

文章编号:1672-6561(2012)01-0066-06

中国 69 个城市地下水挥发性卤代烃污染检测与特征研究

高存荣, 王俊桃

(中国地质环境监测院, 北京 100081)

摘 要:为了初步掌握中国主要城市地下水挥发性卤代烃污染状况和特征,在中国 69 个城市开展了地下水挥发性卤代烃污染检测与特征研究,采集地下水样品 791 组,采样井均为工农业生产和生活饮用水水井;依据 US EPA 8260B 检测方法,采用气相色谱/质谱联用分析仪器(P&T-GC/MS),分析和测试了氯仿、四氯化碳、1,1,1-三氯乙烷、三氯乙烯、四氯乙烯和二氯甲烷等 15 种挥发性卤代烃的质量浓度。结果表明:在 791 组地下水样品中,有 406 组样品至少有一种挥发性卤代烃组分被检出,检出率为 51.33%;各组分中,氯仿的检出率最高,为 20.35%,其他组分的检出率为 0.25%~5.06%;氯乙烯在所有样品中均未检出;有 13 组样品的单项组分超标,超标率为 1.64%;超标率由高到低分别为四氯化碳(0.76%)、氯仿(0.25%)、1,2-二氯乙烷(0.25%)、三氯乙烯(0.13%)、1,1,2-三氯乙烷(0.13%)、1,2-二氯丙烷(0.13%);超标井均为非供水源地水井。检测与研究结果表明:中国主要城市地下水挥发性卤代烃污染物检出率较高,检测的 69 个城市中 71%的城市至少有一种挥发性卤代烃被检出,且潜水的检出率高于承压水,但总体超标率较低。

关键词:地下水;挥发性卤代烃;污染;检测;城市;氯仿;检出率;超标率

中图分类号:P641.3;X523

文献标志码:A

Investigation and research on volatile halogenated hydrocarbon contamination from groundwater in 69 cities of China

GAO Cun-rong, WANG Jun-tao

(China Institute of Geo-environmental Monitoring, Beijing 100081, China)

Abstract: In order to understand the contamination situation and characteristics of volatile halogenated hydrocarbon (VHH) in groundwater of main cities, China, the investigation and research on VHH contamination from groundwater in 69 cities of China were carried out. 791 groundwater samples were collected from wells for industrial and agricultural production and wells for living and drink; mass concentrations of 15 kinds of VHHs, which were chloroform, carbon tetrachloride, 1,1,1-trichloroethane, trichloroethylene, tetrachloroethane, dichloromethane and so on, were analyzed with the analytical apparatus combined gas chromatography and mass spectrometry (P&T-GC/MS) based on US EPA 8260B test method. The results showed that at least one kind of VHHs could be detected in 406 groundwater samples, and the detection ratio of the samples to the 791 groundwater samples was 51.33%; the detection ratio for chloroform was highest (20.35%) among the VHHs, and the ratios for other VHHs were 0.25%-5.06%; no chloroethylene was detected in all the samples; mass concentrations of single VHH of 13 groundwater samples exceeded the standard value, and the over standard rate was 1.64%; VHHs

收稿日期:2011-08-31

基金项目:财政部国家级地质环境监测与预报项目(1212140501001)

作者简介:高存荣(1960-),男,内蒙古呼和浩特人,教授级高级工程师,理学博士,从事水文地质、环境地质调查监测研究, E-mail:gaocr@mail.cigem.gov.cn.

with the over standard rate ranked in descending order were carbon tetrachloride (0.76%), chloroform (0.25%), 1,2-dichloroethane (0.25%), trichloroethylene (0.13%), 1,1,2-trichloroethane (0.13%) and 1,2-dichloropropane (0.13%); mass concentrations of VHHs from the wells in drinking water source area were lower than that in other areas. In general, the detection ratios of VHHs contamination from groundwater in main cities of China were high, at least one kind of VHHs could be detected in 71% of the 69 cities, and the detection ratios in unconfined aquifer were higher than that in confined aquifer, but the over standard rates were low.

Key words: groundwater; volatile halogenated hydrocarbon; contamination; detection; city; chloroform; detection ratio; over standard rate

0 引言

挥发性卤代烃(VHH)是指烃分子中的氢被卤素取代且沸点低于 200 °C 的一类化合物,如二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳、溴仿、氯乙烯等。VHH 主要被用作溶剂和制药、化工等的基本原料。由于 VHH 具有高挥发性、高穿透性,所以其具有很强的迁移能力,是造成河流、空气和地下水污染的主要来源。1974 年,Rook 等发现原水经过氯化后三卤甲烷(THMs)的含量显著升高^[1-2];经毒理试验表明,THMs 具有致癌、致畸、致突变作用,对人体健康有害^[3]。此后,众多学者也对自来水氯化消毒生成的主要副产物 VHH 及其毒理作用展开了积极的调查与研究^[4-9],从而进一步证实了氯化消毒后的自来水的 VHH 含量比原水显著升高。也有学者开展了不同水体 VHH 含量的对比研究^[10-11],其结果同样表明自来水和人类活动影响下的水体 VHH 含量较高。许多国家及卫生组织对饮用水中三氯甲烷含量已有明确限定^[12],如美国总 THMs 质量浓度小于等于 100 μg/L、中国总 THMs 质量浓度小于等于 60 μg/L、前西德和欧洲共同体总 THMs 质量浓度小于等于 25 μg/L 等。

Pfaffenberger 等研究表明人体血液中氯仿等 VHH 主要来自饮水^[13-14],从而直接证明了 VHH 对人体造成危害的可能性。VHH 的分析由从单一饮水中分析鉴定发展到饮水和生物材料同时测定^[15]。Singer 等在血浆中测到了氯仿,并对其含量与相应饮水中含量进行了比较,发现有一定的相关性^[16]。Reunanen 等也在血清中测到氯仿、四氯化碳和四氯乙烯,在尿液中测得了 9 种 VHH^[17]。Hajimiragha 等对 39 名受试者血样进行分析,在 60%~90% 的正常非职业接触 VHH 的血样中测出氯仿、1,1,1-三氯乙烷、四氯乙烯和三氯乙烯^[18]。长期饮用氯化处理过的自来水,会使这些有机物残

留在人体血浆及脂肪组织中^[19]。

1 样品采集与检测方法

1.1 样品采集

由于地下水 VHH 样品的采集、保存和运输要求极为严格,并且本次样品采集范围广、数量多,如果不按照有关规定和要求进行,很难取得真实结果,所以在样品采集之前对取样人员进行了专门培训,每个样品严格按照下列步骤进行采集。

(1)采样前抽水洗井。为采集有代表性的地下水样品,在采样前对采样井进行清洗,同时排出井孔中的积水,排出水量大于井孔储水量的 3 倍。

(2)现场测试与记录。采样时对水样的水温、电导率、pH 值、氧化-还原电位、溶解氧等项目进行现场检测,同时详细记录取样井的地理位置、经纬度、用途等内容。

(3)样品采集。本次采样用的样品瓶全部由美国 National Scientific 公司生产,内衬有聚四氟乙烯膜,容量为 40 mL,为螺旋盖的棕色 VOA 样品瓶。取样步骤严格按照《地下水污染地质调查评价规范》(DD 2008-01)^[20]中地下水土环境有机污染(挥发性和半挥发性有机物)样品取样规程进行。

(4)空白样采集。空白试剂水为经实验室检验后合格的纯净水,在该纯净水注入 VOA 样品瓶时,所有操作均按照上述采样方法进行。空白样品一般在采集第 1 个样品时同时采集,该空白样品一直跟随其他样品完成采集、保存、运送的全过程。

(5)样品保存与运送。采集好的样品在 4 °C 冷藏室保存,待一批样品全部取完后,通过航运发到国家地质实验测试中心,在 14 d 内完成测定。

2008~2010 年在中国 31 个省区市 69 个城市共采集地下水样品 791 组,样品采集地点见图 1。取样井绝大部分为工农业生产和生活用水井,个别为城市供水水源地水井。

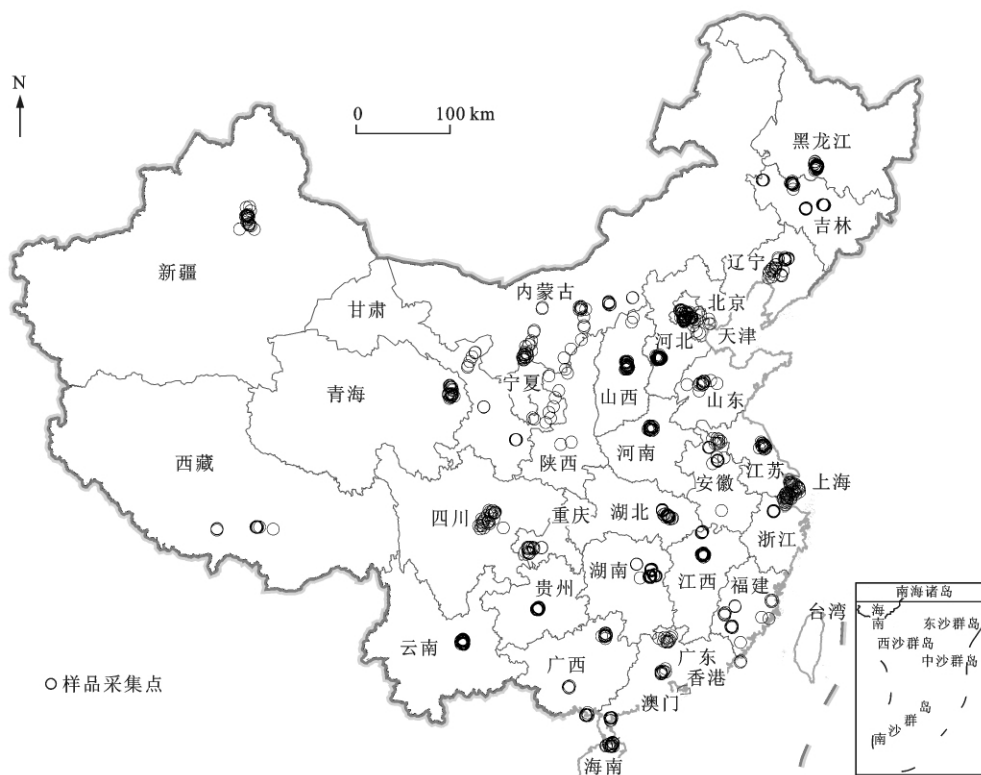


图 1 地下水挥发性卤代烃污染物调查取样点分布

Fig. 1 Distribution of sampling points of groundwater for VHH contamination investigation

1.2 样品测试方法

(1)仪器设备。样品分析在国家地质实验测试中心的有机分析实验室进行,样品分析方法依据为 US EPA 8260B 检测方法,所采用的分析仪器为 P&T-GC/MS(气相色谱/质谱联用)。

(2)分析组分与检出限。本次所采集样品的分析组分为三氯甲烷(氯仿)、四氯化碳、1,1,1-三氯乙烷、三氯乙烯、四氯乙烯、二氯甲烷等,共计 15 种。各组分的质量浓度的检出限见表 1。

表 1 挥发性卤代烃分析组分质量浓度检出限

Tab. 1 Detection limits of mass concentrations of

the components of VHHs

分析组分	检出限/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	分析组分	检出限/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
氯乙烯	0.50	三氯乙烯	0.20
1,1-二氯乙烯	0.20	1,2-二氯丙烷	0.20
二氯甲烷	0.50	溴二氯甲烷	0.20
1,2-二氯乙烯	0.20	1,1,2-三氯乙烷	0.20
氯仿	0.20	四氯乙烯	0.30
1,1,1-三氯乙烷	0.30	二溴氯甲烷	0.20
四氯化碳	0.20	溴仿	0.50
1,2-二氯乙烷	0.30		

2 结果与分析

2.1 检测结果

(1)在中国 31 个省市区 69 个城市的 791 组样品中,有 406 组样品至少有 1 种 VHH 组分被检出,检出率为 51.33%,各组分的检出样品数及检出率见表 2,检出率最高的是氯仿,为 20.35%,同时所有样品中均未检出氯乙烯。

表 2 挥发性卤代烃分析组分的检出率

Tab. 2 Detection ratios of the components of VHHs

分析组分	样品 检出数	检出率/ %	分析组分	样品 检出数	检出率/ %
氯仿	161	20.35	溴二氯甲烷	10	1.26
四氯乙烯	40	5.06	二溴氯甲烷	9	1.14
1,2-二氯乙烷	35	4.42	1,2-二氯乙烯	7	0.88
1,2-二氯丙烷	33	4.17	1,1-二氯乙烯	5	0.63
四氯化碳	31	3.92	溴仿	3	0.38
三氯乙烯	30	3.79	1,1,1-三氯乙烷	2	0.25
二氯甲烷	29	3.67	氯乙烯	0	0.00
1,1,2-三氯乙烷	11	1.39			

(2)在 69 个采样城市中,有 20 个城市采集的全部样品未检测到 VHH,占全部取样城市的 29%,其余 49 个城市样品中至少有一种 VHH 污染物被检出,占检测城市总数的 71%。

(3)在中国 31 个省区市 44 个城市中共采集 57 个空白样品,其中有 7 个省区市的 8 个城市 15 组样品检出了某种 VHH,占空白样品总数的 26.32%(表 3)。北京、石家庄、鄂尔多斯、昆明、武汉、孝感、湛江 7 个城市的空白样品中均检测出氯仿,这可能与取样操作有关。同时,这也说明氯仿在环境中极易污染水样,这也是氯仿检出率最高的原因之一。武汉和孝感的空白样品中检出二氯甲烷,银川的空白样品中检出微量四氯化碳,这可能是在空白样品采集和运输过程中采样人员操作不当或采样时的环境影响所致。

(4)在中国 19 个省区市 24 个城市共采集 29 组平行样品。检测结果表明:西宁、蚌埠、呼和浩特、昆明、拉萨、海口、韶关、湛江等 13 个城市的 17 组平行样品均未有 VHH 检出,其余 11 个城市的 12 组样品均有 VHH 检出(表 4),除武汉的 HB20-1、HB20-2,龙岩的 FJ-B-1、FJ-B-2 和北海的 GX26-1、GX26-2 等 3 组样品的平行值差异较大外,其余样品的平行效果均较好。样品的平行值差异较大的主要原因是采样位置均为易污染环境(如龙岩为商业城、北海为海军井),人为操作不当所致。另外,在平行样品平

行值差异较大的样品中,本次研究与评价中采用了较大的值。

表 3 空白样品中检出的挥发性卤代烃组分类型及其质量浓度

Tab. 3 Types of the components of VHHs found in blank samples and their mass concentrations				
省区市	城市	空白样品数量	检出 VHH 类型	质量浓度/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
北京	北京	3	氯仿	4.19
			氯仿	7.27
			氯仿	5.95
河北	石家庄	1	氯仿	0.27
内蒙古	鄂尔多斯	1	氯仿	0.21
云南	昆明	4	氯仿	0.25
			氯仿	0.26
湖北	武汉	2	氯仿	0.79
			氯仿	0.55
			二氯甲烷	16.4
			二氯甲烷	14.2
	孝感	1	氯仿	0.59
广东	湛江	1	二氯甲烷	15.4
宁夏	银川	2	氯仿	0.23
			四氯化碳	1.25

表 4 平行样品中检出的挥发性卤代烃组分质量浓度

Tab. 4 Comparison of mass concentrations of the components of VHHs found in parallel samples

序号	城市	样品编号	检出组分的质量浓度/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)							
			氯仿	二氯甲烷	1,2-二氯乙烷	1,2-二氯丙烷	四氯乙烯	溴二氯甲烷	二溴氯甲烷	三氯乙烯
1	石家庄	HB18-1	0.23							
		HB18-2	0.22							
2	武汉	HB10-1	0.26	6.17						
		HB10-2	0.26	7.63						
3	武汉	HB20-1		5.83	5.23					
		HB20-2		1.19	5.25					
4	上海	SH25-1			0.89					
		SH25-2			0.72					
5	龙岩	FJ-B-1					—			
		FJ-B-2					0.40			
6	南昌	JX1-11	0.29				2.85			
		JX11-2	0.28				3.18			
7	长沙	HN01-1			0.54	0.55				
		HN01-2			0.60	0.61				
8	包头	NM12-1	0.88				12.60			
		NM12-2	0.88				12.80			
9	昆明	YN27-1	17.40					2.27	0.24	
		YN27-2	18.00					2.31	0.23	
10	贵阳	GZ10-1	0.27				0.45			0.66
		GZ10-2	0.26				0.42			0.63
11	重庆	CQ10-1	0.38							
		CQ10-2	0.32							
12	北海	GX26-1					—			
		GX26-2					0.21			

注:“—”表示未检出。

2.2 地下水 VHH 污染特征

通过对中国 31 个省区市中 69 个城市的 791 组地下水 VHH 样品检测得知,中国部分城市地下水 VHH 污染特征主要表现在以下方面。

(1)VHH 污染物的种类较多。在本次检测的 15 种 VHH 污染组分中,除氯乙烯在所有样品中均未检出外,其余 14 种都有检出,同一城市检出最多的 VHH 为 9 种。

(2)检出率大于 2% 的有氯仿(20.35%)、四氯乙烯(5.06%)、1,2-二氯乙烷(4.42%)、1,2-二氯丙烷(4.17%)、四氯化碳(3.92%)、三氯乙烯(3.79%)、二氯甲烷(3.67%),共计 7 种。

(3)VHH 污染组分的总检出率较高,超标率较

低。在 791 组 VHH 样品中有 406 组样品至少有一种 VHH 被检出,检出率达 51.33%。依据《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)^[21] 和美国 EPA 822-R04-005 标准(表 5)^[22],对 15 种 VHH 进行了超标评价。结果表明:在 791 组样品中,单种 VHH 超标样品数共计 13 组,总超标率为 1.64%。单种 VHH 超标率由高到低分别为四氯化碳(0.76%)、氯仿(0.25%)、1,2-二氯乙烷(0.25%)、三氯乙烯(0.13%)、1,1,2-三氯乙烷(0.13%)、1,2-二氯丙烷(0.13%),超标井均为非供水水源地水井。

(4)各污染组分的检出率与超标率不成正相关关系。从图 2 可以看出,超标率最高的组分为四氯化碳,而检出率最高的组分为氯仿。

表 5 样品超标组分及其超标率

Tab. 5 Over standard components and rates of samples

序号	超标组分	超标样品数	超标率/%	限值/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	参考标准	检出城市数
1	四氯化碳	6	0.76	2	GB 5749—2006	4
2	三氯乙烯	1	0.13	70	GB 5749—2006	1
3	氯仿	2	0.25	60	GB 5749—2006	2
4	1,2-二氯乙烷	2	0.25	30	GB 5749—2006	2
5	1,1,2-三氯乙烷	1	0.13	5	美国 EPA 822-R04-005	1
6	1,2-二氯丙烷	1	0.13	5	美国 EPA 822-R04-005	1

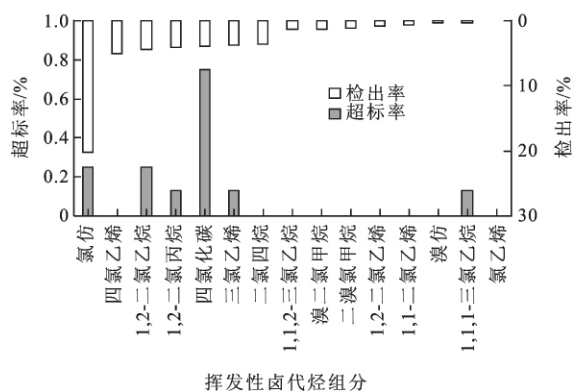


图 2 挥发性卤代烃组分的超标率与检出率

Fig. 2 Over standard rates and detection ratios of VHHs components

(5)城市潜水的污染物检出率高于承压水。在采集潜水样品的 63 个城市中,有 38 个城市的样品检出 VHH,占取样城市的 60.32%;在采集承压水样品的 42 个城市中,有 22 个城市的样品中检出 VHH,占取样城市的 52.38%。

3 结 语

(1)在检测的 69 个城市中,49 个城市样品中至少有一种 VHH 被检出,占检测城市总数的 71%。

(2)在检测的 791 组城市地下水样品中,有 406

组样品至少有一种 VHH 被检出,检出率为 51.33%,单项组分中检出率最高的是氯仿,为 20.35%,其他组分的检出率为 0.25%~5.06%,氯乙烯在所有样品中均未检出,有 13 组样品的单项 VHH 组分质量浓度超标,超标率为 1.64%。

(3)城市潜水的 VHH 检出率高于承压水,在采集潜水样品的城市中,检测出 VHH 组分的城市占 60.32%;在采集承压水样品城市中,检测出 VHH 组分的城市数量占 52.38%。

(4)调查研究结果表明,中国 69 个城市地下水都不同程度地检测出了 VHH,但其质量浓度绝大部分符合国家饮用水水质标准。为防止地下水有机污染的扩大化,不仅要加强地下水监测工作,而且还要加强对地下水水质的调查评价工作,以确保人民群众的用水安全。

在样品采集和运送过程中,得到中国 31 个省区市地质环境监测总站(院、中心)有关技术人员的鼎力协助和配合,谨致谢忱。

参考文献:

References:

- [1] ROOK J J. Formation of haloforms during chlorination of natural waters[J]. Water Treatment and Examination, 1974,

- 23;234-240.
- [2] BELLAR T A, LICHTEBERG J J, KROFLER R C. The occurrence of organohalides in chlorinated drinking water[J]. Journal AWWA, 1974, 66(12): 703-706.
- [3] BIANCHI A P, VANMY M S, PHILIPS J. Analysis of volatile organic compounds in estuarine sediments using dynamic headspace and gas chromatography: mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 1991, 542: 413-450.
- [4] 李 杨. 临沂市饮用水挥发性卤代烃污染的研究[J]. 中国热带医学, 2008, 8(1): 155-157.
- LI Yang. Study on the levels of volatile halogenated hydrocarbon in drinking water in Linyi City[J]. China Tropical Medicine, 2008, 8(1): 155-157. (in Chinese)
- [5] 赵国栋. 我国部分省市饮用水中挥发性卤代烃含量初步调查[J]. 环境化学, 1986, 5(3): 84-86.
- ZHAO Guo-dong. Preliminary investigation on volatile halogenated hydrocarbon content in drinking water in some cities in China[J]. Environmental Chemistry, 1986, 5(3): 84-86. (in Chinese)
- [6] 俞 飞, 陈建平, 武志林, 等. 某市自来水中挥发性卤代烃污染的研究[J]. 环境与健康杂志, 1992, 9(3): 112-114.
- YU Fei, CHEN Jian-ping, WU Zhi-lin, et al. Research on volatile halogenated hydrocarbon contamination in tap water in some certain city[J]. Journal of Environment and Health, 1992, 9(3): 112-114. (in Chinese)
- [7] 蔡宏道. 水氯化消毒与致癌问题[J]. 国外医学参考资料: 卫生学分册, 1979, 6(2): 65-68.
- CAI Hong-dao. Water chlorine disinfection and carcinogenic problems[J]. Overseas Medicine Reference: Hygiene Fascicule, 1979, 6(2): 65-68. (in Chinese)
- [8] 蒋守芳, 郭 忠, 段江平, 等. 唐山市生活饮用水挥发性卤代烃类含量调查[J]. 现代预防医学, 2011, 38(2): 225-227.
- JIANG Shou-fang, GUO Zhong, DUAN Jiang-ping, et al. Investigation on the level of volatile halogenated hydrocarbons in drinking-water in Tangshan City[J]. Modern Preventive Medicine, 2011, 38(2): 225-227. (in Chinese)
- [9] 邓延慧, 李 娟. 饮用水中卤代产物及前驱物的形成与控制[J]. 污染防治技术, 2007, 20(5): 64-65, 89.
- DENG Yan-hui, LI Juan. Study on the formation and control of halogenated hydrocarbon compounds and the precursors in drinking water[J]. Pollution Control Technology, 2007, 20(5): 64-65, 89. (in Chinese)
- [10] 路国慧, 杨永亮, 刘晓端, 等. 沈阳地区河水及沿岸地下水中卤代烃的污染特征[J]. 岩矿测试, 2009, 28(4): 316-320.
- LU Guo-hui, YANG Yong-liang, LIU Xiao-duan, et al. Contamination characteristics of halohydrocarbons in surface water and ground water from Shenyang Area[J]. Rock and Mineral Analysis, 2009, 28(4): 316-320. (in Chinese)
- [11] 魏科霞, 尹起范. 不同水体中挥发性卤代烃的对比[J]. 淮阴师范学院学报: 自然科学版, 2005, 4(2): 127-130.
- WEI Ke-xia, YIN Qi-fan. Comparison for volatile halohydrocarbons in different water[J]. Journal of Huaiyin Teachers College: Natural Science Edition, 2005, 4(2): 127-130. (in Chinese)
- [12] 刘明礼. 对饮用水中有机污染物的控制[J]. 油气田环境保护, 1995, 5(1): 31-35.
- LIU Ming-li. Control of organic pollutants in drinking water[J]. Environmental Protection of Oil and Gas Fields, 1995, 5(1): 31-35. (in Chinese)
- [13] PFAFFENBERGER C D, CANTOR K P, PEOPLES A J, et al. Environmental impact and health effects[C]// Committee of the Third Conference on Water Chlorination. Proceedings of the Third Conference on Water Chlorination; Environmental Impact and Health Effects. Ann Arbor: Ann Arbor Science Publishers, 1980: 1059-1075.
- [14] PFAFFENBERGER C D, PEOPLES A J. Long-term variation study of blood plasma levels of chloroform and related purgeable compounds[J]. Journal of Chromatography A, 1982, 239: 217-226.
- [15] 丁锦春. 水中挥发性卤代烃的危害性及其分析方法的研究现状[J]. 中国卫生检验杂志, 1995, 5(6): 364-366.
- DING Jin-chun. Review on harmfulness of volatile halogenated hydrocarbon in water and the research methods[J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 1995, 5(6): 364-366. (in Chinese)
- [16] SINGER P C, BARRY J J, PALEN G M et al. Trihalomethane formation in North Carolina drinking waters[J]. Journal AWWA, 1981, 73(8): 392-401.
- [17] REUNANEN M, KRONELD R. Determination of volatile halocarbons in raw and drinking water, human serum, and urine by electron capture GC[J]. Journal of Chromatographic Science, 1982, 20(10): 449-454.
- [18] HAJIMIRAGHA H, EWERS U, JANSEN-ROSSECK R, et al. Human exposure to volatile halogenated hydrocarbons from the general environment[J]. International Archives of Occupational and Environmental Health, 1986, 58(2): 141-150.
- [19] Jolley R L. Water chlorination: environmental impact and health effects[C]// Committee of the Third Conference on Water Chlorination. Proceedings of the Third Conference on Water Chlorination; Environmental Impact and Health Effects. Ann Arbor: Ann Arbor Science Publishers, 1980: 55-56.
- [20] DD 2008-01, 地下水污染地质调查评价规范[S].
- DD 2008-01, standard of geological survey and assessment of groundwater contamination[S]. (in Chinese)
- [21] GB 5479—2006, 生活饮用水卫生标准[S].
- GB 5479—2006, standards for drinking water quality[S]. (in Chinese)
- [22] EPA 822-R04-005, 2004 edition of the drinking water standards and health advisories[S].