

区域性地下水有机污染调查与评价方法

文冬光¹ 林良俊¹ 孙继朝² 何江涛³ 王苏明⁴ 饶 竹⁴ 齐继祥²

(1. 中国地质调查局, 北京 100037; 2. 中国地质科学院水文地质环境地质研究所, 河北 石家庄 050803;
3. 中国地质大学(北京), 北京 100083; 4. 国家地质实验测试中心, 北京 100037)

摘要:借鉴国外区域地下水污染调查经验,针对中国的实际情况,提出了中国区域地下水有机污染调查与评价方法。内容包括有机调查指标选取,采样井选择和清洗、样品采集、保存与送检,实验分析方法和目标检出限,样品野外采集质量控制和实验分析质量控制,有机污染物检出评价、超标评价和相关分析方法。

关键词:地下水;有机物;污染

中图分类号:P641.3 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-3657(2008)05-0814-06

在过去的几十年里,国内外越来越多的地下水水质调查研究表明,国家要实现对地下水资源有效利用和科学保护,必须实施全国性的水质调查与评价,以获取区域可对比的地下水水质和污染信息^[1-2]。2005年开始,中国地质调查局启动了全国地下水污染调查评价项目,调查中国主要地下水开发区和具有开发前景地区的地下水水质状况及其发展趋势,查明自然和人为因素对地下水水质的影响。由于有机污染物毒性很强,对人体危害极大,容易致癌、致畸、致突变,因此,区域性有机污染物调查成为本次地下水污染调查的重点。但是,中国水文地质条件地区差异大,地下水中有有机污染物种类繁多,给区域性有机污染物调查带来很大难度。为规范调查程序,保证调查目标的实现,制定了一套区域性地下水有机污染调查评价方法。

1 调查指标选择

有机物大致可分为两类:一类是天然有机物;另一类是人工合成有机物。随着各国工业的发展,人工合成的有机物越来越多。目前已知的有机物种类约 700 万种之多,其中人工合成的有机物种类达十万

种以上,且以每年 2000 种的速度递增^[3]。在地下水中,已发现有有机污染物 180 多种,其中包括芳香烃类、卤代烃类、农药类等,且数量和种类仍在迅速增加,甚至还发现了一些没有注册使用的农药^[4-5]。但是有机污染物的检出,不同地域存在很大的差异性。因此,开展全国性地下水污染调查评价,必须确定有机污染物调查指标。调查指标的选取主要依据 3 个方面:(1)生活饮用水卫生标准。以中国现行的饮用水标准《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2006)^[6]为主,参考世界卫生组织(WHO)的《饮用水水质标准》^[7]和美国环境保护总署(USEPA)的《国家饮用水水质标准》^[8]。(2)中国地下水中有有机污染物检出情况。主要以中国地质调查局 1999 年以来在京津地区、长江三角地区、珠江三角洲地区、淮河流域平原区地下水污染调查评价试点检出的污染物为主,参考其他部门近年来地下水水质调查结果以及相关地下水有机污染研究文献,形成了中国有机污染物检出清单。(3)中国实验室微量有机物测试能力以及实验测试费用等因素。区域有机污染物调查选定指标 36 项(表 1),包含卤代烃 15 项,氯代苯类 5 项,单环芳烃 8 项,有机氯农药 11 项。

收稿日期:2008-05-07;改回日期:2008-06-12

基金项目:中国地质调查局地质大调查项目(1212010634611)资助。

作者简介:文冬光,男,1964年生,博士,研究员,从事水文地质环境地质调查研究与管理;E-mail:wdongguang@cgs.gov.cn。

表 1 区域性地下水有机污染物调查指标

类别	指 标	数量
卤代烃	三氯甲烷, 四氯化碳, 1,1,1-三氯乙烷, 三氯乙烯, 四氯乙烯, 二氯甲烷, 1,2-二氯乙烷, 1,1,2-三氯乙烷, 1,2-二氯丙烷, 溴二氯甲烷, 一氯二溴甲烷, 溴仿, 氯乙烷, 1,1-二氯乙烯, 1,2-二氯乙烯	15
氯代苯类	氯苯, 邻二氯苯, 间二氯苯, 对二氯苯, 1,2,4-三氯苯	5
单环芳烃	苯, 甲苯, 乙苯, 二甲苯, 苯乙烯	5
有机氯 农 药	总六六六, α -BHC, β -BHC, γ -BHC, δ -BHC, 滴滴涕, p, p' DDE, p, p' DDD, o, p-DDT, p, p' DDT, 六氯苯	11

2 样品采集、保存与送检

2.1 采样井选择

区域调查所采用的采样井一般是已有的地下水井,但是,相对于区域地下水资源分布,已有地下水井的分布具有很大的不均匀性,地下水井类型也是多种多样,有大型供水井、民用井、农用井、工业井等。一般来说,对于区域地下水水质调查,应该利用尽量少的地下水井类型来获取在空间分布上(含不同区域和不同深度)具有代表性的地下水样品。根据中国的水井情况以及本次调查的目标,在一般区域调查选取采样井时,依次选取重要地下水水源地、国家级、省级地下水监测孔、大泉(泉群)、有系列分析资料的农用井、大型工矿企业自备井、矿山排水、油田供水井、重要污染源附近的监测井等井孔或水点。

区域调查的采样井密度可以根据地下水开发利用现状和潜力、地下水污染可能性、地下水水质变化趋势确定。一般来说,潜水含水层系统水质区域水质变化大,易受污染,采样密度相对大,相反,深层承压含水层系统区域水质变化小,不易受到污染,采样密度可以小一些。在同一次级调查单元中,采样密度也可以根据地下水补给、径流、排泄条件调整采样密度。在区域调查中,山区和丘陵区总体采样密度每 100~200 km² 要有 1 组地下水样品,平原地区总体采样密度按每 100 km² 要有 3~4 组地下水样品。

2.2 清洗与样品采集

由于采样孔中滞留的地下水长期与大气接触,地下水中的挥发性有机化合物可能被氧化或者逸出。为采集有代表性的地下水样品,在采样前,采用对采样井进行清洗,以排出井孔的积水,排出水量大于井孔储水量的 3 倍。当大体积清洗不可行、可采用

微扰清洗。这种方法仅在采样点位从井孔中移除小体积的水。对裸岩井孔或在具有一定渗透性的地层中埋设长滤水管的测压管最为适用。水温、电导率、pH、氧化还原电位、溶解氧等现场检测项目全部趋于稳定时,结束清洗工作。

样品采集时,在泵的出水口前通过一小直径支管分流出一部分排水,将支管的末端插入采样瓶底部,使水发生溢流,缓慢上移出水支管并移出采样瓶。在样品瓶完全充满样品后方可盖上瓶盖,并确认样品瓶内不残留空气,以此减小某些被测组分与气相的交换,亦可减小样品在运输期间的摇动。

2.3 样品保存与送检

地下水样品被采集后,大部分被测组分的含量将由于物理变化、化学反应或生物化学反应的发生而被改变,为使经历采样、运输和储存过程的样品所给出的分析结果与样品采集时刻的值无显著差异,必须采取一定的保存措施以减缓这种变化。这些措施包括:(1) 低温冷藏(1℃~5℃);(2) 冷冻(例如:-20℃);(3) 酸化(例如:pH 1~2);(4) 碱化(例如:pH >12);(6) 避光(例如采用琥珀色样品瓶、在不透光的木箱、冷藏箱中存放样品);(7) 选择样品瓶材料。在任何情况下所采取的任何保存措施都只能减缓被测组分含量变化速度,而不能完全阻止其变化。因此,在最短的保存时间内完成样品分析对任何被测组分都是必要的。

在所允许的最长保存时间内将样品运到实验室是对运输时限的最低要求。在实际操作中应将采集后的样品尽可能快地转交给实验室。当天转交最为理想,在采样后 24 h 之内转交并获得及时分析对分析成果质量有极强的保证作用(尤其对有机污染物和痕量金属分析样品)。高污染样品(例如沥出液)与清洁水样不适于用同一车辆运输,若不可避免,应采取隔

离措施,例如做密封包装,不在同一冷藏箱内存放等。

3 实验分析

3.1 分析方法

在全国地下水污染调查评价项目中,推荐的有机污染物分析仪器主要有4类:气相色谱(GC)、高效液相色谱(HPLC)、气相色谱/质谱联用(GC/MS)和液相色谱/质谱联用(LC/MS)。气相色谱主要用于分子量较小的可汽化有机物的分析,液相色谱主要用于沸点较高、活性较强的有机物分析,二者为互补型仪器。气相色谱、液相色谱均需要针对不同类化合物的物理化学性质带不同检测器,使得检测化合物的灵敏度大大提高。例如气相色谱带电子捕获检测器(GC-ECD)可以检测有机氯农药、气相色谱带氢火焰离子检测器(GC-FID)用于含碳氢类化合物检测、气相色谱带火焰光度检测器(GC-FPD)主要用于含磷、硫类化合物的检测等。气相色谱/质谱仪综合了气相色谱对复杂化合物高分离和质谱准确定性的能力而在复杂有机物分析方面具有很强的优势。气相色谱/质谱与气相色谱相比定性更准确,但一般来讲灵敏度低于或相当于气相色谱。液相色谱与质谱联用主要用于大分子化合物及沸点较高、活性较强的有机物的定量和定性分析。

在全国地下水污染调查评价项目中,根据确定的调查指标,推荐的分析方法为:25个挥发性有机污染指标采用气相色谱/质谱法或气相色谱法(GC-ECD和GC-FID),11个半挥发性有机污染

指标采用气相色谱法(GC-ECD)或气相色谱/质谱法。样品前处理方法主要有吹扫-捕集进样、顶空进样、佛罗里硅土净化、液液萃取、固相萃取(萃取小柱、圆盘萃取)等。在分析样品之前,应对使用的分析方法进行方法验证和确认,只有当分析方法的性能指标达到规定要求后,才能用于实际样品的分析。分析方法的性能指标主要包括空白试验、检出限、精密度、准确度等。

3.2 目标检出限

由于各个实验室的仪器条件、方法应用水平或者说分析人员水平的不一致,即使是相同的方法,检出限是不一致的,为了区域样品分析数据的可比性,规定了分析方法的目标检出限,目标检出限为实验室选用分析方法检出限的最低要求,换句话说,实验室的分析方法至少达到规定的目标检出限要求方可使用。各项调查指标的具体目标检出限见表2。

4 质量控制

4.1 野外采集质量控制

野外质量控制工作的目标是:(1)能追踪错误的和失真的数据;(2)在处理不可接受的采样和分析误差时能提出改进措施;(3)数据的正确性能够被证实;(4)在分析结果中能提采样和测量的不确定度。在全国地下水污染调查工作中,为控制样品野外采集质量,采集了重复样、现场加标样和空白样等质量控制样品。

现场重复样是指在同等条件下重复采集两个或多个完全相同的子样,密码送实验室分析。现场重

表2 区域有机污染物指标目标检出限

Table 2 Target detection limit for regional organic contaminant indices					
指标	目标检出限 μg/L	指标	目标检出限 μg/L	指标	目标检出限 μg/L
三氯甲烷	0.2	氯乙烯	0.50	苯乙烯	0.3
四氯化碳	0.2	1,1-二氯乙烯	0.2	总六六六	0.02
1,1,1-三氯乙烷	0.2	1,2-二氯乙烯	0.2	α-BHC	0.02
三氯乙烯	0.2	氯苯	0.1	β-BHC	0.02
四氯乙烯	0.2	邻二氯苯	0.1	γ-BHC	0.02
二氯甲烷	0.5	间二氯苯	0.1	δ-BHC	0.02
1,2-二氯乙烷	0.3	对二氯苯	0.1	滴滴涕	0.02
1,1,2-三氯乙烷	0.3	1,2,4三氯苯	0.2	p,p'-DDE	0.002
1,2-二氯丙烷	0.2	苯	0.3	p,p'-DDD	0.002
溴二氯甲烷	0.2	甲苯	0.3	o,p-DDT	0.02
一氯二溴甲烷	0.2	乙苯	0.3	p,p'-DDT	0.02
溴仿	0.5	二甲苯	0.3	六氯苯	0.02

复样主要反映采样与实验室的精密度变化状况。

现场加标样是指取一组现场重复样,将实验室配制的一定浓度的被测参数的标准溶液,等量加入到其中一份已知体积的水样中,然后按采样要求处理,同时送实验室分析。获得的分析结果与实验室加标样对比,以掌握测定参数在采样、运输过程中的准确度变化情况。

现场空白样是在采样现场以纯水作样品,按测定项目的采集方法和要求,与样品同等条件下装瓶、保存、运输、直至送交实验室分析。通过现场空白样与室内空白样分析结果的对照,掌握采样过程中操作步骤和环境条件对样品质量影响的状况。

在开展地下水污染调查时,原则上野外质量控制样的数量为全部调查分析样品 5%,实际操作按 20 组样品取质量控制样品一套,含现场重复样、现场加标样和现场空白样。如在采样和分析过程中出现异常,则增加其他类型的质量控制样品,如基体校准样、现场环境空白样、运输空白样等,以识别并排除导致异常的原因。

4.2 实验分析质量控制

4.2.1 实验室认证

承担地下水污染调查评价样品测试工作的实验室应具有国家计量认证、国家实验室认可和(或)国土资源部产品质量监督检验测试中心审查认定资质,覆盖“地下水污染调查评价规范”中所列测试项目的相应技术能力。中国地质调查局组织专家对承担地下水污染调查评价样品测试工作的实验室进行认证。对承担测试任务的人员、实验室设施和环境、仪器设备以及实际分析测试能力进行考核。

4.2.2 实验室内部质量控制

每个承担地下水污染测试任务的实验室都建立了样品分析质量控制手册,对实验前测试方法的选

择、实验用纯水的制备、标准溶液制备、实验耗材的准备,对测试中质量控制样品以及控制要求,对测试后异常点的抽查、测试结果的审核和质量监控图等都有详细规定。测试中质量控制样品有实验室空白样、空白添加样、重复样、基质添加样和质量控制样,每 20 个测试样品中加入 1 个质量控制样品。具体控制要求见表 3。

4.2.3 实验室外部质量控制

中国地质调查局委托国家地质实验测试中心定期或不定期向承担地下水污染调查样品分析任务的实验室发放控制样品(盲样),控制样品与调查样品同时进行分析测试,得出测试数据。通过控制样品的结果,评价各实验室的测试质量,如发现测试质量问题,应及时查找原因,暂停地下水污染测试工作,直至测试工作恢复正常。鉴于地下水样品时效性强,必须一次成功,几乎没有重新分析的可能,实施了远程实时质量监控,有效地保证了分析数据的可靠性和可比性。

5 有机污染评价

地下水有机污染评价实际上是一种地下水水质评价,传统的地下水水质评价依据是《地下水质量标准》(GB/T14848-93)^[9],由于该标准所含的有机污染物指标极少,因此,不能根据《地下水质量标准》(GB/T14848-93)对地下水有机污染进行质量分级。目前,地下水有机评价方法主要采用检出评价与超标评价以及相关分析。

5.1 有机污染物检出评价

检出率是评价地下水有机污染的重要指标,其高低受制于实验室报出限。实验室对某种有机物的报出限受到分析仪器的性能、分析方法、实验室环境和操作人员素质等因素的影响。不同的有机污染物

表 3 实验室检测质量控制要求

Table 3 Quality control requirements for QC sample analysis

质量控制项目	控制要求	备注
实验室空白	当 $X_i \leq 20 D_i$, $X_o \leq 2 D_i$; 当 $X_i > 20 D_i$, $X_o \leq 10 D_i$ 。	X_i : 样品测定值 X_o : 空白测定值 D_i : 方法检出限
实验室空白添加		
实验室重复样	1、对于每个被测组分的回收率在 70%~130% 以内,相对标准偏差小于 30%。当被测物含量在 $10 \mu\text{g/L}$ 以下时,回收率不得低于 50%	采样体积加倍
样品基质添加	2、内标物的绝对面积(或峰高)的变化值小于 30%	采样体积加倍
质量控制样品		统一配制

在同一个实验室可能有不同的报出限,同一种有机污染在不同的实验室也可能有不同的报出限。因此,在实验室报出限不同的情况下,有机物检出率无法真正反映地下水污染状况,而反映的是分析仪器的性能、分析方法、实验室环境和操作人员素质。

为了使有机污染物的检出率具有可比性,必须使用统一的评价限。评价限是针对具有不同报出限的有机物确定的统一的浓度值。在确定评价限时,要充分考虑承担中国地下水污染样品分析测试工作的实验室实际检测能力。美国环境保护局在评估实验室实际检测能力时,使用了实际检测线(Practical Quantitation Level),定义为在实验室检测能力研究中,在一定的精确度和准确度的前提下,75%的实验室能够准确测定的地下水中某种组分的最低浓度^[9]。中国在对承担地下水污染样品测试工作的实验室进行认可时,对36种有机物规定了目标检出限,实验室的实际检出限必须比目标检出限低。因此,应该根据实验室实际检出能力,在一定的精确度和准确度的前提下,确定某种有机物的准确报出限,最后统一考虑36种有机物的准确报出限,确定评价限。

5.2 超标评价

生活饮用水卫生标准是以保护人群健康和保证人类生活质量为出发点,对饮用水中与人类健康有关的各种因素,以法律形式做出的量值规定^[10]。为了评价地下水污染对人类健康的影响,把集中供水地下水水源地和分散供水水井中采集的地下水样品有机组

分浓度与生活饮用水卫生标准进行对比,评价其超标情况。在中国地下水污染调查评价36项有机指标中,有25项包含在中国生活饮用水卫生标准(GB5749-2006)中,2项依据美国EPA标准,1项依据世界卫生组织水质标准,其余8项没有参考标准(表4)。

5.3 相关分析

有机污染相关分析采用有机污染物的检出率与影响因素之间的多元回归分析,分析调查区地下水有机污染与水文地质条件和人类活动的相关关系。影响因素是能够影响有机污染物污染源分布、污染物迁移的变量,包括水文地质变量和人类活动影响变量。水文地质变量有包气带参数、水井参数和含水层参数。其中包气带参数有包气带土壤厚度、组成、孔隙度、给水度、渗透性等;水井参数有井深、水位、滤水管深度、井径等;含水层参数包括含水层封闭性、导水率、水温、溶解氧等参数。人类活动影响变量有人口分布、地下水利用方式、土地利用方式、污染源分布等。

6 结 语

全国性的地下水有机污染调查既要考虑全国地下水污染调查的统一性,又要考虑单个地下水系统以及区域污染的特异性。笔者借鉴国外区域地下水污染调查经验,根据地下水污染的普遍规律,针对中国的实际情况,提出了中国区域地下水污染调查与评价方法。但是,中国国土面积大,土地利用状况和水文地质背景条件均十分复杂。而且,中国正处于国

表4 有机污染物超标评价参考标准

Table 4 Reference standards for assessments of organic contaminants in excess of the standard

指 标	标准值 mg/L	参考标准	指 标	标准值 mg/L	参考标准	指 标	标准值 mg/L	参考标准
三氯甲烷	0.06	卫生部	氯乙烯	0.005	卫生部	苯乙烯	0.02	卫生部
四氯化碳	0.002	卫生部	1,1-二氯乙烯	0.03	卫生部	总六六六	0.005	卫生部
1,1-三氯乙烷	2	卫生部	1,2-二氯乙烯	0.05	卫生部	α-BHC		
三氯乙烯	0.07	卫生部	氯 苯	0.3	卫生部	β-BHC		
四 烯	0.04	卫生部	邻二氯苯	1	卫生部	γ-BHC	0.002	卫生部
二氯甲烷	0.02	卫生部	间二氯苯			δ-BHC		
1,2-二氯乙烷	0.03	卫生部	对二氯苯	0.3	卫生部	滴滴涕	0.001	卫生部
1,1,2-三氯乙烷	0.005	EPA	1,2,4三氯苯	0.07	EPA	p,p'-DDE		
1,2-二氯丙烷	0.02	WHO	苯	0.01	卫生部	p,p'-DDD		
溴二氯甲烷	0.06	卫生部	甲 苯	0.7	卫生部	o,p-DDT		
一氯二溴甲烷	0.1	卫生部	乙 苯	0.3	卫生部	p,p'-DDT		
溴 仿	0.1	卫生部	二甲 苯	0.5	卫生部	六氯苯	0.001	卫生部

民经济和社会飞速发展阶段,各类经济活动所产生的污染源种类繁多且分布广泛。因此,在中国开展全国性的地下水污染调查十分复杂,这一套技术方法仍然需要地下水污染调查评价使用过程中不断完善。另外,要了解有机污染物在地下水中的迁移转化规律,应在区域性调查的基础上,选择重点地区,以不同土地利用方式或者地下水流线为调查单元,开展更详细的地下水污染调查。

参考文献(References):

- [1] Cohen P, Alley W M, Wilber W G. National water-quality assessment—Future directions of the U.S. Geological Survey [J]. *Water Resources Bulletin*. 1988, 24(6):1147-1151.
- [2] National Research Council. A review of the USGS National Water Quality Assessment Pilot Program [J]. Washington, D.C. National Academy Press, 1990:153.
- [3] 刘晓茹,冯惠华,张燕.我国水环境有机污染现状与控制对策[J].水利技术监督,2002;58-60.
- Liu Xiaoru, Feng Huihua, Zhang Yan. Water pollution status of organic component in China and control measures [J]. *Technical Supervision in Water Resources*, 2002;58-60.
- [4] Fetter C M. Contaminants hydrogeology [M]. Macmillan

- Publishing Company, N. Y., 1993.
- [5] 郭明华,译.修订后的丹麦1998—2003年地下水水质监测计划[J].地质科学译书,1998,15(4):26-30.
- Guo Minghua (translator). Revised groundwater quality monitoring plan (1998-2003)[J]. *Interpretation Series for Geosciences*, 1998, 15(4):26-30.
- [6] 中华人民共和国卫生部.生活饮用水卫生标准[S].2007.
- Ministry of Health, P.R.C. Standards for Drinking Water Quality [S]. 2007.
- [7] World Health Organization Guidelines for Drinking-water Quality, third edition Vol.1, 2004, Geneva.
- [8] US EPA Drinking Water Standards and Health Advisories, Winter 2004.
- [9] 中华人民共和国地质矿产部.地下水质量标准[S].1993.
- Ministry of Geology and Mineral Sources, P. R. China. Quality Standard for Groundwater[S]. 1993.
- [10] U.S. Environmental Protection Agency. Review of national primary drinking water regulations—Reassessment of practical quantitation limits: accessed [EB/OL]. (2004-04-28) <http://www.epa.gov/safewater/standard/review/methods.html>.
- [11] 金银龙.《生活饮用水卫生标准》释义[M].北京:中国标准出版社,2007.
- Jin Yinlong. Paraphrase for Standards for Drinking Water Quality [M]. Beijing:Standards Press of China, 2007.

Approach to investigation and assessment of organic contaminants in regional groundwater

WEN Dong-guang¹, LIN Liang-jun¹, SUN Ji-chao²,
HE Jiang-tao³, WANG Su-ming⁴, RAO Zhu⁴, QI Ji-xiang²

(1. China Geological Survey, Beijing, 100037, China; 2. Institute of Hydrogeology and Environmental Geology, Chinese Academy of Geology Sciences, Shijiazhuang 050803, Hebei, China; 3. China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 4. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China)

Abstract: The approach to investigation and assessment of organic contaminants in regional groundwater is presented based on the practical conditions in China and by referring to the experience in regional groundwater contamination investigation of foreign countries. The approach includes selection of indices of organic contaminant investigation, selection and rinsing procedures of sampling wells, sample collection, preservation and transportation for detection, analytical methods and target detection limit, quality control of field sampling and analysis, assessment of organic contaminant detection and assessment of methods for assessment of organic contaminants in excess of standards and relevant analytical methods.

Key words: groundwater; organic material; contamination

About the first author: WEN Dong-guang, male, born in 1964, doctor and senior researcher, engages in the study and management of hydrogeology and environmental geology; E-mail: wdongguang@cgs.gov.cn.