

话说地下水中的“有机微污染物”

□ 文 / 刘贵磊 许春雪

第一作者简介 刘贵磊，助理研究员，主要从事地下水分析质量控制及地质实验测试标准化研究。

地下水是重要的淡水资源，约占全球淡水资源总量 30%，全世界约一半饮用水由地下水提供，我国约有 2/3 人口以地下水为饮用水源。然而，由于人们在生产实践活动中对工业废水的¹不合理排放，对城镇垃圾堆积及其污水的不适当处理，农业耕种中广泛使用富含磷、钾等农药化肥等，导致有机物进入生态环境，使地下水物理性质、化学成分、生物学特性等发生改变，如此一来，便会造成地下水的有机污染。

随着分析技术的不断进步，越来越多浓度低至微克 / 升、纳克 / 升，甚至皮克 / 升级别的有机物在地下水中被检出，对生态系统平衡和人类生活造成影响。这类有机物通常被称为“有机微污染物”。地下水中“有机微污染物”来源广泛、种类较多、浓度很低、不易检出，其危害不可忽视，严重影响居民身体健康。因此，准确识别地下水中有有机微污染物的特征和来源，并掌握相

关分析方法和修复技术，对评价和预防地下水中有有机微污染物对人类健康的风险意义重大。

地下水有机微污染物有何特征

有机微污染物，顾名思义，即含量极低的有机污染物，有时也被



诺氟沙星为第三代喹诺酮类抗生素，是治疗肠炎痢疾的常用药，也是有机污染物的种类之一，对未成年人骨骼形成有延缓作用，因此，禁止未成年人服用。



双酚 A 是一种具有毒性和致畸性的有机污染物，多用于塑料合成，即使很低的剂量也能导致内分泌失调，威胁胎儿和儿童健康，目前已在婴幼儿奶瓶中禁止使用。

称为痕量有机污染物。与无机污染物相比，地下水有机微污染物有以下几个特点：

(1) 种类繁多。污染物数量极多，涉及范围广泛，存在于人类生活的各个方面，包括农药、药物（如常见的诺氟沙星）、个人护理用品、激素、工业化学品等上万种物质，其中涵盖了持久性有机污染物，具有内分泌干扰效应的有机物，甚至是人类致癌物等；

(2) 含量极低。绝大多数有机污染物难溶于水，在地下水中含量非常低（一般小于微克/升），定量分析十分困难，也难以判断其相应的环境毒性。

(3) 毒害性大。许多有机微污染物的毒性已得到证实，甚至是致癌、致畸型、致突变物，如双酚 A、苯并(a)芘、林丹、五氯酚等已经被国际癌症研究机构列为人类致癌物；

(4) 难以生物降解、中间产物复杂。有机污染物一旦进入包气带和含水层，其残留物可以维持数十年乃至上百年，长期污染环境，而且由于其降解反应过程复杂，反应路径不唯一，会出现许多中间产物。

此外，有机微污染物数量和种类日益增多，但缺乏登记或管理，绝大部分微污染物会最终排放进入自然水体，而水质指标中并没有明确规定其最高允许浓度，从而可能引发严重的环境风险。因此，掌握有机微污染物在地下水中的浓度含量水平、迁移转化规律和生物降解机制是做好

各类污水的排放是有机微污染物主要来源，如生活污水排放、医院废水排放、工业废水排放，以及各类水体间的交换，等等。



地下水污染防治和地下水资源保护的基础。

污染从何处来

地下水有机微污染物的来源包括两个方面：自然环境和人类活动，其中后者是主要来源。一般来说，在天然的水文地质条件下，当含水层与含油层、煤系地层有着密切的水力联系时，地下水中便存在相应的有机微污染物。

人类活动中排放的有机微污染物，会通过多种途径进入水体环境中：生活污水排放、医院废水排放、工业废水排放、化粪池渗滤、水产养殖、农药化肥施用，以及各类水体间的交换，等等。其中，各类污水的排放是有机微污染物的主要来源。一般来说，各类污水均需先经过污水处理厂处理，待达标后再排放到环境中。然而，大部分有机微污染物浓度极低，且不溶于水，由于设备的局限性，操作技术的不娴熟，使污染物不能被清除彻底，而被排放到环境中，渗入地下，造成地下水污染。因此，我们也可以认为污水处理厂的排放是有机微污染物的主要来源。

从污水处理厂排放出的有机微污染物，虽然会通过沉降、颗粒物吸附、直接或间接光解和生物降解等作用得到稀释，但大部分会汇入地表水，同时还会被地表水稀释。与其他自然水体相比，地表水负载了最大量的有机微污染物，它们通过向下补给地下水，或者通过水力交换转移到地下水中，造成地下水的有机污染。因此，承载多种类、高浓度污染物的地表水是地下水有机微污染物重要来源之一。

另外，石油开采过程中原油泄漏、地下输油管道破裂、地下储油库突发事故、垃圾堆放场淋滤等也是地下水有机微污染物的主要来源。那么，如何检测地下水有机微污染物呢？

检测地下水有机微污染物的技术手段

地下水有机微污染物危害性大，需对其进行检测，同时也是作为

预防、保护和治理地下水污染的一项重要内容。因此，对地下水有机污染检测技术方法的研究至关重要。目前，国内外传统地下水检测方法，一般是原地取样后，在实验室进行试剂或仪器分析。随着社会发展和科学技术不断进步，地下水有机微污染物前处理技术及分析测试技术逐渐成熟。有机物的分析方法主要有气相色谱法、气相色谱-质谱法、液相色谱法和液相色谱-质谱法，等等。

由于地下水有机微污染物含量极低，需首先对其分离、富集。因此，有机微污染物前处理技术是确保其准确分析至关重要的一步。目前，地下水有机微污染物前处理技术很多，主要包括顶空法、萃取法、超声萃取法、固相微萃取法、液相微萃取法、顶空固相微萃取法、加速溶剂萃取法等，其中应用最广泛的是加速溶剂萃取、超声萃取和固相萃取法。这些前处理技术改善了样品的提取效果和进样条件，为得到可靠检测数据提供了有力保障。

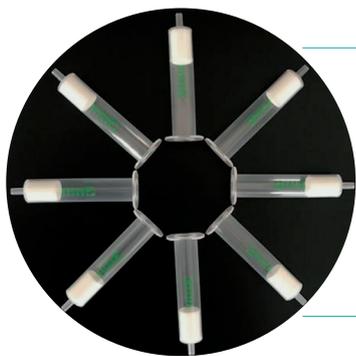
随着人们对有机污染物的不断重视，地下水有机微污染物的检测技术发展迅速，从样品净化、检测灵敏度、快速、便捷、成本、适应性等角度，都在不断被优化；从单纯的气相色谱、液相色谱，逐渐发展成色谱-质谱联用技术，再到样品前处理技术-色谱-质谱联用相结合的各类新型检测技术；从实验室大型仪器的室内检测技术发展室外快速、便携式检测技术，等等。这些新型检测技术方法，为地下水有机微污染物的检测分析提供了有力的技术支持。

污染修复有方法

随着地下水有机污染日益严重，人们会产生一个疑问：被污染的地下水能否修复？科学家的回答是：运用一定技术手段，可以将地下水中的有机微污染物在原地去除，以达到环境修复目的。这一技术称作原位修复技术，并受到社会广泛关注。地下水原位修复技术对周围环境的干扰小，修复效果明显，常见的包括物理、化学、生物和可渗透反应墙修复技术，等等。

常用的物理修复技术有曝气技术和电动修复技术。地下水曝气技术就是将空气注入污染区域以下，将挥发性和半挥发性有机污染物从地下水中解析到空气流，并引至地面上进行处理，从而达到地下水修复的目的。电动修复技术的基本原理与电池类似，是将电极插入受污染土壤和地下水区域，施加直流电压形成电场梯度，利用直流电场产生的电渗析、电迁移和电泳等效应，使污染物沿电力场方向定向移动，将污染物从土壤和地下水去除的原位修复技术，其中电渗析适用于非离子态污染物（如有机微污染物）的去除。

化学修复技术是将强氧化剂直接注入到受污染的地下水含水层中，通过氧化还原反应将污染物转化为无害的物质，使污染物得以去除。常用的氧化剂有 Fenton 试剂（双氧水与亚铁离子的结合）、类 Fenton 试剂、高锰酸盐、臭氧和过硫酸盐，等等。其



固相萃取技术多用来处理液体样品，也可用于固体样品，但须先处理成液体，目前已被广泛应用在许多国家及行业分析标准中。

加速溶剂萃取技术是将样品加温加压，快速提取固体或半固体样品中目标组分的样品前处理方法，已在环境、药物、食品、农业和聚合物工业等领域得到广泛应用。



中，Fenton 试剂法因其能够氧化大多数有机物，具有无选择性、反应迅速、处理彻底、原料简单便宜、无需复杂设备、操作简便、反应条件温和、无二次污染等特点，是最有前景的原位修复技术之一。

生物修复技术是利用天然存在或特别培养的生物，通过吸收、降解，即吃下并消化污染物，将其转化为无害物质的处理技术。为保证生物修复效果，水温、碱度、溶解氧、营养物等恰当的环境条件必不可少，它可以使“有用”的生物生长繁殖，进而吃掉更多污染物。如果环境条件不适宜，生物会生长缓慢甚至死亡，导致污染物得不到修复。该技术已成功应用于受多种有机氯（二氯乙烷、四氯化碳、三氯乙烯、四氯乙烯等）污染的地下水修复，而且受污染地下水中的甲基叔丁基醚、苯系物等有机污染物也能通过原位生物修复技术去除。

可渗透反应墙技术是在墙体中填充反应材料，受污染的地下水流经可渗透反应墙时，污染物与墙体中的填充材料发生物理、化学或生物等反应，转化为环境接收的另一种形式，最终被去除，达到修复地下水目的。可渗透反应墙技术具有能够对污染区的污染物在原位进行长期处理、能耗小、经济等优点，是目前被广泛关注的原位地下水修复技术。

总之，了解我国地下水有机微污染物来源、污染现状，加强对地下水有机微污染物防治，研发一些相应修复技术来挽救日益



> 回归 赵文琰 / 摄

恶化的地下水环境，是当前所面临的一项迫切任务，也是推进国家生态文明建设发展的需要。📍

本文由 中国地质调查局“水样测试分析质量控制(编号: DD20190323)”项目资助。

第一作者单位 / 中国地质调查局国家地质实验测试中心

(本文编辑: 张佳楠)