

DOI :10.3969/j.issn.1004-6933.2011.02.009

# 地下水有机物污染修复标准探讨

郭高轩

(北京市水文地质工程地质大队 北京 100195)

**摘要** 综述了我国学者在地下水有机污染研究方面取得的进展。通过对比国内外相关标准,指出我国相关标准中存在有机组分少、限值较高的不足。将我国地下水中检出率高的 36 种有机物的标准限值与国外部分国家的修复标准值进行对比,指出建立我国地下水有机污染修复标准,应根据国情从污染组分选择、分析检测方法、修复标准实施等方面综合考虑。最后指出,我国应当加快制定适合我国国情的地下水污染修复工作框架,起草修复标准,尽快实施一批修复示范工程以推动这项工作的开展。

**关键词** 地下水;有机污染;修复标准;检测方法

中图分类号:X523 文献标识码:B 文章编号:1004-6933(2011)02-0037-05

## Discussion of establishment of remediation standards for organic-contaminated groundwater

GUO Gao-xuan

(Beijing Hydrogeology and Geology Engineering Brigade, Beijing 100195, China)

**Abstract** : Progress in groundwater organic pollution research in China was reviewed. Comparison of relevant standards from China and elsewhere indicated that there were fewer organic constituents considered and higher limiting values in Chinese standards. Comparison of limiting values of domestic standards and the remediation standards of some foreign countries suggests that Chinese remediation standards should take into account the selection of organic constituents, the analysis and probing methods, and the implementation of remediation standards. Work on polluted groundwater remediation suitable to real situations in China should be sped up, remediation standards must be drafted, and a set of exemplary remediation engineering standards must be implemented in order to push forward this process.

**Key words** : groundwater ; organic contamination ; remediation standard ; methods of detection

最新调查结果表明,我国地下水污染的形势越来越严峻<sup>[1-3]</sup>,特别是有机污染不仅面积在逐渐扩大,而且程度也在逐年加深<sup>[4-6]</sup>。我国有 400 多个城市以地下水为主要供水水源,许多具有“三致”(致癌、致畸、致突变)作用的有机组分一旦进入地下水,危害极大。

地下水污染修复的周期长、费用高,难度很大。以美国为代表的发达国家在 20 世纪 80 年代就开始了地下水有机污染的修复研究,取得了重要进展。1999—2002 年,中国地质调查局在华北平原开展了

地下水有机污染调查,检出有机物 36 项。2003 年,在长江三角洲地区开展了浅层地下水有机污染调查,挥发性有机物和农药均有不同程度检出<sup>[7]</sup>。对 2007 年启动的华北某市平原区地下水污染调查项目中近 2400 个有机样品分析表明,有 80% 的地下水有一种或多种有机物检出,有 10 种有机物超标率达到 5%。随着地下水有机污染的形势越来越严峻,我国许多学者和政府管理部门采取更为务实的对策,抓紧研究。近 10 年来发表的有关地下水有机污染的文献多数属于以下 3 类:①国外相关技术的

介绍、综述和评价<sup>[8-19]</sup>；②国外相关政策及典型工程介绍<sup>[20-21]</sup>；③室内小尺度的土柱模拟实验<sup>[22-26]</sup>。

地下水污染修复的终极目标是控制污染扩散，恢复系统原本的使用功能。但是，就污染系统修复到何种程度，地下水水质达到何种标准，这种修复才算“合格”，我国目前还没有一个评判的标准<sup>[27-28]</sup>。2008年，北京市科委启动了“典型污染区污染防控与修复技术研究及示范”项目，本文正是该项目中的部分研究内容，笔者拟就当前我国地下水有机污染修复标准体系建立中的组分选择、修复技术水平、仪器可检出水平、法规可调控清洁水平等因素展开讨论，以期抛砖引玉。

## 1 我国地下水有机组分评价标准现状

文献<sup>[29]</sup>中仅包含“六六六”和“滴滴涕”2项有机农药指标，事实上，上述2种农药已于1983年停止生产，多年来地下水环境质量评价都在沿用。文献<sup>[30]</sup>中将有机指标由原来2项增加到49项。文献<sup>[31]</sup>同样仅包含上述2项农药指标，分别界定了I~III级土壤的限值。文献<sup>[32]</sup>规定了74种有机物直接接触和迁移至地下水的土壤基准值。文献<sup>[33]</sup>增加了部分有机指标，但仍和世界卫生组织和美国等国家的相关标准存在一定差距(表1)。

表1 饮用水卫生标准中有机指标情况

标准	有机物种类				合计
	卤代烃	苯类	有机农药	其他有机物	
世界卫生组织《饮用水水质标准》	20	10	23	34	87
美国《饮用水水质标准》	19	9	22	8	58
中国《生活饮用水卫生标准》	14	9	22	10	55

文献<sup>[34]</sup>将36项有机指标纳入地下水的污染评价，以检出率和超标率作为污染程度评判的指标。不难看出，愈来愈多的有机组分被加入到新修订的标准和规范当中，这不仅反映了地下水有机污染本身严峻的态势，也反映出国家政府层面对地下水有机污染的重视。污染评价的后续工作即是修复治

表2 地下水有机污染修复评价指标

类别	指标	数量
卤代烃	三氯甲烷 <sup>yy</sup> 、四氯化碳 <sup>yy</sup> 、1,1,1-三氯乙烷 <sup>yy</sup> 、三氯乙烯 <sup>yy</sup> 、四氯乙烯 <sup>yy</sup> 、二氯甲烷 <sup>yy</sup> 、1,2-二氯乙烷 <sup>yy</sup> 、1,1,2-三氯乙烷 <sup>yy</sup> 、1,2-二氯丙烷 <sup>yy</sup> 、溴二氯甲烷 <sup>mm</sup> 、一氯二溴甲烷 <sup>mm</sup> 、溴仿 <sup>mm</sup> 、氯乙炔 <sup>yy</sup> 、1,1-二氯乙烯 <sup>yy</sup> 、1,2-二氯乙烯 <sup>yy</sup>	15
氯代苯类	氯苯 <sup>yy</sup> 、邻二氯苯 <sup>yy</sup> 、间二氯苯 <sup>mm</sup> 、对二氯苯 <sup>yy</sup> 、1,2,4-三氯苯 <sup>yy</sup>	5
单环芳烃	苯 <sup>yy</sup> 、甲苯 <sup>yy</sup> 、乙苯 <sup>yy</sup> 、二甲苯 <sup>yy</sup> 、苯乙烯 <sup>yy</sup>	5
有机氯农药	总六六六 <sup>yy</sup> 、 $\alpha$ -BHC <sup>mm</sup> 、 $\beta$ -BHC <sup>mm</sup> 、 $\gamma$ -BHC <sup>mm</sup> 、 $\delta$ -BHC <sup>mm</sup> 、 $p,p'$ -DDE <sup>mm</sup> 、总滴滴涕 <sup>yy</sup> 、 $p,p'$ -DDD <sup>mm</sup> 、 $o,p'$ -DDT <sup>mm</sup> 、 $p,p'$ -DDT <sup>mm</sup> 、六氯苯 <sup>yy</sup>	11

注：yy表示属于58种有机毒物黑名单，同时被纳入《地下水质量标准》(报批稿)；yy表示不属于58种有机毒物黑名单，但被纳入《地下水质量标准》(修订稿)；mm表示既不属于58种有机毒物黑名单，也未被纳入《地下水质量标准》(报批稿)。

理，而我国有关有机污染修复标准(体系)的研究，目前还是空白。

## 2 建立地下水修复标准的方法

地下水中有有机物污染种类较多，各地的地下水开发、利用、保护与管理水平也存在着较大差异。受水文地质条件、开发利用程度、重要等级、当前污染状况等因素的影响，地下水有机污染修复的目标也应有所不同，在进行修复工程设计以及修复效果评价时也应参考不同的标准进行。总体来讲，地下水有机污染修复应主要考虑以下几个方面。

### 2.1 污染组分的选择

1989年我国公布了“水中优先控制的58种有机毒物黑名单”。这些有机毒物不仅均具毒性，而且对人体和环境的危害不可逆，在地层中难以降解<sup>[35]</sup>。2005年，中国地质调查局启动了“全国地下水水质调查和污染评价”专项。1999—2003年间在华北平原和长江三角洲地区实施地下水有机污染调查项目，最终将检出率高的36种有机物列入DD2008-01《地下水污染地质调查评价规范》<sup>[34]</sup>的必测指标。这36种有机物中，17种属于上述“58种黑名单”，另有如苯乙炔、溴仿等19种在黑名单之外，被纳入拟新修订的《地下水质量标准》中的有24种，另外12种未被纳入(表2)。

根据目前我国地下水有机污染的现状，结合我国当前的经济技术条件，不可能将地下水中所有检出的有机组分纳入修复的组分行列，纳入的太多，实际检出率很低反而没有实际意义。笔者认为，目前至少应将表2中的36种已被调查出的检出率和超标率较高的有机组分纳入修复体系，结合我国测试分析能力制定修复的基准值。

### 2.2 分析检测方法

迄今为止，我国尚没有一套完整的、完善的用于水质检测的标准系列方法，地质调查行业尚没有一个有机污染物检测标准<sup>[36-37]</sup>。由于地区间发展不平衡，不同地区实验室的测试能力存在差异，所以修复标准应该是建立在多数实验室在分析技术和手段上能够实施，而不是仅少部分实验室具有尖端测试

能力。目前,中国地质调查局和国家地质实验测试中心合作,参考了 US EPA 系列标准分析法、美国 USGS 方法以及美国材料与测试学会的 ASTM 方法,已经建立起类似美国国家环保总局制定的认证程序。该程序确立了国家地质实验测试中心、地科院水环所、南京地质研究所等 13 家单位认证和考核的制度,内容包括样品采集、运输、室内外质量控制及人员培训等方面。目前,已完成有机样品测试 3 万组以上,有望在近期起草全国范围内的地下水有机测试标准体系。地下水有机污染研究已经成为热点,因此建立我国国家层面的测试标准体系及人员队伍,不仅重要,而且迫切。

### 2.3 修复标准的确定

地下水有机污染的修复往往和包气带土壤修复共同进行。所以,在制定地下水有机污染修复标准的同时,需要同时制定地下水系统所在地包气带土

壤的环境质量修复标准。对于污染土壤修复基准及相关体系的研究,我国部分学者已经取得了部分成果,但对地下水则少有论及。表 3 是上述 36 种有机物在我国相关标准中的限值与国外部分标准的对比,可以看出,在我国的《地下水质量标准》、《生活饮用水卫生标准》和《地下水污染地质调查评价规范》中,上述 36 种有机物 90% 的限值相同。从限值的大小上来看,我国的标准限值基本与新西兰国家饮用水最大容许限值相同,而绝大多数高于美国和加拿大 2 国的修复标准限值。对于“六六六”和“滴滴涕”及其异构体等 11 种有机农药的限值,除马里兰州的地下水修复基准中做了非常严格的界定外,其他国家尚无明确界定。值得注意的是,这 11 种有机农药恰恰是我国有机污染调查检出率较高的组分,可能与我国 20 世纪粗放式的农药使用有关。实际上,美国国内各州的修复标准限值也各不相同,世界各国

表 3 国内外 36 种有机组分质量浓度限值对比

μg/L

类别	有机组分	中国地下水污染评价污染标准 <sup>[34]</sup>	中国地下水质量标准Ⅲ类限值 <sup>[30]</sup>	中国生活饮用水卫生标准 <sup>[33]</sup>	美国马里兰州地下水修复标准 <sup>[38]</sup>	加拿大亚伯达省地下水修复标准 <sup>[39]</sup>	新西兰饮用水中最大限值 <sup>[40]</sup>
卤代烃 (15)	三氯甲烷	60	60	60	80	1.8	60
	四氯化碳	2	2	2	5	5	2
	1,1,1-三氯乙烷	2000	2000	2000	200		2000
	三氯乙烯	70	70	70	5	5	80
	四氯乙烯	40	40	40	5	30	50
	二氯甲烷	20	20	20	80	50	20
	1,2-二氯乙烷	30	30	30	5	5	30
	1,1,2-三氯乙烷	5	5	5	5		
	1,2-二氯丙烷	20	5	5	5		20
	溴二氯甲烷	60		60	80		60
	一氯二溴甲烷	100		100	80		100
	溴仿	100		100	80		100
	氯乙烯	5	5	5	2	2	5
	1,1-二氯乙烯	30	30	30	7	14	30
	1,2-二氯乙烯	50	50	50	5.5		60
氯代苯类 (5)	氯苯	300	300	300	100	1.3	300
	邻二氯苯	1000	1000	1000	600	0.7	1000
	间二氯苯				1.8		
	对二氯苯	300	300	300	75	1	400
	三氯苯	70	20	70	70	15	30
单环芳烃 (5)	苯	10	10	10	5	5	10
	甲苯	700	700	700	1	24	800
	乙苯	300	300	300	0.7	2.4	300
	二甲苯	500	500	500	10000	300	600
	苯乙烯	20	20	20	100	72	30
有机氯农药 (11)	六六六(总量)	5	5	5	1	1	2
	α-BHC				0.011		
	β-BHC				0.037		
	γ-BHC	2	2	2	0.02		
	δ-BHC				0.02		
	滴滴涕(总量)	1	1	1	0.2	0.001	2
	p,p'-DDE				0.2		
	p,p'-DDD				0.28		
	o,p'-DDT				7		
	p,p'-DDT				0.2		
	六氯苯	1	1	1	1	0.57	1

的有机修复标准差异也很大。因此,我国应根据地区实际,制定相应的限值标准。

污染修复的目标是还原其天然状态甚至使水质超过原有状态。事实上,这一目标往往很难达到,这不仅与仪器测试水平有关,而且与经济发展水平密切相关。总体来说,地下水污染的修复标准是以饮用水中化学物质的最大污染水平以及非强制性的基于感官考虑的水质标准等现有标准为依据,在进行毒理分析、污染风险评价等基础上制定的。如果限值低,则难于实施,操作性不强;如果限值过高,则容易使修复流于形式,难以达到修复效果。因此,针对我国当前的国情,在评价修复工程时,应至少使超标的有机组分浓度值低于生活饮用水卫生标准值(地下水质量Ⅲ类标准值)。

### 3 地下水污染修复标准的实施

截止 2001 年 4 月,我国共制定环境保护标准 439 项,其中国家标准 365 项。尤其是继 1996 年对 1984 年颁布的《中华人民共和国水污染防治法》进行了修订后,于 2000 年又颁布了《中华人民共和国水污染防治法实施细则》,二者均专门列篇章对地下水污染的防治做了规定。它们是建立地下水污染修复基准和实施的法律依据。

针对目前我国诸多城市地区出现的地下水污染严峻形势,结合我国当前的经济发展水平,笔者认为应当首先控制地下水开采层的地下水污染扩展,尽快建立一批修复示范工程,加快实施一些重点地区的地下水污染修复工程,使有机物浓度值至少低于生活饮用水标准值。以北京为例,存在垃圾填埋场 490 余处,加油站 1 000 多个(多数采用地下油罐),垃圾淋滤液和油罐泄漏正在逐步加重地下水的有机污染,修复治理相当紧迫。应当首先控制对地下水源威胁大的污染羽的扩散,对污染物采取地下水曝气(air sparging)技术、土壤气相抽提(soil vapor extraction)技术和抽出-处理(pump-and-treat systems)技术相结合的方法进行处理。对于一些相对偏远的矿山和油田所在地,污染往往已呈面状扩散,并非重要供水水源地,修复的标准可以适当降低,可以采用一些周期相对较长的修复方法:如生物修复法(bioremediation)、监测天然衰减法(monitor natural attenuation)等进行逐步修复。

### 4 结 语

全国性的地下水污染调查项目阶段成果表明,我国地下水污染呈现由点向面演化、由局部向区域扩散、由城市向农村蔓延、由浅部向深部发展、由无

机向有机无机并重发展的趋势。污染面积不断扩大,程度不断加重,形势十分严峻。局部地区地下水供水安全已经受到威胁,进而影响和制约了地区经济的发展,因此地下水污染控制与修复已经被提到日程上来。笔者认为在我国现有经济技术条件下,结合自身的地质研究程度、仪器检出水平、当前污染状况等因素,应尽快制定合适的评判标准,以推动地下水有机污染的修复工作。应当至少使上述检出率高的 36 种有机组分浓度低于生活饮用水卫生标准,特别是对 11 种有机农药应引起足够重视,可以首先制定我国自己的标准,加快这方面的研究。随着技术的进步和研究的深入,可以不断地对该标准进行修改和完善。地下水污染修复是一个涉及面广、历时长、耗资巨大的系统工程,需要多部门、多学科协同工作,共同完成,所以,应当尽快搭建适合我国国情的地下水污染修复的工作框架,探索出行之有效的合作模式。

### 参考文献:

- [1] 薛禹群,张幼宽.地下水污染防治在我国水体污染控制与治理中的双重意义[J].环境科学学报,2009,29(3):474-481.
- [2] 唐克旺,吴玉成,侯杰.中国地下水资源质量评价(II):地下水水质现状和污染分析[J].水资源保护,2006,22(3):1-4,8.
- [3] 姜建军.中国地下水污染现状与防治对策[J].环境保护,2007,38(10):16-17.
- [4] 闫鹏,于梅,张姝.我国部分城镇饮用水源水有机物污染的研究概况[J].中国预防医学杂志,2005,5(1):76-78.
- [5] 唐克旺,侯杰,唐蕴.中国地下水质量评价(I):平原区地下水水化学特征[J].水资源保护,2006,22(2):1-5.
- [6] 唐克旺,朱党生,唐蕴,等.中国城市地下水饮用水源地水质状况评价[J].水资源保护,2009,25(1):1-4.
- [7] 汪珊,孙继潮.我国水环境有机污染现状与防治对策[J].海洋地质动态,2005,21(10):5-10.
- [8] 钟佐兑.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.
- [9] 钟佐兑.地下水有机污染控制及就地恢复技术研究进展(二)[J].水文地质工程地质,2001(4):26-31.
- [10] 钟佐兑,刘菲.地下水有机污染控制及就地恢复技术研究进展(三)[J].水文地质工程地质,2001(5):76-79.
- [11] 张文静,董维红,苏小四,等.地下水污染修复技术综合评价[J].水资源保护,2006,22(5):1-4.
- [12] 杨梅,费宇红.地下水污染修复技术的研究综述[J].勘察科学技术,2008(4):12-16.
- [13] 吴俊文,郑西来,高增文,等.地下水有机污染修复的渗透反应格栅技术[J].工程勘察,2005(6):20-24.
- [14] 王战强,张英,姜斌,等.地下水有机污染的原位修复技术[J].环境保护科学,2004,30(5):10-12.

- [ 15 ] 赵勇胜. 地下水污染场地污染的控制与修复 [ J ]. 吉林大学学报 地球科学版 2007. 37( 2 ) 303-310.
- [ 16 ] 郎印海, 曹正梅. 地下石油污染物的地下水曝气修复技术 [ J ]. 环境科学动态 2001( 2 ) :17-20.
- [ 17 ] 王志强, 武强, 邹祖光, 等. 地下水石油污染曝气治理技术研究 [ J ]. 环境科学 2007. 28( 4 ) :754-760.
- [ 18 ] 胥思勤, 王焰新. 土壤及地下水有机污染生物修复技术研究进展 [ J ]. 工程与技术 2001( 2 ) :22-24.
- [ 19 ] 李金英, 佟元清, 蔡五田, 等. 地下水污染的原位修复技术 PRB 法 [ J ]. 环境工程 2006. 24( 6 ) 92-94.
- [ 20 ] 姚慧娥. 美国《超级基金法》中环境法律责任分析及对我国环境立法的启示 [ J ]. 能源与环境 2008( 3 ) 2-4.
- [ 21 ] 刘菲, 钟佐克. 地下水中氯代烃的格栅水处理技术 [ J ]. 地学前缘 2001. 8( 2 ) 309-314.
- [ 22 ] 张英, 姜斌, 黄国强, 等. 空气喷射处理饱和土壤和地下水有机污染物 [ J ]. 环境污染治理技术与设备 2003. 4( 4 ) :70-74.
- [ 23 ] 何炜, 陈鸿汉, 刘菲, 等. 土壤气相抽提去除土壤中汽油烃污染物柱试验研究 [ J ]. 环境污染与防治 2007. 29( 3 ) :186-189.
- [ 24 ] 杨乐巍. 土壤气相抽提( SVE ) 现场试验研究 [ D ]. 天津 : 天津大学 2006.
- [ 25 ] 孟凡生, 王业耀. 渗透反应格栅修复铬污染地下水的试验研究 [ J ]. 地下水 2007. 29( 4 ) 96-99.
- [ 26 ] 王薇. 包覆型纳米铁的制备及用于地下水污染修复的实验研究 [ D ]. 天津 : 南开大学 2008.
- [ 27 ] 晁雷, 周启星, 陈苏. 建立污染土壤修复标准的探讨 [ J ]. 应用生态学报 2006. 17( 2 ) 331-334.
- [ 28 ] 文冬光, 林良俊, 孙继朝, 等. 区域性地下水有机污染调查与评价方法 [ J ]. 中国地质 2008. 35( 5 ) 814-819.
- [ 29 ] GB/T14848—93 地下水质量标准 [ S ].
- [ 30 ] GB/T14848—× × 地下水质量标准 [ 报批稿 ] [ S ].
- [ 31 ] GB15618—1995 土壤环境质量标准 [ S ].
- [ 32 ] HJ/T25—1999 工业企业土壤环境质量风险评价基准 [ S ].
- [ 33 ] GB5749—2006 生活饮用水卫生标准 [ S ].
- [ 34 ] DD2008—01 地下水污染地质调查评价规范 [ S ].
- [ 35 ] 王昭, 石建省, 张兆吉, 等. 我国“水中优先控制有机物”对地下水污染的预警性研究 [ J ]. 水资源保护 2009. 25( 1 ) 90-94.
- [ 36 ] 饶竹, 李松, 吴淑琪, 等. 地质调查中有机物分析方法研究及应用 [ J ]. 地球学报 2009. 30( 3 ) 291-300.
- [ 37 ] 林良俊, 文冬光, 孙继朝, 等. 地下水质量标准存在的问题及修订建议 [ J ]. 水文地质工程地质 2009( 1 ) 63-64.
- [ 38 ] State of Maryland Department of the Environment. Clean up standards for soil and groundwater [ EB/OL ]. 2001 [ 2009-12-01 ]. <http://www.mde.state.md.us/assets/document/hazcleanup>.
- [ 39 ] Soil and Groundwater Remediation Guidelines [ EB/OL ]. 2009 [ 2009-12-01 ]. <http://environment.gov.ab.ca/info/>.
- [ 40 ] Drinking-Water Standards for New Zealand [ EB/OL ]. 2000 [ 2009-12-01 ] <http://www.moh.govt.nz>.

( 收稿日期 2010-05-15 编辑 徐娟 )

## 《水利经济》征订启事

中国科技核心期刊 RCCSE 中国核心学术期刊  
全国水利系统优秀期刊 全国农业系统优秀期刊

( 邮发代号 28-252, CN32-1165/F, 双月刊 )

《水利经济》是由河海大学与中国水利经济研究会共同主办的以技术性为主、兼顾学术性和管理性的科技期刊。《水利经济》1983年创刊,是全国唯一的水利经济研究方面的专业性期刊。

主要刊登内容:水经济学理论;水权、水市场与水价研究;水利工程建设中的经济效益、社会效益和环境效益评价与分析;水利工程经济评价和财务评价;水利工程资本运作与费用分摊研究;水利工程管理研究,以及水利事业和水利建设的管理体制体制改革研究;水库移民经济研究;农业经济与管理研究;生态与环境经济研究;生态建设领域中的水资源可持续发展研究等。

主要读者对象:从事水经济、水利水电技术、经济管理、生态、环境、农业经济及管理工作的有关工程技术人员、科研人员、管理人员以及高等院校师生。

订阅办法:读者可通过邮局订阅,也可直接向编辑部订阅。每期定价6元,全年6期共计36元。

编辑部地址:南京市西康路1号 河海大学《水利经济》编辑部

邮政编码 210098

电话/传真 025-83786350

E-mail: [jj@hhu.edu.cn](mailto:jj@hhu.edu.cn)

网址 [http://kbb.hhu.edu.cn/jj/index\\_jj.htm](http://kbb.hhu.edu.cn/jj/index_jj.htm)