

· 管理与改革 ·

我国场地调查土壤中污染物监测分析方法标准的思考

周丽, 吴忠祥, 殷惠民*

(国家环境分析测试中心, 北京 100029)

摘要:结合重点行业企业用地调查工作实践,分析了我国场地调查土壤中污染物监测分析方法标准现状和存在的问题,包括缺少一些行业特征污染物、重金属形态分析和现场快速检测技术标准,以及部分方法的可比性和适用性较差等,提出了结合污染场地环境调查土壤基质的特点及风险评估与治理修复的需求,加快制定缺失的行业特征污染物和重金属形态分析方法标准,及时修订和完善现行分析方法体系,增强标准的可比性、适用性和可操作性等建议。

关键词:污染场地;环境调查;土壤监测;分析方法标准

中图分类号:X53;X833

文献标志码:B

文章编号:1006-2009(2021)06-0001-04

Thoughts and Suggestions on Analytical Method Standards for Pollutants in Soil for Site Investigation in China

ZHOU Li, WU Zhong-xiang, YIN Hui-min*

(National Research Center for Environmental Analysis & Measurement, Beijing 100029, China)

Abstract: Combined with the land use investigation of enterprises in key industries, the current status of the analytical method standards and the existing problems of soil environmental monitoring in our contaminated sites were summarized. The problems included the lack of technical standards for industry characteristic pollutants analysis, heavy metal speciation analysis and on-site rapid detection, as well as poor comparability and application of some methods. It was suggested to speed up the formulation of missing analytical method standards for industry characteristic pollutants and heavy metal speciation, revise and improve the current analytical method system in time, enhance the comparability, application and operability of method standards, in combination with the feature of soil matrix in environmental investigation of contaminated sites and the demands of risk assessment and soil remediation.

Key words: Contaminated site; Environmental investigation; Soil monitoring; Analytical method standard

随着我国社会经济的快速发展,土壤污染问题日益凸显,部分地区土壤污染较重,工业企业污染场地土壤环境问题突出,对人民群众身体健康产生了不利影响。为了做好污染场地环境管理与修复工作,近年来,我国出台了一系列相关的法律法规和技术标准,建立了基于风险的场地污染调查、评估与修复管理技术体系^[1]。《建设用地土壤污染状况调查技术导则》(HJ 25.1—2019)^[2]将土壤污染状况调查分为3个阶段,其中第二和第三阶段涉及地块中潜在污染物的分析测试,根据对检测结果的统计分析,确定地块污染物种类、浓度水平和空间分布,开展污染地块风险评估与修复工作,并进一步评估地块风险管控与土壤修复效果是否达到

规定要求,或地块风险是否达到可接受水平。因此,污染物监测分析作为场地调查的一个环节,为下一步风险评估与土壤修复提供了科学依据。今结合实践经验,重点讨论土壤中污染物的监测分析方法标准,为后续场地调查和重点行业企业用地调查工作中污染物的分析测试及污染地块管理提供技术支撑。

收稿日期:2020-12-28;修订日期:2021-08-10

基金项目:生态环境部“全国土壤污染状况详查”基金资助项目(2110399)

作者简介:周丽(1977—),女,山东枣庄人,高级工程师,硕士,主要从事污染源调查和环境分析测试工作。

*通信作者:殷惠民 E-mail: 2457671829@qq.com

1 标准现状

与水和空气中污染物的监测分析方法标准相比,我国颁布的土壤环境标准分析方法较少^[3]。经统计,生态环境部于2017年—2019年集中颁布了29项土壤中污染物的监测分析方法标准(见表1),其中,有机物20项,无机物9项,还有4项标准在征求意见中。上述标准以有机物分析方法为主,逐渐弥补了我国在土壤有机物监测方面的空白。

《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)^[4](以下简称《GB 36600—2018》)是与建设用地土壤环境调查、监测、评估和修复系列标准^[2,5-7]配套的土壤环境质量标准,同时也是重点行业企业用地调查工作中

选择污染物指标及其分析测试方法的主要依据。该标准涵盖85种化合物,其中,重金属11种,无机物2种,挥发性有机物31种,半挥发性有机物41种。每种化合物分别对应一个或多个分析方法,其中,重金属检测为元素总量分析,采用原子荧光法、电感耦合等离子体质谱法、原子吸收分光光度法和X射线荧光光谱法等;无机物检测包括甲基汞和氰化物两种化合物;挥发性有机物检测采用顶空/气相色谱法或气相色谱-质谱法,以及吹扫捕集/气相色谱或气相色谱-质谱法;半挥发性有机物检测采用气相色谱法、液相色谱法、气相色谱-质谱法、液相色谱-质谱法和同位素稀释高分辨气相色谱-质谱法等。

表1 土壤中污染物监测分析方法标准

Table 1 Analytical method standards for pollutants in soil

污染物类型	标准名称	标准号	
有机物	土壤 石油类的测定 红外分光光度法	HJ 1051—2019	
	土壤和沉积物 11种三嗪类农药的测定 高效液相色谱法	HJ 1052—2019	
	土壤和沉积物 8种酰胺类农药的测定 气相色谱-质谱法	HJ 1053—2019	
	土壤和沉积物 二硫代氨基甲酸酯(盐)类农药总量的测定 顶空/气相色谱法	HJ 1054—2019	
	土壤和沉积物 草甘膦的测定 高效液相色谱法	HJ 1055—2019	
	土壤和沉积物 石油烃(C6—C9)的测定 吹扫捕集/气相色谱法	HJ 1020—2019	
	土壤和沉积物 石油烃(C10—C40)的测定 气相色谱法	HJ 1021—2019	
	土壤和沉积物 苯氧羧酸类农药的测定 高效液相色谱法	HJ 1022—2019	
	土壤和沉积物 有机磷类和拟除虫菊酯类等47种农药的测定 气相色谱-质谱法	HJ 1023—2019	
	土壤和沉积物 醛、酮类化合物的测定 高效液相色谱法	HJ 997—2018	
	土壤和沉积物 挥发酚的测定 4-氨基安替比林分光光度法	HJ 998—2018	
	土壤和沉积物 氨基甲酸酯类农药的测定 柱后衍生-高效液相色谱法	HJ 960—2018	
	土壤和沉积物 氨基甲酸酯类农药的测定 高效液相色谱-三重四极杆质谱法	HJ 961—2018	
	土壤和沉积物 多溴二苯醚的测定 气相色谱-质谱法	HJ 952—2018	
	土壤和沉积物 有机氯农药的测定 气相色谱法	HJ 921—2017	
	土壤和沉积物 多氯联苯的测定 气相色谱法	HJ 922—2017	
	土壤和沉积物 有机物的提取 超声波萃取法	HJ 911—2017	
	土壤和沉积物 多氯联苯混合物的测定 气相色谱法	HJ 890—2017	
	土壤和沉积物 半挥发性有机物的测定 气相色谱-质谱法	HJ 834—2017	
	土壤和沉积物 有机氯农药的测定 气相色谱-质谱法	HJ 835—2017	
	土壤和沉积物 苯胺类和联苯胺类的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法(征求意见稿)		
	土壤和沉积物 多溴联苯的测定 高分辨气相色谱-高分辨质谱法(征求意见稿)		
	土壤和沉积物 酮类和醚类化合物的测定 顶空/气相色谱-质谱法(征求意见稿)		
	土壤和沉积物 毒杀芬的测定 气相色谱-三重四极杆质谱法(征求意见稿)		
	无机物	土壤和沉积物 铊的测定 石墨炉原子吸收分光光度法	HJ 1080—2019
		土壤和沉积物 钴的测定 火焰原子吸收分光光度法	HJ 1081—2019
		土壤和沉积物 六价铬的测定 碱溶液提取-火焰原子吸收分光光度法	HJ 1082—2019
		土壤和沉积物 铜、锌、铅、镍、铬的测定 火焰原子吸收分光光度法	HJ 491—2019
		土壤和沉积物 11种元素的测定 碱熔-电感耦合等离子体发射光谱法	HJ 974—2018
土壤和沉积物 总汞的测定 催化热解-冷原子吸收分光光度法		HJ 923—2017	
土壤 水溶性氟化物和总氟化物的测定 离子选择电极法		HJ 873—2017	
土壤和沉积物 金属元素总量的消解 微波消解法		HJ 832—2017	
土壤和沉积物 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法		HJ 833—2017	

2 存在的问题分析

2.1 一些重要污染物指标缺乏监测分析方法标准

作为污染场地调查的主要依据,《GB 36600—2018》发布时未提供六价铬、甲基汞、阿特拉津、敌敌畏、乐果、多溴联苯(总量)和石油烃等监测指标的标准分析方法,以及采用液相色谱-质谱测定苯胺和3,3'-二氯联苯胺的标准分析方法。生态环境部已于2019年发布了土壤中六价铬、阿特拉津、敌敌畏、乐果和石油烃的监测分析方法标准,多溴联苯的分析方法标准也在征求意见中,苯胺和3,3'-二氯联苯胺的测定采用《土壤和沉积物 半挥发性有机物的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 834—2017)(以下简称《HJ 834—2017》)。《HJ 834—2017》虽然在适用范围里明确了包含苯胺类化合物,但在文本中并未提及苯胺和3,3'-二氯联苯胺的具体检测方法和特性指标,造成实际方法的缺失。另外,推荐的《土壤和沉积物 苯胺类和联苯胺类的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法》尚在征求意见中,该方法使用的液相色谱-三重四极杆质谱仪价格昂贵,不易推广,对于污染场地类复杂基质样品检测,可以考虑采用气相色谱-质谱法或其他等效方法。因此,对于《GB 36600—2018》中的监测指标,目前仍然缺少土壤中甲基汞、苯胺和3,3'-二氯联苯胺的标准分析方法。

结合正在开展的重点行业企业用地调查工作,发现污染场地调查涵盖多种行业类型,涉及的特征污染物较多,特别是一些污染较重的行业如化工、制药、农药等,其特征污染物尤其是有机污染物的监测分析方法标准缺口仍然较大。一些萘的衍生物、醇类、醚类、卤代酸类、胺基化合物、糠醛、喹啉、甲苯二异氰酸酯、有机磷酸酯类、除草剂类农药等有毒有害化合物检测方法的缺失,导致无法通过对场地风险的准确评估从而达到场地管理的目的。

2.2 部分现行监测分析方法标准有待更新和改进

《GB 36600—2018》对于六六六和滴滴涕类化合物的分析推荐使用《土壤中六六六和滴滴涕测定的气相色谱法》(GB/T 14550—2003)^[8],该方法采用玻璃填充柱,检出限用最小检出浓度表述,从样品前处理、仪器分析、灵敏度到质控措施均已不适应现代分析测试方法的需求,且检测数据报出标准的不统一还导致检测结果难以与其他方法比较。此外,有机磷农药的分析仍然使用《水、土中有机磷农药测定的气相色谱法》(GB/T 14552—

2003)^[9],也存在类似情况。

2.3 监测指标的科学性有待提高

重金属在土壤中经过迁移和转化,最终会以水溶态、交换态、碳酸盐态、铁锰氧化态、有机结合态和残渣态等形式存在,土壤污染物的形态归趋对于健康风险评估具有重要影响。周友亚等^[10]调查显示,近年来国际上风险评估技术研究主要集中在重金属形态对风险评估的影响方面,在场地修复中考虑重金属形态归趋对风险评估的影响,可以更合理地制定修复计划,避免场地过度修复。因此,污染场地调查不仅要检测污染物总量,还应开展污染物形态归趋分析^[11]。目前重金属的标准分析方法仍为总量测定,未考虑其存在形态及生物有效性。已有研究^[11-12]使用不同的提取剂,通过连续提取或逐级提取的方法,分离提取和检测土壤中不同形态的重金属,进而对场地进行科学的风险评估和修复。

2.4 多种分析方法标准间缺乏可比性

《GB 36600—2018》对于同一化合物推荐使用多种不同的分析方法,而不同方法在前处理、检出限和质控要求等方面存在差异。如现有分析方法存在重金属酸消解体系不一致的问题^[13],有些使用王水消解,测定部分重金属含量,有些使用盐酸-硝酸-高氯酸-氢氟酸体系消解,测定重金属总量,不同消解方式得到的测定结果不一致。对于有机物的分析,气相色谱、气相色谱-质谱和高分辨气相色谱-质谱的方法检出限差别很大,导致化合物在检出限附近的定量结果差别很大。此外,采用气相色谱对复杂基质样品进行多组分分析时,容易产生“假阳性”或“假阴性”结果。在开展大范围的土壤调查项目时,采用不同的分析方法会造成检测数据不可比,无法支撑管理需求。

2.5 缺少现场快速检测技术标准

鉴于场地调查土壤基质的复杂性和非均质性,现场快速检测技术在优化采样点位^[14]、判断取样深度和污染程度、动态调整布点采样方案、后续污染物实验室分析测试等步骤具有指导意义,可提高现场工作效率和调查评估结果的准确性,节约调查成本。目前常用的现场快速检测技术主要包括挥发性有机物快速检测和重金属快速检测^[15-19],前者多采用便携式光离子化检测器(PID),后者多采用便携式X射线荧光光谱仪(XRF)。挥发性有机物样品在保存和运输过程中容易污染、降解和损失,可靠的现场实时分析方法能提供更加准确、有

效的数据。由于快速筛查技术的局限性,目前其仅适用于定性和半定量分析,用以辅助实验室测试,尚未形成相关的分析方法标准。

此外,目前制定的方法标准过多注重于高精尖仪器分析,追求高灵敏度。在污染场地环境调查中,土壤基质复杂,目标物和干扰物都存在浓度过高的情况,一味追求高灵敏度,在无法预测样品浓度时可能会对仪器造成污染,同时引起实际样品测试的交叉污染,影响检测结果的准确性,仪器维护和实际样品多次分析还会降低工作效率。因此,在制定相关标准时,也应兼顾方法的适用性。

3 建议

根据污染场地环境调查土壤基质的特点,为满足场地风险评估与治理修复的需求,使制定的污染物监测分析方法标准针对性、适用性和可操作性更强,建议今后加强以下几个方面的工作。

(1)加快制定《GB 36600—2018》监测项目中缺少的分析方法标准,以及高污染行业毒性较大的特征污染物分析方法标准。可以与重点行业企业用地调查工作相结合,总结、筛选出各行业须关注的特征污染物,研究制定相应的分析方法标准。

(2)及时修订和完善已不能满足需求的现行监测分析方法标准,对于存在使用落后仪器或设备、方法表述不科学、使用毒性过高或禁用试剂等情况的标准应尽快更新,提高现行标准的适用性和可操作性。

(3)结合场地风险评估和健康风险评价需求,参考已有的重金属形态研究方法报道,加强部门间的协调沟通,制定适用于污染场地环境调查的土壤重金属形态分析方法标准。

(4)加强基础研究,开展不同方法间的数据比对,调查时应尽可能采用统一的技术体系,保证检测结果的可比性。

(5)按照实际监测需求,分层次设立和管理分析方法标准。鉴于场地调查样品的复杂性,为达到精细化管理和精准测试的目的,可以同时使用多种检测方法,如快速筛查和实验室分析相结合、一般仪器分析和高灵敏度仪器分析相结合等,必要时还可以使用生物监测分析方法。对于现场快速检测,在与现行分析方法标准或实验室分析结果比对后,可以适当放宽方法特性指标,对其具体使用范围做出明确规定,尽快补充到分析方法标准中,使现场

快速检测有据可依。对于污染场地调查土壤中苯胺的监测,可以在满足灵敏度需求的前提下,建立适用范围更广的常用仪器分析方法。

[参考文献]

- [1] 姜林,梁竞,钟茂生,等.复杂污染场地的风险管理挑战及应对[J].环境科学研究,2021,34(2):458-467.
- [2] 生态环境部.建设用地土壤污染状况调查技术导则:HJ 25.1—2019[S].北京:中国环境出版集团,2019.
- [3] 夏新,姜晓旭.中国土壤环境监测方法体系现状分析与对策[J].世界环境,2018(3):33-35.
- [4] 生态环境部,国家市场监督管理总局.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[S].北京:中国环境科学出版社,2018.
- [5] 生态环境部.建设用地土壤污染风险管控和修复 监测技术导则:HJ 25.2—2019[S].北京:中国环境出版集团,2019.
- [6] 生态环境部.建设用地土壤污染风险评估技术导则:HJ 25.3—2019[S].北京:中国环境出版集团,2019.
- [7] 生态环境部.建设用地土壤修复技术导则:HJ 25.4—2019[S].北京:中国环境出版集团,2019.
- [8] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.土壤中六六六和滴滴涕测定的气相色谱法:GB/T 14550—2003[S].北京:中国标准出版社,2003.
- [9] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.水、土中有机磷农药测定的气相色谱法:GB/T 14552—2003[S].北京:中国标准出版社,2003.
- [10] 周友亚,姜林,张超艳,等.我国污染场地风险评估发展历程概述[J].环境保护,2019,47(8):34-38.
- [11] 吴馨娜,吴俊斌.不同重金属检测方法对污染场地风险评估的影响[J].环境科学导刊,2015,34(4):94-97.
- [12] 张舒.基于场地重金属污染特性及生物可利用性的风险评估研究[D].杭州:浙江大学,2017.
- [13] 胡冠九,陈素兰,王光.中国土壤环境监测方法现状、问题及建议[J].中国环境监测,2018,34(2):10-19.
- [14] 胡清,童立志,王宏,等.基于现场快速检测技术的土壤采样优化策略研究[J/OL].(2020-06-15)[2020-12-11].<http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2097.X.20200615.1523.024.html>.
- [15] 梁颖,陈敏,葛佳,等.工业用地场地环境调查中现场快速测试技术研究进展[J].上海国土资源,2015,36(4):64-67.
- [16] 李超,西伟力,毕涛,等.VOCs快速检测在某化工企业搬迁遗留污染场地调查中的应用[J].环境监测管理与技术,2018,30(3):53-55.
- [17] 邓嘉辉,朱蓉,马乔,等.便携式气质联用法检测土壤中挥发性有机物[C]//中国环境科学学会.2014中国环境科学学会学术年会论文集.北京:中国环境科学学会,2014:1-8.
- [18] 毛雪飞,刘霁欣,钱永忠.土壤重金属快速检测技术研究进展[J].中国农业科学,2019,52(24):4555-4566.
- [19] 杨桂兰,倪晓芳,张长波.基于便携式X射线荧光光谱法的土壤重金属快速检测[J].浙江农业学报,2019,31(11):1903-1908.