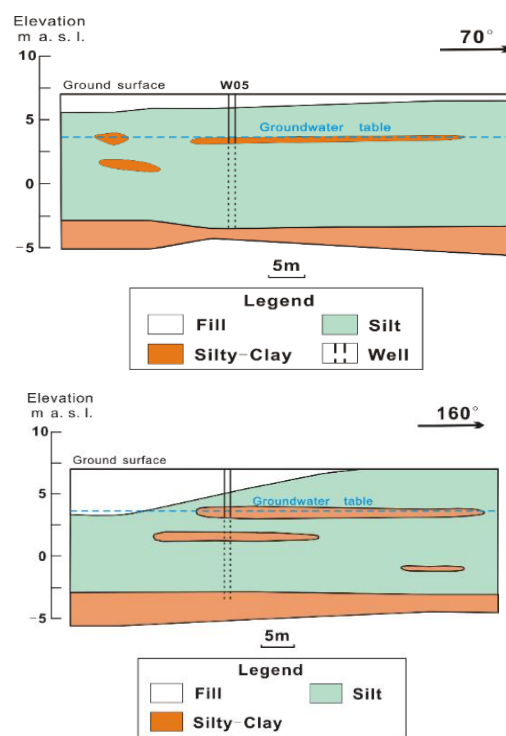


图7 场地水文地质剖面图

### 3.2 人工强化抽水及浓度-时间序列监测

选取硝基苯高浓度区位置开展抽水与监测，抽水井为W04、W05、W06，观测井为W03、W07，各抽水井中硝基苯浓度-时间序列见图8。

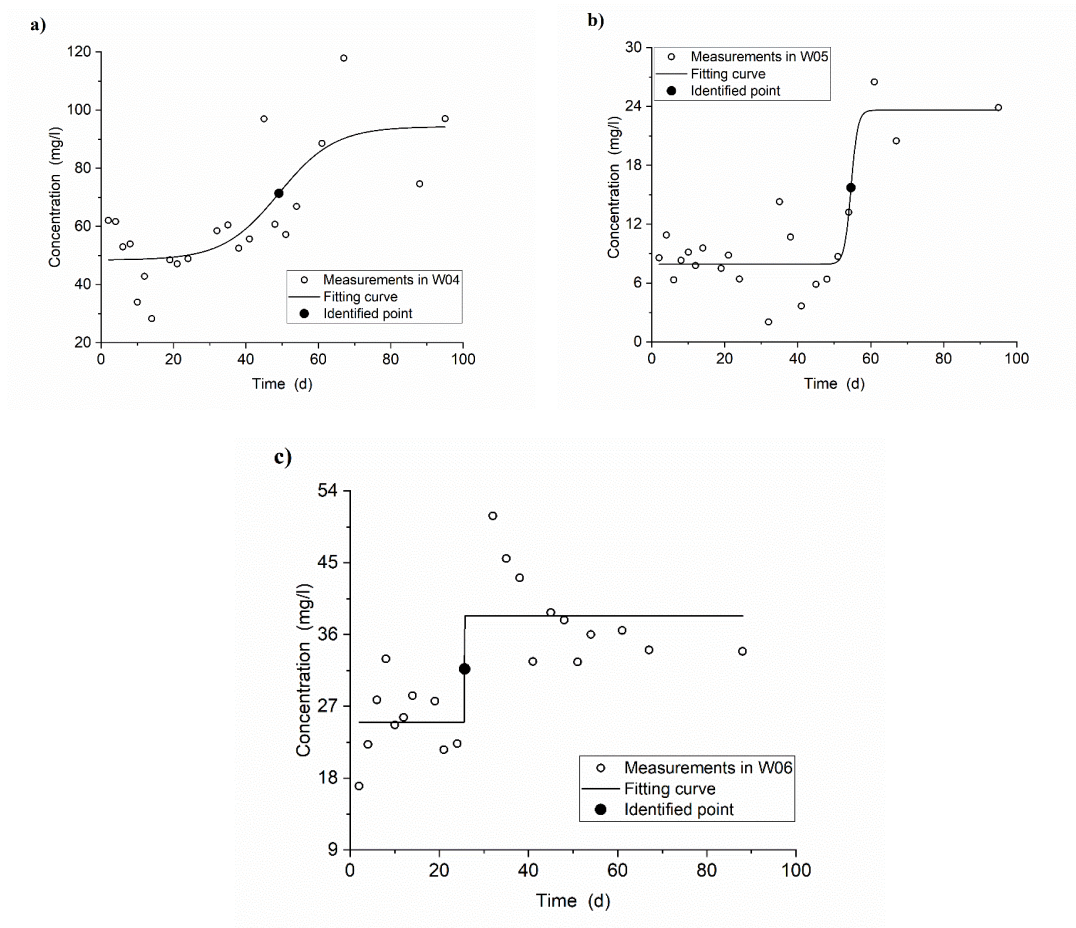


图8 抽水井硝基苯浓度-时间序列 (a: W04, b: W05, c: W06)

根据不同抽水井浓度-时间序列特征，得到浓度 $C_1$ 、 $C_2$ ，利用浓度-时间序列拟合得到 $t_a$ ，并据此计算得到不同抽水井与污染源的距离 $l$ ，结果见表6。

表6 浓度时间序列拟合计算表

井编号	$C_1$ (mg/L)	$C_2$ (mg/L)	$t_a$ (d)	$l$ (m)
W04	48.44	94.35	49	5.6
W05	7.92	23.62	55	8.0
W06	25.02	38.35	26	4.8

利用距离交会定位方法，得到交会点位（图9中A、B、C、D点），根据交

会点位周边观测井（图9中W03、W07）响应差异，筛选得到潜在污染源位置（图9中B、C点）。根据交会定位结果，结合周边监测井浓度，最终确定场地地下水污染源位置如图10中标示。该结果与场地开展地球物理勘探方法探测得到的潜在高浓度污染分布结果一致。

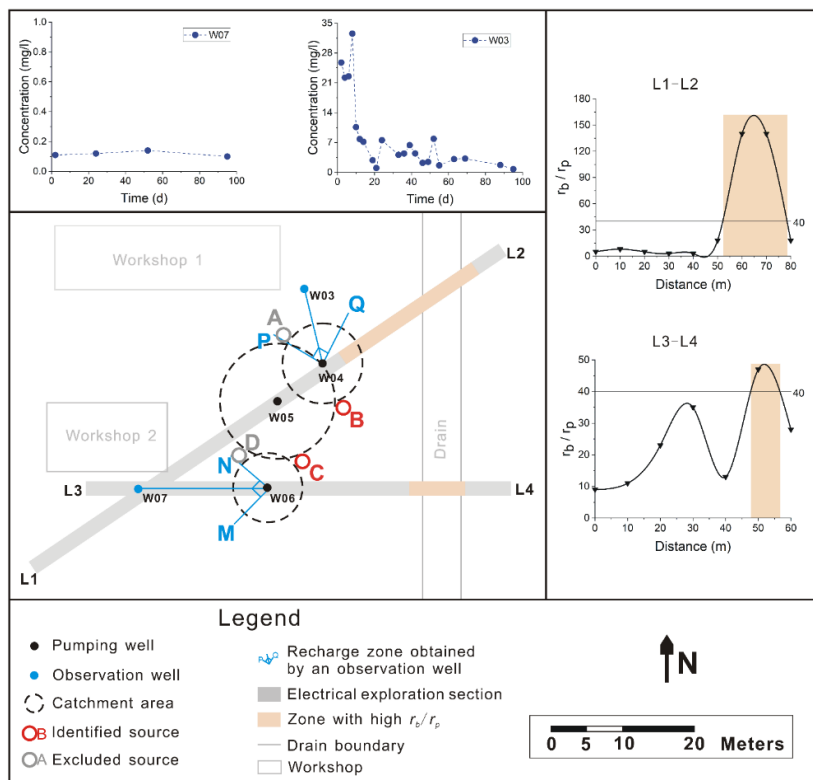


图9 污染源交会定位结果图

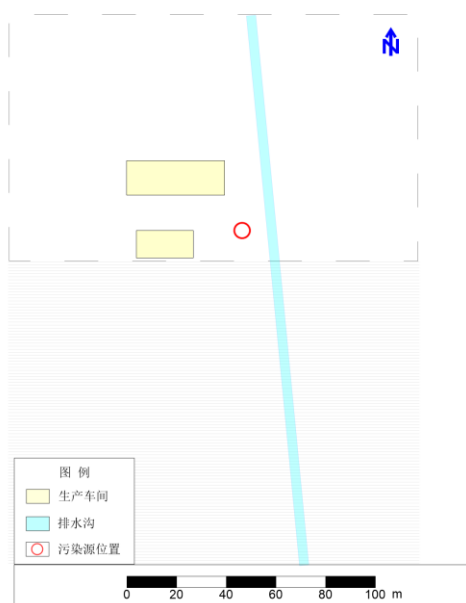


图10 采用人工强化水动力法解析案例场地的污染源位置示意图

## 4. 同位素法应用案例

### 4.1 补充调查场地情况

根据前期背景资料调查以及某化工场地的生产历史和当地的防治需求，在初步采集的土样中发现硝基苯的浓度异常，确定硝基苯为该化工污染场地的目标污染物。经过场地功能分析和污染源初筛，拟调查受污染点5的污染来源分布。结合前期调查可能的污染源，发现有潜在的污染源1、潜在的污染源2、潜在的污染源3、潜在的污染源4（图11）。

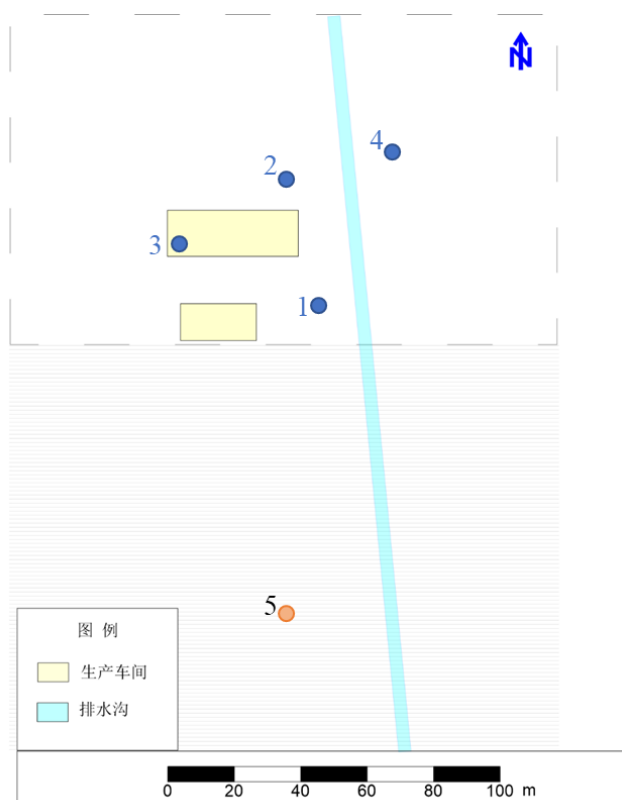


图11 土样采样点位分布图

### 4.2 点位布设与样品采集

根据化工厂原生产工艺流程和该地块地质结构，对五个点进行垂直分层采样。

### 4.3 场地样品的预处理和稳定同位素测定

运用顶空和固相微萃取的方法，有效的将目标污染物分离、提取和富集，达到浓度和同位素的检测标准。通过仪器分析手段，确定目标污染物的浓度和同位

素监测分析方法。用气相色谱-质谱法测定污染物浓度，用气相色谱-燃烧炉-同位素比率质谱仪测定污染物碳同位素组成 $\delta^{13}\text{C}$ 。

#### 4.4 土壤硝基苯污染源解析

基于碳稳定同位素与硝基苯特征指纹分析进行硝基苯污染源的识别。首先分析不同采样点，不同采样深度土壤样品中硝基苯的浓度和硝基苯的单体碳稳定同位素比值 $\delta^{13}\text{C}$ （表7）。利用稳定同位素源解析软件Isosource计算不同潜在污染源对受污染点5的贡献率。设置Increment 2%，Tolerance 0.02，计算出1-4个潜在污染源的贡献率分别为：11.6%、26.7%、46.0%、15.7%。说明潜在污染源3是主要的污染源。

不同采样点水平方向上硝基苯的浓度差异很大，说明土壤中的硝基苯在水平方向上的迁移较慢。不同采样点垂直方向上硝基苯的浓度变化有所不同，其中2、4、5采样点的浓度较低（低于1 mg/kg）且基本无明显变化，说明这些区域不是硝基苯污染物的源头和主要被污染区域。而1、3采样点中，1号采样点在3.6和4.5米处的硝基苯浓度有略微升高，其余处仍处于较低浓度且无明显波动。3号采样点的第一个采样深度（1.4 m）硝基苯浓度最高（269.11 mg/kg），并随着采样深度的增加而减小，在第四个采样深度（6.4 m）下降到较低水平（0.97 mg/kg），之后随着深度的增加仍处于低浓度（1 mg/kg左右）且较平稳阶段（图12）。根据该化工厂的历史工艺流程和功能分区，3号采样点是原生产车间，硝基苯即为其主要原料。因此，采用单体碳稳定同位素分析结合浓度追踪法可以推测3号采样点可能是曾堆放硝基苯原料的位置，是硝基苯的一个主要污染来源，且污染源位于表层。

表7 采样点土样中硝基苯浓度和稳定同位素分析

采样位置	采样点	深度 (m)	硝基苯浓度 (mg/kg)	$\delta^{13}\text{C}$
1	1-1	2.7	0.67	-23.82
	1-2	3.6	1.66	-17.56
	1-3	4.5	1.13	-28.29
	1-4	4.9	0.55	nd
	1-5	5.6	0.78	-29.18
	1-6	7.5	0.74	-21.41
	1-7	8	0.61	-27.84
	1-8	9.9	0.77	-29.43

	1-9	12.9	0.52	-25.40
	1-10	13.5	0.51	-30.13
2	2-1	1.5	0.48	-32.34
	2-2	3.7	0.52	-30.07
	2-3	4.6	0.52	nd
	2-4	6.4	0.49	-27.69
	2-5	7.1	0.49	-32.04
	2-6	9.1	0.49	-13.12
	2-7	10	0.48	-39.85
	2-8	13.7	0.47	-29.83
	2-9	14.9	0.51	-30.00
	3	3-2	1.4	269.11
3-3		2.5	40.75	-38.05
3-4		4.6	4.10	-25.69
3-5		6.4	0.97	-36.98
3-6		6.7	0.93	-22.83
3-7		7.6	1.13	-28.69
3-8		9.4	0.92	-30.65
3-9		13.4	1.19	-23.22
3-10		14.4	1.02	-36.71
4		4-1	0.5	0.58
	4-2	2.5	0.76	-28.12
	4-3	4.3	0.58	-23.24
	4-4	5.3	0.59	-27.67
	4-5	5.8	0.53	-29.48
	4-6	7.3	0.65	-33.71
	4-7	7.9	0.53	-33.75
	4-8	8.6	0.50	-27.88
	4-9	11.4	0.52	-25.68
	4-10	13.4	0.49	-33.46
	4-11	14.5	0.57	-27.90
5	5-1	2.5	0.45	-25.16
	5-2	4	0.45	-30.55
	5-3	5.7	0.45	-18.99
	5-4	7	0.45	-31.48
	5-5	7.5	0.45	-30.25
	5-6	8.3	0.45	-39.59
	5-7	9.3	0.45	-29.31
	5-8	10.5	0.45	-42.41



	5-9	11	0.45	-29.24
	5-10	12	0.45	-17.10
	5-11	13.4	0.45	-28.61
	5-12	15.3	0.45	-9.28
	5-13	16.4	0.45	-33.74

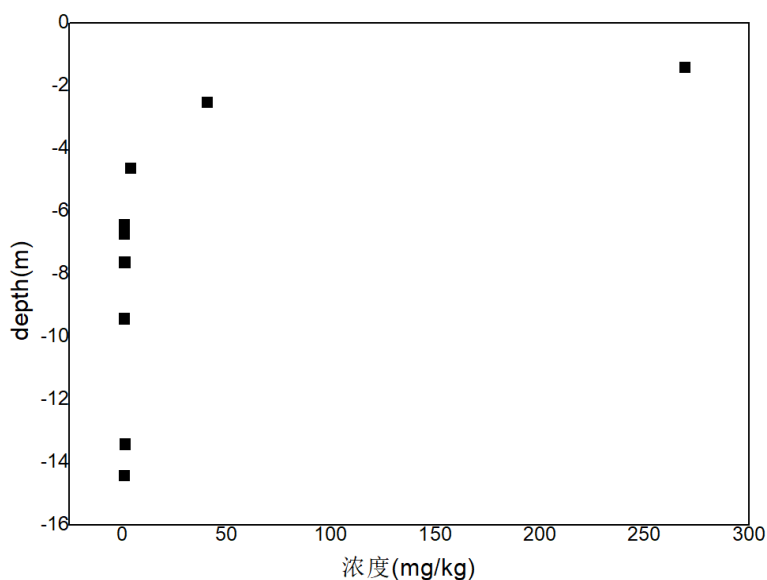


图12 采样点3不同深度硝基苯浓度分布图

## 5. 源解析结果分析

通过场地调查,根据监测井浓度分布初步判断场地受污染地下水主要分布于生产车间与排水沟之间,污染范围较为集中,结合场地生产活动历史可知,生产车间、排水沟等均可能为地下水污染源位置,但具体位置不明确。在此基础上开展补充调查,并采用模拟-随机统计反演法解析出点状污染源和线状污染源(见图5),其中点状污染源在图13中A点,线状污染源为生产车间附近的排水沟位置。进一步采用人工强化动力法解析出点状污染源在图13中B点附近。因采用该方法进行受抽水井位置的限制,不能单独确定B点为污染源,只能确定污染源的方向一定在B点沿地下水流向的上游。综合模拟-随机统计反演法和人工强化动力法的解析结果,可基本判定场地地下水污染源在图13中A点位置。同时,通过同位素法解析出图13中C点为场地土壤污染源,土壤中硝基苯下渗到地下水中,汇集至A点,这与地下水流向相符,也间接证明场地地下水污染源位置。综上所述,本案例场地的地下水污染源在图13中A点位置,场地土壤污染源在图13中C点位置,且采用各种方法可互相印证源解析结果,表明本指南中源解析技术方法是有效

效的。

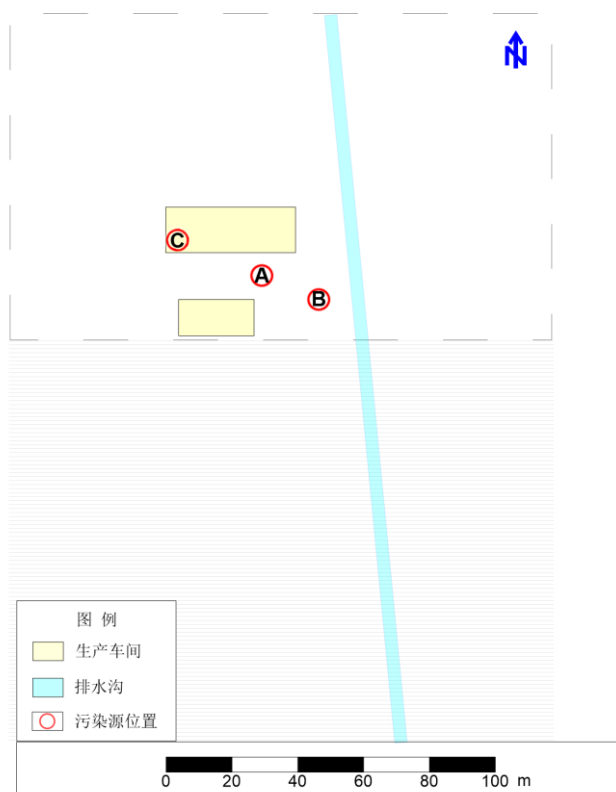


图13 采用不同方法解析案例场地的污染源位置示意图：（A）模拟-随机统计反演法；（B）人工强化水动力法；（C）同位素法

## 七、知识产权情况说明

本指南中的浓度追踪法和人工强化水动力法源解析技术部分内容由牵头单位中国地质大学（北京）完成，模拟-随机统计反演法源解析技术相关内容由主要参与单位吉林大学完成，同位素法源解析技术相关内容由主要参与单位浙江大学完成，涉及到的相关论文和专利成果产权归属于技术完成单位。