

# Overview of Groundwater Pollution Research and Remediation Technology

Weiwei Tian<sup>1</sup>, Dechao Duan<sup>1,2\*</sup>, Ming Zhang<sup>1</sup>, Yiyang Zhao<sup>1</sup>, Hanning Yu<sup>1</sup>, Junming Wen<sup>1,3</sup>, Kunbai Chen<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Zhejiang Bestwa Environmental Technology Cooperation Limited, Hangzhou Zhejiang

<sup>2</sup>Zhejiang Bestwa Solid Waste Disposal and Pollution Remediation Technology Research Institute, Hangzhou Zhejiang

<sup>3</sup>Zhejiang Bestwa Environmental Technology Cooperation Limited Academician Workstation, Hangzhou Zhejiang

Email: \*duandechao111@163.com

Received: Dec. 8<sup>th</sup>, 2016; accepted: Dec. 25<sup>th</sup>, 2016; published: Dec. 28<sup>th</sup>, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

---

## Abstract

Beginning with the discussion of groundwater definition and the rise of groundwater subject, this paper presented the investigation and monitoring technology of the groundwater, and summarized the main research method of the migration and transformation of the groundwater. More importantly, this paper overviewed the commonly used groundwater remediation technology, and pointed out the existing problems and the research emphasis in the future, hoping to promote the development of groundwater subject and the construction of ecological civilization in our country.

## Keywords

Groundwater, Pollution, Monitoring, Transportation and Transformation, Remediation Technology

---

# 地下水污染研究与修复技术综述

田薇薇<sup>1</sup>, 段德超<sup>1,2\*</sup>, 张明<sup>1</sup>, 赵怡阳<sup>1</sup>, 俞汉宁<sup>1</sup>, 温俊明<sup>1,3</sup>, 陈昆柏<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>浙江博世华环保科技有限公司, 浙江 杭州

<sup>2</sup>浙江博世华固废处理处置和污染修复技术研究院, 浙江 杭州

\*通讯作者。

文章引用: 田薇薇, 段德超, 张明, 赵怡阳, 俞汉宁, 温俊明, 陈昆柏. 地下水污染研究与修复技术综述[J]. 环境保护前沿, 2016, 6(6): 206-228. <http://dx.doi.org/10.12677/aep.2016.66026>

<sup>3</sup>浙江博世华环保科技有限公司院士工作站, 浙江 杭州  
Email: duandechao111@163.com

收稿日期: 2016年12月8日; 录用日期: 2016年12月25日; 发布日期: 2016年12月28日

## 摘要

本文从地下水污染的定义和地下水学科的兴起出发, 系统论述了地下水污染的调查监测技术, 总结了地下水污染的迁移转化研究手段, 综述了常见地下水修复技术的最新研究进展, 并在此基础上提出存在的问题和今后研究的重点, 以期对我国环境污染治理和生态文明建设有所帮助。

## 关键词

地下水, 污染, 监测, 迁移转化, 修复技术

## 1. 课题背景

21 世纪可持续发展的水资源战略问题是一个关系人类前途和命运的重大问题。水资源的全球稀缺性和极端重要性已成为国际社会的共识。地下水是水资源的重要组成部分, 在保障我国城乡居民生活用水、支持社会经济发展、维持生态平衡等方面具有十分重要的作用。2014 年中国水资源公报显示[1], 中国的地下水资源为 7745 亿  $\text{m}^3$ , 占中国水资源的 29%, 其中已开采量 880 亿  $\text{m}^3$ , 占地下水开采量的 1/3。在我国地表水资源相对缺乏的北方干旱、半干旱地区, 地下水更是具有不可替代的作用。

随着全球经济的高速发展, 世界各地的地下水污染情况不容乐观。1986 年 Jack Barbash [2] 等人调查研究发现, 美国 50 个州的地下水均检出了微量有机污染物[3]; 日本 15 个工业城市的 30% 的水井受到三氯乙烯和四氯乙烯(PCE)的污染[4]; 据俄罗斯环境部门统计, 全球每年开采 30 亿吨石油, 其中 7% (含原油及其产品)通过各种途径又重新进入地下环境, 造成了地下水水质的污染[3]。仅开采过程, 每年直接进入土壤的原油在 1000 万吨以上, 构成了全球重要的环境问题之一, 不仅造成了土壤污染, 同时也造成地表水和地下水的严重污染。

我国地下水污染问题更加突出。2014 年, 对主要分布在北方 17 省(自治区、直辖市)平原区的 2071 眼水质监测井进行了监测评价。结果表明, 地下水水质总体较差, 其中水质优良的监测井仅占评价监测井总数的 0.5%, 水质良好的占 14.7%, 水质较差的占 48.9%, 水质极差的占 35.9% [1]。农村地下水污染问题总体较轻, 但污染问题也不容忽视。大量施用氮肥是我国地下水环境硝态氮污染的重要原因。统计结果表明,  $>1.0 \text{ mgN/L}$  的为 83%, 高于世界卫生组织最大污染浓度限值( $10 \text{ mg N/L}$ )的比例为 28%, 超过中国饮用水标准( $20 \text{ mg N/L}$ )的比例为 15%。《中国地下水污染防治规划(2011-2020 年)》初步判断, 地下水污染将由点状、条带状向面上扩散, 由浅层向深层渗透, 由城市向周边蔓延。

综上所述, 系统总结研究国内外地下水污染的调查监测、迁移转化以及修复技术已刻不容缓。目前国内综述大多从地下水污染修复的某一种或几种技术角度总结相关研究进展[5] [6] [7], 涵盖地下水污染的调查与模拟等全过程、系统性综述报道不多; 近几年由于地球物理勘探、水文地质调查技术的成熟应用以及地下水修复技术学科的迅猛发展, 一些关键性的最新研究进展总结较少。本文从地下水污染的定义和地下水学科的兴起出发, 系统论述了地下水污染的调查监测技术, 总结了地下水污染的迁移转化研究手段, 综述了常见的地下水修复技术最新研究进展, 并在此基础上提出存在的问题和今后研究的重点。

## 2. 地下水污染的概念和学科发展

地下水污染(ground water pollution)主要指人类活动引起地下水化学成分、物理性质和生物学特性发生改变而使质量下降的现象。Buchang 和 Key 于 1956 年给出了地下水污染的定义：“所谓地下水的污染是指由于人类活动直接或间接的影响，致使水的可能利用范围与原来的水质相比受到了全部或部分的限制”；1984 年，Matthess [8]正式提出如下定义：“所谓地下水污染是指由于人类活动的影响使地下水中溶解或悬浮的成分浓度超过了国家或国际规定的饮用水最大允许浓度。至于没有受到人类活动影响的天然地下水，可能有某些成分已超过上述标准，在这种情况下，任何相应成分浓度的增高也应视为污染。”

地下水污染学科起源于 20 世纪 60 年代。1962 年，Rachel Carson 所著的《寂静的春天》一书的出版，引起了公众对包括地下水污染在内的环境问题的关注。1965 年 Legrand Harry [9]在论文中首次提出了地下水污染羽的概念，但该论文并没有提供任何数据和模型。最早对地下水污染物的研究开始于放射性污染物[10]，出现在美国和加拿大，开始用高分辨率仪器来表征裂变产物在污染羽中的分布，是地下水污染研究的萌芽。20 世纪 70 年代，《Groundwater Pollution in Europe》、《Groundwater Pollution》和《Geoscience Canada Paper Cherry》等期刊的建立，标志着地下水污染科学正式作为污染水文地质学来研究。同一时期，废渣埋填产生的污染变成二十世纪七十年代环境污染研究的焦点[11]。到 20 世纪 80 年代，Schwille [12]最早认识到了地下水中存在含氯溶剂，标志着地下水溶剂污染研究的开端。20 世纪 90 年代以来，逐渐发现了高氯酸盐，甲基叔丁基醚等新的污染物，地下水污染学科发展日趋成熟。

在我国，地下水污染调查零星工作始于 20 世纪 60 年代，地下水例行监测始于 1974 年，此后各省市每年都会公布地下水监测简报。20 世纪 70 年代末期开始探索地下水污染规律及特征，并开始探索水文地质条件[13]、农药使用[14]、肥料使用[15]等对地下水环境质量的影响。20 世纪 80 年代初期提出地下水污染防治措施，开始深入研究地下水污染防治技术[16] [17]。2011 年 8 月，国务院常务会议讨论通过了《全国地下水污染防治规划(2011~2020 年)》，规划提出，我国将投资 346.6 亿元防治地下水污染。2012 年，环保部召开常务会议，审议并原则通过了《华北平原地下水污染防治工作方案(2012~2020 年)》；2015 年 4 月 2 日，发布水污染防治行动计划，计划到 2020 年，地下水污染加剧趋势得到初步遏制；同年中国地质调查局发布《地下水污染调查评价规范》，详细规定了地下水调查过程中调查内容与技术，样品采集与保存，样品分析测试与质量控制以及地下水质量与污染评价等各方面内容，进一步完善了地下水污染防治行动；2016 年 1 月 7 日，环保部发布《环境影响评价技术导则\_地下水环境》(HJ\_610-2016)，与 2011 版相比，2016 版《导则》简化了工作程序，提高了评价效率，细化了评价要求，优化了调查内容，提高了地下水环境影响评价的科学性和可操作性。

## 3. 地下水污染的种类和途径

### 3.1. 地下水污染的种类及特点

地下水污染主要包括无机污染和有机物污染两大类。地下水中的有机污染物主要来自石油化工工业、化石燃料工业、化工溶剂，以及各种工业制造过程等[18] [19] [20] [21]，有机物主要来源见表 1 所示[22] [23] [24]。

地下水中的无机污染物主要来自重金属污染。环境污染方面所指的重金属[30] [31] [32] [33]主要是生物毒性显著的汞、铜、铅、铬以及金属砷，以及一般毒性的重金属锌、铜、钴、镍、锡、钒等污染物。表 2 为地下水重金属污染物的主要来源。

**Table 1.** The main source of organic pollutants in groundwater**表 1.** 地下水有机污染物的主要来源

种类	主要来源
氯代有机物	干洗剂；电子工业、机械工业的脱脂清洗剂、干燥剂、涂料剥离剂；纺织工业的拔染剂、除垢剂；制胶工业的萃取剂；医药上的麻醉剂、驱虫剂；化学工业的统计、稀释剂、塑料发泡剂、化学产物的原料等
石油烃[25]	石油开采、加工、运输；地下油罐的泄露
卤代烃[26]	纸浆的漂白废液；有机氯农药；灭火剂、冷冻剂、麻醉剂、杀虫剂；高分子工业的原料
多环芳烃	农业灌溉[27]；石油、煤炭、木材等有机物热解和不完全燃烧[28]
多氯联苯	农药 DDT [28]；电子垃圾拆卸、焚烧[29] [30]
硝基苯	杀虫剂、除草剂、医用品
氯酚	木材防腐剂
二硫化碳	生产人造纤维
甲基叔丁基醚	汽油添加剂
四溴乙烷	选矿剂
腐殖酸	动植物体的腐败

**Table 2.** Main source of the groundwater heavy metals pollutant [34] [35] [36]**表 2.** 地下水重金属污染物的主要来源[34] [35] [36]

种类	主要来源
汞(Hg)	制烧碱、汞化物生产等工业废水和污泥、含汞农药、汞蒸汽
镉(Cd)	冶炼、电镀、染料等工业废水、污泥和废气，肥料杂质
铜(Cu)	冶炼、铜制品生产等废水、废渣和污泥，含铜农药
锌(Zn)	冶炼、镀锌、纺织等工业废水和污泥、废渣、含锌农药、磷肥
铅(Pb)	颜料、冶炼等工业废水、汽油防爆燃烧排气、农药
铬(Cr)	电力、冶炼、电镀、制革、印染等工业废水和污泥
镍(Ni)	冶炼、电镀、炼油、染料等工业废水和污泥
砷(As)	硫酸、化肥、农药、医药、玻璃等工业废水、废气、农药
硒(Se)	电子、电器、油漆、墨水等工业的排放物

### 3.2. 地下水污染的途径

地下水污染途径是指污染物从污染源进入到地下水中所经过的途径。研究地下水的污染途径可以更好地认识地下水的污染情况[37]，以便选择更好的地下水污染治理措施。地下水污染途径分类如表 3 所示。

## 4. 地下水污染监测

### 4.1. 监测技术

地下水监测主要包括水位监测、水质监测、水温监测和出水监测。随着信息技术的不断发展，地下水监测仪器和方法已不仅限于传统的实地监测技术，遥感技术(Remote Sensing, 简称 RS)、全球定位系统(Global Positioning System, 简称 GPS)、地理信息系统(Geographic Information System, 简称 GIS)等技术也在地下水监测中有了广泛的应用。利用遥感技术可以实时监测和分析地表水、径流等的变化情况，

**Table 3.** The groundwater pollution path classification [5] [38] [39]  
**表 3.** 地下水的污染途径分类[5] [38] [39]

类型	污染途径	污染来源	被污染的含水层
间歇入渗型	降水对固体废物的淋滤	工业固体废弃物	潜水
	矿区疏干地带的淋滤和溶解	疏干地带的易溶矿物	潜水
	灌溉水及降水对农田的淋滤	主要是农田表层的土壤残留的农药化肥及易溶盐类	潜水
连续入渗型	渠、坑等污水的渗漏	各种污水及化学液体	潜水
	受污染地表水的渗漏	受污染的地表污水体	潜水
	地下排污管道的渗漏	各种污水	潜水
越流型	地下水开采引起的层间越流	受污染的含水层或天然咸水	潜水或承压水
	水文地质天窗的越流	受污染的含水层或天然咸水	潜水或承压水
	经井管的越流	受污染的含水层或天然咸水	潜水或承压水
径流型	通过岩溶发育通道的径流	各种污水或被污染的地表水	主要是潜水
	通过废水处理井的径流	各种污水	潜水或承压水
	盐水入侵	海水或地下咸水	潜水或承压水

估算出监测地区地下水的储存情况和变化情况；利用 GPS 技术可以用来定位监测点和监测井的位置，构建采样点的三维模型；利用 GIS 技术可以对地下水数据进行采集、处理，进行空间分析，模拟污染物扩散等[40] [41]。

发达国家已经开展了地下水水位的自动监测。美国各种地下水监测井数据的采集频次分为一年一次、半年一次、一个季度一次、一个月一次、一周一次和一天一次几种。其中实时地下水监测井每天采集一次数据，通过美国国家海洋和大气署(NOAA)的卫星将数据传输至地质调查局的数据库。我国大多以人工监测、人工报送为主，传统水位人工监测设备包括测绳、皮尺、测钟或音响器等，主要以委托观测员或水文站职工进行定期收集、记录，通过电话、邮件等方式向当地主管部门报送，监测频次主要有逐日、五日、十日一次等。近年来，各地水利部门特别是北方地区开始试点建设地下水自动监测系统，开展了水位和水质的自动监测[42] [44]。

2004 年，国家环保局出台了《地下水环境监测技术规范》[43]，详细介绍了从监测站网布设，到样品采集、样品运输，再到实验室检测和质量控制等有关地下水监测的一系列方式方法，形成了统一的地下水监测标准，完善了我国的地下水监测体系。表 4 列举了几种地下水典型污染物的实验室检测分析方法及其依据。

## 4.2. 监测站网

国外的地下水监测站网发展相对比较成熟，如丹麦有全国地下水量监测网和全国地下水水质监测网，并将地下水位监测站网分为地方性监测网(由供水系统负责)、地区性监测网(由县级负责)和全国性监测网(由丹麦数据中心 GEUS 负责)。美国把地下水监测网分成两类，第一类为水文地质基准网，其主要目的是研究水资源以及审核与地表水地下水的形成有关的各种科技问题；第二类为建立在各个工程项目上的设计网，用来解决设计中的具体问题。但是美国没有国家地下水监测站网，地下水监测站网由各州管理，各州的实际情况也各不相同。表 5 为我国与部分国家地下水监测站网分类对比。

**Table 4.** Laboratory analytical method for typical groundwater pollutants [43]  
**表 4.** 典型地下水污染物实验室检测分析方法及依据[43]

监测项目	分析方法	方法依据	监测项目	分析方法	方法依据
挥发性酚类	1.4-氨基安替比林萃取光度法 2.蒸馏后溴化容量法	GB/T 7490-1987 GB/T 7491-1987	石油类	1.红外分光光度法 2.非分散红外光度法	GB/T 16488-1996 GB/T 16488-1996
总氰化物	1.异羟肟-吡啶啉酮比色法 2.吡啶-巴比妥酸比色法	GB/T 7486-1987 GB/T 7486-1987	六价铬	二苯碳酰二肼分光光度法	GB/T 7567-1987
镉	1.在线富集流动注射-火焰原子吸收法 2.火焰原子吸收法 3.石墨炉原子吸收法 4.双硫脲分光光度法 5.阳极溶出伏安法 6.示波极谱法 7.等离子发射光谱法	环监测[1995]079 号文 GB/T 7475-1987 GB/T 7475-1987 (1) GB/T 7475-1987 (1) (1) (1)	铅	1.火焰原子吸收法 2.石墨炉原子吸收法 3.在线富集流动注射-火焰原子吸收法 4.双硫脲分光光度法 5.阳极溶出伏安法 6.示波极谱法 7.等离子发射光谱法	GB/T 7475-1989 (1) 环监[1995]079 号文 GB/T 7470-1987 (1) GB/T 13896-1992 (1)
汞	1.冷原子吸收法 2.原子荧光法 3.双硫脲光度法	GB/T 7485-1987 (1) GB/T 7475-1987	锰	1.火焰原子吸收法 2.高碘酸钾氧化法 3.等离子发射光谱法	GB/T 11912-1989 GB/T 11910-1989 (1)
挥发性卤代烃	1.气相色谱法 2.吹脱捕集气相色谱法 3.GC/MS 法	GB/T-17130-1997 (1) (1)	苯系物	1.气相色谱法 2.吹脱捕集气相色谱法 3.GC/MS 法	GB/T-11890-1989 (1) (1)
有机磷农药	1.气相色谱法(乐果、对硫磷、甲基对硫磷、马拉硫磷、敌敌畏、敌百虫) 2.气相色谱法(速灭磷、甲拌磷、二嗪农、异稻瘟净、甲基对硫磷、杀螟硫磷、溴硫磷、水胺硫磷、稻丰散、杀扑磷)	GB/T 13192-1987 GB/T 14552-1993	有机氯农药(六六六、滴滴涕)	1.气相色谱法 2.GC/MS 法	GB/T 7492-1987 (1)

注: (1)《水和废水监测分析方法(第四版)》, 中国环境科学出版社, 2002 年。

**Table 5.** Comparison between China and other countries on groundwater monitoring network classification [44]  
**表 5.** 我国与其他部分国家地下水监测网分类对比[44]

国家	分类	备注
中国	<p>基本站(专用站): 主要作用是进行水资源管理, 属于长期监测, 归政府管理。</p> <p>水文地质基准网: 主要用于解决水资源及与地表水地下水行程有关的技术问题; 属于长期监测, 归各州负责管理。</p>	<p>统测站: 主要作用是收集基础数据, 属于长期监测, 归政府管理。</p> <p>试验站: 主要作用是进行地下水垂向和侧向补排关系、四水转换关系等的分析研究, 以及确定地下水参数, 属于长期监测, 归政府管理。</p>
美国	<p>国家监测网: 主要用于收集基础数据对水资源进行管理, 归英国河流管理机构负责。</p>	<p>工程项目设计网: 监测数据主要用于工程设计。</p>
英国	<p>地方监测网: 由英国各区地方政府管理, 用于自治区水利工程的基础数据。</p>	<p>水质监测站网: 主要作用是进行水质监测, 及时发现污染情况。</p>
瑞典	<p>全国标准监测网: 主要用于分析水量水质与地质形成和气候条件变化的关系。</p>	<p>地方监测网: 用于自治区水利工程的基础数据。</p>

根据水利行业标准《地下水监测规范》，我国的地下水监测站网按监测目的可分为基本站、统测站和实验站三大类；按照监测方式将基本监测站分为人工和自动监测站两类，按管理模式将水位、水质基本监测站分为国家级监测站、省级行政区重点监测站和普通基本监测站。

## 5. 地下水污染物迁移转化模型

### 5.1. 地下水水流模型

地下水的迁移和转化是肉眼不可见的，因此需要借助一些算法和模型来模拟地下水的迁移转化情况。1987年，美国环保署(Environmental Protection Agency, EPA)率先开发出了地下水的生物羽流模型[45]，开创了地下水迁移转化模型的先河。此后地下水迁移转化模型得到了极大的发展，科学家们陆续开发了多种地下水迁移转化模型，如表6所示。

值得一提的是，美国地质调查所于1998年开发出了MODFLOW地下水模型软件，是一种模块化的三维有限差分流量代码，可以模拟地下水三维饱和流动[46][47]，是目前应用最广泛的模型，后续又有学者对其进行了二次开发，使其内容更为丰富。美国Heinzer[48]等人利用GIS开发了地下水流模型的图形用户界面，允许在GIS环境下建立基于MODFLOW的地下水流模型。Knab[49]等人研究了基于AutoCAD的MODFLOW、MODPATH和MT3D的应用系统。Tsou[50]等人在Arcview的界面环境下集成了地下水流模型MODFLOW和溶质运移模型MT3D，包括模型输入数据的各类点、线、面数据的前处理和模型结果显示的后处理。

### 5.2. 地下水水质模型

上世纪二十年代，国外开始对水质的模型作了初步的研究。美国环保局在20世纪70年代开发了QUAL-1, WASP[66]等水质模型软件。随后，其他欧洲国家也效仿研发了自己的水质模型软件，比如丹麦水质研究所开发的MIKE系列软件[67]；荷兰水利研发所开发的DELFT-3D模型[68][69]；英国软件公司开发的ISIS模型[70]。其后，科研人员对水质模型软件作了许多的改进和创新。美国环保局研发出BASINS模型系统软件[71]；丹麦水质研究所开发的新一代MIKE SHE模型系统软件[71]。

地下水模型系统(Grounder Modeling Systems, GMS)是基于MODFLOW和MT3D模型软件，由美国Brigham Young University环境模型研究实验室和美国陆军排水工程实验工作站开发的一个综合性的用于地下水模拟的图形界面软件。其模拟结果基本上能够代表实际地下水中污染物浓度的变化特征。GMS中各模型类型介绍和适用范围如表7所示。

## 6. 常见的地下水修复技术

### 6.1. 地下水修复目标值

表8给出了各国地下水典型污染物修复的目标值。由表可见，各国的对不同污染物的修复目标值参差不齐，相比较而言，EPA筛选值针对不同的修复目的制定了不同的修复目标值，制定比较科学。

我国还并未出台相关的地下水修复目标值相关的标准，这就使得各修复单位在进行修复工作时，使用的修复标准不统一，一般都是根据用地规划，计算出风险控制值来确定修复目标值[74]，或者直接以地下水环境质量标准来作为修复目标值，因此相关标准亟待解决和完善。

### 6.2. 地下水污染修复技术

在地下水污染修复研究中，研发科学高效的修复技术是重中之重，目前技术体系已日趋成熟，如表9所示。本文根据各项技术的技术原理，按照物理、化学、生物、复合法进行分类，并着重介绍化学氧

**Table 6.** The model of groundwater flow and pollutant migration [45] [51]-[64]  
**表 6.** 地下水流动和污染物迁移模型[45] [51]-[64]

模型名称	模型描述	模拟过程
BIOPLUME II (1987)	在氧气受限下的生物降解、衰减, 线性吸附作用、水平对流和扩散作用的影响下, 用来模拟单一溶解烃类物质迁移情况二维模型	降解、扩散、水平对流、吸附
BIOPLUMEIII (1998)	生物羽流 II 的发展形式。在水平对流、扩散、吸附、一级衰减、缺氧生物降解的影响下, 模拟多种烃类物质的迁移反应的二维模型	降解、扩散、水平对流、吸附
CFEST (1987)	模拟饱和和多孔介质中相互联系的瞬间流动、溶质和热迁移的三维有限元模型	水平对流、扩散、溶解、吸附、降解
FE3DGW (1985)	暂态或稳态的、有限元三维模型, 模拟大的多层地下水流域中的水流	泄露、挤压、浸渗
FEMWASTE/ FECWASTE (1981,1987)	二维瞬态有限元模型, 模拟各向异性的多孔介质中溶解物质以制定流塑流动的区域或横断面迁移	毛细作用力、对流、扩散、溶解、吸附
FLONET, FLOTTRANS (1985)	针对横断面问题的二维稳态地下水水流和暂态溶质迁移模型。	降解、扩散、水平对流、吸附作用
HELP (1987)	垃圾填埋过程中水文评估的水文平衡模型	地表蓄水, 渗透量, 水分蒸发损失, 土壤湿度, 侧向排水
MOC (1988)	用有限差和特征法模拟承压或半承压含水层中瞬时的、二维的、水平的地下水流动和溶质迁移	水平对流, 传导扩散, 扩散吸附
MODFLOW (1998)	模块化的三维有限差分地下水模型, 模拟各向异性的层状含水系统	水分蒸发损失排水
MOTIF (1986)	有限元模型, 模拟断裂多孔介质中的 1,2 和 3-D 饱和地下水流动, 热迁移和溶质迁移; 利于从断口到岩石基质的单一物种放射性核素的迁移和溶质扩散	对流, 扩散, 溶解, 吸附, 降解, 水平对流
MT3D (1990) MT3DMS [62] (1998)	应用了流场的三维迁移模型。用粒子追踪和有限元差分的方法模拟在各向异性的层状含水系统(MT3DMS 是现代化的多种类模型)	对流, 扩散, 溶解, 吸附, 降解, 水平对流
Random Walk (1981)	用于模拟地下水封闭或半封闭的多空含水层中的一维或二维, 稳流或非稳流和溶质迁移问题	水平对流, 扩散, 溶解, 吸附, 降解, 化学反应
RT3D (1998)	三维反应迁移模型。应用了 MT3D 模型针对多样性物种的数字机并包括一些预定义的反应方案。也可以使用用户自定义的反应方案	水平对流, 扩散, 吸附, 生物降解, 降解, 莫诺, 用户自定义
SEFTRAN (1985)	二维有限元模型, 模拟各向异性的多孔介质中的瞬时流动, 和溶质的迁移	水平对流扩散, 溶解, 吸附, 降解
SUTRA (1984)	二维有限元模型, 模拟有能量迁移或有化学活性单一物种溶质的密度依赖性的地下水流动, 包括瞬时或稳定的, 饱和或未饱和的	毛细作用, 对流, 扩散, 溶解, 吸附
SWIFT II (1982)	针对横断面问题的有限元模型, 模拟盐水和淡水的瞬时水平流以及均质含水层界面尖锥的分析	浮力, 渗漏
USGS-3D-FLOW (1982)	有限元差分模型, 模拟各向异性地下水系统中的瞬时、三维和准三元解的饱和和水流	水分阵法损失渗漏
SWAT [65] (1994)	基于 GIS 基础之上的分布式流域水文模型, 利用遥感和地理信息系统提供的空间信息模拟多种不同的水文物理化学过程, 如水量、水质、以及杀虫剂的输移与转化过程	蒸发、产流、入渗



**Table 7.** GMS classification of each module description and scope of application [72]**表 7.** GMS 各模型分类介绍及适用范围[72]

模块	种类介绍	适用范围
MODFLOW	专门用于孔隙介质中地下水流动的三维有限差分数值模拟软件	适合模拟井流、河流、排泄、蒸发和补给对非均质和复杂边界条件的水流系统的影响
FEMWATER	专门用于饱和流和非饱和流环境下的水流和溶质运移的三维有限元耦合模型	适合模拟咸水入侵等密度变化的水流和运移等问题
MT3DMS	专门用于地下水系统中对流、弥散和化学反应的三维溶质运移模型	适用于和 MODFLOW 配合一起使用
RT3D	专门用于处理多组分反应的三维运移模型	适合于模拟自然衰减和生物恢复
SEAM3D	专门用于复杂生物降解问题的模型	适用于包含有 NAPL 溶解包和多种生物降解包, NAPL 溶解包用于准确地模拟作为污染源的飘羽状 NAPL, 生物降解包用于模拟包含碳氢化合物酶的复杂降解反应
MODPATH	专门用于确定给定时间内稳定或非稳定流中质点运移路径的三维示踪模型	适用于和 MODFLOW 一起使用, 根据 MODFLOW 计算出来的流场, MODPATH 可以追踪一系列虚拟的粒子来模拟从用户指定地点溢出污染物的运动
SEEP2	专门用于计算坝堤剖面渗漏的二维有限元稳定流模型	适用于模拟承压和无压流问题, 也可以模拟饱和和非饱和带的水流; 对无压流问题, 模型可以只局限于饱和带
NUFT	专门用于三维多相不等温水流和运移模型	适用于解决包气带中的一些问题
UTCHEM	专门用于模拟多相流和运移的模型	适用于抽水和恢复的模拟
PEST	专门用于自动进行参数估计	适用于调整计算结果和野外观测值相吻合
UCODE	专门用于自动进行参数估计	适用于调整计算结果和野外观测值相吻合
MAP	专门用于用户快速地建立概念模型	适用于在图上确定表示源汇项、边界、含水层不同参数区域的点、曲线、多边形的空间位置
Borehole Data	专门用于管理样品和地层这两种格式的钻孔数据	适用于来作等值面和等值线、建立 TIN、实体和三维有限元网格
TINs	专门用于表示相邻地层的界面	适用于建立实体模型或三维网格

化、电动修复、生物修复、可渗透反应墙、原位曝气、多相抽提等常用地下水修复技术的原理和应用。

### 6.2.1. 化学氧化法

在地下水的修复技术中, 尤对于水中有机污染物的去除, 尤其是有毒有害、难生物降解的有机污染物, 原位化学氧化技术(In-situ Chemical Oxidation, ISCO)具有周期短、见效快、成本低和处理效果好等优点。ISCO 能有效处理包括三氯乙烯(Trichlorethylene, TCE) [75]、四氯乙烯(Tetrachlorethylene, PCE) [76] 在内的含氯溶剂, 也能处理苯、甲苯、乙苯、二甲苯[77]等结构稳定的有机污染物。研究表明, 原位化学氧化除了单独使用, 还可以与生物法等技术联合使用, 达到修复效果。原位化学氧化技术中, 最常用的氧化剂包括 Fenton 试剂、高锰酸盐、过硫酸盐、臭氧、二氧化氯等。

#### 1) 二氧化氯

二氧化氯( $\text{ClO}_2$ )在水处理中是一种常见的氧化剂, 在修复地下水时通常以气体的形式直接注入污染区, 反应过程中几乎不生成致癌性的三氯甲烷和挥发性有机氯[8]。

#### 2) 臭氧

臭氧通过环加成、亲电反应和亲核反应可以氧化大多数的大分子和带环有机物, 如氯乙烯、氯苯、

**Table 8.** The international typical pollutants underground water remediation target value  
**表 8.** 国际上典型污染物地下水修复目标值

污染物	荷兰 (ug/L)	日本[73] (ug/L)	EPA 筛选值		加拿大	欧盟
			基于保护地下水 (mg/kg)	基于饮用水 (mg/kg)	基于饮用水 (mg/kg)	基于饮用水 (ug/L)
汞(Hg)	0.05	0.5	0.033	0.1	0.001	1.0
砷(As)	60	10	0.0013	0.0450	0.025	10
锌(Zn)	65		370		5	/
镉(Cd)	0.4	10	0.69	0.38	0.005	5
铬(Cr <sup>6+</sup> )	30	50	0.0007	0.05	/	50
铅(Pb)	15	10	0.0018	0.01	/	10
苯	0.2	10	0.0015	0.29	0.005	10
乙苯	4	/	/	/	/	/
甲苯	7	0.6	0.73	0.69	0.024	/
二甲苯	0.2	0.4	0.19	9.9	0.3	/
苯乙烯	6	/	1.3	0.11		/
苯并(a)芘	0.0001	/	0.004	0.24	0.0001	0.01
1,2-二氯乙烷	7	4	0.000048	0.0014	0.005	/
1,1-二氯乙烯	0.8	100	0.1	0.0025	0.014	/
顺-1,2-二氯乙烯	0.8	40	0.011	0.021	/	/
1,1,1-三氯乙烷	0.01	1000	2.8	0.07	/	/
1,1,2-三氯乙烷	0.01	6	0.0001	0.0016	/	/
四氯乙烯	/	10	0.0051	0.0023	0.05	10
莠去津	29 ng/l	/	0.0002	0.29	/	0.1
西维因	2 ng/l	/	1.7	/	0.09	0.1
卡巴呋喃	9 ng/l	/	0.037	0.016	/	0.1
狄试剂	0.1 ng/l	/	0.0001	/	0.0007	0.03

苯及苯的化合物(benzene, toluene, ethylbenzene, xylene, BETX)等。影响臭氧修复效果的主要因素包括土壤含水率和 pH 值, 在非饱和区, 含水率较低时, 臭氧分布较均匀, 地下非均质活动造成的优先流动路径形成较快, 因而氧化效果较好; 臭氧氧化过程中理想的 pH 为 5~8, 最大不超过 9。当污染物浓度较高时, 使用臭氧修复也会产生挥发性有机污染物(volatile organic pollutants, VOCs), 因此需要土壤抽气系统收集气体, 避免其向周边迁移。

### 3) Fenton 试剂氧化

Fenton 高级氧化技术在废水处理领域已得到深入研究, 近年来, 该技术在地下水原位修复方面也受到了更多的重视。Fenton 反应主要是靠  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  反应生成  $\cdot\text{OH}$ ,  $\cdot\text{OH}$  可通过脱氢反应、不饱和烃加成反应、芳香环加成反应及与杂原子氮、磷、硫的反应等方式, 与烷烃、烯烃和芳香烃等有机物进行氧化反应, 从而可以氧化降解土壤和水体中的有机污染物, 使其最终矿化为  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  及无机盐类等小分子物质。反应体系中的 pH 值对 Fenton 反应的效果有很大影响, 最佳 pH 值在 3 左右, pH 升高或降低都会

**Table 9.** Groundwater pollution remediation technology system  
**表 9.** 下水污染修复技术体系

技术类别	技术名称
物理法	水动力控制法
	流线控制法
	被动收集法
	原位加热法
化学法	化学氧化法
	土壤改性法
生物法	电化学动力法
	生物注射法
	植物修复法
复合法	生物反应器法
	可渗透反应墙技术
	抽出处理技术
	原位曝气技术
	多相抽提技术

削减反应效率[78]。Chen [79]等人研究了 Fenton 试剂对地下水中 TCE 的降解情况,发现当 pH 为 3 时,水中 TCE 的降解率能达到 93%~100%,土壤泥浆中的 TCE 降解率能达到 98%~102%,论证了用 Fenton 对地下水进行原位化学氧化修复的可行性。

近年来,人们把紫外光、臭氧[80],铁矿石等引入 Fenton 试剂,增强了 Fenton 试剂的氧化能力,节约了过氧化氢的用量[81]。Pagano [82]等人比较了零价铁/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、零价铁/Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>和零价铁/Cu<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>三个类 Fenton 体系对地下水中氯苯的降解效果,结果表明当地下水中的 TOC 超过 12 mg/L,体系中有 Fe<sup>3+</sup>存在时,零价铁/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>对氯苯的降解效果会被 Fe<sup>3+</sup>加强;Miao [83]等人研究了 Fe<sup>2+</sup>/SPC(过碳酸钠)组成的类 Fenton 体系对地下水中 PCE 的降解效果,研究表明,当体系中的 Fe<sup>2+</sup>/SPC/PCE 的摩尔比为 8/8/1 时,PCE 在 20℃室温下 5 min 之内就可以被降解完成。

#### 4) 高锰酸盐氧化

高锰酸盐是化学氧化技术中常用的氧化剂,其氧化电位为 1.695 eV,可以氧化绝大多数的高分子有机污染物,如 PCE/TCE/DCE/VC [84] [85]、BETX [86]、多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbon, PAH) [87]等。高锰酸盐氧化有机物的途径主要有电子捕获、氢原子捕获、氢离子捕获和供氧,实际路径很大程度上取决于所取出有机物的结构和溶液的浓度。目前大多数的研究认为高锰酸盐是通过供氧的途径氧化烯烃,烯烃得到高锰酸盐产生的 2 个氧原子而转化成顺式二醇[88]。在去除重金属方面,Phatai [89]等人研究了用 KMnO<sub>4</sub> 来去除地下水中 Mn<sup>2+</sup>,将 Mn<sup>2+</sup>浓度由 0.5 mg/L 降至 0.05 mg/L,同时探讨了体系 pH 值、曝气量和搅拌速度之间的关系。在有机物降解方面,Liang [90]等人将 KMnO<sub>4</sub> 氧化与 PRB 技术结合起来,开发出一套可控的 KMnO<sub>4</sub> 释放系统,来去除地下水中的 TCE,经过 76 天的处理,地下水中 TCE 的去除率达到 95%以上。

#### 5) 过硫酸盐氧化

用于地下水修复的过硫酸盐通常是指过二硫酸盐(S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>),自然界中常以钠盐、钾盐和铵盐的形式存

在,一般选用过硫酸钠来作为氧化剂修复地下水。过硫酸盐产生的 $\text{SO}_4 \cdot^-$ 的氧化还原电位为2.6 eV,强于 $\text{H}_2\text{O}_2$ 和 $\text{KMnO}_4$ ,理论上能降解绝大多数的有机污染物,并将其完全矿化成 $\text{CO}_2$ 和无机酸[91]。其基本原理是:在加热[92]、紫外光[93]或存在过渡金属离子[94](如 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^{2+}$ )条件下, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 产生的 $\text{SO}_4 \cdot^-$ 能够高效的氧化降解大部分有机物。近年来应用过硫酸盐活化处理污染地下水的研究开始兴起。Zhou [95]等人研究了用亚铁离子( $\text{Fe}^{2+}$ )活化过硫酸盐对As(III)和农药敌草隆的降解情况加入柠檬酸或EDTA来维持 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度,研究发现在酸性条件下,加入柠檬酸的 $\text{Fe}^{2+}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 体系对As(III)和农药敌草隆的去除效率较高,降解效率分别达到90%和100%。Antoniou [93]以地下水中的农药锈去津和4种挥发性有机物(甲基叔丁醚,顺二氯乙烯,1,4-二氧己环,1,1,1-三氯乙烷)为目标污染物,用UVC来活化,比较了UVC/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 和UVC/ $\text{H}_2\text{O}_2$ 两个体系的降解效果,研究发现在碳酸氢盐的存在下,UVC/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 对锈去津和VOCs的降解效果较好。

### 6.2.2. 电动修复法

与此同时,电动力学法也运用在去除地下有机污染物中。电动力学技术是利用土壤、地下水、污染物的电动力学性质对环境进行修复的新技术[96]。Acar [97]研究了用电动力学方法为微生物输送营养元素,例如氨氮和容易摄取的碳等。结果显示:在高岭土中,当氨氮和硫酸根离子浓度分别100 mg/L和200 mg/L时,其迁移速度大约是每天10 cm。电化学动力修复技术[98]既克服传统技术严重影响土壤的结构和地下所处生态环境的缺点,又可以克服现场生物修复过程非常缓慢、效率低的缺点。然而相对其他生物化学修复技术,电动修复成本较高,在我国应用不多。

### 6.2.3. 原位加热技术

原位加热技术主要包括:1) 天然气加热修复技术,即天然气燃烧气通过纵横交错的水平和垂直井的网络输送至地下,将污染物脱附后通过抽提井带出。加热温度范围在70℃~400℃之间;2) 电阻加热,即利用交流电通过电阻产生热量,加热土壤和地下水,使其中的污染物挥发,最适处理污染源区域;3) 蒸汽增强抽提,即向地下注射加热蒸汽,将污染物从土壤或地下水转移入移动相,并通过SVE或MPE系统回收污染物。原位加热技术已在浙江、江苏和西南少数场地开展小规模工程应用。

2014年4月,美国GEO (TPS TECH)公司在南京授权签约仪式上,正式授权江苏大地益源环境修复有限公司在中国区域使用推广GTR(燃气原位热脱附)技术。2015年6月,浙江博世华环保科技有限公司依托浙江省污染修复技术企业研究院,积极与德国知名修复公司合作开发原位热脱附修复技术,取得了良好的修复示范效果。2016年8月,北京建工环境修复有限公司“污染场地原位蒸汽加热与SVE耦合关键技术应用与研究”项目通过专家组鉴定,该项目是针对BTEX(苯系物)、TPHs(总石油烃)等有机污染问题,研发出了原位蒸汽加热-SVE耦合处理工艺及设备,该技术具有安全绿色、运行成本低、修复效率高特点,极具推广价值。

### 6.2.4. 生物修复方法

生物修复方法是目前成本低、易操作、生态环保的一种地下水污染修复方法。该法利用土著或经驯化的生物(植物、微生物、原生动物)在可调控的环境下将污染物降解。土壤多种参数,如碳源能源、微生物种类、电子受体、营养因素和环境因素等显著影响生物修复的效率。

#### 1) 生物注射法

生物注射法是指通过向地下水中注入无机营养物质或电子受体,刺激土著微生物的生长,从而对水中的污染物进行生物降解[99]。多项研究表明,生物注射修复法对某些氯代溶剂如CT、TCA、TCE [100]、PCE [101]等均有很好的降解效果,同时也可降解汽油或燃料,如MTBE、石油烃[102]、烷基苯、含油废

物等,对于一些无机物(如铀)也有较好的去除效果。张胜[103]等人在修复陕北黄土区石油污染地下水时,采用优化土著微生物菌群的生物技术,进行了地下水中石油的降解与修复的试验研究。优化出的菌群初步鉴定主要有:假单胞杆菌、微球菌属、放线菌属、真菌类的青霉属和曲霉属等,实验结果表明,初始石油烃含量为 182.5 mg/L, 862.5 mg/L, 1695.0 mg/L 的情况下,经过 28~37 d 的微生物修复,地下水中石油的降解率可达 27.4%~92.46%。

### 2) 植物修复法

植物修复技术[104]主要分为植物提取修复[128]、植物挥发修复、植物稳定修复。植物提取修复是利用超富集植物吸收地下水中的重金属使其转运到植物的地上部分,最后通过收割植物而达到净化效果的修复技术。美国德克萨斯州沃斯堡市[105]海军航空站的地下水修复中,以三氯乙烯为目标污染物,1996年开始植物修复工程,分区种植杨树种苗,同时安置监测井对地下水水位和三氯乙烯浓度进行监测。7年后修复结果表明,通过杨树根部的吸收、植物的挥发和生物活动,能显著的减少地下水中三氯乙烯的量,同时杨树根际碳源的分泌也能显著促进微生物对三氯乙烯的降解。

### 3) 异位生物修复技术

异位生物修复技术是指将地下水抽提到地上后进行生物反应器的处理。生物反应器类型有多种形式,如细菌悬浮生长的活性污泥反应器、串联间歇反应器,生物固定生长的生物滴滤池、生物转盘和接触氧化反应器,厌氧菌处理的厌氧消化和厌氧接触反应器,以及高级处理的流化床反应器、活性炭生物反应器等。Zein [106]等人用一种生物质集中反应器来处理被石油污染的地下水。生物质集中反应器是一种重力流的膜生物反应器,利用好氧生物来降解有机污染物。经过 6 个月的处理,地下水中的 MTBE 降至 5 mg/L 之下,达到了加州饮用水标准,其生物降解的副产物 TBF 含量也低于 MTBE。BETX 也有很高的降解率,最终浓度低于 1 mg/L。

## 6.2.5. 可渗透反应墙(Permeable Reactive Barrier, PRB)

在地下水修复技术中,可渗透反应墙是一种被动的原位修复技术,根据美国环保局(USEPA, 1998)发行的《污染物修复的 PRB 技术》手册的定义,PRB 技术是指在地下安装活性材料墙体以便拦截污染物羽状体,使污染物羽状体通过反应介质后,转化为环境接受的另一种形态,或使污染物浓度达到环境标准的技术。

PRB 主要有两种结构类型:连续性反应墙式(Continuous Reactive Wall)和漏斗导水式(Funnel-and-Gate),近年来 PRB 技术出现了一些新的反应墙,如原位氧化还原控制墙、可渗透生物反应墙[107]、地质虹吸墙(Geosiphon Cell)等(图 1)。

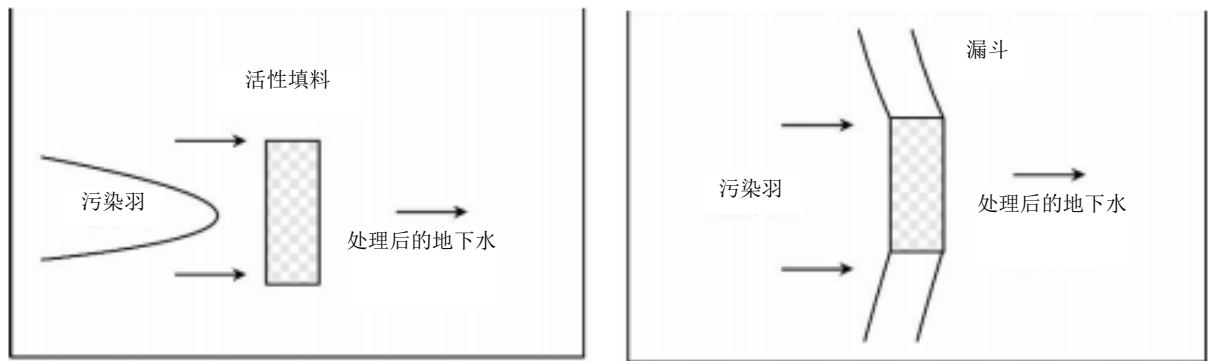


Figure 1. The basic structure type of single processing system of PRB

图 1. PRB 单处理系统基本结构类型

从修复原理角度来看, PRB 可分为基于物理修复的 PRB, 基于化学修复的 PRB 和基于生物修复的 PRB 三种类型。基于物理修复的 PRB, 采用的活性材料包括沸石[108]、活性炭[109]、磷灰石[110]等介质, 通过吸附作用来提高污染物去除率。实际应用中, 经常加入铁基材料(常用零价铁)[111], 通过铁的还原作用先将复杂污染物转化为简单有机物, 再通过吸附去除。

基于化学机理的 PRB 技术, 使用的活性材料主要有羟基磷酸盐、石灰石、转化赤泥、零价铁、亚硝酸钠[112]等。羟基磷酸盐和石灰石主要是沉淀剂, 可使水中的金属离子产生沉淀, 可用来去除的重金属主要有 Cu [113]、Cd [114]、Pb [114]、Ni [115]和 Zn [116]等; 零价铁是还原剂, 可用来还原有机污染物, 使有机污染物发生脱卤或氢解反应以实现脱毒。

上述活性材料通常组合使用来提高修复效果。Wilopo [117]等人对 PRB 技术处理 As、Mn 污染的地下水进行了研究, 结果表明, As 和 Mn 可通过堆肥活性填料和零价金属吸附和共沉淀去除; Suponik [118]以零价铁作为反应介质进行重金属去除的模拟试验, 结果显示地下水中的 Cr、Cu、Ni、Co、Pb、Cd、Zn 去除效果均较好; Gibert [119]等人用石灰石和零价铁相组合的 PRB 来处理酸性矿山的地下水, 通过对处理后的水进行分析检测可知, 金属砷的含量和酸度得到有效的降低, 剩余的砷和金属离子可通过共沉淀以及氢氧化铁(铝)的吸附而去除, 最终砷的浓度低于 10 ug/L。

基于生物降解机理的 PRB 技术, 基本机理是消除环境中电子受体及氮磷等营养物质的限制, 使微生物处于正常或活跃状态, 进而促进地下水中有有机污染物的好氧或厌氧生物降解, 可去除氯代溶剂[120]、芳香烃类[121]以及杀虫剂[122]等。Boni [123]和 Ozturk [124]等人通过改变有机质或氮的供给量, 来研究生物活性对地下水中  $\text{Cr}^{6+}$  和 TCE 的影响; Chen [125]等人研究了零价铁 PRB 对苯和甲苯的生物降解作用, 表明在碱性条件下, 苯的去除率为 43%, 甲苯的去除率为 26%; Borden [126]研究了乳化油可渗透生物反应墙(PRBB)降解地下水中的高氯酸盐和 1,1,1-三氯乙烷的中试试验, 结果表明, 2 年内高氯酸盐的浓度由最初的 3100~20,000 mg/L 降至检出限之下(<4 mg/L); 4~18 个月内, TCA 的浓度由 30~70 mg/L 降至 0.2~4 mg/L, 表明 PRBB 对地下水中的有机物有非常好的去除效果。

#### 6.2.6. 抽出处理技术(Pump Treatment, P&T)

除 PRB 技术外, 抽出处理(P&T)技术[127]应用最为广泛, 技术体系也日趋成熟。该方法的理论依据是, 多数有机物由于密度小而浮于地面附近, 污染地下水可被抽取之后带到地表进行处理, 达标后再灌入地下。由于液体的物理化学性质各异[128], P&T 技术对有机污染物中的 LNAPL 去除效果明显, 而对于 DNAPL 治理耗时长且效果不明显。在 1982~2008 年期间, 美国超级基金计划完成的地下水修复工程中[129], 单纯使用抽出一处理技术的项目占 50%, 而涉及抽出一处理技术的复合修复技术项目数量达到 801 个, 占地下水修复场地总数的 77%。

我国专家在地下水抽出一处理技术方面进行了理论研究和实际应用。何士华等[130]对于抽出一处理技术治理污染地下水的目标和运行监测进行了评述, 指出由于污染物的不同特性以及污染场地的特点使得地下水污染修复的难度和可能达到的治理目标不同。陈功新等[131]运用抽出一处理技术对 TCE 地下水污染场地进行模拟研究表明, 采用抽出一处理技术对于污染物浓度高且分布集中的地下水是行之有效的方法, 在较短时间内可以取得良好的效果, 但随着地下水中污染物浓度降低, 其运行时间增长、成本增加, 有可能引起地下水的二次污染。

#### 6.2.7. 原位曝气技术

原位曝气法可用于土壤和地下水的修复[132], 其原理是将压缩空气经由注射井注射到地下水中, 注射井的位置应低于污染物的最低位置, 使得注入的空气可以向上运移, 进行传质和转化, 污染物由空气带走或被生物降解[133]。原位曝气技术常与土壤气相抽提技术(soil-vapor-extraction, SVE)连用, 将空气抽

出进行处理后排放。原位曝气技术适用于挥发性有机污染物(VOCs), 通常包括石油烃和氯代溶剂(如 TCE) 等。

Jeffrey [134]等人用原位曝气技术修复 VOCs 污染地下水, 研究发现溶解相的氯代溶剂在初始阶段去除率较高, 随后会降低; 空气注入速率提高, 污染物的去除率随之提高, 尤其是在曝气初始阶段, 去除率提高较为明显, 表明污染物可以有效的转移到气相中, 从而被抽出处理。陈华清[135]等人用 TMVOC 模拟软件模拟了 PCE/TCE 在渗流区“自然”环境条件下的污染物泄露、重新分布和原位曝气修复过程中的污染物运移行为, 研究表明在含水层底部的 7 个曝气孔同时以  $12 \text{ m}^3/\text{h}$  的速率将空气注入, 只需 180 d 即可完全修复苯系物污染区域, 该条件下单井有效修复半径约 5 m, 有效修复范围优于从含水层中部和中下部进行曝气; 刘晓娜[136]等人也通过 TMVOC 模拟软件研究了地下水水位出 LNAPL 层的迁移转化, 研究表明增大曝气量能提高气相渗透率及气相-液相接触面积, 扩大污染物修复范围, 但最大曝气量是  $12 \text{ m}^3/\text{h}$ , 超过之后曝气量对修复效果影响甚微。

### 6.2.8. 多相抽提技术(Multi-Phase Extraction)

多相抽提技术(MPE)是气相抽提技术(SVE)技术的升级[137], 是一种综合 SVE 和地下水抽提的技术, 能同时修复地下水、包气带和含水层土壤中的污染物。多相抽提技术由多相抽提、多相分离和污染物处理 3 部分组成, 采用真空抽提或辅助真空抽提的方式。较 SVE 技术而言, 修复范围更大, 减少了含水层土壤被地下水再次污染的风险。多相抽提设备是 MPE 技术的核心, 可分为仅有真空提供动力的单泵系统和由真空设备和水泵提供动力的双泵系统, 如下图 2 所示。

MPE 技术可用于修复土壤包气带中的挥发性和半挥发性有机物(VOC/SVOC), 在 MPE 的真空作用下, 有机物可以挥发至土壤中, 从而被抽提出来, 同时由于气体的流动, 可以向土壤中提供氧气, 加速好氧微生物对污染物的降解。上海格林曼环境技术有限公司[6]在修复某电子机械厂搬迁后原址的地下水时, 采用了多相抽提和化学氧化技术向结合的方法。该场地地下水主要污染物包括石油烃、苯系物和多

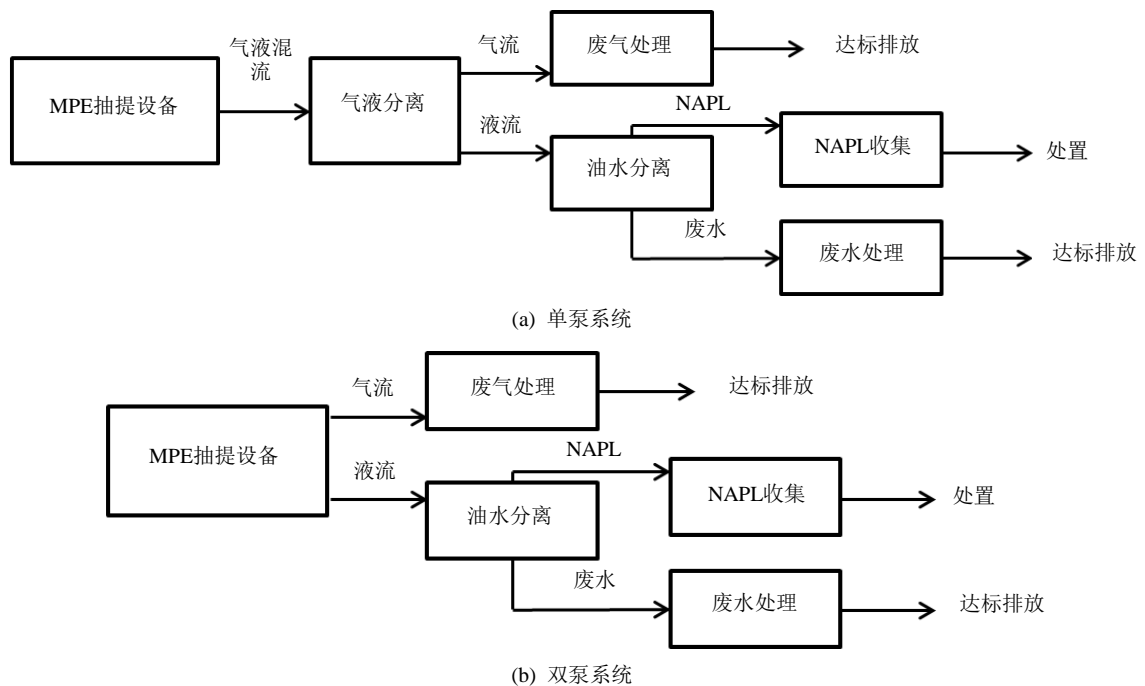


Figure 2. Flowchart of the MPE system [138]

图 2. MPE 修复系统工艺流程[138]

环芳烃，并且部分区域发现有轻质非水相液体(LNAPL)，该案例首先采用多相抽提技术回收地下水中的LNAPL，并去除土壤气体和地下水中的溶解态有机物，再加入“过硫酸钠 + NaOH”进行活化化学氧化。监测结果表明该场地地下水污染物浓度达到了修复目标。

## 7. 问题与展望

尽管地下水学科发展与污染修复工作已经引起社会各界的广泛关注，地下水修复技术发展也日趋成熟(表 10)，但我国地下水修复相关的科学研究与工程实施还存在诸多问题，如地下水相关的法律与标准制定相对滞后；地下水污染地区水文地质资料与历史资料缺失；对地下水污染调查的重视程度与实际投入不足；土壤修复过程中往往忽视地下水的同步修复以及修复过程中的二次污染防治问题得不到重视等等。为此，作者提出以下展望：

**Table 10.** Merits, demerits and range of application of various remediation techniques [91] [139] [140] [141]

**表 10.** 各种修复技术的优缺点及适用范围[91] [139] [140] [141]

技术名称	适用污染物	不适用污染物	优点	缺点
原位化学氧化法	汽油、柴油、BTEX、轻馏分PAH、含氯溶剂、MTBE	重馏分矿物油、重馏分 PAHs、PCB	能够原位分解污染物，可以达到污染物快速降解的效果，一般在数周或者数月可以显著降低污染物浓度；除芬顿试剂外，副产物较低；其操作和维护成本较低；与后处理固有的衰减的监测相容性较好，并可促进剩余污染物的需氧降解；对场地操作的影响较小	总的投资可能较高；氧化剂不易达到渗透率较低的地方；芬顿试剂会产生大量的易爆炸的气体，因此需采取相应的预防措施；将土壤修复至背景值或者污染物浓度极低的情况在经济上可能代价较大；可能造成氧化剂的大量损失；可能造成含水层化学性质的改变以及由于孔隙中的矿物沉淀而造成含水层的堵塞；溶解的污染物在氧化数周之后可能产生“反弹”现象
生物注射法、生物反应器法	石油烃、NAPLs、大多数的有机污染物	难生物降解的有机物如六六六、二噁英、酚类物质	修复时间短，效率高，费用少，修复范围较大	使用条件受场所限制，只适用于土壤气提技术可行的场所，同时效果会受到岩相学和土层学的影响；对处理黏土层效果较差；使用的微生物可能需要被驯化，注入井有堵塞风险
渗透反应墙(PRB)技术	重金属、氨氮、MTBE、硝酸盐、硫酸盐、磷酸盐、氯化乙烯、多氯联苯、酚类物质	复合污染场物	就地修复、工程设施简单、能够达到对多数污染物的清除，可以根据含水层类型、水力学参数、污染物种类、污染物浓度高低等选择合适的反应装置	反应过程中产生的沉淀会引起介质阻塞、材料失活、催化剂钝化；还原脱氯过程中可能产生毒性更大的副产物；装置全部在地下、更换修复方案复杂、反应材料需要定期清理、检查更换
抽出处理(P&T)技术	绝大多数污染物	DNAPLs(重非水相液体)	设备简单、易于安装和操作、试用范围广、地上污水净化工艺比较成熟	只对有机污染物中的轻非水相液体去除效果很明显，而对于重非水相液体来说，治理耗时而且效果不明显；易受场地水文地质条件限制；运行维护成本高
原位曝气技术	石油类污染、苯系物、二恶英类、多环芳烃、有机农药类、多氯萘类和多溴联苯类、有机氯化物	难挥发有机物，重金属	处理效果好、易操作	只适用在中低沸点的污染物
多相抽提技术	挥发性和半挥发性有机物，LNAPL, DNAPL	重金属	同时处理以气相、吸附相和自由相存在的污染物；通过降低地下水位，使更多的含水层暴露于气相中；为低挥发性污染物创造了好氧降解条件；可在渗透性较低的土壤中采用；能有效去除毛细管带的 NAPL；修复时间较短	有些 MPE 系统应用深度受限制；相对传统的抽提工艺，MPE 系统的前期启动和调试时间较长修复成本增加；抽提设备较为复杂，包括水相及气相处理设备；处理工艺(分离和处理)及其优化调试复杂(水量、水位和真空度)



1) 尽快出台地下水修复相关法律与标准。与美国、英国等其他国家相比,我国地下水修复的相关法律与标准制定严重滞后,因此,具体修复项目在制定修复目标值时,往往只能依据风险评估相关数据或地下水环境质量标准,这就导致过度修复或现有修复技术和工期达不到标准的情况,因此地下水修复的相关法律与标准亟待出台;

2) 完善地下水监测站网与数据库的建设工作。美国的地下水监测站网建设工作起步较早,近三十年的常规检测数据都有存档,对地下水修复工程的实施具有重大参考价值。而我国的地下水监测站网与国外相比亟待完善,常规监测数据及地下水水文地质资料缺失,给修复工程实施造成了一定的障碍;

3) 重视污染地块前期调查与概念模型的构建。与修复工程费用相比,我国污染地块土壤及地下水调查费用偏低,占比仅1%~5%,而美国污染场地调查与评估费用占比可达40%;迁移转化软件和概念模型的应用较少,污染成因及污染物的迁移转化规律不能详细阐明。因此要加大污染场地前期调查与评估的工作投入,运用薄膜界面探测系统(MIP)、水力剖面探测仪(HPT)等高精度场地表征(HRSC)手段,辅之以Modflow等地下水迁移转化模型,准确建立污染场地地下水概念模型,指导地下水修复工程的实施;

4) 加强绿色、原位修复技术的探索和地下水修复工程示范项目的建设。近两年土地主管部门已加大“土水一体”修复工作的重视,地下水修复项目日渐增多,但限于工期与技术发展,多数为抽出处理技术,而微生物修复、微生物—化学耦合修复等绿色、原位修复技术的应用有待进一步的提高。因此,建议加强绿色、原位修复技术的探索以及工程示范项目的建设,完善、提高我国地下水修复行业的技术体系和水平。

## 参考文献 (References)

- [1] 2014年中国水资源公报[R]. 中华人民共和国水利部, 2014.
- [2] Barbash, J.E. and Roberts, P.V. (1986) Volatile Organic Chemical Contamination of Groundwater Resources in the U.S. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, **58**, 343-348.
- [3] Barbash, J.E., Thelin, G.P., Kolpin, D.W. and Gilliom, R.J. (2001) Major Herbicides in Ground Water: Results from the National Water-Quality Assessment. *Journal of Environmental Quality*, **30**, 831-845. <https://doi.org/10.2134/jeq2001.303831x>
- [4] 王昭, 石建省, 张兆吉, 等. 地下水有机污染研究综述[C]//中国地质学会. 第四届海峡两岸土壤及地下水污染与整治研讨会论文集. 西安. 2008: 272-276.
- [5] 金阳, 姜月华, 李云. 地下水砷污染研究进展[J]. 地下水, 2015, 37(1): 67-69.
- [6] 张晶, 张峰, 马烈. 多相抽提和原位化学氧化联合修复技术应用——某有机复合污染场地地下水修复工程案例[J]. 环境保护科学, 2016, 43(3): 154-158.
- [7] 井柳新, 程丽. 地下水污染原位修复技术研究进展[J]. 水处理技术, 2010, 36(7): 6-9.
- [8] Matthess, G. (1984) Unsaturated Zone Pollution by Heavy Metals. In: Yaron, B., Dagan, G. and Goldshmid, J., Eds., *Pollutants in Porous Media*, Springer, Berlin Heidelberg, 79-93. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-69585-8\\_8](https://doi.org/10.1007/978-3-642-69585-8_8)
- [9] Legrand, H.E. (1965) Patterns of Contaminated Zones of Water in the Ground. *Water Resources Research*, **1**, 83-95. <https://doi.org/10.1029/WR001i001p00083>
- [10] De Laguna, W. (1966) A Hydrologic Analysis of Postulated Liquid-Waste Releases. Brookhaven National Laboratory, Suffolk County, New York.
- [11] Gillham, R.W. and Cherry, J.A. (1982) Contaminant Migration in Saturated Unconsolidated Geologic Deposits. *Geological Society of America Special Papers*, **189**, 31-62.
- [12] Schwille, F. (1981) Groundwater Pollution in Porous Media by Fluids Immiscible with Water. *Science of the Total Environment*, **21**, 451-463.
- [13] 方志杰. 水文地质条件对城市地下水污染的影响[J]. 环境保护, 1979(1): 18-20.
- [14] 官宜文, 刘建新, 郑瑶青, 孙亦樑. 乐果农药厂有机磷化合物对周围地下水污染的研究[J]. 环境科学, 1979(2).
- [15] G. Frank, 陈恩健. 肥料使用与地表水和地下水污染的关系[J]. 土壤学进展, 1979, 7(3).

- [16] 张绍增. 关于广西岩溶地下水污染类型及防治问题[J]. 水文地质工程地质, 1982(4): 33.
- [17] 李建庚. 城市地下水污染及综合治理措施[J]. 甘肃环境研究与监测, 1984(4): 18-24.
- [18] Kurwadkar, S. (2014) Emerging Trends in Groundwater Pollution and Quality. *Water Environment Research*, **86**, 1677-1691. <https://doi.org/10.2175/106143014X14031280668290>
- [19] Elias, D., Angeliki, M., Vasiliki, M., Maria, T. and Christina, Z. (2014) Geospatial Investigation into Groundwater Pollution and Water Quality Supported by Satellite Data: A Case Study from the Evros River (Eastern Mediterranean). *Pure and Applied Geophysics*, **171**, 977-995. <https://doi.org/10.1007/s00024-012-0621-2>
- [20] 胡丽娟, 董晓丹, 周琪. 零价铁修复土壤及地下水的 PRB 技术[J]. 环境保护科学, 2005, 31(4): 48-50.
- [21] 刘翔, 唐翠梅, 陆兆华, 卢欣, 李森. 零价铁 PRB 技术在地下水原位修复中的研究进展[J]. 环境科学研究, 2013, 26(12): 1309-1315.
- [22] 朱雪强, 韩宝平, 尹儿琴. 地下水 DNAPLs 污染的研究进展[J]. 四川环境, 2005, 24(2): 65-70.
- [23] 崔俊芳, 郑西来, 林国庆. 地下水有机污染处理的渗透性反应墙技术[J]. 水科学进展, 2003, 14(3): 363-367.
- [24] 陆泗进, 王红旗. 地下水污染修复的可渗透性反应墙技术[J]. 上海环境科学, 2005(6): 231-236.
- [25] 赵琪, 苏小四, 左恩德, 武显仓, 马飞华. 某石油烃污染场地包气带介质及含水介质 TPH 污染特征[J]. 科技导报, 2015, 33(7): 25-29.
- [26] 胡俊杰, 闫春林, 周红, 张亚珍, 菅小东. 卤代脂肪烃鱼类急性毒性 QSAR 模型研究[J]. 环境化学, 2010, 29(1): 48-52.
- [27] 李佳乐, 张彩香, 王焰心, 廖小平, 姚林林, 刘敏, 徐亮. 太原市小店区污灌区地下水中多环芳烃与有机氯农药污染特征及分布规律[J]. 环境科学, 2015, 36(1): 172-178.
- [28] 崔学慧, 李炳华, 陈鸿汉. 太湖平原城近郊区浅层地下水中多环芳烃污染特征及污染源分析[J]. 环境科学, 2008, 29(7): 1806-1810.
- [29] 邓少坡, 骆永明, 宋静, 等. 典型地区多介质环境中多氯联苯、镉致癌风险评估[J]. 土壤学报, 2011, 48(4): 731-742.
- [30] 黄益宗, 郝晓伟, 雷鸣, 铁柏清. 重金属污染土壤修复技术及其修复实践[J]. 农业环境科学学报, 2013, 3(3): 409-417.
- [31] 范拴喜, 甘卓亭, 李美娟, 等. 土壤重金属污染评价方法进展[J]. 中国农学通报, 2010, 26(17): 310-315.
- [32] 周建军, 周桔, 冯仁国. 我国土壤重金属污染现状及治理战略[J]. 中国科学院院刊, 2014(3): 315-320.
- [33] 王莹, 陈玉成, 李章平. 我国城市土壤重金属的污染格局分析[J]. 环境化学, 2012, 31(6): 763-770.
- [34] Haloi, N. and Sarma, H.P. (2012) Heavy Metal Contaminations in the Groundwater of Brahmaputra Flood Plain: An Assessment of Water Quality in Barpeta District, Assam (India). *Environmental Monitoring and Assessment*, **184**, 6229-6237. <https://doi.org/10.1007/s10661-011-2415-x>
- [35] Kumar, M., Furumai, H., Kurisu, F. and Kasuga, I. (2013) Potential Mobility of Heavy Metals through Coupled Application of Sequential Extraction and Isotopic Exchange: Comparison of Leaching Tests Applied to Soil and Soakaway Sediment. *Chemosphere*, **90**, 796-804. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.09.082>
- [36] Murakami, M., Nakajima, F. and Furumai, H. (2008) The Sorption of Heavy Metal Species by Sediments in Soakaways Receiving Urban Road Runoff. *Chemosphere*, **70**, 2099-2109. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.08.073>
- [37] 孙辉. 重金属污染地下水的电动力学修复技术[J]. 徐州建筑职业技术学院学报, 2005, 5(3): 24-26.
- [38] 杨强, 李金轩, 丁伟翠. 浅析地下水污染的主要途径、危害及防治[J]. 西部探矿工程, 2013, 29(6): 72-75.
- [39] 梁健, 娄华君, 张征. GMS 在地下水污染迁移模拟中的应用[J]. 安徽农业科学, 2016, 44(22): 239-241.
- [40] Chen, B.B., Gong, H.L., Li, X.J., Lei, K.C., Lin, Z. and Wang, Y.B. (2013) The Impact of Load Density Differences on Land Subsidence Based on Build-Up Index and PS-InSAR Technology. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, **33**, 2198-2202.
- [41] Bressan, M.A. and Dos Anjos, C.E. (2003) Techniques of Remote Sensing Applied to the Environmental Analysis of Part of an Aquifer Located in the Sao Jose dos Campos Region sp, Brazil. *Environmental Monitoring and Assessment*, **84**, 99-109. <https://doi.org/10.1023/A:1022895332069>
- [42] 张艳, 徐斌. 信息技术支持下的灌区地下水水质调查评价[J]. 水资源保护, 2010, 26(4): 30-34.
- [43] 2004 H J T. 地下水环境监测技术规范[S]. 2004.
- [44] 杨建青, 章树安, 陈喜, 等. 国内外地下水监测与管理比较研究[J]. 水文, 2013, 33(3): 18-24.

- [45] Rifai, H., Haasbeek, J., Bedient, P., *et al.* (1987) Bioplume II Computer Model of Two-Dimensional Contaminant Transport under the Influence of Oxygen-Limited Biodegradation in Ground Water (for Microcomputers). Model-Simulation. Environmental Protection Agency, Ada, OK, USA. Robert S. Kerr Environmental Research Lab.
- [46] Langevin, C.D. and Guo, W. (2006) MODFLOW/MT3DMS-Based Simulation of Variable-Density Ground Water Flow and Transport. *Ground Water*, **44**, 339-351. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.2005.00156.x>
- [47] Bumb, A.C., Mitchell, J.T. and Gifford, S.K. (1997) Design of a Ground-Water Extraction/Reinjection System at a Superfund Site Using MODFLOW. *Ground Water*, **35**, 400-408. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.1997.tb00099.x>
- [48] Heinzer, T. and Hansen, D.T. (1996) Development of a Graphical User Interface in GIS Raster Format for the Finite Difference Ground-Water Model Code, MODFLOW. American Society for Testing and Materials, 239-249.
- [49] Knab, G., Rembe, M., Wenske, D., *et al.* (1998) A New AutoCAD-Based Graphical Interface to MODFLOW, MODPATH and MT3D Including Support for a New Mass Transport Simulation Algorithm (Front Limitation Algorithm). *MODFLOW'98*, Golden, 1998, 4-8.
- [50] Tsou, M.-S. and Whittemore, D.O. (2001) User Interface for Ground-Water Modeling: ArcView Extension. *Journal of Hydrologic Engineering*, **6**, 251-257. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)1084-0699\(2001\)6:3\(251\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)1084-0699(2001)6:3(251))
- [51] Bobba, A.G. (2012) Ground Water-Surface Water Interface (GWSWI) Modeling: Recent Advances and Future Challenges. *Water Resources Management*, **26**, 4105-4131. <https://doi.org/10.1007/s11269-012-0134-x>
- [52] Rifai, H.S., Newell, C.J., Gonzales, J.R. and Wilson, J.T. (2000) Modeling Natural Attenuation of Fuels with Bioplume III. *Journal of Environmental Engineering*, **126**, 428-438. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2000\)126:5\(428\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2000)126:5(428))
- [53] Gupta, S.K., Cole, C.R. and Pinder, G. (1984) A Finite-Element Three-Dimensional Groundwater (FE3DGW) Model for a Multiaquifer System. *Water Resources Research*, **20**, 553-563. <https://doi.org/10.1029/WR020i005p00553>
- [54] Yeh, G. and Ward, D. (1981) FEMWASTE: A Finite-Element Model of Waste Transport through Porous Saturated-Unsaturated Media. Oak Ridge National Lab., TN, USA.
- [55] Guiguer, N., Molson, J., Frind, E., *et al.* (1994) FLOTRANS User Guide. Waterloo Centre for Groundwater Research and Waterloo Hydrogeologic Inc., Waterloo, Canada.
- [56] Schroeder, P., Morgan, J., Walski, T., *et al.* (1984) The Hydrologic Evaluation of Landfill Performance (HELP) Model, Volume I, User's Guide for Version I. US EPA, Cincinnati.
- [57] Harbaugh, A.W. and McDonald, M.G. (1996) Programmer's Documentation for MODFLOW-96, an Update to the US Geological Survey Modular Finite-Difference Ground-Water Flow Model. US Geological Survey, Branch of Information Services [distributor].
- [58] Chan, T., Scheier, N. and Guvanasen, V. (1999) MOTIF Version 3.2 Theory Manual. Report 06819-REP-01200-0091-R00, Ontario Power Generation Inc., Nuclear Waste Management Division, Toronto, Ontario.
- [59] Prickett, T.A., Naymik, T.G. and Lonquist, C.G. (1981) A "Random Walk" Solute Transport Model for Selected Groundwater Quality Evaluations. Bulletin 65, 103, 68.
- [60] Clement, T., Sun, Y., Hooker, B. and Petersen, J.N. (1998) Modeling Multispecies Reactive Transport in Ground Water. *Groundwater Monitoring & Remediation*, **18**, 79-92. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6592.1998.tb00618.x>
- [61] Huyakorn, P., Broome, R., Kretschek, A., *et al.* (1984) SEFTRAN: A Simple and Efficient Flow and Transport Code. GeoTrans Inc., Herndon, Virginia.
- [62] Voss, C.I. and Provost, A.M. (1984) Sutra. United States Geological Survey Water Resources Investigation Report.
- [63] Kumar, A. and Lee, J.B. (1991) Software to Study Environmental Effects of Hazardous Waste Sites. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, **10**, M7-M10. <https://doi.org/10.1002/ep.670100208>
- [64] Zheng, C., Anderson, M.P. and Bradbury, K.R. (1989) Effectiveness of Hydraulic Methods for Controlling Groundwater Contamination. Baltimore, Maryland: Groundwater Contamination. International Association of Hydrological Sciences, Washington DC, 173-179.
- [65] Xi, D., Zhang, S.Y., He, Q.L., Chen, L., Zhang, J. and Huo, A.D. (2014) A Coupled Model Simulation And Application of Swat-Modflow Based on the Technology of GPR. *Journal of Water Resource Research*, **3**, 298-306.
- [66] Bhattacharjee, N.V. and Tollner, E.W. (2016) Improving Management of Windrow Composting Systems by Modeling Runoff Water Quality Dynamics Using Recurrent Neural Network. *Ecological Modelling*, **339**, 68-76. <https://doi.org/10.1016/j.ecolmodel.2016.08.011>
- [67] Menendez, A.N., Lecertúa, E.A., Badano, N.D. and García, P.E. (2015) Numerical Modeling to Define Remediation Actions for Water Quality in Streams. *Journal of Applied Water Engineering and Research*, **4**, 1-15.
- [68] Ünlü, K. and Demirekler, E. (2000) Modeling Water Quality Impacts of Petroleum Contaminated Soils in a Reservoir Catchment. *Water, Air, and Soil Pollution*, **120**, 169-193. <https://doi.org/10.1023/A:1005294109979>

- [69] Wang, S., Stiles, T., Flynn, T., *et al.* (2009) A Modeling Approach to Water Quality Management of an Agriculturally Dominated Watershed, Kansas, USA. *Water, Air, and Soil Pollution*, **203**, 193-206. <https://doi.org/10.1007/s11270-009-0003-2>
- [70] Purandara, B.K., Varadarajan, N., Venkatesh, B. and Choubey, V.K. (2012) Surface Water Quality Evaluation and Modeling of Ghataprabha River, Karnataka, India. *Environmental Monitoring and Assessment*, **184**, 1371-1378. <https://doi.org/10.1007/s10661-011-2047-1>
- [71] Hesse, C., Krysanova, V. and Voß, A. (2012) Implementing In-Stream Nutrient Processes in Large-Scale Landscape Modeling for the Impact Assessment on Water Quality. *Environmental Modeling & Assessment*, **17**, 589-611. <https://doi.org/10.1007/s10666-012-9320-8>
- [72] 祝晓彬. 地下水模拟系统 GMS 软件[J]. 水文地质工程地质, 2003, 30(5): 53-55.
- [73] 陈平, 李文攀, 刘廷良. 日本地下水环境质量标准及监测方法[J]. 中国环境监测, 2011, 27(6): 59-63.
- [74] 中华人民共和国环境保护部. 污染场地风险评估技术导则[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2014.
- [75] Liu, Y., Zhou, A., Gan, Y., *et al.* (2013) Stable Carbon Isotope Fractionation during Trichloroethene Degradation in Magnetite-Catalyzed Fenton-Like Reaction. *Journal of Contaminant Hydrology*, **145**, 37-43. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2012.11.007>
- [76] Sahl, J.W., Munakata-Marr, J., Crimi, M.L. and Siegrist, R.L. (2007) Coupling Permanganate Oxidation with Microbial Dechlorination of Tetrachloroethene. *Water Environment Research*, **79**, 5-12. <https://doi.org/10.2175/106143006X136720>
- [77] Sra, K.S., Thomson, N.R. and Barker, J.F. (2013) Persulfate Injection into a Gasoline Source Zone. *Journal of Contaminant Hydrology*, **150**, 35-44. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2013.03.007>
- [78] Watts, R.J., Stanton, P.C., Howsawkung, J. and Teel, A.L. (2001) Mineralization of a Sorbed Polycyclic Aromatic Hydrocarbon in Two Soils Using Catalyzed Hydrogen Peroxide. *Water Research*, **36**, 4283-4292. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00142-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00142-2)
- [79] Chen, G., Hoag, G.E., Chedda, P., *et al.* (2001) The Mechanism and Applicability of *in Situ* Oxidation of Trichloroethylene with Fenton's Reagent. *Journal of Hazardous Materials*, **87**, 171-186. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(01\)00263-1](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00263-1)
- [80] Choi, H.-C., Lee, K.-Y., Choi, S.-I. and Lee, T.-J. (2010) Remediation of Diesel-Contaminated Soil by Fenton and Ozone Oxidation Process. *Journal of Soil and Groundwater Environment*, **15**, 34-39.
- [81] Jonsson, S., Persson, Y., Frankki, S., *et al.* (2007) Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Contaminated Soils by Fenton's Reagent: A Multivariate Evaluation of the Importance of Soil Characteristics and PAH Properties. *Journal of Hazardous Materials*, **149**, 86-96. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.03.057>
- [82] Pagano, M., Volpe, A., Lopez, A., Mascolo, G. and Ciannarella, R. (2011) Degradation of Chlorobenzene by Fenton-Like Processes Using Zero-Valent Iron in the Presence of Fe<sup>3+</sup> and Cu<sup>2+</sup>. *Environmental Technology*, **32**, 155-165. <https://doi.org/10.1080/09593330.2010.490855>
- [83] Miao, Z., Gu, X., Lu, S., *et al.* (2015) Perchloroethylene (PCE) Oxidation by Percarbonate in Fe<sup>2+</sup>-Catalyzed Aqueous Solution: PCE Performance and Its Removal Mechanism. *Chemosphere*, **119**, 1120-1125. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.09.065>
- [84] Yang, W., Qiu, Z., Zhao, Z., Lu, S., Sui, Q. and Gu, X. (2016) To Postpone the Precipitation of Manganese Oxides in the Degradation of Tetrachloroethylene by Controlling the Permanganate Concentration. *Environmental Technology*, **38**, 1-17.
- [85] Loomer, D.B., Al, T.A., Banks, V.J., Parker, B.L. and Mayer, K.U. (2011) Manganese and Trace-Metal Mobility under Reducing Conditions Following *in Situ* Oxidation of TCE by KMnO<sub>4</sub>: A Laboratory Column Experiment. *Journal of Contaminant Hydrology*, **119**, 13-24. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2010.08.005>
- [86] Lemaire, J., Croze, V., Maier, J. and Simonnot, M.-O. (2011) Is It Possible to Remediate a BTEX Contaminated Chalky Aquifer by *in Situ* Chemical Oxidation. *Chemosphere*, **84**, 1181-1187. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.06.052>
- [87] Liao, X., Zhao, D. and Yan, X. (2011) Determination of Potassium Permanganate Demand Variation with Depth for Oxidation-Remediation of Soils from a PAHs-Contaminated Coking Plant. *Journal of Hazardous Materials*, **193**, 164-170. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.07.045>
- [88] Huang, K.-C., Hoag, G.E., Chheda, P., *et al.* (2002) Kinetics and Mechanism of Oxidation of Tetrachloroethylene with Permanganate. *Chemosphere*, **46**, 815-825. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(01\)00186-2](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00186-2)
- [89] Phatai, P., Wittayakun, J., Grisdanurak, N., *et al.* (2010) Removal of Manganese Ions from Synthetic Groundwater by Oxidation Using KMnO<sub>4</sub> and the Characterization of Produced MnO<sub>2</sub> Particles. *Water Science & Technology*, **62**,

- 1719-1726. <https://doi.org/10.2166/wst.2010.462>
- [90] Liang, S.H., Chen, K.F., Wu, C.S., Lin, Y.H. and Kao, C.M. (2014) Development of  $\text{KMnO}_4$ -Releasing Composites for *in Situ* Chemical Oxidation of TCE-Contaminated Groundwater. *Water Research*, **54**, 149-158. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.01.068>
- [91] 刘红梅, 褚华强, 陈家斌, 等. 过硫酸盐在地下水和土壤修复中的应用[J]. 现代化工, 2015, 35(4): 42-46.
- [92] Huang, K.-C., Couttenye, R.A. and Hoag, G.E. (2002) Kinetics of Heat-Assisted Persulfate Oxidation of Methyl *tert*-Butyl Ether (MTBE). *Chemosphere*, **49**, 413-420. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00330-2](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00330-2)
- [93] Antoniou, M.G. and Andersen, H.R. (2015) Comparison of  $\text{UVC}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  with  $\text{UVC}/\text{H}_2\text{O}_2$  in Terms of Efficiency and Cost for the Removal of Micropollutants from Groundwater. *Chemosphere*, **119**, S81-S88. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.03.029>
- [94] Liang, C., Bruell, C.J., Marley, M.C. and Sperry, K.L. (2004) Persulfate Oxidation for *in Situ* Remediation of TCE. I. Activated by Ferrous Ion with and without a Persulfate-Thiosulfate Redox Couple. *Chemosphere*, **55**, 1213-1223. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.01.029>
- [95] Zhou, L., Zheng, W., Ji, Y., *et al.* (2013) Ferrous-Activated Persulfate Oxidation of Arsenic(III) and Diuron in Aquatic System. *Journal of Hazardous Materials*, **263**, 422-430. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.09.056>
- [96] Gomes, H.I., Dias-Ferreira, C. and Ribeiro, A.B. (2012) Electrokinetic Remediation of Organochlorines in Soil: Enhancement Techniques and Integration with Other Remediation Technologies. *Chemosphere*, **87**, 1077-1090. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.02.037>
- [97] Acar, Y.B., Gale, R.J., Alshawabkeh, A.N., *et al.* (1995) Electrokinetic Remediation: Basics and Technology Status. *Journal of Hazardous Materials*, **40**, 117-137. [https://doi.org/10.1016/0304-3894\(94\)00066-P](https://doi.org/10.1016/0304-3894(94)00066-P)
- [98] Chibuike, G.U. and Obiora, S.C. (2014) Heavy Metal Polluted Soils: Effect on Plants and Bioremediation Methods. *Applied and Environmental Soil Science*, 2014, Article ID: 752708. <https://doi.org/10.1155/2014/752708>
- [99] Thomas, J.M. and Ward, C.H. (1989) *In Situ* Bioremediation of Organic Contaminants in the Subsurface. *Environmental Science & Technology*, **23**, 760-766. <https://doi.org/10.1021/es00065a004>
- [100] Andresen, J. and Bester, K. (2006) Elimination of Organophosphate Ester Flame Retardants and Plasticizers in Drinking Water Purification. *Water Research*, **40**, 621-629. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.11.022>
- [101] 杨琦, 尚海涛, 李惠娣. 四氯乙烯(PCE)厌氧生物修复的国外研究进展[J]. 中国沼气, 2006, 24(2): 16-20.
- [102] 金樑, 顾宗濂, 谢思琴, 等. 石油污染土壤及地下水的生物修复进展 [J]. 应用与环境生物学报, 1999, 5(S1): 130-135.
- [103] 张胜, BI Er-ping, 毕二平, 陈立, 等. 微生物修复石油污染地下水的实验研究[J]. 现代地质, 2009, 23(1): 120-124.
- [104] Ng, Y.S. and Chan, D.J.C. (2016) Wastewater Phytoremediation by *Salvinia molesta*. *Journal of Water Process Engineering*, in press.
- [105] 熊善高, 李洪远, 丁晓, 莫训强. 植物修复技术修复污染地下水的案例分析[C]//第六届海峡两岸土壤和地下水污染与整治研讨会论文集. 2012.
- [106] Zein, M.M., Suidan, M.T. and Venosa, A.D. (2006) Bioremediation of Groundwater Contaminated with Gasoline Hydrocarbons and Oxygenates Using a Membrane-Based Reactor. *Environmental Science & Technology*, **40**, 1997-2003. <https://doi.org/10.1021/es051593m>
- [107] Ferreira, L., Cobas, M., Tavares, T., Sanromán, M.A. and Pazos, M. (2013) Assessment of *Arthrobacter viscosus* as Reactive Medium for Forming Permeable Reactive Biobarrier Applied to PAHs Remediation. *Environmental Science and Pollution Research*, **20**, 7348-7354. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-1750-6>
- [108] Oren, A.H. and Ozdamar, T. (2013) Hydraulic Conductivity of Compacted Zeolites. *Waste Management & Research*, **31**, 634-640. <https://doi.org/10.1177/0734242X13479434>
- [109] Di Natale, F., Di Natale, M., Greco, R., *et al.* (2008) Groundwater Protection from Cadmium Contamination by Permeable Reactive Barriers. *Journal of Hazardous Materials*, **160**, 428-434. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.03.015>
- [110] Fuller, C.C., Bargar, J.R. and Davis, J.A. (2003) Molecular-Scale Characterization of Uranium Sorption by Bone Apatite Materials for a Permeable Reactive Barrier Demonstration. *Environmental Science & Technology*, **37**, 4642-4649. <https://doi.org/10.1021/es0343959>
- [111] Kenneke, J.F., Mccutcheon, S.C. (2003) Use of Pretreatment Zones and Zero-Valent Iron for the Remediation of Chloroalkenes in an Oxidic Aquifer. *Environmental Science & Technology*, **37**, 2829-2835. <https://doi.org/10.1021/es0207302>

- [112] Szecsody, J.E., Fruchter, J.S., Williams, M.D., Vermeul, V.R. and Sklarew, D. (2004) *In Situ* Chemical Reduction of Aquifer Sediments: Enhancement of Reactive Iron Phases and TCE Dechlorination. *Environmental Science & Technology*, **38**, 4656-4663. <https://doi.org/10.1021/es034756k>
- [113] Ayala-Parra, P., Sierra-Alvarez, R. and Field, J.A. (2016) Algae as an Electron Donor Promoting Sulfate Reduction for the Bioremediation of Acid Rock Drainage. *Journal of Hazardous Materials*, **317**, 335-343. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.06.011>
- [114] Huang, T., Li, D., Liu, K. and Zhang, Y. (2015) Heavy Metal Removal from MSWI Fly Ash by Electrokinetic Remediation Coupled with a Permeable Activated Charcoal Reactive Barrier. *Scientific Reports*, **5**, Article No. 15412. <https://doi.org/10.1038/srep15412>
- [115] Moraci, N. and Calabro, P.S. (2010) Heavy Metals Removal and Hydraulic Performance in Zero-Valent Iron/Pumice Permeable Reactive Barriers. *Journal of Environmental Management*, **91**, 2336-2341. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.06.019>
- [116] Sulaymon, A.H., Faisal, A.A. and Khaliefa, Q.M. (2015) Cement Kiln Dust (CKD)-Filter Sand Permeable Reactive Barrier for the Removal of Cu(II) and Zn(II) from Simulated Acidic Groundwater. *Journal of Hazardous Materials*, **297**, 160-172. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.04.061>
- [117] Wilopo, W., Sasaki, K., Hirajima, T. and Yamanaka, T. (2008) Immobilization of Arsenic and Manganese in Contaminated Groundwater by Permeable Reactive Barriers Using Zero Valent Iron and Sheep Manure. *Materials Transactions*, **49**, 2265-2274. <https://doi.org/10.2320/matertrans.M-MRA2008827>
- [118] Suponik, T. (2013) Groundwater Treatment with the Use of Zero-Valent Iron in the Permeable Reactive Barrier Technology. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, **49**.
- [119] Gibert, O., De Pablo, J., Cortina, J.-L. and Ayora, C. (2010) *In Situ* Removal of Arsenic from Groundwater by Using Permeable Reactive Barriers of Organic Matter/Limestone/Zero-Valent Iron Mixtures. *Environmental Geochemistry and Health*, **32**, 373-378. <https://doi.org/10.1007/s10653-010-9290-1>
- [120] Borden, R.C. (2007) Effective Distribution of Emulsified Edible Oil for Enhanced Anaerobic Bioremediation. *Journal of Contaminant Hydrology*, **94**, 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2007.06.001>
- [121] Guerin, T.F., Horner, S., McGovern, T. and Davey, B. (2002) An Application of Permeable Reactive Barrier Technology to Petroleum Hydrocarbon Contaminated Groundwater. *Water Research*, **36**, 15-24. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00233-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00233-0)
- [122] Gaber, H.M., Comfort, S.D., Shea, P.J. and Machacek, T.A. (2002) Metolachlor Dechlorination by Zerovalent Iron during Unsaturated Transport. *Journal of Environmental Quality*, **31**, 962-969. <https://doi.org/10.2134/jeq2002.0962>
- [123] Boni, M.R. and Sbaffoni, S. (2009) The Potential of Compost-Based Biobarriers for Cr(VI) Removal from Contaminated Groundwater: Colum Test. *Journal of Hazardous Materials*, **166**, 1087-1095. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.036>
- [124] Öztürk, Z., Tansel, B., Katsenovich, Y., Sukop, M. and Laha, S. (2012) Highly Organic Natural Media as Permeable Reactive Barriers: TCE Partitioning and Anaerobic Degradation Profile in Eucalyptus Mulch and Compost. *Chemosphere*, **89**, 665-671. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.06.006>
- [125] Chen, L., Liu, F., Liu, Y., et al. (2011) Benzene and Toluene Biodegradation down Gradient of a Zero-Valent Iron Permeable Reactive Barrier. *Journal of Hazardous Materials*, **188**, 110-115. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.076>
- [126] Borden, R.C. (2007) Concurrent Bioremediation of Perchlorate and 1,1,1-Trichloroethane in an Emulsified Oil Barrier. *Journal of Contaminant Hydrology*, **94**, 13-33. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2007.06.002>
- [127] 吴玉成. 治理地下水有机污染抽出处理技术影响因素分析[J]. 水文地质工程地质, 1998(1): 27-29.
- [128] 姜烈, 何江涛, 姜永海, 刘菲. 地下水硝酸盐污染抽出处理优化方法模拟研究[J]. 环境科学, 2014, 35(7): 2572-2578.
- [129] Jochmann, M.A., Blessing, M., Haderlein, S.B. and Schmidt, T.C. (2006) A New Approach to Determine Method Detection Limits for Compound-Specific Isotope Analysis of Volatile Organic Compounds. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, **20**, 3639-3648. <https://doi.org/10.1002/rcm.2784>
- [130] 何士华, M.-K. Lee. 抽水-处理技术治理污染地下水的目标确定和运行监测评述[J]. 昆明理工大学学报(自然科学版), 2003, 28(3): 131-134.
- [131] 陈功新, 王广才, 刘金辉, 邹国华. 地下水中的 TCE 污染去除模拟研究[J]. 东华理工大学学报(自然科学版), 2008, 31(4): 361-364.
- [132] K.R. Reddy, Kosgi, S. and Zhou, J. (2009) A Review of *In-Situ* Air Sparging for the Remediation of VOC-Contaminated Saturated Soils and Groundwater. *Hazardous Waste and Hazardous Materials*, **12**, 97-118. <https://doi.org/10.1089/hwm.1995.12.97>

- [133] Marley, M.C., Hazebrouck, D.J. and Walsh, M.T. (1992) The Application of *in Situ* Air Sparging as an Innovative Soils and Ground Water Remediation Technology. *Groundwater Monitoring and Remediation*, **12**, 137-145. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6592.1992.tb00044.x>
- [134] Adams, J.A., Reddy, K.R. and Tekola, L. (2011) Remediation of Chlorinated Solvent Plumes Using *In-Situ* Air Sparging—A 2-D Laboratory Study. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, **8**, 2226-2239.
- [135] 陈华清, 李义连. 地下水苯系物污染原位曝气修复模拟研究[J]. 中国环境科学, 2010, 30(1): 46-51.
- [136] 刘晓娜, 程莉蓉, 张可霓, 等. 地下水 LNAPL 层的原位曝气模拟研究[J]. 环境科学与技术, 2012, 35(2): 19-24.
- [137] 刘志阳. 地下水污染修复技术综述[J]. 环境与发展, 2016, 28(2): 1-4.
- [138] 王磊, 龙涛, 张峰, 等. 用于土壤及地下水修复的多相抽提技术研究进展[J]. 生态与农村环境学报, 2014, 30(2): 137-145.
- [139] 李雨松. 空气扰动法(AS)处理氯苯污染地下水的研究[D]: [硕士学位论文]. 长春: 吉林大学, 2009.
- [140] Zhang, J., Xu, Y., Li, W., *et al.* (2012) Enhanced Remediation of Cr (VI)-Contaminated Soil by Incorporating a Calcined-Hydrotalcite-Based Permeable Reactive Barrier with Electrokinetics. *Journal of Hazardous Materials*, **239-240**, 128-134. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.08.039>
- [141] Yin, W., Wu, J., Huang, W., Li, Y. and Jiang, G. (2016) The Effects of Flow Rate and Concentration on Nitrobenzene Removal in Abiotic and Biotic Zero-Valent Iron Columns. *Science of the Total Environment*, **560-561**, 12-18. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.03.238>

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [aep@hanspub.org](mailto:aep@hanspub.org)