

佛山东部地下水BTEX分布特征与来源

刘春燕¹, 黄冠星¹, 张英¹, 荆继红¹, 孙继朝¹, 刘景涛¹, 陈奎¹, 王建伟²

(1. 中国地质科学院 水文地质环境地质研究所, 石家庄 050061; 2. 河北省地矿局国土资源勘查中心, 石家庄 050081)

摘要:为了解佛山东部地下水中BTEX的分布情况,利用2005年~2008年水样测试数据(37组地下水水样和10组地表水水样),采用气相色谱-质谱联用技术进行测定。结果表明,地下水中BTEX的检出率为24.32%,6种BTEX的质量浓度在未检出~27.2 μg/L之间。其中,甲苯的检出率最高,为24.32%,最大值为10.7 μg/L;苯次之,检出率为10.81%,最大值为9 μg/L,乙苯、间/对二甲苯、邻二甲苯均仅有个别组检出,且均未超标。地下水中BTEX主要分布于佛山东部南海区,以单种BTEX检出为主;地下水中BTEX与地表水中的BTEX分布特征存在明显的相似性,均以甲苯和苯为主。含BTEX地表污水的下渗是佛山东部地区地下水中BTEX的重要来源。

关键词:佛山东部;地下水;BTEX;分布特征;来源探讨

中图分类号: X523 文献标志码: A 文章编号: 1672-1683(2015)04-0654-05

Distribution characteristics and source of BTEX in groundwater of Eastern Foshan, Guangdong

LIU Chun yan¹, HUANG Guan xing¹, ZHANG Ying¹, JING Ji hong¹,
SUN Ji chao¹, LIU Jing tao¹, CHEN Xi¹, WANG Jian wei²

(1. Institute of Hydrogeology and Environmental Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Shijiazhuang 050061, China; 2. Hebei Center of Bureau of Geology and Mineral Resources Exploration, Shijiazhuang 050081, China)

Abstract: In order to determine the distribution characteristics of BTEX (including Benzene, Toluene, Ethylbenzene, σ -Xylene, μ -Xylene, and α -Xylene) in groundwater, 37 groups of groundwater samples and 10 surface water samples collected from the eastern area of Foshan in Guangdong during 2005 to 2008 were tested using the gas chromatography and mass spectrum (GC/MS). The results showed that the detection rate of BTEX is 24.32% in groundwater, and the total BTEX concentration is lower than 27.2 μg/L. Among the six kinds of BTEX, Toluene had the highest detection rate (24.32%) and detection value (10.7 μg/L), which was followed by Benzene with the detection rate of 10.81% and detection value of 9 μg/L respectively. Ethylbenzene, μ -Xylene, α -Xylene, and σ -Xylene were only detected in a few of samples, and the concentrations in groundwater did not exceed the standard. Most of samples with BTEX were distributed in Nanhai area, and most of groundwater samples were detected containing only one kind of BTEX. There was an obvious correlation between the BTEX distributions in groundwater and surface water, and Toluene and Benzene were the dominating BTEX in surface water. The infiltration of surface water containing BTEX is an important source of BTEX in groundwater of the eastern area of Foshan.

Key words: eastern Foshan; groundwater; BTEX; distribution characteristics; source

BTEX包括苯、甲苯、乙苯以及二甲苯(对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯),简称BTEX。从煤焦油、石油中提取出来,是有机合成的重要原料,广泛应用于工业生产,包括制药、油漆和油墨制造、皮革鞣制、橡胶加工、黏合剂、合成树脂、建筑装饰材料、精密光学仪器和电子工业等。资料表明,BTEX对人体危害较大,具有“三致作用”。苯可导致白血病和胎儿

的先天性缺陷;甲苯和乙苯对泌尿系统及骨骼发育有损害,具有致突变和致畸作用;二甲苯影响肌肉和骨骼的发育,其毒性作用主要表现血小板和白细胞减少^[1-3],也具有致畸作用。BTEX在使用和消耗过程中,可以通过各种途径进入地下水环境中,使地下水系统遭受污染,而地下水是人类最主要的饮用水源之一,一旦这些有机污染物进入地下水,

收稿日期: 2014-04-03 修回日期: 2015-01-28 网络出版时间: 2015-07-23

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/13.1334.T.V.20150723.2031.024.htm>

基金项目: 国土资源大调查项目(1212011121167)

作者简介: 刘春燕(1980-),女,河北邢台人,研究实习员,主要从事水环境方面研究。E-mail: lcy566@163.com

通讯作者: 黄冠星(1981-),男,浙江温岭人,副研究员,博士,主要从事水文地球化学方面研究。E-mail: huangguanxing@126.com

人类的健康将面临严重威胁。因此,近年来,水环境BTEX污染已经引起了国内外学者的广泛关注^[4-13]。

佛山是改革开放的前沿阵地,高速的经济发展带来了严重的环境污染问题。2004年公布的水资源公报表明^[14],佛山地区大部分河段水质已经超过了《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002),这些水环境污染问题导致目前佛山地区出现了“水质型缺水”问题。本文选择工业密集的佛山市东部地区的水环境进行研究,采样分析BTEX在佛山东部地区的浓度,以了解该地区水环境中BTEX的分布特征及来源,对于水质安全和风险评价具有重要意义^[14-19],为研究BTEX在环境中的迁移转化规律提供科学依据。

1 研究区概况

佛山位于广东省中南部,地处珠江三角洲腹地,东倚广州,南邻港澳,地理位置优越。是一个以工业为主导、三大产业协调发展的制造业名城,“佛山制造”享誉海内外。经过改革开放30多年发展,形成了家用电器、机械装备、金属材料加工及制品、陶瓷建材、纺织服装、电子信息、食品饮料、塑料制品、精细化工及医药、家居用品制造等十大优势行业。区内河网纵横交错,形成河网,西北江贯穿其中,另外还有高明河汇入,境内共有河流21条。随着社会经济的发展和城市化进程的加快,废污水排放量的不断增加,境内河流均受到不同程度的污染^[20]。研究区地层以第四系、第三系、白垩系为主,地下水分为松散岩类孔隙水、基岩裂隙水2类,松散岩类孔隙水主要分布于河流两岸,面积较大者有西江、北江等大河的主流、支流两岸河谷平原等处,含水层岩性以粗中砂及卵砾石为主,厚度一般为3~40m,水量中等-丰富;基岩裂隙水主要分布于南海区北部、三水区西部等地,含水层以粉砂岩、细砂岩、砂砾岩、泥质粉砂岩、石英砂岩等为主,富水性贫乏-中等。受气象、水文、地貌、岩性、地质构造等因素影响,佛山东部地区地下水补给、径流、排泄具有明显的地域性特点。松散岩类孔隙水主要补给来源为降雨形成地表漫流通过表层砂性土直接入渗补给,循环交替由中游向下游逐渐变弱,水平排泄入河;第三系、白垩系基岩出露区断裂构造发育,地表浅部岩石破碎,节理裂隙发育,有利于大气降水的渗入补给。第四纪松散岩类分布区,因地形平缓,雨后地表径流缓慢,且地表非连续分布弱透水黏土层,亦有利于地表径流入渗补给。

2 材料与方法

2.1 样品的采集

在2005年-2007年夏季,共采集地下水样37组,地表水水样10组(见图1),地下水样的布点按照每100km²为2~5个样,重点地区根据情况加密布设,地表水样与部分地下水样相对应(地表水样附近的地下水样大多在其100m范围内)。所用采样瓶为1L的棕色玻璃瓶(瓶盖内附有聚四氟乙烯膜)。取样井为一些民井,井深在3~20m,取样前先将井内原有水抽净,等水位恢复后,用不锈钢定深取样器于水下50cm取样;地表水样则用不锈钢杯取水(距离河岸约5m的水面),然后缓慢倒入取样瓶中(避免暴气)。取完样后,

将取样瓶倒立,检查瓶里是否有气泡(若有,需重取),然后贴上标签,立刻放置于冷藏箱,冷藏箱温度确保在0~4之间(用冰块)。

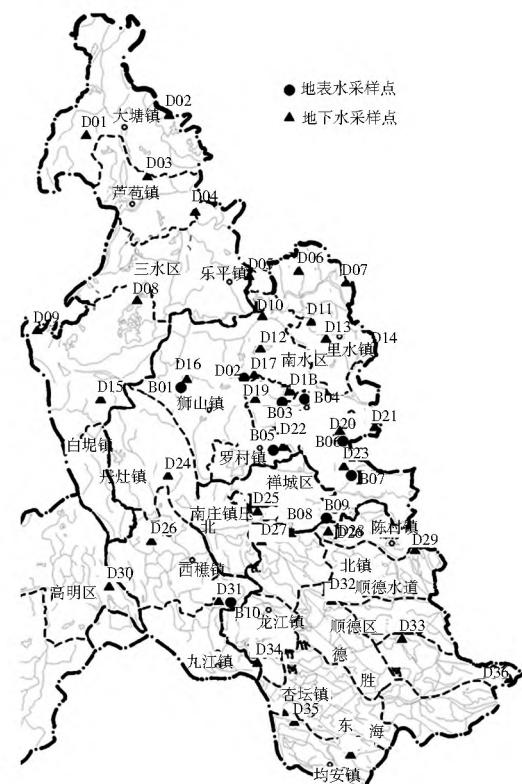


图1 佛山东部地区采样点分布

Fig. 1 Distribution of sampling locations in eastern Foshan

2.2 样品的分析

样品均在采集后5d内送实验室,预处理方法为分液漏斗液液萃取法,采用气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)测定,执行标准参照美国环境保护署规定的方法EP-075C。

2.3 样品的质量控制

样品的质量控制通过实验室空白样(实验室提供的纯水样)、重复样、野外空白样(每批样品都有1组野外空白样)以及单一控制样来实现,测定结果显示所有实验室空白样和野外空白样的各项数据都低于检出限,重复样与单一控制样测定结果相同,而单一控制样的回收率在可接受的范围内(表1)。

表1 单一控制样回收结果

Tab. 1 The recover results of single controlling sample

有机组分	空白样质量浓度/(μg·L ⁻¹)	基体加标/ (%)	回收率/ (%)	回收率可接受范围/ (%)	方法检出限/ (μg·L ⁻¹)
苯	< 0.5	91	86	78~120	0.5
甲苯	< 0.5	90	81	78~124	0.5
乙苯	< 0.5	85	78	75~107	0.5
间/对二甲苯	< 0.5	89	81	80~110	1.0
邻二甲苯	< 0.5	93	87	83~113	0.5

3 结果与讨论

3.1 佛山东部地区水环境中BTEX的分布特征

佛山东部地区水环境中BTEX浓度见表2。从表2可看出,37组地下水水样中9组水样有BTEX检出,检出率达24.32%,6种BTEX的质量总浓度在未检出~27.2 $\mu\text{g}/\text{L}$,6

种BTEX均有检出。其中,甲苯的检出率最高,达24.32%,其最大值为10.7 $\mu\text{g}/\text{L}$;苯次之,检出率为10.81%,其最大值为9 $\mu\text{g}/\text{L}$;乙苯、间/对二甲苯、邻二甲苯都仅有个别组检出,且最大值均在检出限的5倍以内。6种BTEX在地下水中的平均值依次为:甲苯>苯>乙苯>间/对二甲苯>邻二甲苯。对照GB 5749—2006可知,6种BTEX均未超标。

表2 佛山东部地下水水中BTEX浓度

Tab. 2 The concentration of BTEX in groundwater of eastern Foshan

项目	检出限/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	检出数/组	检出率(%)	平均值 /($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	最大值 /($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	标准值 /($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	超标数/组	超标率(%)
苯	0.5	4	10.81	2.17	9.0	10	0	0
甲苯	0.5	9	24.32	2.87	10.7	700	0	0
乙苯	0.5	2	5.41	1.03	6	300	0	0
间/对二甲苯	1.0	1	2.70	1.00	9	500	0	0
邻二甲苯	0.5	1	2.70	0.50	4.5	500	0	0
Σ BTEX9	24.32	6.68	27.2					

计算中将未检出的作零处理。下同。

综上所述,佛山东部地区地下水水中BTEX浓度普遍较低。该区地下水水中甲苯的分布范围最广,苯次之,其余4种BTEX很少或几乎不存在。地下水BT EX主要分布于佛山市南海区,以单种和2种BTEX检出为主,少部分水样同时检出2种以上BT EX(见表3)。

表3 地下水样检出点含BTEX组分

Tab. 3 Detected BTEX components in groundwater samples of eastern Foshan

检出点编号	苯	甲苯	乙苯	间/对二甲苯	邻二甲苯
D16	✓	✓			
D17	✓	✓	✓	✓	✓
D18	✓	✓			
D22	✓	✓			
D20		✓			
D23		✓			
D25	✓	✓			
D28		✓			
D31		✓			

3.2 地下水中BTEX来源探讨

佛山市东部是制药、油漆和油墨制造、皮革鞣制、橡胶加工、粘合剂、合成树脂、建筑装饰材料、精密光学仪器和电子等工业集中区,特别是在南海区,主要以建筑材料、石油化工和电子为经济支柱产业,这些工业生产都有BT EX的参与。一些企业将部分未经处理的污染废水直接排入附近河道中,造成河流地表水严重污染。研究区包气带岩性为粗中砂、砂砾石等,有利于渗入补给,污染物随地表水入渗至地下,进而污染地下水。

佛山东部地区的地下水中的BTEX与地表水中BT EX的分布特征存在明显的相似性,也预示着存在同源关系。需说明的是本研究采集的地表水水样与部分地下水水样对应,且具有一定的水力联系。佛山东部地区地表水中的BT EX测定结果(见表4、表5)显示,在佛山东部地区明显受污染的河水中,也以甲苯和苯为主,乙苯和间/对二甲苯次之,邻二甲苯最小,按平均值排列依次为:甲苯>苯>乙苯>间/对二甲苯>邻二甲苯。

苯、甲苯、乙苯、间/对二甲苯、邻二甲苯在地表水和对应点地下水中的浓度见图2;地表水和对应点地下水的浓度平均值相关关系见图3。从图2可知,地下水BT EX浓度都低于地表水中BT EX浓度且地下水BT EX浓度随地表水中BT EX浓度的升降而升降,具有一定的规律,图3中地表水和地下水BT EX浓度平均值的这种规律更加明显,呈极显著的线性正相关关系(R^2 为0.978,显著水平为0.01),表明地表水中的BT EX和地下水中的BT EX可能具有良好的同源关系。不同之处在于地表水中各种BT EX的检出率和浓度明显高于地下水中的BT EX的检出率和浓度,且地表水中的苯最大值超标(依据GB 5749—2006),表明地表水遭到了BT EX污染。

本次调查研究显示,佛山地区地下水水中BTEX来源与该地区的含BT EX地表水下渗密切相关。

表4 佛山东部地表水中BTEX浓度

Tab. 4 BTEX concentrations in surface water of eastern Foshan

项目	检出限 /($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	检出数 /组	检出率(%)	平均值 /($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	最大值 /($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	标准值 /($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	超标数 /组	超标率(%)
苯	0.5	6	60	6.62	12.4	10	1	16.67
甲苯	0.5	10	100	9.52	33.0	700	0	0
乙苯	0.5	10	100	4.16	11.0	300	0	0
间/对二甲苯	1.0	8	80	3.60	10.9	500	0	0
邻二甲苯	0.5	9	90	2.77	11.0	500	0	0
Σ BTEX	10	100	22.25	76.4				

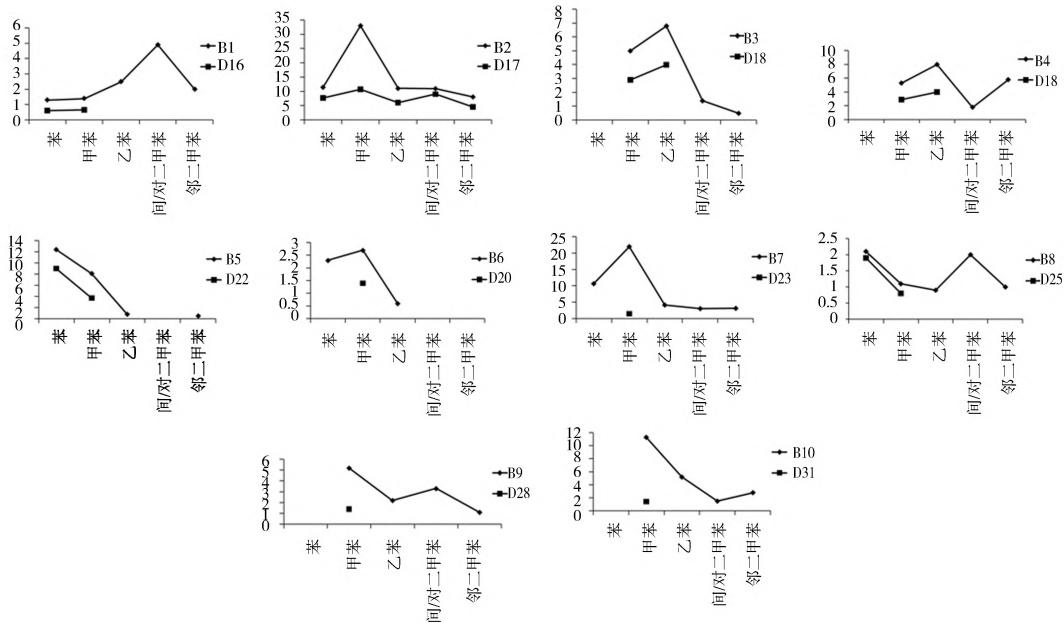


图2 地表水与对应点地下水BTEX浓度值

Fig. 2 Concentrations of BTEX in surface water samples and corresponding groundwater samples

由此可以推断浅层地下水中的BTEX的污染来源主要是工业企业,企业排出的废水首先污染其周围地表水,进而污染其附近的浅层地下水,因此在地表水体BTEX污染严重的地段,其浅层地下水也已经受到一定程度的污染,如佛山市南海区罗村镇联合村罗村的地表水中检出苯、甲苯、乙苯3种BTEX,其河边的地下水中检出苯、甲苯2种BTEX;南海区大沥镇小洞村的地表水中检出苯、甲苯、乙苯、间/对二甲苯、邻二甲苯6种BTEX,其河边的地下水中也检出苯、甲苯、乙苯、间/对二甲苯、邻二甲苯6种BTEX,具有很好的对应性,且实地调查取样时发现部分检出BTEX的水井附近分布着一些涂料加工厂、黏合剂厂、石油化工等,部分厂家将化工原料直接堆放在院内。

表5 地表水样检出点含BTEX组分

Tab. 5 Detected BTEX components in surface water samples of eastern Foshan

检出点编号	苯	甲苯	乙苯	间/对二甲苯	邻二甲苯
B01	✓	✓	✓	✓	✓
B02	✓	✓	✓	✓	✓
B03	✓	✓	✓	✓	✓
B04	✓	✓	✓	✓	✓
B05	✓	✓	✓		✓
B06	✓	✓	✓		
B07	✓	✓	✓	✓	✓
B08	✓	✓	✓	✓	✓
B09	✓	✓	✓	✓	✓
B10	✓	✓	✓		✓

4 结论

(1) 佛山东部地区地下水样品中BTEX的检出率为24.32%,6种BTEX的质量浓度在未检出~27.2 g/L。6种BTEX中,甲苯检出率最高,达到24.32%,最大值为10.7 g/L,

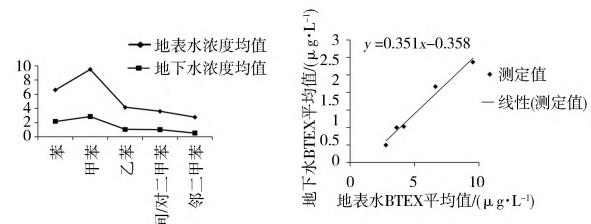


图3 地表水与地下水BTEX浓度平均值相关关系

Fig. 3 Correlation between the average BTEX concentrations in surface water and groundwater

苯次之,检出率为10.81%,最大值为9 g/L,乙苯、间/对二甲苯、邻二甲苯都仅有个别组检出。6种BTEX在佛山东部地区地下水中不存在超标现象。

(2) 佛山东部地区地下水中,甲苯的分布范围广,苯次之;地下水中BTEX主要分布于佛山市南海区;在地下水水样中,以甲苯和苯检出为主,仅有1组水样同时检出3种以上BTEX。

(3) 佛山东部地区地下水中的BTEX与地表水中的BTEX的分布特征存在明显的相似性,均以甲苯和苯为主,但地下水受到BTEX污染程度明显轻于地表水。

(4) 含BTEX地表污水的下渗是佛山东部地区地下水中BTEX的重要来源。

参考文献(References):

- [1] EPA 822 R-02-038, 2002 Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories, Office of Water U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, 2002.
- [2] 王晓燕, 尚伟. 水体有毒有机污染物的危害及优先控制污染物[J]. 首都师范大学学报: 自然科学版, 2002, 23(3): 74-77.
(WANG Xiao-yan, SHANG Wei. The harm of organic micropollutants on water body and priority pollutants[J]. Journal of Capital Normal University: Nature Science Edition, 2002, 23)

- (3): 74-77. (in Chinese)
- [3] 张亦军. 直接与间接接触BTEX 职工健康状况分析[J]. 中国工业医学杂志, 2004, 17(3): 195-196. (ZHANG Yijun, The alysis of the effect of different styles of benzene employee health[J]. Chinese J Ind Med, 2004, 17(3): 195-196. (in Chinese))
- [4] 周文敏, 傅德黔, 孙宗光. 水中优先控制污染物黑名单[J]. 中国环境监测, 1990, 6(4): 1-3. (ZHOU Wenmin, FU Deqian, SUN Zongguang. Blacklist of priority control pollutants in water[J]. Environmental Monitoring In China, 1990, 6(4): 1-3. (in Chinese))
- [5] 刘征涛, 姜福欣, 王婉华, 等. 长江河口区域有机污染物的特征分析[J]. 环境科学研究, 2006, 19(2): 1-5. (LIU Zhengtao, JIANG Fuxin, WANG Wanhua, et al. Character analysis of organic pollutants in yangtze estuary area[J]. Research of Environmental Sciences, 2006, 19(2): 1-5. (in Chinese))
- [6] 冯亚楠, 任立新, 朱玉萍. 黄河兰州段BTEX 污染调查与评价[J]. 甘肃水利水电技术, 2008, 44(2): 104-106. (FENG Yanan, REN Lixin, ZHU Yiping. Investigation and evalution of benzene compounds pollution of sediment of Yellow River in Lanzhou[J]. Gansu Water Conservancy and Hydropower Technology, 2008, 44(2): 104-106. (in Chinese))
- [7] 李巍, 郝立波, 陆继龙, 等. 第二松花江中下游水体中BTEX 含量及分布特征[J]. 环境保护科学, 2008, 34(2): 18-20. (LI Wei, HAO Libo, LU Jilong, et al. Content and distribution characteristics of btex of water body in middle and lower reaches of second Songhua River[J]. Environmental Protection Science, 2008, 34(2): 18-20. (in Chinese))
- [8] 李炳华, 陈鸿汉, 何江涛, 等. 长江三角洲某地区浅层地下水单环芳烃污染特征及其原因分析[J]. 中国地质, 2006, 33(5): 1124-1130. (LI Binghua, CHEN Honghan, HE Jiangtao, et al. Characteristics and caude of monocyclic aromatic hydrocarbon contamination in shallow groundwater in an area of the Yangtze River Delta[J]. Geology in China, 2006, 33(5): 1124-1130. (in Chinese))
- [9] 张革, 王玉平, 曲键, 浑河沈阳段地表水有机污染物对水环境影响的安全性评估[J]. 中国环境监测, 2006, 22(2): 66-68. (ZHANG Ge, WANG Yiping, QU Jian. the security criteria of water quality for the organic pollutants in Hunhe River Shenyang Section[J]. Environmental Monitoring In China, 2006, 22(2): 66-68. (in Chinese))
- [10] WANG X M, SHENG G Y, FU J M, et al. Urban Roadside Aromatic Hydrocarbons in Three Cities of the Peal River Delta, People's Republic of China[J]. Atmos Environ, 2002, 36(33): 5141-5148.
- [11] Mottaleb m a, Abedin m z, Islam m s. Determination of Benzene, Toluene, Ethylbenzene and Xylene in River Water by Solidphase Extraction and Gas Chromatography [J]. Anal Sci, 2003, 19(10): 1365-1369.
- [12] JI J, DENG C H, SHEN W W, et al. Field Analysis of Benzene, Toluene, Ethylbenzene and Xylene in Water by Portable Gas Chromatography microflame Ionization Detector Combined with Headspace Solid phase Microextraction[J]. Talanta, 2006, 69(4): 894-899.
- [13] 沈阳市环境保护局. 沈阳市水环境保护“十一五”规划[R]. 沈阳: 沈阳市环境保护局, 2005. (Shenyang Environmental Protection Bureau of China. Water Environment Protection of the Eleventh Five year Plan in Shenyang[R]. Shenyang: Shenyang Environmental Protection Bureau of China, 2005. (in Chinese))
- [14] 广东省水利厅. 广东省水资源公报[R]. 2004. (Water Conservancy Hall of Guangdong Province. Water Resources Communique of Guangdong Province[R]. 2004. (in Chinese)).
- [15] 宋晓焱, 尹国勋, 谭利敏, 等. 污水灌溉对地下水污染的机理研究[J]. 安全与环境学报, 2006(1): 136-138. (SONG Xiaoyan, YIN Guoxun, TAN Limin, et al. Study on mechanism of groundwater pollution due to applying sewage water for irrigation condition[J]. Journal of Safety and Environment, 2006(1): 136-138. (in Chinese))
- [16] 韩冰, 何江涛, 陈鸿汉, 等. 地下水有机污染人体健康风险评价初探[J]. 地学前缘, 2006, 13(1): 224-229. (HAN Bing, HE Jiangtao, CHEN Honghan et al. primary study of health based risk assessment of organic pollution in groundwater[J]. Earth Science Frontiers, 2006, 13(1): 224-229. (in Chinese))
- [17] 王昭, 石建省, 费宇红, 等. 我国“水中优先控制有机物”对地下水污染的预警性研究[J]. 水资源保护, 2009, 25(1): 90-94. (WANG Zhao, SHI Jiasheng, FEI Yuhong, et al. Groundwater Contamination risk assessment: a chinese list of preferred controlled organic pollutants in water[J]. Water Resources Protection, 2009, 25(1): 90-94. (in Chinese))
- [18] 文冬光, 林良俊, 孙继朝, 等. 区域性地下水有机污染调查与评价方法[J]. 中国地质, 2008, 35(5): 814-819. (WEN Dongguang, LIN Liangjun, SUN Jichao, et al. Approach to investigation and assessment of organic contaminants in regional groundwater[J]. Geology in China, 2008, 35(5): 814-819. (in Chinese))
- [19] 王昭, 石建省, 张兆吉, 等. 建议纳入地下水调查指标体系的有机污染物—基于迁移性和致病风险的分析[J]. 中国地质, 2009, 36(5): 1175-1178. (WANG Zhao, SHI Jiasheng, ZHANG Zhaoji, et al. Mobility and pathogenic risks of some organic compounds in groundwater and soils[J]. Geology in China, 2009, 36(5): 1175-1178. (in Chinese))
- [20] 刘大伟. 佛山市水环境质量评价与分析[J]. 环境保护与循环经济, 2010(8). (LIU Dawei. Quality evaluation and analysis of water environment in foshan city[J]. Environmental Protection and Circular Economy, 2010(8). (in Chinese))