

# 有机污染土壤 和地下水修复

隋红 李洪 李鑫钢 张瑞玲 编著



科学出版社

# 有机污染土壤和地下水修复

隋红 李洪 李鑫钢 张瑞玲 编著

科学出版社

北京

## 内 容 简 介

本书主要介绍了土壤与地下水环境, 污染源、分类及中国污染治理状况和存在的问题; 场址(场地)评估和修复调查; 土壤和地下水中污染物的迁移过程; 非饱和区和地下水的修复技术; 土壤和地下水修复系统的地上处理技术; 污染土壤和地下水修复效果检验与评价等内容。

本书可供与土壤和地下水修复相关的科研、设计及企业科技人员使用。

### 图书在版编目(CIP)数据

---

有机污染土壤和地下水修复 / 隋红等编著. —北京: 科学出版社, 2013. 9

ISBN 978-7-03-038712-7

I. ①有… II. ①隋… III. ①有机污染物-土壤污染控制②有机污染物-地下水污染-水污染防治 IV. ①X53②X523

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 230556 号

---

责任编辑: 霍志国 / 责任校对: 邹慧卿

责任印制: 赵德静 / 封面设计: 铭轩堂

**科学出版社** 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

**骏杰印刷厂** 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2013 年 9 月第 一 版 开本: 720×1000 1/16

2013 年 9 月第一次印刷 印张: 27

字数: 535 000

**定价: 98.00 元**

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

## 前 言

继大气、水、固废污染治理后，土壤环境保护和综合治理技术已经成为国内一个环保热点，积累已久的土壤污染问题已经引起我国政府的高度关注。要解决中国的环境问题，实现美丽中国和大众人民的健康目标，需要清洁的不仅是头顶上的天空，还有我们脚下的土地。本书由天津大学组织有关人员编撰，全面总结了国内外有机污染土壤和地下水的现状、修复技术和评价标准，以供相关读者了解和使用。

本书分7章论述：第1章概述，引导性介绍土壤与地下水环境，污染来源、分类及中国污染治理状况和存在的问题；第2章场址（场地）评估和修复调查，包括场地评估的基本内容和框架、污染物的取样和监测方法等；第3章土壤和地下水中污染物的迁移过程，介绍了污染物的迁移方式、转化过程，污染物的迁移流体力学和相关数值模拟等；第4章和第5章是本书的修复技术介绍部分，第4章为非饱和区土壤修复技术，包括物理化学修复、生物修复和植物修复三大类，具体技术涉及土壤气相抽提（SVE）、热脱附、土壤淋洗、化学氧化、溶剂萃取、土壤固定化/稳定化、生物通风（BV）、生物堆肥、植物修复等；第5章为地下水污染修复，涵盖了原位曝气（AS）、双相抽提（DPE）、可渗透反应格栅（PRB）、原位生物修复等技术；第6章介绍了土壤和地下水修复系统的地上处理技术；第7章为污染土壤和地下水修复效果检验与评价，重点介绍了国外污染土壤及地下水修复效果检验和评价标准，以及我国修复基准及评价方法的现状。

与已有的同类书相比，本书不仅注意借鉴一些国内外著名论著内容，力求内容系统性和全面性，并且力求突出特色：在传统土壤和地下水修复技术基础上注入了近几年出现的新方法和修复实例。本书偏重于基础介绍和现场实用性，将为土壤和地下水修复技术在我国的实际应用提供完整的知识体系。

参加本书编写的人员有隋红（第1章、第4章）；李洪、杜永亮（第3章）；张瑞玲（第5章）；韩祯（第2章，第7章部分内容）；张涛（第6章）；李鑫钢（第7章）。另外感谢崔吉星、博士生何林和硕士生孙文郡为本书第7章查阅了大



量资料；博士生杜永亮、李忠媛和殷文涛为本书第3章查阅了大量资料；硕士生华正韬、冯杰、张坚强、吴鹏、李琳、殷文涛、李海波、任兴飞（排名不分先后）为第4章查阅了部分资料。本书内容校正：李鑫钢、隋红。

感谢国家自然科学基金资助项目（No. 41201497）和天津市自然科学基金（No. 12JCQNJC05300 和 11JCYBJC05400）的资助。

由于土壤和地下水修复技术涉及内容繁多，限于编者的水平，本书难免存在疏漏和不足，敬请读者提出宝贵意见和建议。

作者

# 目 录

## 前言

第 1 章 概述	1
1.1 土壤与地下水环境	4
1.1.1 土壤环境的基本特征	4
1.1.2 地下水环境基本特征	5
1.2 土壤与地下水污染及其来源	7
1.2.1 土壤和地下水环境污染的基本特点	7
1.2.2 污染来源	8
1.3 我国土壤与地下水污染状况	10
1.3.1 土壤污染环境效应	10
1.3.2 土壤污染的生态危害	11
1.3.3 我国土壤污染现状及问题	12
1.3.4 我国地下水污染现状	13
1.4 中国土壤与地下水污染及其治理现存问题	15
1.5 土壤与地下水修复的意义	16
参考文献	16
第 2 章 场址 (场地) 评估和修复调查	18
2.1 范围与基本概念	18
2.1.1 污染场地概述	18
2.1.2 有机污染物简介	20
2.2 场地评估的基本内容与框架	27
2.2.1 场地评估的基本内容	27
2.2.2 场地评估的基本框架	27
2.3 初步评估	29
2.3.1 场地历史	29
2.3.2 场地级别	29

2.3.3	污染物定性	30
2.3.4	污染受害群体	31
2.4	评估与修复检验的取样与监测	31
2.4.1	渗流区土壤取样与监测	31
2.4.2	地下水取样与监测	33
2.4.3	地表水取样与监测	36
2.4.4	数据质量控制	39
2.5	综合评估	43
2.5.1	生态风险评估	43
2.5.2	人体健康风险评估	46
	参考文献	52
<b>第3章</b>	<b>土壤和地下水中污染物的迁移过程</b>	<b>55</b>
3.1	污染物的迁移方式	55
3.1.1	机械迁移	55
3.1.2	物理-化学迁移	56
3.1.3	生物性迁移	57
3.2	污染物的迁移及转化过程	57
3.2.1	挥发与溶解	58
3.2.2	吸附与解吸	60
3.2.3	化学反应	68
3.2.4	生物作用	72
3.3	土壤和地下水中污染物迁移的流体力学	74
3.3.1	土壤、含水层及地下水	74
3.3.2	地下水的补给、径流与排泄	78
3.3.3	多孔介质	79
3.3.4	流体	82
3.4	多孔介质中流体的运动过程	84
3.4.1	渗流	84
3.4.2	流体流动的描述方法	85
3.4.3	多孔介质渗流的基本定律——Darcy 定律	87
3.4.4	Darcy 定律的适用范围	89

3.4.5 Darcy 定律的推广 .....	91
3.4.6 非线性运动方程 .....	93
3.5 多孔介质中溶质的运移过程 .....	94
3.5.1 对流迁移 .....	94
3.5.2 扩散迁移 .....	94
3.5.3 机械弥散 .....	95
3.5.4 水动力弥散 .....	97
3.5.5 多孔介质中溶质运移的理想模型 .....	99
3.6 污染物迁移的数值模拟 .....	102
3.6.1 模型的建立 .....	102
3.6.2 数值方法 .....	106
3.6.3 流体的数值计算模型 .....	111
3.6.4 模拟软件及其模块 .....	113
参考文献 .....	117
<b>第4章 非饱和区土壤修复 .....</b>	<b>124</b>
4.1 非饱和区土壤修复概述及发展趋势 .....	124
4.1.1 非饱和区土壤修复技术概述 .....	124
4.1.2 非饱和区土壤修复发展趋势 .....	125
4.2 物理化学修复法 .....	126
4.2.1 土壤气相抽提 .....	126
4.2.2 原位热脱附 .....	149
4.2.3 异位热脱附 .....	153
4.2.4 土壤淋洗 .....	154
4.2.5 溶剂萃取 .....	159
4.2.6 原位化学氧化 .....	178
4.2.7 机械力化学修复 .....	188
4.2.8 土壤固化/稳定化 .....	190
4.2.9 土壤焚烧 .....	196
4.3 微生物修复法 .....	198
4.3.1 生物通风 .....	199
4.3.2 微生物共代谢作用 .....	211

4.3.3	土壤耕作 .....	212
4.3.4	生物堆 .....	214
4.3.5	生物反应器 .....	222
4.4	植物修复法 .....	225
4.4.1	植物修复基本概念 .....	225
4.4.2	植物修复有机物污染环境的基本原理 .....	226
4.4.3	植物修复类型 .....	227
4.4.4	有机污染物的植物降解机理 .....	228
4.4.5	植物修复优缺点 .....	229
4.4.6	植物修复有机污染物的研究与应用 .....	230
4.4.7	植物修复有机污染土壤在实际工程中应考虑的因素 .....	232
4.4.8	植物修复技术的展望 .....	233
4.5	联合修复法 .....	234
	参考文献 .....	235
<b>第5章</b>	<b>地下水污染修复</b> .....	<b>246</b>
5.1	地下水污染修复概述及发展趋势 .....	246
5.1.1	地下水资源现状及污染状况 .....	246
5.1.2	地下水污染修复技术概述 .....	248
5.1.3	地下水污染修复技术发展趋势 .....	251
5.2	地下水污染修复技术 .....	252
5.2.1	原位曝气 .....	252
5.2.2	原位生物修复技术 .....	273
5.2.3	可渗透反应格栅 .....	283
5.2.4	原位化学氧化技术 .....	293
5.2.5	抽出-处理技术 .....	299
5.2.6	自然衰减修复技术 .....	302
5.2.7	土壤-地下水联合修复技术 .....	305
5.3	地下水污染防治对策 .....	327
	参考文献 .....	328
<b>第6章</b>	<b>土壤和地下水修复系统的地上处理技术</b> .....	<b>337</b>
6.1	热处理技术 .....	337



6.1.1	热氧化	337
6.1.2	催化氧化	344
6.1.3	其他热处理法	346
6.1.4	热处理应用及费用	347
6.2	吸附处理法	348
6.2.1	活性炭吸附系统	348
6.2.2	沸石吸附系统	354
6.2.3	高分子吸附系统	356
6.2.4	吸附再生技术	357
6.3	生物处理法	359
6.3.1	生物法处理工艺介绍	360
6.3.2	生物法降解动力学	361
6.3.3	生物过滤池的设计	362
6.3.4	生物法技术的存在问题与发展	363
6.4	溶剂吸收法	363
6.4.1	吸收法工艺流程介绍	364
6.4.2	吸收法工程化应用	365
6.5	其他分离方法	366
6.5.1	膜分离法	367
6.5.2	光解和光催化法	368
6.5.3	等离子法	369
6.5.4	压缩冷凝处理法	370
	参考文献	371
<b>第7章</b>	<b>污染土壤和地下水修复效果检验与评价</b>	<b>373</b>
7.1	污染土壤及地下水修复效果检验和评价标准的目的与作用	373
7.2	国内外污染土壤和地下水修复基准制定	373
7.2.1	评价标准的基本内容	373
7.2.2	评价标准的制定程序与基本方法	375
7.2.3	评价标准的检验与修订	375
7.3	国外一些发达国家污染土壤和地下水修复基准与标准	376
7.3.1	概述	376

---

7.3.2	美国污染土壤与地下水修复基准与标准 .....	378
7.3.3	英国污染土壤与地下水修复基准与标准 .....	391
7.3.4	日本污染土壤与地下水修复基准与标准 .....	394
7.3.5	法国污染土壤与地下水修复基准与标准 .....	396
7.3.6	加拿大污染土壤与地下水修复基准与标准 .....	399
7.3.7	荷兰污染土壤与地下水修复基准与标准 .....	400
7.3.8	澳大利亚污染土壤与地下水修复基准与标准 .....	403
7.3.9	丹麦污染土壤与地下水修复基准与标准 .....	406
7.4	污染土壤修复效果生态学评价 .....	410
7.4.1	污染土壤修复生态学评价方法 .....	410
7.4.2	土壤修复生态学评价的发展趋势 .....	412
7.5	我国修复基准及评价方法的现状 .....	412
7.5.1	技术局限性及问题 .....	415
7.5.2	我国应采取的对策 .....	418
	参考文献 .....	419

# 第1章 概述

土壤修复技术源于欧美发达国家的工业迅速发展而造成的各种污染。20世纪80年代初期,土壤污染治理的国际商业化程度大大增加,同时在各 国产生了一系列新的环境法规。这段时期内,西方一些国家花费了大量的时间和经费致力于污染场址及责任确定上。到90年代,各国关注的焦点逐渐转到具体的修复工程上,并纷纷投入大量人力、财力开展有机化合物污染土壤的修复技术研究。1995年仅德国就投资超过60亿美元进行土壤修复;而美国已投入100亿美元对一万多个政府超级基金项目中的上千个项目开展了土壤修复技术研究<sup>[1,2]</sup>。2009年,Singh<sup>[3]</sup>总结了世界各国土壤修复市场当前状况和发展潜力,见表1-1。从数据上可以看到,中国的土壤修复市场已初步打开,并以非常快的速度发展。

表1-1 全球土壤修复市场<sup>[3]</sup>

国家或地区	污染场地数量	目前市场值	未来潜在市场
美国	500 000	120 亿美元,占全球需求量的30%	30~35年后,估计达到1000亿美元
加拿大	30 000	2.5亿~5亿美元	10年内达到35亿美元
西欧国家	>600 000	500亿欧元	每年占0.5%~1.5%的GDP消费量
澳大利亚	160 000	未评估	未评估
拉丁美洲和非洲国家	未评估	97亿美元	预计每年增长4.5%左右
英国	100 000	60亿英镑	未评估
日本	500 000	12亿美元	2010年达到30亿美元
中国	300 000~600 000	30亿~60亿美元	预计每年增长超过8%

人们对土壤和地下水污染修复的认识经历了逐步全面和成熟的过程,20世纪90年代后期,人们在重视修复技术的同时,开始更多考虑现实的因素,如场地修复经费的来源、未来土地的利用方式等,同时对修复技术的认识也在改变。这使得修复技术的筛选更具灵活性,如为了节省经费,将场地修复至指定用途的土壤质量,而不是将场地土壤质量修复至可作为任何用途。同时人们认识到,在一些场地,采用非处理手段(如封装技术和制度控制),不失为一种有效而低廉的控制手段。因此,在这一时期,封装技术和制度控制在修复技术应用中的比例逐步提高,如图1-1所示<sup>[4]</sup>。总体上,美国对污染场地修复技术选择的趋势为:

20 世纪 80 年代初期，刚开始开展污染场地修复时，较多地采用了封装/处置技术，遭到批评后，采用了较为昂贵的污染源处理技术，而随后由于修复经费短缺和基于土地利用方式的风险管理等原因，封装/处置技术和制度控制又开始较多地被采用。

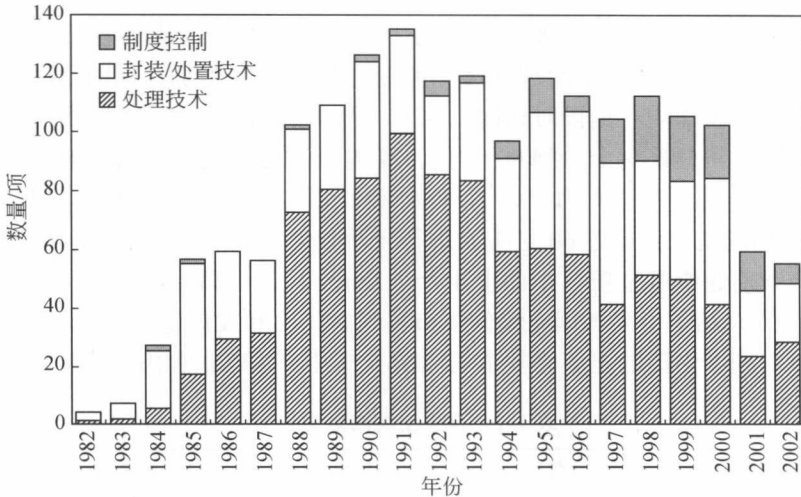


图 1-1 超级基金场地中不同修复技术的应用情况

20 世纪 80 年代到现在，从处理技术的发展来看，原位技术的应用逐渐从劣势到优势地位，取代了异位而成为一种主导技术。根据美国国家环境保护局 (US EPA) 的数据<sup>[5]</sup>，1982 ~ 2005 年超级基金的场地污染源处理工程总计 977 个，其中 462 个是原位修复工程，占 47%；515 个是异位修复工程，占 53%，如图 1-2 所示。

常用的原位修复技术包括土壤气相抽提、生物修复和固定化/稳定化技术；常用的异位修复技术包括固定化/稳定化、焚烧、热脱附和生物修复（包括微生物和植物修复）。土壤气相抽提是最常用的污染源处理技术，用于 25% 的污染源处理项目；仅次于它的是固定化/稳定化技术（占 18%）和焚烧技术（占 11%）。仅从图 1-3 中 2002 ~ 2005 年的修复场地数据来看，土壤气相抽提和生物修复技术仍然是应用最频繁的技术。另外多相抽提被应用的次数逐渐增多，在 4 年使用技术中排名第三，76 项中占了 13 项。同样，化学处理技术的应用次数也有所增长，占 2002 ~ 2005 年原位修复技术中的 12 项。一些其他技术，包括焚烧（非现场）、热脱附，则选择较少。此外，1982 ~ 2005 年的 24 年中，最后 4 年里（2001 ~ 2005 年）原位修复技术所占百分数相比前期的 4 年（1985 ~ 1989）几乎增加了一倍，有明显的上升趋势。

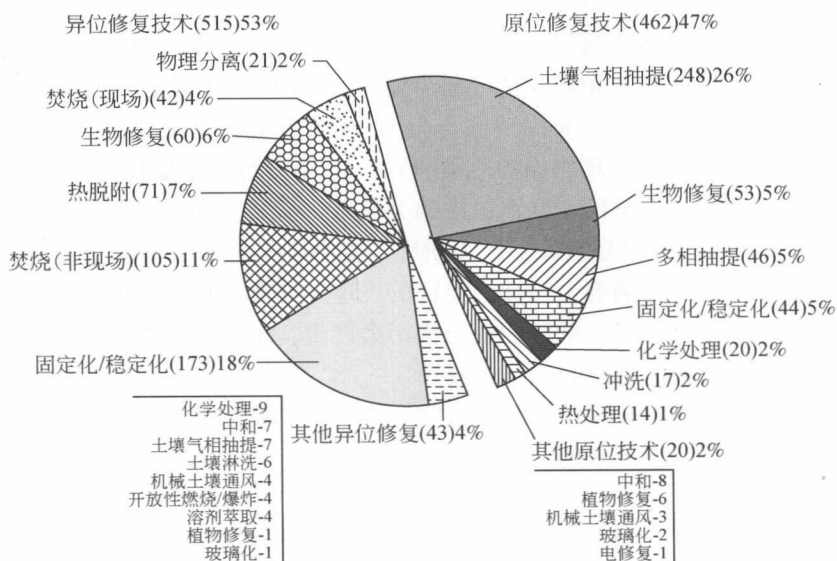


图 1-2 1982 ~ 2005 年 EPA 数据  
污染源控制处理项目 (1982 ~ 2005 年)  
总项目数 = 977 个

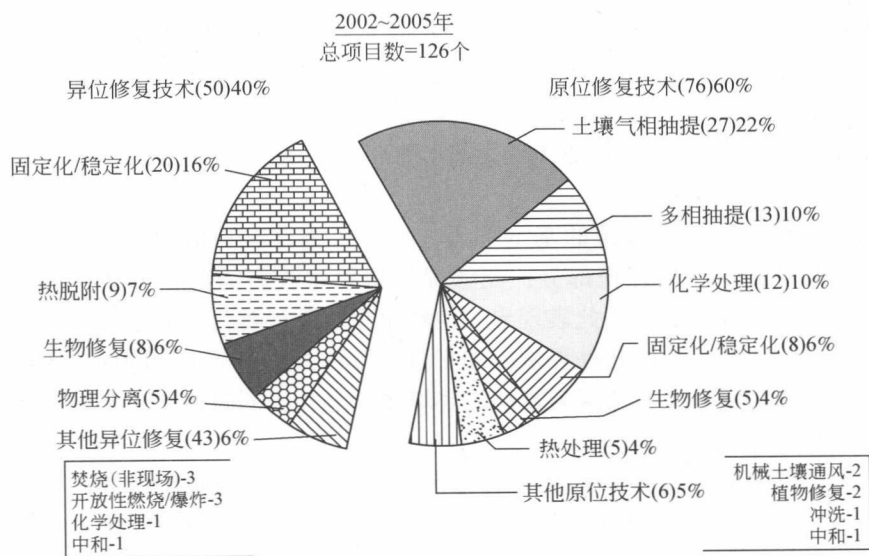


图 1-3 2002 ~ 2005 年 EPA 土壤修复项目及数据



近几年来由于土壤污染日益严重,并已经威胁到地下水资源,给人类健康带来巨大隐患,因此我国开始重视土壤污染的调查与治理工作,但是与发达国家相比,对于土壤污染的治理和修复技术起步较晚。2010年11月10~12日,中国环境与发展国际合作委员会(简称“国合会”)2010年年会在北京召开。在这次年会上,国合会“中国土壤环境保护政策研究”组提交的专题报告特别提醒:“土壤污染已经达到了一个被国家严重关注的关键点,需要立即采取紧急和长期的行动。”国合会“中国土壤环境保护政策研究”组认为,当前,中国土壤污染防治面临的形势十分严峻,随着中国社会经济的飞速发展和人口的不断增加,中国土壤污染总体上呈加剧趋势;部分地区土壤污染严重,土壤污染类型多样,呈现新老污染物并存、无机有机复合污染的局面。

土壤污染可分为重金属污染和有机物污染,修复技术也不尽相同。本书主要偏重有机污染土壤和地下水的修复治理技术。

## 1.1 土壤与地下水环境

### 1.1.1 土壤环境的基本特征

土壤是土地资源的核心,是介于生物界和岩石圈之间的一个复杂的开放体系,是可支持植物、动物和微生物生长和繁殖的疏松地表。土壤是由岩石风化而成的矿物质、动植物残体腐解产生的有机质、土壤生物(固相物质)以及水分(液相物质)、空气(气相物质)等组成。土壤中这三类物质构成了一个矛盾的统一体。它们互相联系,互相制约,为作物提供必需的生活条件,是土壤肥力的物质基础。土壤环境是一个复杂多变的、常带有人类活动痕迹的自然历史综合体,它具有以下基本特征<sup>[6]</sup>。

(1) 土壤作为生态系统的基本单元,具有土壤、水和植物的整体性。土壤是岩石圈最外面一层的疏松部分,能够提供植物生长所需的营养条件和环境条件,其内部有生物栖息。因此表现出其他环境系统不可替代的功能:联系有机界和无机界的中心环节并同化外界输入的有机化合物,是整个生物圈极为重要的组成部分。土壤环境是人类关系最密切的环境要素之一,同时也是人类社会赖以生存的重要自然资源。

(2) 土壤环境中存在各种胶体体系和多孔体系,通过吸附/解吸、溶解/沉淀、络合/螯合、老化、离子交换以及过滤等过程,对营养物质或污染物质产生重要作用,从而起到营养支持作用或产生污染毒害/解毒效应。

(3) 通过植物的吸收、积累效应,一方面使土壤环境中的污染物质得以下降,另一方面使污染物能够转移到植物体内,然后以食物链的形式进入人体,从

而危害人类健康。

(4) 土壤具有一定的自净能力, 因此可以承载一定的污染负荷, 具有一定环境容纳量。它的自净能力一方面与自身物化性质如土壤颗粒、有机物含量、温度、湿度、pH、离子种类和含量等因素有关, 另一方面还与土壤中微生物种类和数量有关。然而其自净能力是有限的, 污染一旦超过土壤的最大容量, 必然会引起不同程度的土壤污染<sup>[7]</sup>。

土壤是矿物质、有机质和活的有机体以及水分和空气等的混合物。矿物质占固相部分(土壤干重)的90%~95%或者更多, 有机质(土壤中以各种形态存在的有机化合物)约占1%~10%。可见土壤成分以矿物为主, 此外还有土壤溶液, 它是土壤水分及其所含溶解物质和悬浮物质的总称。土壤溶液是植物和微生物从土壤吸收营养物的媒介, 也是污染物在土壤中迁移的主要途径。

土壤中的固体颗粒的粒度级配或粒度组合称为土壤的机械组成, 又称土壤质地。根据土壤机械组成可对土壤进行分类。我国土壤质地分为砂土、壤土和黏土三个级别。

砂土: 含沙量多, 颗粒粗糙, 渗水速度快, 保水性能差, 通气性能好。

壤土: 含沙量一般, 颗粒一般, 渗水速度一般, 保水性能一般, 通气性能一般。

黏土: 含沙量少, 颗粒细腻, 渗水速度慢, 保水性能好, 通气性能差。

土壤质地是影响土壤肥力高低、可耕性好坏和污染物容量大小的基本因素之一, 同时也是选择修复技术和方法时需要考虑的重要条件。

### 1.1.2 地下水环境基本特征<sup>[8]</sup>

地下水, 是储存于包气带以下地层空隙, 包括岩石孔隙、裂隙和溶洞之中的水。地下水是地球内部及其外层空间水循环的产物, 是地球系统中物质与能量循环的积极参与者, 是一种具有资源、供水和生态等功能的重要环境要素。

#### 1. 地下水的分类

(1) 按起源不同, 可将地下水分为渗入水、凝结水、初生水和埋藏水。

渗入水: 降水渗入地下形成渗入水。

凝结水: 水汽凝结形成的地下水称为凝结水。当地面的温度低于空气的温度时, 空气中的水汽便要进入土壤和岩石的空隙中, 在颗粒和岩石表面凝结形成地下水。

初生水: 既不是降水渗入, 也不是水汽凝结形成的, 而是由岩浆中分离出来的气体冷凝形成, 这种水是岩浆作用的结果, 称为初生水。

埋藏水：与沉积物同时生成或海水渗入到原生沉积物的孔隙中而形成的地下水成为埋藏水。

(2) 按矿化程度不同，可分为淡水、微咸水、咸水、盐水、卤水。

(3) 按含水层性质分类，可分为孔隙水、裂隙水、岩溶水。

孔隙水：疏松岩石孔隙中的水。孔隙水是储存于第四系松散沉积物及第三系少数胶结不良的沉积物的孔隙中的地下水。沉积物形成时期的沉积环境对于沉积物的特征影响很大，使其空间几何形态、物质成分、粒度以及分选程度等均具有不同的特点。

裂隙水：储存于坚硬、半坚硬基岩裂隙中的重力水。裂隙水的埋藏和分布具有不均一性和一定的方向性，含水层的形态多种多样，明显受地质构造因素的控制，水动力条件比较复杂。

岩溶水：储存于岩溶空隙中的水。水量丰富而分布不均一，在不均一之中又有相对均一的地段；含水系统中多重含水介质并存，既具有统一水位的含水网络，又具有相对孤立的管道流；既有向排泄区的运动，又有导水通道与蓄水网络之间的互相补排运动；水质水量动态受岩溶发育程度的控制，在强烈发育区，动态变化大，对大气降水或地表水的补给响应快。岩溶水既是储存于溶孔、溶隙、溶洞中的水，又是改造其储存环境的动力，不断促进含水空间的演化。

(4) 按埋藏条件不同，可分为上层滞水、潜水、承压水。

上层滞水：埋藏在离地表不深、包气带中局部隔水层之上的重力水。一般分布不广，呈季节性变化，雨季出现，干旱季节消失，其动态变化与气候、水文因素的变化密切相关。

潜水：埋藏在地表以下、第一个稳定隔水层以上、具有自由水面的重力水。潜水在自然界中分布很广，一般埋藏在第四纪松散沉积物的孔隙及坚硬基岩风化壳的裂隙、溶洞内。

承压水：埋藏并充满两个稳定隔水层之间含水层中的重力水。承压水具有受静水压、补给区与分布区不一致、动态变化不显著的特点。承压水不具有潜水那样的自由水面，所以它的运动方式不是在重力作用下的自由流动，而是在静水压力的作用下，以水交替的形式进行运动。

## 2. 地下水特征

在一定的水文地质条件下，汇集于某一排泄区的全部水流，自成一个相对独立的地下水流系统，又称地下水流系统。处于同一水流系统的地下水，往往具有相同的补给来源，相互之间存在密切的水力联系，形成相对统一的整体；而属于不同地下水流系统的地下水，则指向不同的排泄区，相互之间没有或只有极微弱