

典型工业遗留场地土壤污染特征分析及风险评估

刘玮晶¹, 刘焯², 汪子意¹, 贺新星¹, 金洋¹, 许伟伟¹, 黄顺生¹

(1. 自然资源部国土(耕地)生态监测与修复工程技术创新中心, 江苏省地质调查研究院, 江苏 南京 210018; 2. 连云港市生态环境局开发区分局, 江苏 连云港 222000)

摘要:以江苏省中部某城镇工业遗留场地为研究区域,采集23件土壤样品,检测土壤中多环芳烃(PAHs)、有机氯农药(OCPs)、总石油烃(TPH)和重金属含量并开展风险评估。结果表明:土壤中有有机物检出因子18项均无超标;Zn和Cr最大值均超过浙江住宅及公共用地筛选值,其余重金属未超标。风险评估表明,在第一类用地和第二类用地中Cd的致癌风险分别为 2.70×10^{-8} 和 1.42×10^{-8} ,均小于可接受致癌风险 10^{-6} ;在第一类用地和第二类用地中Cd、Cu、Hg、Zn危害熵范围分别为0.023~0.542和0.006~0.060,均小于可接受非致癌危害熵1。Cd、Cu、Hg、Zn风险值均在可接受范围内。

关键词: 重金属;有机物;土壤;污染场地调查;风险评估

中图分类号:X53;X820.4

文献标志码:B

文章编号:1006-2009(2021)04-0040-05

Characteristics and Risk Assessment of Soil Pollution in Typical Legacy Industrial Site

LIU Wei-jing¹, LIU Ye², WANG Zi-yi¹, HE Xin-xing¹, JIN Yang¹, XU Wei-wei¹, HUANG Shun-sheng¹

(1. *Technology Innovation Center of Ecological Monitoring & Restoration Project on Land (Arable) MNR, Geological Survey of Jiangsu Province, Nanjing, Jiangsu 210018, China*; 2. *Lianyungang Ecological Environment Bureau Development District Branch Bureau, Lianyungang, Jiangsu 222000, China*)

Abstract: Taking a legacy industrial site in a town in central Jiangsu province as the study area, the content of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), organic chlorine pesticides (OCPs), total petroleum hydrocarbon (TPH) and heavy metals in 23 soil samples were detected, and their risks were assessed. The results showed that 18 detected organics in soil did not exceed the standard. The maximum value of zinc and total chromium both exceeded the screening values of residential and public land in Zhejiang. The rest of heavy metals did not exceed the standard. According to risk assessment, the carcinogenic risk of Cd in the first and second type of land use were 2.70×10^{-8} and 1.42×10^{-8} , respectively, both were below the acceptable carcinogenic risk of 10^{-6} . The hazard quotient range of Cd, Cu, Hg, Zn in the first and second type of land use were 0.023~0.542 and 0.006~0.060, respectively, both were less than the acceptable non-carcinogenic hazard quotient of 1. The risk values of Cd, Cu, Hg, Zn were all in the acceptable range.

Key words: Heavy metals; Organics; Soils; Contaminated site investigation; Risk assessment

随着城市化进程和产业转移步伐的加快,工业企业搬迁呈现出普遍的趋势,成为快速改善城市环境和促进企业升级改造的有效举措^[1-2]。许多建在城区或近郊的各类重污染企业需要搬离城镇中心,遗留大量污染场地,使得土地利用类型不断发生变化^[3-5]。据统计,2001—2015年我国关停和搬迁的企业总数超过20万家^[6],涉及石油加工炼

焦业、医药制造业、化学原料与化学品制造业等诸

收稿日期:2020-07-07;修订日期:2021-05-20

基金项目:中国地质调查局地质调查子项目“苏南现代化建设示范区综合地质调查”基金资助项目(12120115043201);江苏省耕地土壤污染预警技术研究基金资助项目(苏财建[2017]123号)

作者简介:刘玮晶(1986—),女,江苏南京人,高级工程师,硕士,主要从事土壤污染调查与评价工作。

多行业^[7]。国内对于环境污染潜在风险的研究大多涉及城市水、大气环境风险,以及水域生态风险等领域的分析和评价^[8-12],对于土壤污染风险评估理论和方法的研究较少^[13],土壤污染成为继大气和水污染之后必须予以高度重视、亟待解决的环境问题^[14]。我国现阶段经济发展对土地资源的需求持续增长,大量工业企业向园区集中^[15],有利于城市土地资源的高效利用。目前,关于污染土壤的风险评价大多集中于正在运行中的工业场地,对退役遗留场地关注较少,尤其是有有机物、重金属复合污染的工业遗留场地关注较少^[16-17]。工业企业搬迁后遗留场地将对人体和周边环境产生风险,也关系其后续恢复、开发与利用的方向^[18-19]。因此,对遗留场地的污染现状调查和风险评估非常有必要。今以江苏省中部某城镇工业遗留场地为研究区域,开展环境调查及风险评估,以期为政府有关部门对遗留场地的使用和开发决策提供科学依据,也为我国化工厂搬迁后退役遗留场地的土壤污染评估及风险评价提供案例参考。

1 研究方法

1.1 研究区域概况

研究区域为位于江苏省中部某重要工业城镇内的工业遗留场地。该场地历史上建有某染料化工总厂(以下简称总厂)、某染料化工一分厂(以下简称一厂)和某染料化工二分厂(以下简称二厂)。3家化工厂始建于1993年,2002年左右关闭,生产年限久,主要生产染料中间体、颜料中间体等多种产品,均属于化学原料和化学制品制造业。

总厂、一厂和二厂占地面积分别约2.8 km²、2.3 km²和2 km²。目前,厂区内部分区域已重新浇筑水泥混凝土,转租其他单位办公用,无新污染物产生。然而,将来重新开发利用,场地土壤中的污染物可能仍会对人体和周边环境产生风险。

1.2 采样点布设

依据《场地环境调查技术导则》(HJ 25.1—2014)相关要求在调查场地内布设土壤采样点。根据地块的具体情况、地块内外的污染源分布,以及污染物的迁移和转化等因素,对地块内不同类型土壤或有不同污染特征的土壤分开采集。

通过前期现场踏勘,调查发现各化工厂内分为不同的区块单元:已废弃原染料厂生产区、新单位办公区、已废弃原排污池。采用分区布点法布设采

样点,保证各分区及分区内不同单元都有样点控制;针对存在污染的原生产区等重点区域,加密布点。共布设18个表层土壤点、1个深层土壤点。其中,总厂布设6个表层土壤点:原生产车间附近2个(T01、T06),原排污池附近2个(T03、T05),新办公区2个(T02、T04);一厂布设6个表层土壤点和1个深层土壤点:原生产区3个表层土壤点(T10、T11、T13),新办公区3个表层土壤点(T07—T09),并在原生产区可能存在“跑冒滴漏”的生产装置区布设1个深层土壤点(T12);二厂布设6个表层土壤点:原生产区5个表层土壤点(T14、T15、T17—T19),新办公区附近1个表层土壤点(T16)。采样点具体分布见图1。

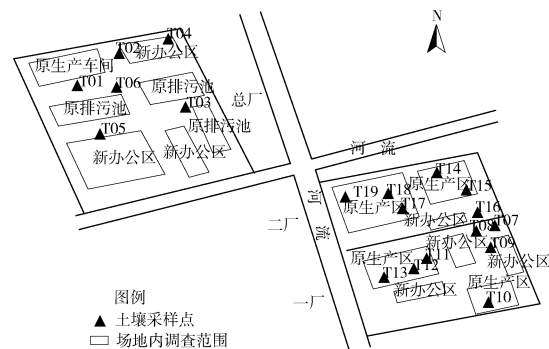


图1 研究区采样点分布

Fig. 1 Distribution of sampling sites

1.3 样品采集

2017年6月根据土壤采样点布设情况使用铁锹、竹片、洛阳铲等工具在3个厂区共采集18件表层土壤样品,5件深层土壤分层样品(1个深层土壤采样点),共计23件土壤样品。

表层土壤样品采集深度为0 cm~20 cm,遇到回填土或受人为因素影响较大的土层尽量避免,采样深度可适当放大。样品去除碎石、杂物后,原始样质量≥1 000 g。样品采集时使用GPS定点,单点采样,不采集混合样。深层土壤样品使用洛阳铲采样,采集深度为0 cm~160 cm,按照20 cm间隔垂直分层采集5件土壤样品。采样位置用GPS定位,并记录采样过程。在采集测试有机物的土壤样品时采用棕色玻璃瓶装满、装实并密封。所采样品均于保温箱内低温保存,送至检测机构。

1.4 样品分析和质量控制

土壤无机物测试指标为砷(As)、镉(Cd)、总

铬 (Cr)、铜 (Cu)、汞 (Hg)、镍 (Ni)、铅 (Pb)、锌 (Zn) 和 pH 值共 9 项; 土壤有机物测试指标为多环芳烃 (PAHs) 16 项、有机氯农药 (OCPs) 24 项和总石油烃 (TPH)。

9 项无机物测定参照《多目标区域地球化学调查规范 (1:250 000)》(DZ/T 0258—2014)《区域地球化学样品分析方法》(DZ/T 0279—2016) 中的相关方法。PAHs、OCPs 和 TPH 测定分别参照《土壤和沉积物 多环芳烃的测定 高效液相色谱法》(HJ 784—2016)《土壤和沉积物 多氯联苯的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 743—2015) 中的有关方法。PAHs 的替代物对三联苯 - D14 控制在 60% ~ 130% 之间, 回收率为 106%。OCPs 的替代物 2,4,5,6 - 四氯间二甲苯控制在 60% ~ 130% 之间, 回收率为 82.6%; 替代物二丁基氯菌酸酯控制在 60% ~ 130% 之间, 回收率为 97.9%。表明分析测试数据可控。

1.5 土壤污染风险评估标准及方法

该工业遗留场地未明确用地规划。场地土壤污染状况评价参照当地土壤背景值, 背景值为当地城镇全域 2017 年的 1:50 000 土地质量地球化学调查项目采集的土壤样品重金属含量均值。筛选值采用《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险

管控标准 (试行)》(GB 36600—2018)^[20] (以下简称《GB 36600—2018》) 中的第一类用地筛选值和第二类用地筛选值, 以及《污染场地风险评估技术导则》(DB 33/T 892—2013)^[21] (以下简称《DB 33/T 892—2013》) 中的住宅及公共用地筛选值和商服及工业用地筛选值作为评价依据。所检测的土壤污染物质量比超过筛选值的将被作为关注污染物。同时, 考虑当地土壤背景值, 若场地土壤污染物质量比超过当地土壤背景值较高, 为安全考虑则也将其作为关注污染物。根据《建设用地土壤污染风险评估技术导则》(HJ 25.3—2019)^[22] (以下简称《HJ 25.3—2019》) 进行第一类用地和二类用地的土壤风险评估。

2 结果与讨论

2.1 场地土壤污染状况

2.1.1 有机物污染状况

检测土壤中有有机物 43 项, 其中 PAHs 中二氢苊未检出 (检出限为 0.001 μg/kg), OCPs 中 24 项未检出 (除七氯、艾氏剂、环氧七氯、α - 氯丹、β - 氯丹、狄氏剂、异狄氏剂的检出限为 0.001 μg/kg 外, 其余均为 0.5 μg/kg), 共检出有机物 18 项 (总 DDT 包含 o,p' - DDT 和 p,p' - DDT 两项), 质量比统计见表 1。

表 1 土壤有机物检出因子质量比统计
Table 1 Statistics of mass ratio of detected organics in soil

检测因子	范围	平均值	检出限	μg/kg			
				第一类 用地筛 选值 ^[20]	第二类 用地筛 选值 ^[20]	住宅及公 共用地筛 选值 ^[21]	商服及工 业用地筛 选值 ^[21]
TPH	0.47 ~ 2.95	1.82	500	8.26 × 10 ⁵	4.5 × 10 ⁶		
OCPs	总 DDT	1.36 ~ 64.9	25.30	0.5	2 × 10 ³	6.7 × 10 ³	
	p,p' - DDE	1.36 ~ 64.9	33.13	0.5	2 × 10 ³	7 × 10 ³	
PAHs	萘	2.01 ~ 174.34	19.97	0.01	2.5 × 10 ⁴	7 × 10 ⁴	
	苊	0.74 ~ 7.97	2.71	0.01			
	芴	1.12 ~ 23.3	6.06	0.01			5 × 10 ⁴
	菲	6 ~ 556	83.32	0.01			5 × 10 ³
	蒽	0.66 ~ 325	37.53	0.001			5 × 10 ⁴
	荧蒽	2.32 ~ 954	141.03	0.002			5 × 10 ⁴
	芘	1.7 ~ 996	124.82	0.001			5 × 10 ⁴
	苯并[a]蒽	1.13 ~ 554.23	57.84	0.001	5.5 × 10 ³	1.5 × 10 ⁴	
	蒾	2.16 ~ 460.76	68.59	0.001	4.9 × 10 ⁵	1.293 × 10 ⁶	
	苯并[b]荧蒽	0.92 ~ 449.62	61.24	0.002	5.5 × 10 ³	1.5 × 10 ⁴	
	苯并[k]荧蒽	0.92 ~ 280.06	36.16	0.002	5.5 × 10 ⁴	1.51 × 10 ⁵	
	苯并[a]芘	1.16 ~ 518.39	61.29	0.001	5.5 × 10 ²	1.5 × 10 ³	
二苯并[a,h]蒽	0.78 ~ 55.39	10.35	0.002	5.5 × 10 ²	1.5 × 10 ³		
苯并[g,h,i]芘	0.73 ~ 591	67.87	0.002			5 × 10 ³	
茚并[1,2,3-cd]芘	1.5 ~ 292.99	46.15	0.001	5.5 × 10 ³	1.5 × 10 ⁴	4 × 10 ⁴	

由表 1 可知,检出的 18 项有机物的最大值和平均值均远低于《GB 36600—2018》中第一类用地筛选值和第二类用地筛选值,以及《DB 33/T 892—2013》中的住宅及公共用地筛选值和商服及工业用地筛选值,可以不作为场地污染风险评估的关注污染物。分析相关土壤点位发现,有机物检出的土壤点位多位于场地原生产区内,可能与染料的生产过程有关。

2.1.2 无机物污染状况

土壤样品 pH 值范围 7.51 ~ 8.73。检测的 23 件土壤样品中各元素均有检出,其质量比统计见表 2。由表 2 可知,除了 Zn 最大值(3 858 mg/kg)和

Cr 最大值(599 mg/kg)超出《DB 33/T 892—2013》中住宅及公共用地筛选值外,其余所检测的元素的平均值和最大值均低于标准筛选值。与当地土壤背景值比较,除了 Cd 和 Pb 的平均值低于背景值外,其余所检测的元素的平均值和最大值均高于背景值。其中,Cu、Hg 最大值超出背景值 70 多倍,Zn 最大值超出背景值 50 多倍。结合土壤采样情况,发现 Zn 和 Cr 最大值均出现在 T01 样点土壤中,T01 样点位于总厂原生产区内,靠近原生产车间和排污池,可能与染料生产、废料运输过程中的“跑冒滴漏”有关。

表 2 土壤各元素质量比统计
Table 2 Statistics of mass ratio of each element in soil

检测指标	范围	平均值	检出限	第一类用地 筛选值 ^[20]	第二类用地 筛选值 ^[20]	住宅及公 共用地筛 选值 ^[21]	商服及工业 用地筛选 值 ^[21]	背景值
As	3.38 ~ 20	6.95	0.8	20	60			6.88
Cd	0.07 ~ 0.54	0.14	0.02	20	65			0.16
Cr	46.4 ~ 599	85.22	2			2.5×10^2	2.5×10^3	60.91
Cu	9.72 ~ 1 086	68.11	0.5	2×10^3	1.8×10^4			14.83
Hg	0.01 ~ 5.08	0.28	0.002	8	38			0.07
Ni	22 ~ 48	26.3	1	1.5×10^2	9×10^2			23.09
Pb	13.2 ~ 83.4	21.56	2	4×10^2	8×10^2			22.93
Zn	46.2 ~ 3 858	290.02	2			3.5×10^3	1×10^4	70.86

2.2 建设用地污染风险评估

2.2.1 确定关注污染物

Zn 和 Cr 最大值超过筛选值;Cu、Hg 最大值超出背景值 70 多倍;Cd 毒性较大,是致癌、致畸和致突变的有毒重金属元素,其能破坏人体肝、肾等组织的正常生理功能。鉴于《HJ 25.3—2019》附录 B 中无 Cr 的毒性参数无法开展毒性评估,综合考虑后,确定关注污染物为重金属 Cd、Cu、Hg、Zn,并用土壤中这 4 种重金属的最大值进行风险计算。

2.2.2 暴露评估

该工业遗留场地未明确用地规划,故按照第一类用地和第二类用地暴露情景分别进行风险评估。未来场地的暴露人群主要为小孩、成人;未来暴露人群主要通过不慎经口摄入、皮肤接触、呼吸吸入颗粒物等暴露途径摄入浅层和下层土壤中相应污染物。

暴露途径的暴露量参照标准《HJ 25.3—2019》附录 A 暴露评估推荐模型中公式 A.1—A.8、A.21—A.26,以及附录 B 中污染物的毒性参数进

行计算。

2.2.3 毒性评估

毒性评估包括致癌效应和非致癌效应。根据《HJ 25.3—2019》附录 B 表 B.1 中的毒性参数,重金属 Cd、Cu、Hg、Zn 均无经口摄入致癌斜率因子(SF₀);Cd 呼吸吸入单位致癌因子(IUR)为 $1.8(\text{mg}/\text{m}^3)^{-1}$,Cu、Hg、Zn 均无 IUR;Cd、Cu、Hg、Zn 经口摄入参考剂量(RfD₀)分别为 0.001 mg/(kg·d)、0.04 mg/(kg·d)、0.000 3 mg/(kg·d)、0.3 mg/(kg·d);Cd、Hg 呼吸吸入参考浓度(RfC)分别为 0.000 01 mg/m³、0.000 3 mg/m³,Cu、Zn 均无 RfC;Cd、Cu、Hg、Zn 消化道吸收效率因子(ABS_{gi})分别为 0.025、1、0.07、1;Cd 皮肤接触吸收效率因子(ABS_d)为 0.001,Cu、Hg、Zn 均无 ABS_d。

2.2.4 风险表征

根据《HJ 25.3—2019》附录 C 计算致癌风险和危害熵的公式,土壤中单一污染物(第 n 种)经

所有暴露途径的总致癌风险(CR_n)参照公式C.1—C.3及C.7计算;土壤中单一污染物(第 n 种)经所有暴露途径的总非致癌危害熵(HI_n)参照公式C.8—C.10及C.14计算。

Cd存在致癌风险和非致癌危害熵,Cu、Hg、Zn仅存在非致癌危害熵。用地规划为第一类用地,Cd的致癌风险为 2.70×10^{-8} ,小于可接受致癌风险 10^{-6} ;Cd、Cu、Hg、Zn的非致癌危害熵分别为0.023、0.542、0.518、0.257,均小于可接受非致癌危害熵1。用地规划为第二类用地,Cd的致癌风险为 1.42×10^{-8} ,小于可接受致癌风险 10^{-6} ;Cd、Cu、Hg、Zn的非致癌危害熵分别为0.006、0.060、0.059、0.028,均小于可接受非致癌危害熵1。可见,场地土壤中重金属Cd、Cu、Hg、Zn的风险值均在可接受范围内。

此次研究仅调查评估了土壤污染物,未开展地下水调查评价,风险值可能存在被低估的现象。建议场地再开发前,应进一步完善地下水调查评估工作,并采取措施控制新污染物输入,保障用地安全。

3 结论

(1) 研究场地为有机物-重金属复合型污染场地,土壤检测有机物多环芳烃(PAHs)、有机氯农药(OCPs)和总石油烃(TPH)共43项,有检出18项,均无超标;有机物检出的土壤点位多位于场地原生产区内,可能与染料的生产过程有关。

(2) 场地土壤中除Zn和Cr最大值均超出浙江住宅及公共用地筛选值外,其余均未超标。Cu、Hg最大值超出背景值较高,达70多倍。Zn和Cr污染较大的点位于总厂原生产车间和排污池附近,可能与染料生产、废料运输过程中的“跑冒滴漏”有关。

(3) 场地健康风险评估结果表明,用地规划为第一类用地和第二类用地时Cd致癌风险分别为 2.70×10^{-8} 和 1.42×10^{-8} ,小于可接受致癌风险 10^{-6} ;Cd、Cu、Hg、Zn非致癌危害熵范围分别为0.023~0.542和0.006~0.060,均小于可接受非致癌危害熵1。Cd、Cu、Hg、Zn风险值均在可接受范围内。

[参考文献]

[1] 骆永明. 中国污染场地修复的研究进展、问题与展望[J]. 环境监测管理与技术,2011,23(3):1-6.

- [2] 郝韦霞. 欧洲可持续城镇运动对我国城市环境管理的借鉴[J]. 理论与改革,2008,21(4):81-83.
- [3] 章蕾. 污染场地调查及健康风险评估的研究——以南京某化工污染场地为例[D]. 南京:南京师范大学,2013.
- [4] 陶红群,王亚婷,郭欣,等. 典型铅蓄电池场地土壤污染识别与调查研究[J]. 环境监测管理与技术,2018,30(4):27-31.
- [5] 王楠,陈纯,刘丹,等. 我国固体废物监测技术发展现状[J]. 环境监测管理与技术,2015,27(3):1-5.
- [6] 罗泽娇,贾娜,刘仕翔,等. 我国污染场地土壤风险评估的局限性[J]. 安全与环境工程,2015,22(5):40-46,58.
- [7] 熊燕娜,臧文超,焦永杰,等. 发达国家工业场地拆迁过程中污染防治管理经验及启示[J]. 环境监测管理与技术,2019,31(1):1-5.
- [8] 耿婷婷. 某钢铁污染场地健康风险评估研究[D]. 石家庄:石家庄经济学院,2011.
- [9] 杨全锁,郑西来,许延营,等. 青岛市黄岛区饮用水源健康风险评估[J]. 安全与环境学报,2008,8(2):83-86.
- [10] 刘成,王兆印,何耘,等. 环渤海湾诸河口潜在生态风险评估[J]. 环境科学研究,2002,15(5):33-37.
- [11] 王丽萍,周晓蔚,黄小锋. 饮用水源地健康风险评估[J]. 水资源保护,2008,24(4):14-17.
- [12] 邹卉,张斌,万正茂,等. 苏州工业园区大气 $PM_{2.5}$ 中主要重金属污染特征及其健康风险评估[J]. 环境监测管理与技术,2017,29(4):37-41.
- [13] 邵帅,邵秀权,夏锦梦,等. 基于模糊综合模型的湿地沉积物重金属污染评价[J]. 环境监测管理与技术,2017,29(6):41-45.
- [14] 于云江,胡林凯,李定龙,等. 某典型农业区农田土壤重金属污染的健康风险初步评价[J]. 环境与健康杂志,2010,27(8):693-696.
- [15] 张磊,展漫军,杭静,等. 南京市某电镀企业搬迁遗留场地调查及风险评估[J]. 环境监测管理与技术,2015,27(6):33-36.
- [16] 侯建兵,钱谊,张纪伍,等. 城市工业用地土壤重金属污染调查[J]. 环境监测管理与技术,2006,18(3):16-17.
- [17] 谷庆宝,颜增光,周友亚,等. 美国超级基金制度及其污染场地环境管理[J]. 环境科学研究,2007,20(5):84-88.
- [18] 孙俊,陈晓东,常文越,等. 搬迁企业环境遗留问题分析及修复对策研究[J]. 环境保护科学,2003,29(4):40-42.
- [19] 郭念,江韬,魏世强,等. 典型工业退役场地土壤重金属污染及风险评估[J]. 西南师范大学学报(自然科学版),2014,39(5):118-125.
- [20] 生态环境部,国家市场监督管理总局. GB 36600—2018 土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准(试行)[S]. 北京:中国环境出版集团,2018.
- [21] 浙江省质量技术监督局. DB 33/T 892—2013 污染场地风险评估技术导则[S]. 杭州:浙江科学技术出版社,2013.
- [22] 生态环境部. HJ 25.3—2019 建设用地土壤污染风险评估技术导则[S]. 北京:中国环境出版集团,2019.

本栏目编辑 谢咏梅