

# 地下水四氯化碳污染现状与治理技术研究进展

刘永娟 韩宝平 王小英

(中国矿业大学环境与测绘学院 江苏 徐州 221008)

**摘要** 重点分析了国内外地下水四氯化碳污染的现状和治理技术研究进展。指出我国地下水四氯化碳污染主要来自工业生产及研究部门的废弃物,还有部分来源于垃圾填埋场。简述国内外四氯化碳污染治理技术:抽出-处理技术;水力隔离技术;生物修复技术;空气吹脱技术;热蒸汽动力剥离技术(气体抽提技术)和电动力学修复技术。

**关键词** 地下水;四氯化碳;污染治理

中图分类号:P641.12 文献标识码:A 文章编号:1004-693X(2005)02-0005-04

## Study on carbon tetrachloride-induced groundwater contamination and its treatment technology

LIU Yong-juan, HAN Bao-ping, WANG Xiao-ying

(School of Environmental Science and Spatial Informatics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221008, China)

**Abstract** The present situation of the groundwater contamination caused by carbon tetrachloride and the pollution control techniques at home and abroad are introduced in this paper. Carbon tetrachloride in the groundwater mainly comes from the wastes of industrial production and research institutes. Techniques used in the treatment of carbon tetrachloride are listed: 1. extraction and treatment; 2. hydraulic segregation; 3. bioremediation; 4. air stripping; 5. dynamic stripping by steam; 6. electrodynamic remediation.

**Key words** groundwater; carbon tetrachloride; contamination treatment

地下水作为人类生存空间的重要组成部分,为人类提供了优质的淡水资源。但是,随着我国环境污染的日趋严重,人类活动导致地下水污染已从点状扩展到面状。地下水除自身受污染外,又成为土地污染的重要媒介。地下水有机污染已成为近些年来国内外的研究热点,其中地下水四氯化碳的污染尤其引人注目。

### 1 四氯化碳的性质

四氯化碳( $\text{CCl}_4$ , Carbon tetrachloride)为无色有特殊气味的透明液体,极易挥发。比重 1.595,熔点  $-22.6^\circ\text{C}$ ,沸点  $76.8^\circ\text{C}$ ,相对密度(水 = 1)1.60,相对密度(空气 = 1)5.3,饱和蒸汽压  $13.33\text{ kPa}$ ( $23^\circ\text{C}$ ),燃

烧热  $364.9\text{ kJ/mol}$ ,临界温度  $283.2^\circ\text{C}$ ,临界压力  $45.58\text{ MPa}$ 。微溶于水,易溶于多数有机溶剂。四氯化碳  $25^\circ\text{C}$  时溶解度为  $0.08\%$ ,是常用的灭火剂,也是脂肪、油漆、树脂、橡胶等的优良溶剂。在实验室及工业上都将其用作溶剂及萃取剂。 $\text{CCl}_4$  相当稳定,很难分解。在地表水中,因其挥发而消失在大气中,所以一般浓度较低;在大气中,因水蒸气、氧、紫外线的存在,能够缓慢分解;在地下水中,因为挥发扩散少,又几乎没有生物分解,因此一旦地下水体受到该物质污染,很难自净消除。该物质已被美国列为 129 种“水中优先控制污染物黑名单”之中,也被中国列入 68 种“水中优先控制污染物黑名单”中。它是一种具有“三致”(致癌、致畸、致突变)作用的有

毒有害物,能伤害肝脏。作为一种非水相有机物,可以在地下水中长期存在,威胁饮用者的身体健康。美国饮用水标准中规定  $\text{CCl}_4$  质量浓度不能超过  $3 \mu\text{g}/\text{L}$ ,我国于 2002 年 6 月 1 日起实施的 GB 3838—2002《地表水环境质量标准》中规定集中式生活饮用水地表水源地  $\text{CCl}_4$  标准限值的最高质量浓度不得超过  $2.0 \mu\text{g}/\text{L}$ <sup>[1]</sup>。

## 2 地下水四氯化碳污染现状

### 2.1 国外地下水四氯化碳污染的现状

资料表明,国外  $\text{CCl}_4$  污染的事例屡见不鲜。1986 年加利福尼亚地下水检测中发现 38 口井受到了  $\text{CCl}_4$  污染,质量浓度达  $5.0 \mu\text{g}/\text{L}$ <sup>[2]</sup>。1992 年对西班牙 La Coruna、Ferrol 等 7 个城市的检测分析表明,供水系统中  $\text{CCl}_4$  质量浓度达到了  $1.5 \sim 39.5 \mu\text{g}/\text{L}$ <sup>[3]</sup>。1992 年芬兰和 Kajaani 的 6 个地下水厂和 1 个地面水厂的饮用水中都发现有  $\text{CCl}_4$  污染物<sup>[3]</sup>。1999 年 10 月到 2000 年 10 月,加利福尼亚州的饮用水检测中发现 249 个水样的  $\text{CCl}_4$  浓度超标<sup>[3]</sup>。

汉福德(Hanford)是美国华盛顿南部原子能研究重要中心,从 1955~1973 年,共有 1000t  $\text{CCl}_4$  倾倒在附近的三个地方,使得其西部 200 号地区遭到  $\text{CCl}_4$  严重污染,地下水中  $\text{CCl}_4$  平均质量浓度达  $1000 \sim 2000 \mu\text{g}/\text{L}$ <sup>[4]</sup>。1977 年,美国环保局在 Ohio 河谷中发现了  $\text{CCl}_4$  残留,原因是西维吉尼亚一个化学公司排泄  $\text{CCl}_4$  到 Ohio 和 Kanawha 河中,该河是附近几个镇的饮用水源<sup>[5]</sup>。又如,位于 Bhopal 的 Union Carbide 厂自 1969 年开始用  $\text{CCl}_4$  作溶剂生产农药,1984 年 12 月 3 日发生泄漏事故,造成数千人死亡。1999 年,绿色和平组织对该厂遗址北边三口井中地下水分析发现,  $\text{CCl}_4$  质量浓度高达  $200 \sim 3400 \mu\text{g}/\text{L}$ 。美国前 FORT ORD ARMY 军事基地的使用使得 Marina 的市政供水中  $\text{CCl}_4$  超标,2000 年 8 月测得  $\text{CCl}_4$  质量浓度达  $15 \mu\text{g}/\text{L}$ <sup>[6]</sup>。

垃圾填埋场也是  $\text{CCl}_4$  污染的重要来源之一。例如,2000 年第二季度,Hafner & Sons 垃圾填埋场附近的 MW10 井中地下水  $\text{CCl}_4$  质量浓度达  $6.3 \mu\text{g}/\text{L}$ <sup>[7]</sup>。乔治亚苏维埃社会主义共和国的 Murrow Brothers Delinting Waste, 139 Brampton Road 等填埋场的地下水也受到了不同程度的  $\text{CCl}_4$  污染<sup>[7]</sup>。利物浦等地的地下水监测也发现有有毒有害垃圾的堆放导致  $\text{CCl}_4$  污染物的产生,有毒物质渗滤液中  $\text{CCl}_4$  的质量浓度高达  $500 \text{mg}/\text{L}$ <sup>[8,9]</sup>。

### 2.2 国内地下水四氯化碳污染的现状

中国地质大学张达政等人 2000~2001 年对一

处典型的山前冲洪积扇的浅层地下水中的三氯甲烷、四氯化碳、三溴甲烷、三氯乙烯和四氯乙烯进行了 4 次检测分析<sup>[10]</sup>,卤代烃中除三溴甲烷很少检出外,其他组分检出率都很高。不少井点已经超标,而且检出浓度值重现性也较好。

据山东小清河沿岸水井监测,邹平、博兴两县小清河沿岸 500 m 以内的浅层地下水已受到污染,污染面积  $80 \text{km}^2$ ,污染区肝病、肠胃病发病率明显高于非污染区。污染区内“三致”有机污染物达 30 种,其中  $\text{CCl}_4$  严重超过饮用水标准,小清河鸭旺口、西闸两测点浅层地下水  $\text{CCl}_4$  质量浓度为  $16 \sim 380 \mu\text{g}/\text{L}$ <sup>[11]</sup>。

对我国某地区浅层地下水监测结果表明,2000 年 5 月  $\text{CCl}_4$  检出率为 26%,2000 年 12 月为 32.5%,2001 年 5 月为 58.06%,2001 年 7 月为 32.69%<sup>[10]</sup>。

我国某个北方缺水城市,其南郊岩溶地下水受到了  $\text{CCl}_4$  的污染,其污染源为位于水源地补给区的一个农药厂,该农药厂生产过程中使用了大量  $\text{CCl}_4$  作为溶剂,其外排废水中  $\text{CCl}_4$  最高质量浓度达  $1692.2 \mu\text{g}/\text{L}$ ,距该厂 465 m 的水源井中岩溶水  $\text{CCl}_4$  质量浓度最高达  $3909.2 \mu\text{g}/\text{L}$ 。该水源地的  $192 \text{km}^2$  的 53 口水井受到了  $\text{CCl}_4$  的严重污染。

由以上数据资料可以看出,地下水的  $\text{CCl}_4$  污染主要来自工业生产及科学研究,还有部分来源于垃圾填埋场,而且受污染地区  $\text{CCl}_4$  的浓度超标严重,这势必影响到受污染区人民的生活质量,因而对地下水  $\text{CCl}_4$  污染的防治就日益成为一项非常重要的研究课题。

## 3 国内外四氯化碳治理方法研究进展

国内外现在研究较多的  $\text{CCl}_4$  治理技术主要有:①抽出-处理技术;②水力隔离技术;③生物修复技术;④空气吹脱技术;⑤热蒸汽动力剥离技术(气体抽提技术);⑥电动力学修复技术。

### 3.1 抽出-处理技术

目前世界各国普遍采用的  $\text{CCl}_4$  的治理方法是抽出-处理法。这种方法具体实施是:抽取污染的地下水,在地表处理使污染物降低到一定标准后再重新注入含水层中,在条件允许的情况下也可以排放到附近的地表水体中。

在美国汉福德西边遭受  $\text{CCl}_4$  严重污染的地区,从 1989 年 4 月至 1999 年 4 月,共有 24 亿 L 地下水经抽出处理,其中的 200-ZP-1 抽出处理系统于 1999 年 4 月去除了  $111.20 \text{kg} \text{CCl}_4$ ,1999 年共去除  $666.72 \text{kg}$ <sup>[4,12]</sup>,1996 年到现在,有 5 t  $\text{CCl}_4$  通过抽出-处理技术从地下水去除。

虽然抽出-处理系统由于简便、有效而被广泛使

用,但也有局限性:一部分被吸附在含水层介质上的  $\text{CCl}_4$  不随水流动,它们只是缓慢地解吸或溶解到水中。因此,要达到处理目标一般耗时较长,耗资也较大。例如,美国一个供水井场水中挥发性有机污染物总浓度达  $5.178 \text{ mg/L}$ ,在包气带污染源完全被清除的基础上,历时 5 年才达到处理目标(小于  $0.01 \text{ mg/L}$ )<sup>[13]</sup>。此外,抽出-处理系统是一个完整的系统,如果只抽出不进行地上处理,可能会污染地表环境。

### 3.2 水力隔离技术

水力隔离系统仅起到稳定污染羽状体,防止其扩散至未污染水体的作用。其方法是在污染羽状的前沿设置一定数量的抽水井,以形成污染地下水与未受到污染地下水的水力隔离带。该系统一般用于下列情况<sup>[14]</sup>:①污染源无法确定时;②由于人力或财力不足暂时无法清除污染源时;③抽出-处理技术无效时。

在山东某大型石化基地,已发现漏油点有几十处,估计还有未曾发现的漏油点,地下水中苯的最高质量浓度为每毫升几十毫克。为了保护附近的地下水供水水源地,唯一可行的处理办法,就是采用水力隔离技术。同样,对于暂时无法确定污染源的  $\text{CCl}_4$  污染,我们也可以采取此种措施来保护地下水供水水源地。

### 3.3 原位生物修复技术

原位生物修复技术是利用微生物降解土壤地下水中污染物,将其最终转化为无机物质的过程。原位生物修复技术是处理地下水及包气带土层  $\text{CCl}_4$  污染的最有前途的方法,很多专家都致力于这方面的研究。

典型原位生物修复系统包括地下水回收井、地面处理单元、营养添加单元、电子受体添加单元,然后再将经过上述步骤处理过的水注入地下受污染区域。

生物修复技术基本上分两类:一类是天然生物修复技术,是指土著微生物以  $\text{CCl}_4$  作为碳源,用  $\text{O}_2$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Fe(III)}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{CO}_2$  为电子受体,去除地下水中的  $\text{CCl}_4$ <sup>[15]</sup>。另一类是强化生物降解技术,即人为地向地下污染区(包气带或含水层)加入促进细菌生长的营养物和电子受体,使生物降解速率快。

目前,地下水  $\text{CCl}_4$  污染的天然生物修复的现场应用不多<sup>[16]</sup>。Schoolcraft 生物修复工程在北美五大湖和大西洋中部第一次成功运用生物修复完成了实验研究,反应过程中不产生氯仿<sup>[17]</sup>。

Mayotte 等<sup>[18]</sup>研究了 KC 菌种(一种厌氧菌)的

生物降解性能,研究表明该菌能在富  $\text{NO}_3^-$ 、缺  $\text{Fe}^{3+}$ 、pH 值为 8.0~8.2、有酶解物(如乙酸盐、二氯化磷等)存在的环境中降解  $\text{CCl}_4$ 。大多数研究者认为生物修复技术是治理大面积污染区域的一种有价值的方法。

### 3.4 空气吹脱技术

空气吹脱是在一定的压力条件下,将压缩空气注入受污染区域,将溶解在地下水中的和吸附在土壤颗粒表面上的以及阻塞在土壤空隙中的  $\text{CCl}_4$  驱赶出来。空气吹脱包括三个过程:①现场空气吹脱;②挥发性有机物的挥发;③有机物的好氧生物降解。相比较而言,吹脱和挥发作用进行得比较快,而生物降解过程进行得比较缓慢,在比较长的时间内才显现出来。

空气吹脱法可用于去除毒性有害挥发性有机物。在 114 种有机优先污染物种中可吹脱的达 31 种。有试验表明,采用填料式吹脱塔 VOCs(挥发性有机物)的去除率可达到 95% 以上<sup>[19]</sup>,但有可能造成二次污染。从 20 世纪 70 年代中期开始,环境科学工作者不断进行吹脱水中挥发性有机物的试验,并将这项技术用于受低浓度挥发性有机污染的污水处理。

空气吹脱是一种比较经济的地下水净化技术。由于吹脱技术具有简单、高效、投资省、易操作等诸多优点,美国环境保护协会(US EPA)指定其为去除挥发性有机污染物最可行的技术。在实际应用中,空气吹脱技术与抽提技术相组合,可以得到比单独一种技术更好的效果。

### 3.5 热蒸汽动力剥离技术(气体抽提技术)

气体抽提技术利用真空泵和井,在受污染区域诱导产生气流,将有机污染物蒸汽,或者将被吸附的、溶解状态的或者自由相的污染物转变为气相,抽提到地面,然后再进行收集和处理。

典型的气体抽提系统包括抽提井、真空泵、湿度分离装置、气体收集管道、气体净化处理设备和附属设备等。

气体抽提技术的主要优点包括:①能够原位操作,比较简单,对周围的干扰能够限定在尽可能小的范围之内;②非常有效地取出挥发性有机物;③在可接受的成本范围内能够处理尽可能多的受污染的土壤;④系统安装和转移容易;⑤容易与其他技术组合使用<sup>[20]</sup>。

在美国,抽提技术几乎已经成为修复受有机物污染的地下水和土壤的“标准”技术。在 Hanford,从 1992 年至今,大约有 76t 的  $\text{CCl}_4$  采用气体抽提技术从土壤中去除了。

### 3.6 电动力学修复技术

电动力学修复技术是利用土壤和污染物电动力学性质对环境进行修复的新型技术。电动力学修复技术既克服传统技术严重影响土壤的结构和地下水所处生态环境,又可以克服现场生物修复过程缓慢、效率低的缺点,而且投资比较少,成本比较低廉。

电动力学修复技术的基本原理是将电极插入受污染的地下水及土壤区域。在施加直流电后,形成直流电场。由于土壤颗粒表面具有双电层,孔隙水中离子或颗粒带有电荷,从而引起土壤孔隙水及水中的离子和颗粒物质沿电场方向进行定向运动。

近年来,电动力学开始用以抽取地下水和土壤中的有机污染物,或者用清洁的流体置换受污染的地下水和洗刷受有机物污染的土壤。

## 4 结 语

虽然国内外对地下水的  $\text{CCl}_4$  污染问题开展了大量的研究工作,但由于地下水赋存环境的复杂性,含水介质的非均质性及地下参数的非确定性等影响,现场治理效果并不十分理想,而且治理价格也十分昂贵,因此还有许多问题需要继续深入研究。

我国地下水氯代烃污染也日趋严重,因此,对于污染地下水处理技术的研究还有很大的空间,可以采用多种方法研究地下水水环境修复的问题。比如,现在经常使用的土壤清洗和淋洗技术,但这大多限于小规模的土壤污染,尤其是剧毒物质的污染。每一个技术领域都有许多问题等待深入研究,应该在吸收国外先进经验的基础上,通过化学、物理、生物、环境等各个领域的联合攻关,研究一项适合我国国情的经济可行的技术。

### 参考文献:

[1] GB 3838—2002 地表水环境质量标准[S].  
[2] Helperin A N, Beckman D S, Inwood D. California's contaminated groundwater[R]. Natural Resources Defense Council 2001.  
[3] Feiria-Grandara M J. Occurrence of halogenated hydrocarbons in the water supply of different cities of Galicia (Spain) [J]. Environ Tech, 1992, 13(5):437.  
[4] Sautter S. BHI. ERC team zeroes in on sources of carbon tet contamination[J]. Hanford Reach 2001, 19:17.  
[5] James F M, Den Berg lowell A Van. EPA Puts emergency water provisions into action[J]. Water & Wastes Eng. 1980, 7(4):40.  
[6] State of California. California regional water quality control board central coast region[R]. Staff Report for Regular Meeting 2002.

[7] Hamilton County Genrerel Health District. Hamilton county groundwater quality status report[R]. 1997-2001.6.  
[8] 谷宁. 石家庄市水环境中微量有机物的污染规律研究[J]. 地理学与国土研究 2002, 18(2):85~87.  
[9] 沈新国. 长江三角洲地区环境地质问题[J]. 火山地质与矿产 2001, 22(2):87~94.  
[10] 张达政, 陈鸿汉, 李海明, 等. 浅层地下水卤代烃污染初步研究[J]. 中国地质 2002, 29(3):326~329.  
[11] 方生, 陈秀玲. 地下水开发引起的环境问题与治理[J]. 地下水 2001, 23(1):8~11.  
[12] Office of Solid Waste and Emergency Response Technology Innovation Office Washington. Ground-water treatment technology resource guide[R]. EPA/542-B-94-009, 1994.  
[13] Fetter C W. Contaminants hydrogeology[M]. New York: Macmillan Publishing Company, 1993.  
[14] 钟佐荣. 地下水有机污染控制及就地恢复技术研究进展(一)[J]. 水文地质工程地质 2001(3):1~3.  
[15] Wiedemeier T H. Appriximation of bioremediation rate contants for monoaromatic hydrocarbons (BTEX) in groundwater[J]. Ground Water, 1995, 16(1):186~193.  
[16] Borden R C. Geochemical indicators of intrnsc bioremediation border[J]. Ground Water, 1995, 33(2):180~189, 69~11.  
[17] Walter J, Weber, Jr, Solutions to complex problems need foundations in fundamental science[J]. Center Point, 1997, 4(1):6.  
[18] Mayotte T J, Michael J D, Craig S C. Bench-scale evaluation of bioaugmentation to remediate carbon tetrachloride-conaminated aquifer material[J]. Groundwater, 1997, 34(2):358~367.  
[19] Gary L A. Removing VOCs from groundwater containing humic substances by means of coupled air stripping and adsorption [J]. JAWWA, 1987, 79(8):18~27.  
[20] 张锡辉. 水环境修复工程学原理与应用[M]. 北京:化学工业出版社 2002. 184~185.

(收稿日期:2004-08-07 编辑:高渭文)

