

团 体 标 准

XXXX—XXXX

# 基于地下水安全的土壤有机污染物 安全阈值推导技术指南

Technical guidelines for estimating threshold value of soil organic contaminants  
based on groundwater safety

征求意见稿

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

中国土壤学会 发布



# 目 次

前 言.....	II
1 范围.....	3
2 规范性引用文件.....	3
3 术语和定义.....	3
3.1 土-水分配系数 Soil-Water Partition Coefficient.....	3
3.2 固-液分配系数 Solid-Liquid Partition Coefficient.....	3
3.3 浓度衰减系数 Concentration Reduction Factor.....	3
3.4 污染物地下水稀释因子 Groundwater Dilution Factor.....	3
4 总体要求.....	3
5 基于地下水安全的土壤有机污染物安全阈值的推导技术框架.....	4
6 土水分配过程计算.....	4
6.1 固-液分配系数模型.....	4
6.2 土-水分配系数计算.....	6
7 包气带浓度衰减过程计算.....	6
8 地下水稀释过程计算.....	6
9 土壤有机污染物安全阈值的推导.....	7

## 前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件由中国科学院生态环境研究中心提出。

本文件由中国土壤学会归口。

本文件起草单位：中国科学院生态环境研究中心、中科院建筑设计研究院有限公司。

本文件主要起草人：王美娥、张雪云、马万凯、谢天、陈卫平。

# 基于地下水安全的土壤有机污染物安全阈值推导技术指南

## 1 范围

本文件规定了基于地下水安全的土壤有机污染物安全阈值推导技术的规范性引用文件、术语和定义、总体要求、技术框架、土水分配过程计算、包气带浓度衰减过程计算、地下水稀释过程计算以及土壤安全阈值的推导。

本文件适用于基于地下水安全的土壤有机污染物安全阈值的推导。

## 2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

- GB 14148 地下水质量标准
- HJ 164 地下水环境监测技术规范
- HJ 166 土壤环境监测技术规范
- HJ 25.1 建设用地土壤污染状况调查技术导则
- HJ 25.2 建设用地土壤污染风险管控与修复监测技术导则
- HJ 25.3 建设用地土壤污染风险评估技术导则
- HJ 610 环境影响技术评价导则 地下水环境
- HJ 1019 地块和土壤地下水中挥发性有机物采样技术导则
- XX XXX 土壤有机污染物包气带垂直淋溶浓度衰减系数估算技术指南

## 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

### 3.1 土-水分配系数 Soil-Water Partition Coefficient

污染物在土壤污染物总浓度和水相中的浓度之比（L/kg）。

### 3.2 固-液分配系数 Solid-Liquid Partition Coefficient

污染物在土壤污染物固相和水相中的浓度之比，也称吸附系数（L/kg）。

### 3.3 浓度衰减系数 Concentration Reduction Factor

土壤表层孔隙水与潜水层中污染物的浓度之比，无量纲。

### 3.4 污染物地下水稀释因子 Groundwater Dilution Factor

污染物的土壤渗滤液迁移至地下水面的浓度与其经地下水混合后的浓度之比，无量纲。

## 4 总体要求

- (1) 本指南中污染源存在于土壤表层，且在源处不发生衰减；
- (2) 本指南假设有机污染物在土-水分配过程中瞬间达到平衡且吸附可逆；
- (3) 本指南中含水层为非承压含水层；
- (4) 本指南不考虑非水相液体的存在。

## 5 基于地下水安全的土壤有机污染物安全阈值的推导技术框架

基于地下水安全的土壤有机污染物安全阈值的推导技术框架主要包括：

- (1) 土-水分配过程计算；
- (2) 包气带衰减过程计算；
- (3) 地下水稀释过程计算；
- (4) 土壤安全阈值的推导。

方法框架如图1所示。

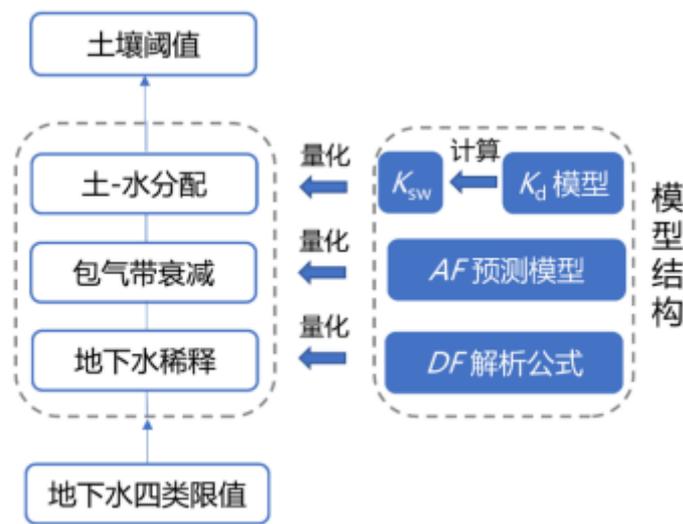


图 1 土壤有机污染物安全阈值的推导技术框架

## 6 土水分配过程计算

### 6.1 固-液分配系数模型

固-液分配系数是量化污染物土-水分配过程以及随后淋溶过程的关键参数，该系数受到环境变量较大。因此，土-水分配过程的首要步骤是构建基于土壤环境变量的固-液分配系数模型，用以模拟污染物的固-液分配系数。该模型包括五个基本步骤：数据收集（环境变量收集与固-液分配系数系数计算）、数据集筛选、数据预处理、模型构建、模型分析。

#### 6.1.1 固-液分配系数模型环境变量收集及数据来源

使用限定词（土壤、农药和吸附），检索土壤中农药吸附的研究，筛选并收集相关研究报道的固-液分配过程相关的变量，即化学品信息、土壤性质和实验条件。

(1) 化学品信息，包括但不限于Abraham描述符（E、S、A、B和V）、辛醇-水分配系数的对数值  $\log K_{ow}$ 、分子量MW，以及拓扑结构描述符ATSC2dv等。其中，Abraham描述符的可获得途径为UFZ-LSER数据库，对于没有Abraham描述符记录的化学品，可通过UFZ-LSER提供的预测工具或通过相关深度学习模型计算获得； $\log K_{ow}$ 和MW数据可通过Chemicalize计算获得；ATSC2dv可通过Mordred软件包计算获得。

(2) 土壤性质，包括目标层土壤的有机碳、黏粒含量、容重、土壤含水率、颗粒密度等理化性质。土壤性质数据可通过实际测量或土壤剖面数据集获得。

(3) 实验条件（包括固-液比、温度等），数据可通过实际测量或使用经验值获得。

### 6.1.2 固-液分配系数计算

根据质量平衡原理，吸附反应前液相中农药的质量应等于反应后液相和固相中农药的总质量（公式1）；Freundlich等温线反映了平衡状态下农药在固相和液相之间的分配关系（公式2）。若固-液比和吸附前农药初始溶液浓度已知，可通过解质量平衡方程和Freundlich等温方程共同组成的方程组获取固-液分配平衡浓度，即质量平衡公式和等温线的交点（图2），进而得到平衡时的 $Q_e$ 和 $C_e$ 的浓度。

$$V \cdot C' = V \cdot C_e + M \cdot Q_e \quad \text{公式 (1)}$$

$$Q_e = K_f \cdot C_e^n \quad \text{公式 (2)}$$

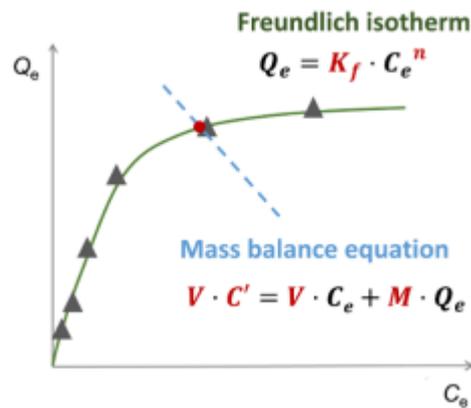


图2 固-液分配平衡浓度数据转化示意图

根据公式（3），计算数据集中固-液分配系数 $K_d$ 。

$$K_d = \frac{Q_e}{C_e} \quad \text{公式 (3)}$$

上述公式与图中， $V$ 指液体的体积（mL）； $M$ 指土壤的质量（g）； $C'$ 指吸附前农药液相浓度（mg/L）； $Q_e$ 指平衡时农药的固相浓度（mg/kg）； $C_e$ 指吸附平衡时的液相浓度（mg/L）； $K_f$ 是与吸附能力相关的经验常数（ $\text{mg}^{1-n} \cdot \text{L}^n / \text{kg}$ ）； $n$ 是与等温线非线性程度相关的参数。

### 6.1.3 固-液分配系数模型的数据集筛选

数据集筛选要求设定为：

- （1）仅收集农药活性成分的实验数据，不包含商用农药的数据，以确保农业惰性成分不会对吸附过程产生影响；
- （2）去除试验pH下可电离的化学品，以避免有机化学品的吸附行为受化学品的电离状态的影响；
- （3）研究包含土壤性质（pH、阳离子交换量、土壤有机质和黏粒含量等）、实验条件（包括固-液比、温度和初始溶液浓度等）信息；
- （4）供试土壤样品未受污染且完整，未添加或去除任何成分；
- （5）拟合等温线的决定系数 $R^2$ 大于0.96，以确保吸附实验数据的质量；
- （6）土壤农药吸附平衡实验的操作遵守OECD（欧洲经济合作与发展组织）或USEPA（美国环境保护局）指南，以确保实验结果的标准化和结果可比性。

### 6.1.4 固-液分配系数模型的数据预处理

获得筛选后的数据集后，按照如下要求对数据集进行预处理：

- （1）统一数据格式：分别统一不同数据集中各变量的量纲，确保变量单位和符号一致；

(2) 异常数据处理：去除异常值，以提高数据质量；

(3) 特征参数筛选：使用相关分析，计算包括土壤性质（pH、CEC、黏粒含量和SOC）、分子描述符（Abraham描述符、logK<sub>ow</sub>、MW和ATSC2dv）、实验条件（温度和固-液比）和平衡浓度C<sub>e</sub>土壤性质（pH、CEC、黏粒含量和SOC等）等变量之间的相关系数。基于相关系数，筛选出对K<sub>d</sub>预测重要的特征参数；

(4) 归一化处理：使用公式（4），对输入特征进行归一化处理，

$$X_{ij}^s = \frac{x_{ij} - \bar{x}_j}{\sigma_j} \quad \text{公式（4）}$$

其中， $x_{ij}$ 指第*i*个样本的第*j*个预测变量的原始值； $X_{ij}^s$ 指 $x_{ij}$ 的归一化值； $\bar{x}_j$ 和 $\sigma_j$ 分别指第*j*个预测变量的平均值和标准差。

(5) 数据集拆分：按照随机分组原则拆分数数据集，来自同一等温线的C<sub>e</sub>-Q<sub>e</sub>被标记为一个特定组，这个组被随机分配到同一个子数据集中。

### 6.1.5 固-液分配系数模型构建

使用多元回归模型函数，拟合构建基于分子描述符、土壤性质、平衡浓度和实验条件等作为自变量的固-液分配系数计算模型。或使用机器学习算法，例如随机森林和极端梯度提升（XGBoost），构建固-液分配系数计算模型，用以预测土壤有机污染物的固-液分配系数。机器学习算法需要通过不断调整模型的超参数以及输入特征，直到验证集的评价指标达到最优。最优超参数和输入特征固定后，采用测试集测试模型的外推能力，并根据评价指标，包括决定系数R<sup>2</sup>、均方根误差RMSE、平均绝对误差MAE和方差解释度等确定最优算法。

## 6.2 土-水分配系数计算

根据土壤有机污染物在相间分配比例，计算土-水分配系数K<sub>sw</sub>，计算公式如下：

$$K_{sw} = \frac{C_s}{C_e} = \frac{\theta_{ws} + K_d \cdot \rho_b + H' \cdot \theta_{as}}{\rho_b} \quad \text{公式（9）}$$

其中，C<sub>e</sub>为平衡时液相浓度（mg/L）；C<sub>s</sub>为平衡时土壤中污染物的浓度（mg/kg）；K<sub>d</sub>为固-液分配系数（L/kg）； $\theta_{ws}$ 为包气带中的孔隙水体积比（无量纲）； $\theta_{as}$ 为包气带中的孔隙空气体积比（无量纲）； $\rho_b$ 为土壤干容重（g/cm<sup>3</sup>）；H'为环境温度下的亨利常数（无量纲）。

## 7 包气带浓度衰减过程计算

有机污染物在包气带浓度衰减系数，可按照土壤有机污染物包气带垂直淋溶浓度衰减系数估算技术指南（xx-xxx）进行计算。

## 8 地下水稀释过程计算

假设有机污染物在混合区均匀分布，基于质量平衡原理，有机污染物的地下水稀释因子DF的计算公式如下：

$$DF = \frac{C_d}{C_{gw}} = 1 + \frac{K \cdot i \cdot d}{I \cdot L} \quad \text{公式（10）}$$

其中，C<sub>d</sub>为地下水面处土壤淋滤液中的有机污染物浓度（mg/L）；C<sub>gw</sub>为经过稀释后地下水中有有机污染物浓度（mg/L）；DF与场地特征参数有关，其中，场地特征参数K为含水层水力传导度（m/s）；i为水力梯度（无量纲）；d为混合区深度（m）；I为内渗率（m/s）；L为平行于地下水流的源区长度（m），上述场地特征参数可直接采用HJ 25.3—2019给出的推荐值，并据此推导DF的推荐值为20。

## 9 土壤有机污染物安全阈值的推导

根据土壤-地下水污染物迁移概念模型，基于地下水安全的土壤有机污染物安全阈值的计算公式如下：

$$C_s = C_{gw} \cdot K_{sw} \cdot AF \cdot DF \quad \text{公式 (11)}$$

其中， $C_s$ 为保护地下水的土壤有机污染物安全阈值（mg/kg），参见地下水质量标准（GB/T 14848-2017）； $C_{gw}$ 为地下水中有机污染物的浓度限值（mg/L）； $K_{sw}$ 为土-水分配系数（L/kg）； $AF$ 为包气带衰减因子； $DF$ 为地下水稀释衰减因子。