

土壤和地下水污染特征及防治对策

——以上海市金属表面处理及热处理加工行业为例

高碧声, 郭琳, 刘芳

(上海市环境科学研究院, 上海 200233)

摘要: 以上海市 7 个金属表面处理及热处理加工行业为例, 对金属行业土壤和地下水污染特征和风险以及防治对策开展研究。结果显示: 土壤重金属污染主要集中于表层; 镉、铬(VI)、汞、锑、铅、镍和铜的含量受金属表面处理及热处理加工行业工业活动影响明显; 铍、铅、锑、镍和铜污染已向深层扩散; 除钴外, 重金属污染情况总体随纵向深入而减轻; 土壤钴浓度分布关系: 包气带>表层>饱和带; 铬(VI)为点状污染, 主要集中于电镀铬生产区。地下水重金属铅和镍污染具有普遍性和累积性; 铬(VI)和锌污染分布于电镀铬和电镀锌车间地下管线附近; 镉污染主要分布在原辅材料存储区以及固废和危废贮存区; 铜仅有 3.00% 的点位呈现轻微污染。

关键词: 金属表面处理及热处理加工; 疑似污染地块; 重金属; 隐患排查; 自行监测

中图分类号: X825

文献标志码: A

DOI: 10.16803/j.cnki.issn.1004-6216.2022090001

The characteristics and prevention strategies of soil and groundwater pollution

——A case study of surface and heat treatment of metal industry in Shanghai

GAO Bisheng, GUO Lin, LIU Fang

(Shanghai Academy of Environmental Sciences, Shanghai 200233, China)

Abstract: The characteristics and risks of soil and groundwater pollution in the metal industry and the prevention and control measures were studied from a case study of surface and heat treatment of the metal industry in Shanghai. The results indicated that the heavy metal pollution in soil was mainly concentrated in the surface layer. The contents of cadmium, chromium (VI), mercury, antimony, lead, nickel and copper were significantly affected by the industrial activities in surface and heat treatment of metal industries. The soil pollution by beryllium, lead, antimony, nickel and copper spread to the deep layer. Except for cobalt, the pollution of heavy metals was generally reduced with vertical depth. The distribution relationship of cobalt in soil concentration was vadose zone > surface layer > saturated zone. Chromium (VI) was of the point pollution, mainly concentrated in the chrome plating area. The pollution of lead and nickel was widespread and accumulated. Chromium (VI) and zinc pollution were distributed near the underground pipelines in chrome plating electro-galvanized. Cadmium pollution in groundwater was found in the storage areas of raw and auxiliary materials and the storage of solid waste and hazardous waste. 3.00% of samples were slightly polluted by copper.

Keywords: surface and heat treatment of metal; potentially contaminated land; heavy metal; potential risks identification; self-monitoring

CLC number: X825

随着产业结构的不断调整与升级^[1-3], 工业企业用地土壤和地下水污染问题日趋严重^[4]。重金属污染是工业企业腾退搬迁后地块的典型污染现象^[5],

其污染特征根据行业类型呈现出一定的差异性^[6]。有研究发现有色金属矿业城市周边村镇土壤中重金属铜、铬、砷和铅存在明显污染^[7]; 垃圾填埋场周

收稿日期: 2022-09-01

录用日期: 2022-10-08

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC1802401); 上海市生态环境局科研项目(沪环科[2022]第7号)

作者简介: 高碧声(1995—), 男, 硕士、助理工程师。研究方向: 土壤环境决策咨询。E-mail: gbisheng@163.com

通信作者: 刘芳(1982—), 女, 硕士、高级工程师。研究方向: 土壤环境决策咨询。E-mail: liufang0805@163.com

引用格式: 高碧声, 郭琳, 刘芳. 土壤和地下水污染特征及防治对策——以上海市金属表面处理及热处理加工行业为例[J]. 环境保护科学, 2023, 49(4): 33-42.

边土壤和地下水的典型重金属污染物为铬(VI)^[8]、锌和镍^[9],且在土壤中存在纵向迁移的扩散情况;徐腾等^[10]研究表明制革场地土壤和地下水存在重金属铬污染,阐明了铬主要以铬(III)的形式存在,尽管铬(VI)浓度较低,但部分仍超过国家标准限值;其他工业类型也存在许多重金属污染。而电镀行业在企业生产过程中会使用大量强酸、强碱和重金属溶液等有毒有害的原料^[11],其关闭遗留地块的重金属污染更是呈现复杂多变的情况^[12]。然而,当前关于电镀等从事金属加工行业土壤和地下水污染研究方向大多集中于单个企业在关闭搬迁后的污染状况调查评估^[13-15],缺少针对某一类型的金属加工行业的总体分析和研判。

随着我国重金属污染防治工作的深入推进^[16],“预防为主,保护优先”^[17]的污染防治原则已初步建立。在产企业土壤和地下水污染的隐患排查和自行监测是有效发现污染隐患、及时阻止有毒有害物质进一步造成污染的重要措施^[18-20]。《重点监管单位土壤污染隐患排查指南(试行)》^[21]和《工业企业土壤和地下水自行监测技术指南(试行):HJ 1209—2021》^[22]的颁布与实施,规范和指导了在产企业隐患排查和自行监测工作。但是,由于指南颁布时间较晚,案例较少,不少在产企业在实际开展工作时仍存在,如隐患排查流于形式、未能精准识别隐患^[23]、自行监测点位和监测因子选取不当等问题^[24],不利于企业及时发现和消除污染隐患。

上海是我国近代工业化城市的代名词^[25],工业更新换代快,金属加工行业在产和退役地块多,便于开展调查研究^[26]。因此,本研究以上海市金属行业(3360 金属表面处理及热处理加工行业)为研究对象,筛选行业疑似污染地块,分析行业地块土壤和地下水重金属污染特征,结合行业一般工艺流程、原辅材料和“三废”的处理与处置,对污染状况的分布特征进行综合解析,以期对该行业在产企业土壤和地下水污染隐患排查和自行监测的开展提供指导。

1 方法

1.1 研究区概况

上海市位于长江三角洲冲积平原,除西南部分地区有零星丘陵外,其余地区地势平坦,为典型黏性土壤,具有有机质充足、温差变化小、孔隙度小

且多等特点^[27-28]。金属表面处理及热处理加工行业地块是上海市“12+3”类活动的疑似污染地块^[29],属污染可能高的关注地块。7个金属表面处理及热处理加工行业地块分别位于南部近郊闵行区以及远郊青浦区、金山区和崇明区。研究区位置分布见图 1。

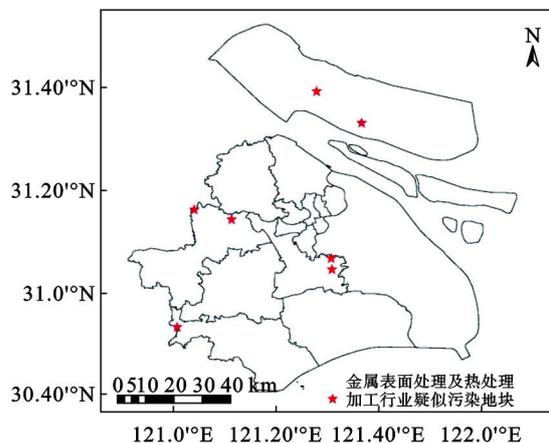


图 1 研究区位置分布

Fig. 1 Location of study area

图 1 可知,研究区浅部地层稳定^[30-31],土层结构自上而下可为(1)填土,层厚约 0.8~2.2 m,主要由人类活动产生,以粉性土为主,夹少量黏性土,呈灰黑色,土质分布不均;(2)粉质粘土,层厚约 1.0~1.6 m,含铁锰质结核及氧化铁斑点,夹薄层粉性土,呈灰黄色,有可塑性;(3)淤泥质粉质黏土,层厚约 2.6~6.9 m,呈含铁锰质结核及氧化铁斑点,夹薄层粉性土,呈灰色,有硬塑性。研究区浅层地下水为潜水,埋深约 0.5~1.0 m,潜水位的动态变化主要受控于大气降水量及蒸发,丰水期(7、8 月份)地下水位较高,枯水期(12 月至翌年 1 或 2 月份)水位较低,年水位的变化幅度一般约 1.0 m 左右。

1.2 监测点位布设

研究区主要生产工艺主要包括抛光、水洗、酸洗、活化和电镀等,一般还设有废水处理、固废和危废贮存等辅助场所,涉及的有毒有害物质多为重金属、强酸和强碱等。基于此,采用专业判断法,在研究区的生产区、原辅材料存储区、废水处理车间、固废和危废贮存区布设土壤和地下水监测点,土壤采样深度为表层(0~-0.5 m)、包气带(-0.5 m~地下水水位)和饱和层(地下水水位线以下),采集开筛深度约-6 m 的浅层地下水样品。研究区共布设 32 个水土复合监测点和 14 个土壤采样点,其中生产区共布设 20 个水土复合监测点和 14 个土壤采样点,原辅材料存储区共布设 3 个水土复合采样

点, 废水处理车间共布设3个水土复合监测点, 固废和危废贮存区共布设6个水土复合监测点。共采集到不同深度的土壤样品共计128个, 浅层地下水样品共计32个。

1.3 样品检测与分析

1.3.1 样品预处理 土壤样品预处理参照《土壤环境监测技术规范: HJ/T 166—2004》^[32]。将土壤样品放置于风干室的风干盘中, 平铺成约2~3 cm厚的薄层, 拣出碎石、砂砾和植物根系, 待自然风干后细磨, 过筛(150 μm)后装袋保存, 待测。地下水样品预处理参照《地下水环境监测技术规范: HJ 164—2020》^[33]。每个地下水监测井采集2份地下水样品, 一份样品经过0.45 μm的滤头过滤后, 加入硝酸调节pH至1~2后保存, 备测重金属; 另一份样品不做处理。用聚乙烯瓶储存地下水样品, 待装满后用防水胶带密封保存, 待测。

1.3.2 检测分析 土壤和地下水监测指标及检测方法和检出限分别见表1和表2。为确保检测数据真实可靠, 测定过程中设置质控样品, 包括方法空白样、加标回收样、加标平行样和样品平行样。土壤和地下水样品重金属的加标回收率分别为96.00%~107.00%和78.00%~115.00%, 平行样的相对偏差分别均<15.00%, 且二者方法空白样的检测结果均低于检出限。

表1 土壤检测指标及检测方法和检出限

监测指标	检测方法	检出限/ mg·kg ⁻¹
镉	《土壤质量 铅、镉的测定 石墨炉原子吸收分光光度法: GB/T 17141—1997》	1.00×10 ⁻²
铬(VI)	《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》	5.00×10 ⁻¹
铍	《土壤和沉积物 铍的测定 石墨炉原子吸收分光光度法: HJ 737—2015》	3.00×10 ⁻²
砷	《土壤和沉积物 汞、砷、硒、铋、锑的测定 微波消解/原子荧光法: HJ 680—2013》	1.00×10 ⁻²
汞		2.00×10 ⁻³
钴	《土壤和沉积物 12种金属元素的测定 王水提取-电感耦合等离子体质谱法: HJ 803—2016》	3.00×10 ⁻²
锑		3.00×10 ⁻¹
铅	《土壤和沉积物 无机元素的测定 波长色散X射线荧光光谱法: HJ 780—2015》	2.00
镍		1.50
铜		1.20

表2 地下水监测指标及检测方法和检出限
Table 2 Methods and limits of heavy metals in groundwater

监测指标	检测方法	检出限/ mg·L ⁻¹
pH	《水质 pH 值的测定 电极法: HJ 1147—2020》	—
汞	《水质 汞、砷、硒、铋和锑的测定 原子荧光法: HJ 694—2014》	4.00×10 ⁻⁵
铬(VI)	《水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法: GB 7467—87》	4.00×10 ⁻³
镉		5.00×10 ⁻⁵
铜		8.00×10 ⁻⁵
铅		9.00×10 ⁻⁵
砷		1.20×10 ⁻⁴
镍	《水质 65种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法: HJ 700—2014》	6.00×10 ⁻⁵
锑		1.50×10 ⁻⁴
铍		4.00×10 ⁻⁵
钴		3.00×10 ⁻⁵
铋		6.70×10 ⁻⁴

1.4 评价方法

土壤和地下水环境质量评价一般以单项污染指数为主^[34-35], 其具体分级标准见表3。

表3 单项污染指数分级标准

污染等级	分级标准	污染程度
N	$P_i \leq 1$	未污染
S	$1 < P_i \leq 2$	轻微污染
L	$2 < P_i \leq 3$	轻度污染
M	$3 < P_i \leq 5$	中度污染
H	$P_i > 5$	重度污染

表3可知, 指数小则污染轻, 指数大则污染重。本研究土壤和地下水重金属污染情况采用单项污染指数法计算, 见式(1):

$$P_i = c_i / P_i \quad (1)$$

式中: P_i 表示重金属元素*i*的单项污染指数, P_{\max} 表示最大单项污染指数, P_{ave} 表示平均单项污染指数; c_i 表示重金属元素*i*的检出浓度; P_i 表示重金属元素*i*的评价标准。

2 结果与讨论

2.1 研究区现状分析

本研究的研究区均为小微企业, 平均运营年份约27年, 其中最长运营时间为51年, 最短为12

年。研究区平均占地面积约为 10 089.50 m², 占地面积, 见表 4。

表 4 研究区各场所分布情况
Table 4 Key sites in the study area

场所划分	平均占地面积/m ²
生产区	2 734.00
原辅材料存储区	1 556.00
废水处理车间	267.00
固废和危废贮存区	187.00
绿化、办公及宿舍区	5 347.26

表 3 可知, 研究区涉及的重点污染场所主要为生产区、原辅材料存储区、废水处理车间、固废和危废贮存区, 分别平均占总面积的 27.10%、15.42%、2.63%、1.85%。研究区内重点污染存在未硬化地面的有 2 家; 有硬化地面, 但硬化地面存在裂缝的有 3 家; 废水排放沟渠、渗坑、水塘等未采取硬化或防渗措施的企业有 2 家。根据《重点监管单位土壤污染隐患排查指南(试行)》, 未铺设硬化地面、硬化地面存在裂缝且未采取防渗措施的重点区域存在土壤和地下水污染风险。

在地理区位方面, 研究区周边 500 m 范围内人口数约为 2 000 人, 周边 1 000 m 范围内存在幼儿园、学校、居民区和医院等敏感目标。重金属污染会造成敏感目标范围内的人群致癌风险增加^[36], 进而危害人体健康^[37-38]。

2.2 研究区土壤污染特征及风险分析

2.2.1 土壤重金属污染分布特征

经检测, 土壤重金属指标研究区土壤样品的检出情况及深度分布, 见表 5。

表 5 可知, 10 种重金属在土壤样品中均有不同程度的检出, 其中除铬(VI)外, 其余 9 种重金属在三层样品中的检出率均为 100%。重金属铍、铅、镉、镍和铜在表层土壤中的平均检出浓度超过相应背景值。尽管随着采样深度的增加, 除钴外, 其余重金属指标平均含量均呈现下降趋势^[42], 但上述监测指标在包气带土壤的检出平均值仍超过背景值, 并且铍、镍和铜在饱和带土壤中的平均检出浓度超过背景值, 说明研究区土壤重金属污染已向深层土壤扩散。而钴元素是合成维生素 B12(钴胺酸)的重要微量元素, 罗泽娇等^[43]发现游离态的钴随土壤溶液中的其他有机质一同被包气带植物根系吸收

转化, 进入食物链, 因此土壤钴浓度分布关系为: 包气带>表层>饱和带。

变异系数反映了人为活动对土壤环境影响的强弱^[44], 变异系数越大, 说明其含量越易受人为活动影响, 当变异系数超过 50%, 表明其含量在空间上分布不均。表层土壤中, 重金属镉、铬(VI)、汞、铍、铅、镍和铜的变异系数均超过 50%, 其中铬(VI)、铍、铅、镍和铜的变异系数超过 150%, 说明这些元素含量受到明显工业活动影响, 并呈现出的空间不均性^[45]。

重金属铬(VI)在三层样品中的检出率均未超过 20%, 仅在位于涉及电镀铬的生产区土壤样品中检出。由于该生产区地面部分未硬化或存在裂缝和破损, 并有未做防渗处理的废水排放沟渠, 使得含铬电镀废水渗入土壤, 铬(VI)在土壤中的强活动性, 易于向深层迁移^[46], 加之企业生产时间较长, 其间并未开展土壤和地下水污染预防性监测^[47], 最终导致铬(VI)在表层、包气带和饱和带的检出浓度最大值均超过评价标准, 超标倍数分别为 121.46、27.95 和 25.14。

2.2.2 土壤污染风险分析

土壤样品单项污染指数平均值和最大值在不同深度的分布见图 2。

图 2 可知, 从平均单项污染指数来看, 研究区重金属污染主要集中于表层土壤, 污染情况随着深度增加而减少。宏观上镉、铬(VI)和砷在三层土壤中均未污染; 钴在表层和饱和带未污染, 但在包气带由于植物根系吸收作用致使钴呈现轻微污染。表层土壤中, 汞和铍为轻微污染; 铍为轻度污染; 镍为中度污染; 而铅和铜污染最为严重, 为重度污染。包气带土壤中, 铍、镉仍为轻微污染; 铅污染程度随深度降低而减轻, 为轻微污染; 镍仍为中度污染; 铜污染较深, 仍为重度污染, 在饱和带土壤中仍有铜污染。而铜在土壤中的纵向迁移过程较为困难^[48], 这表明研究区土壤铜污染已长期存在。

最大单项污染指数反映了研究区工业活动对土壤重金属的最大污染情况, 最大单项污染指数越高, 说明涉及的工业活动造成土壤重金属的污染情况越重。经分析, 研究区土壤表层各项重金属均已受到工业活动影响, 其中砷和钴属于轻微污染、铍属于轻度污染、镉和汞属于中度污染, 其余重金属指标均呈现重度污染。

表5 土壤重金属含量描述性统计
Table 5 Descriptive statistics of heavy metals in soil

(a) 表层土壤样品含量

监测指标	最小值/mg·kg ⁻¹	最大值/mg·kg ⁻¹	平均值/mg·kg ⁻¹	标准差/mg·kg ⁻¹	变异系数/%	检出率/%	评价标准*/mg·kg ⁻¹
镉	0.02	0.41	0.13	0.09	70.05	100.00	0.13
铬(VI)	ND	698.00	21.92	108.06	493.01	19.57	5.70
铍	1.82	5.59	2.59	0.81	31.23	100.00	1.90
砷	2.86	13.30	7.83	2.47	31.50	100.00	9.10
汞	0.02	0.32	0.10	0.07	64.42	100.00	0.10
钴	8.29	14.50	11.63	1.36	11.73	100.00	12.61
铋	0.21	14.40	1.62	3.22	199.23	100.00	0.58
铅	10.00	8 220.00	247.59	1 212.27	489.62	100.00	25.48
镍	28.00	1 010.00	115.28	185.68	161.06	100.00	31.90
铜	10.00	15 200.00	456.33	2 218.11	486.08	100.00	23.59

(b) 包气带土壤样品含量

监测指标	最小值/mg·kg ⁻¹	最大值/mg·kg ⁻¹	平均值/mg·kg ⁻¹	标准差/mg·kg ⁻¹	变异系数/%	检出率/%	评价标准*/mg·kg ⁻¹
镉	0.01	0.01	0.08	0.04	47.33	100.00	0.13
铬(VI)	ND	165.00	4.79	24.73	516.40	4.35	5.70
铍	1.99	2.94	2.43	0.30	12.22	100.00	1.90
砷	3.55	13.50	7.76	2.64	34.00	100.00	9.10
汞	0.03	0.43	0.08	0.07	83.44	100.00	0.10
钴	11.00	18.50	13.32	1.59	11.90	100.00	12.61
铋	0.25	2.32	0.59	0.48	81.24	100.00	0.58
铅	10.10	277.00	30.47	37.82	124.15	100.00	25.48
镍	22.00	1 500.00	109.28	226.14	206.93	100.00	31.90
铜	17.00	2 960.00	160.83	463.90	288.45	100.00	23.59

(c) 饱和带土壤样品含量

监测指标	最小值/mg·kg ⁻¹	最大值/mg·kg ⁻¹	平均值/mg·kg ⁻¹	标准差/mg·kg ⁻¹	变异系数/%	检出率/%	评价标准*/mg·kg ⁻¹
镉	0.02	0.02	0.07	0.03	44.52	100.00	0.13
铬(VI)	ND	149.00	4.63	25.13	543.40	2.94	5.70
铍	1.57	2.85	2.08	0.37	17.60	100.00	1.90
砷	2.10	12.80	6.69	2.30	34.33	100.00	9.10
汞	0.02	0.22	0.06	0.04	70.09	100.00	0.10
钴	8.21	12.60	10.31	1.06	10.30	100.00	12.61
铋	0.20	0.57	0.32	0.12	37.23	100.00	0.58
铅	10.10	36.30	21.18	5.53	26.10	100.00	25.48
镍	24.00	65.00	40.32	9.51	23.58	100.00	31.90
铜	14.00	108.00	31.44	19.60	62.34	100.00	23.59

注: ND表示低于分析方法检出限,参与后续统计分析时按1/2检出限计算。*指重金属铍和铋引用中国土壤环境背景值^[39],铬(VI)选取《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》第二类用地筛选值^[40],其余指标均为上海市土壤环境背景值^[41]。

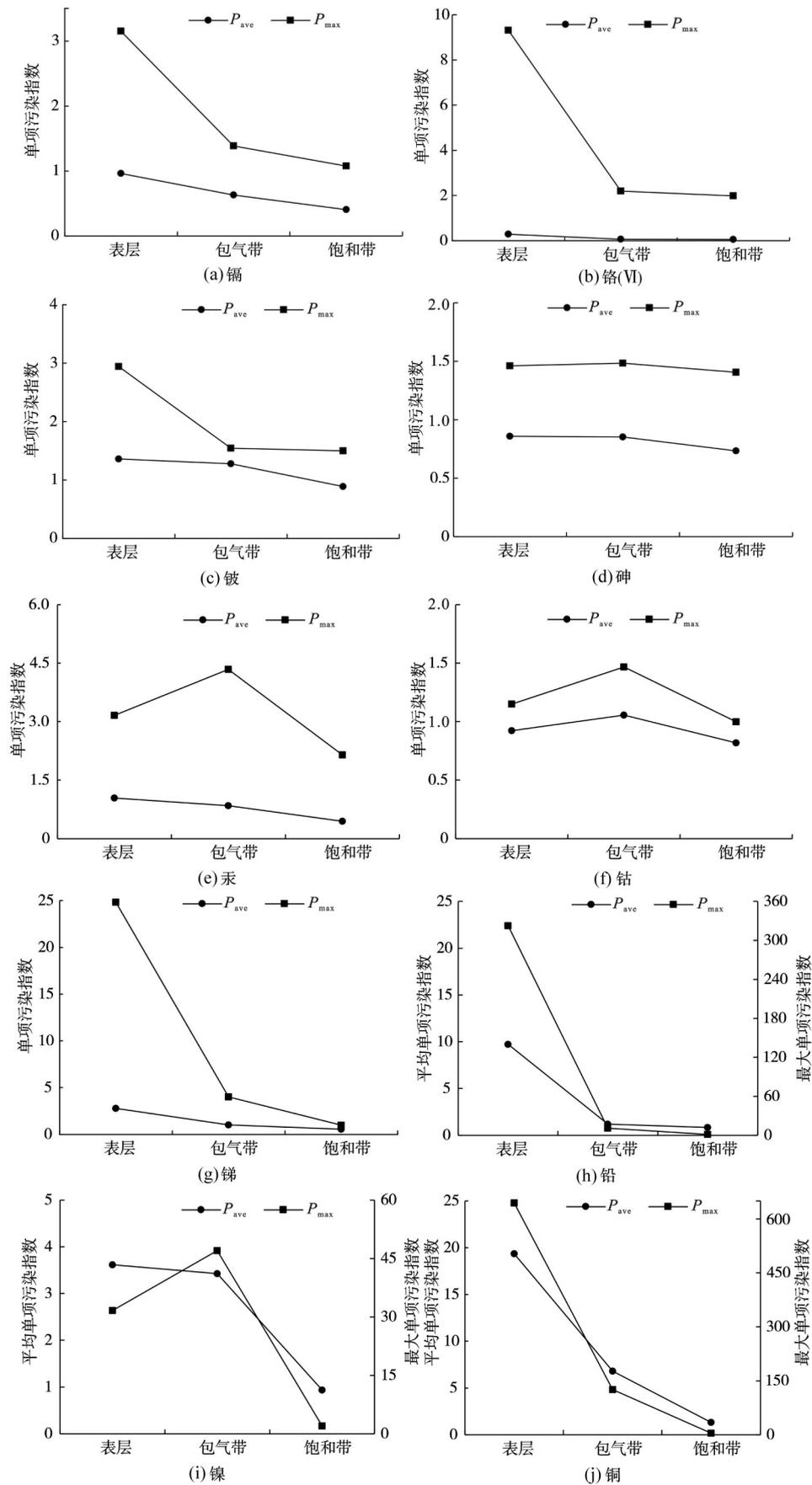


图 2 土壤重金属单项污染指数分布

Fig. 2 Single pollution index of heavy metals in soil

总体上研究区土壤受工业活动的最大污染情况总体呈现随深度降低而减轻,但镍在包气带的受污染情况严重,接近重度污染。这是因为最大污染点位于研究区废水处理车间,主要处理电镀镍的废水。车间内位于包气带的地下工业废水排放管线和储存池未做硬化或防渗处理,管线和池体结构存在破损,土壤污染防治观念薄弱^[49],致使含镍废水

下渗进入土壤造成污染。铜在饱和带土壤最大污染情况呈现中度污染,其余指标最大污染情况介于轻微污染到轻度污染之间,说明研究区深层已出现重金属污染,亟需开展污染防治^[50]。

2.3 研究区地下水污染特征及风险分析

2.3.1 地下水污染分布特征 研究区地下水样品 pH 和 11 种重金属指标的统计数据,见表 6。

表 6 地下水重金属含量描述性统计

Table 6 Descriptive statistics of heavy metals in groundwater

监测指标	最小值/mg·L ⁻¹	最大值/mg·L ⁻¹	平均值/mg·L ⁻¹	标准差/mg·L ⁻¹	变异系数/%	检出率/%	评价标准*/mg·L ⁻¹
pH	6.10	11.46	7.62	1.00	13.08	100.00	5.5≤pH≤6.5 8.5≤pH≤9.0
汞	ND	8.00×10 ⁻⁵	2.28×10 ⁻⁵	1.15×10 ⁻⁵	50.50	6.25	2.00×10 ⁻³
铬(VI)	ND	110.00	3.46	19.14	552.64	6.25	0.10
镉	ND	0.06	3.27×10 ⁻³	0.01	373.92	43.75	0.01
铜	4.10×10 ⁻⁴	2.81	0.15	0.51	339.76	100.00	1.50
铅	ND	3.97	0.21	0.77	370.96	84.38	0.10
砷	3.00×10 ⁻⁴	0.01	2.68×10 ⁻³	2.04×10 ⁻³	76.14	100.00	0.05
镍	5.80×10 ⁻⁴	22.10	1.23	4.22	344.19	100.00	0.10
铈	3.70×10 ⁻⁴	4.02×10 ⁻³	1.59×10 ⁻³	1.02×10 ⁻³	64.16	100.00	0.01
铍	ND	1.70×10 ⁻⁴	3.78×10 ⁻⁵	6.04×10 ⁻⁵	159.65	27.27	0.06
钴	4.50×10 ⁻⁴	0.01	3.83×10 ⁻³	4.33×10 ⁻³	113.11	100.00	0.10
锌	ND	8 330.00	368.56	1 552.59	421.26	87.10	5.00

注: ND表示低于分析方法检出限,参与后续统计分析时按1/2检出限计算。*指地下水评价标准采用GB/T 14848中Ⅳ类水标准^[51]。

表 6 可知,研究区地下水 pH 总体符合评价标准,但最大检出值偏碱性,其样品位于崇明岛。崇明岛浅层地下水整体呈现中偏碱性硬水,又以 HCO₃⁻-Ca 水为主^[52],水中 CO₃²⁻ 转化为,消耗水中 H⁺,可能致使部分区域地下水 pH 可能偏高。重金属铬(VI)、铅、镍和锌的检出浓度平均值超过评价标准,除铬(VI)外,超标指标检出率均超过 80%,说明研究区内这些重金属均受到污染。最大检出点分别位于研究区电镀铬和电镀锌车间地下管线附近,铬(VI)最大检出点包气带和饱和带土壤分别超过评价标准 27.94 倍和 25.14 倍,表层土壤未检出,说明位于包气带的地下管线已破损,强迁移性的含铬

废水已造成深层土壤和浅层地下水污染;电镀锌车间地面硬化已破损,地下废水储池、地下管线未做防渗处理,导致含锌废水直接渗入土壤,进而造成地下水严重污染。

2.3.2 地下水重金属污染风险分析 地下水单项污染指数占比,见图 3。

图 3 可知,除汞、砷、铈、铍和钴外,其余 6 项重金属指标在研究区均存在不同程度的污染。其中重金属铅和镍的污染累积趋势较为明显,分别有 6.00% 和 16.00% 的点位达到重度污染;铬(VI)和锌分别有 6.00% 的点位达到重度污染,结合特征分析,其污染分布具有点状分布特点;镉分别有 3.00% 的点位达到中度污染和重度污染,污染源主要分布

在原辅材料存储区以及固废和危废贮存区;铜仅有 3.00% 的点位呈现轻微污染,主要原因是铜的人体健康风险较低^[53],标准值相对其他项偏高。

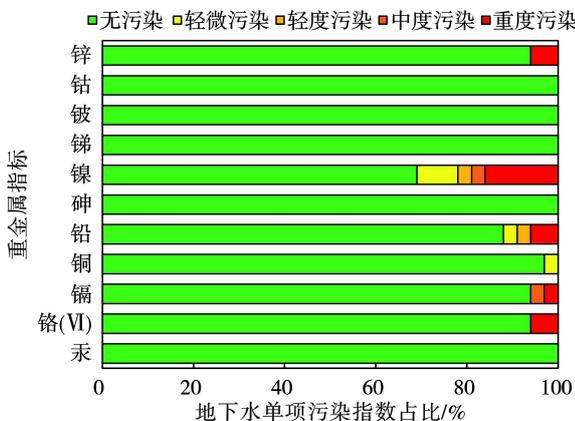


图 3 地下水重金属单项污染指数分布

Fig. 3 Single pollution index of heavy metals in groundwater

2.4 研究区污染防治对策

2.4.1 研究区隐患排查 土壤和地下水污染隐患排查是及时发现污染、有效防止企业生产过程中有毒有害物质进一步对环境造成污染的重要措施,而确定排查范围是隐患排查的基础。经分析,金属表面处理及热处理加工行业土壤和地下水环境存在一定污染,特征污染物包括镉、铬(VI)、铅、镍、铜和锌等重金属。研究区污染集中于生产区、固废和危废贮存区和废水处理车间,部分场所污染程度达到重度污染等级,这些场所地面、沟渠、地下管道等未做防渗处理,最终导致有毒有害物质污染土壤和地下水。因此,该行业在产企业土壤和地下水隐患排查应当重点关注上述场所。

2.4.2 研究区自行监测 根据研究区重金属污染特征及污染风险分析,识别生产区、固废和危废贮存区以及废水处理车间为重点监测单元,因其涉及地下管道、地下废水储存池等隐蔽性重点设施设备,均识别为一类单元。研究发现,重金属镉、铬(VI)、铅、镍、铜和锌等是金属表面处理及热处理加工行业的部分特征污染物,且与行业工艺流程紧密相关,因此监测因子应在按照 HJ 1209 要求的基础上,重点关注企业工艺流程中的特征污染物。土壤监测数据应对照 GB 36600 中第二类用地筛选值、土壤环境背景值或对照点监测值;地下水监测数据在对照 GB/T 14848 中 IV 类水标准限值的基础

上,还应开展趋势分析,判断污染物的趋势变化。

3 结论

(1)金属表面处理及热处理加工行业地块重金属污染风险主要在生产区、原辅材料存储区、废水处理车间、固废和危废贮存区。这些重点污染场所地面存在未硬化、硬化地面存在裂缝、废水排放沟渠、渗坑、水塘等未采取硬化或防渗措施的现象。

(2)研究区重金属污染主要集中于表层土壤;镉、铬(VI)、汞、锑、铅、镍和铜在土壤含量受到明显工业活动影响,呈现出的空间不均性;铍、铅、锑、镍和铜在表层土壤中的平均检出浓度超过背景值,且污染情况已向深层土壤扩散;除钴外,重金属污染情况总体随纵向深入而减轻;土壤钴浓度分布关系为包气带>表层>饱和带;铬(VI)为点状污染,主要集中于涉电镀铬的生产区,土壤中的强活动性导致铬(VI)在三层土壤的检出最大值均超过 GB 36600 第二类用地筛选值,超标倍数为 121.46、27.95 和 25.14。

(3)研究区地下水 pH 总体符合 IV 类水标准,但部分点位值偏碱性;研究区地下水铅和镍污染具有普遍性,且二者污染累积趋势较为明显;铬(VI)和锌污染呈点状分布,二者最大检出点分别位于研究区电镀铬和电镀锌车间地下管线附近;镉污染主要分布在原辅材料存储区以及固废和危废贮存区;铜的标准值相对其他项偏高,仅有 3.00% 的点位呈现轻微污染。

(4)土壤和地下水隐患排查和自行监测是及时发现和避免污染的有效手段。金属表面处理及热处理加工行业在产企业在开展隐患排查工作时,应重点全面排查企业生产区、废水处理车间和固废和危废贮存区;自行监测布点应优先选择这些重点场所,监测因子需关注生产过程中的特征污染物,如重金属镉、铬(VI)、铅、镍、铜和锌等。

参考文献

- [1] 李晓曼,李青青,杨洁,等.上海市典型工业用地土壤和地下水重金属复合污染特征及生态风险评价[J].环境科学,2022,43(12):568-569.
- [2] HUANG G X, ZHANG M, LIU C Y, et al. Heavy metal(loid)s and

- organic contaminants in groundwater in the Pearl River Delta that has undergone three decades of urbanization and industrialization: distributions, sources, and driving forces[J]. *Science of the total environment*, 2018, 635: 913 – 925.
- [3] RAVINDRA K, MOR S. Distribution and health risk assessment of arsenic and selected heavy metals in groundwater of Chandigarh, India[J]. *Environmental pollution*, 2019, 250: 820 – 830.
- [4] 赵慈, 宋晓聪, 沈鹏, 等. 我国土壤污染防治现状分析及未来路径研究[J]. *环境保护*, 2021, 49(20): 42 – 45.
- [5] 能子礼超, 勾琴, 彭代芳, 等. 工业搬迁企业原场地土壤 Pb、Cd、Hg、Cr 污染研究[J]. *能源与环保*, 2020, 42(8): 1 – 5.
- [6] 张义, 周心劝, 曾晓敏, 等. 长江经济带工业区土壤重金属污染特征与评价[J]. *环境科学*, 2022, 43(4): 2062 – 2070.
- [7] 汪峰, 黄言欢, 李如忠, 吴鸿飞. 有色金属矿业城市典型村镇土壤重金属污染评价及来源解析[J]. *环境科学*, 2022, 43(9): 4800 – 4809.
- [8] 李亚静, 黄庭, 谢哲宇, 等. 非正规垃圾填埋场土壤和地下水重金属污染特征与评价[J]. *地球与环境*, 2019, 47(3): 361 – 369.
- [9] 朱水, 申泽良, 王媛, 等. 垃圾处理园区周边土壤-地下水重金属分布特征[J]. *中国环境科学*, 2021, 41(9): 4320 – 4332.
- [10] 徐腾, 南丰, 蒋晓锋, 等. 制革场地土壤和地下水中铬污染来源及污染特征研究进展[J]. *土壤学报*, 2020, 57(6): 1341 – 1352.
- [11] 甘文君, 何跃, 张孝飞, 等. 电镀厂污染土壤重金属形态及淋洗去除效果[J]. *生态与农村环境学报*, 2012, 28(1): 82 – 87.
- [12] 雍正, 罗泽娇, 宋萌萌. 武汉某退役电镀车间场地土壤重金属污染及形态分析[J]. *安全与环境工程*, 2014, 21(3): 46 – 50+59.
- [13] 陈洁, 施维林, 张一梅, 等. 电镀厂遗留场地污染分析及健康风险空间分布评价[J]. *环境工程*, 2018, 36(4): 153 – 159.
- [14] 侯文隽, 龚星, 詹泽波, 等. 粤港澳大湾区丘陵地带某电镀场地重金属污染特征与迁移规律分析[J]. *环境科学*, 2019, 40(12): 5604 – 5614.
- [15] 耿治鹏, 宋颀, 王春林, 蒋卫国, 陈征. 污染场地土壤重金属污染空间特征分析——以某搬迁电镀厂为例[J]. *环境工程技术学报*: 1-11[2022-09-21]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.5972.X.20220518.0958.002.html>.
- [16] 中国环境保护产业协会重金属污染防治与土壤修复专业委员会. 重金属污染防治与土壤修复行业 2016 年发展综述[J]. *中国环保产业*, 2017(11): 17 – 22.
- [17] 陈奕, 姚泽生, 严立宇, 等. 某生活垃圾焚烧厂土壤和地下水自行监测实例分析[J]. *环境卫生工程*, 2020, 28(5): 73 – 77.
- [18] 王宏伟, 李超, 孙禄健, 等. 某镀锌企业土壤隐患排查及防治措施[C]//中国环境科学学会 2021 年科学技术年会——环境工程技术创新与应用分会场论文集(三), 2021: 573 – 575.
- [19] 冯凯. 某印刷电路板企业土壤污染隐患排查案例[J]. *山东化工*, 2021, 50(7): 250 – 251.
- [20] 毛丽, 季冬冬. 在产化工企业土壤、地下水自行监测方案的探讨[J]. *清洗世界*, 2020, 36(5): 22 – 23.
- [21] 生态环境部. 关于发布《重点监管单位土壤污染隐患排查指南(试行)》的公告[EB/OL]. http://www.gov.cn/zhengce/zhengceku/2021-01/07/content_5577718.htm.
- [22] 生态环境部. 工业企业土壤和地下水自行监测 技术指南(试行): HJ 1209—2021[S/OL]. <https://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/jcffbz/202112/W020211206555197272435.pdf>.
- [23] 徐吉. 土壤污染隐患排查实施现状[J]. *皮革制作与环保科技*, 2021, 2(13): 62 – 63.
- [24] 岳治国, 韩明, 安秀刚, 等. 在产企业土壤及地下水环境调查的意义、问题与建议[J]. *环境与发展*, 2020, 32(9): 229 – 230.
- [25] 杨洁, 黄沈发. 污染场地环境监管的上海路径[J]. *环境经济*, 2016(增 8): 28 – 31.
- [26] 吴健, 王敏, 张辉鹏, 等. 复垦工业场地土壤和周边河道沉积物重金属污染及潜在生态风险[J]. *环境科学*, 2018, 39(12): 5620 – 5627.
- [27] 陈雅敏, 冯述青, 杨天翔, 等. 我国不同类型土壤有机质含量的统计学特征[J]. *复旦学报(自然科学版)*, 2013, 52(2): 220 – 224.
- [28] 赵庆英, 杨世伦, 刘守祺. 长江三角洲的形成和演变[J]. *上海地质*, 2002(4): 25 – 30.
- [29] 上海市环境保护局. 上海市环境保护局关于加强污染地块环境保护监督管理的通知[Z]. 2017-08 – 30.
- [30] 李韬. 上海地区浅部水文地质条件对地下水污染物迁移的影响研究[J]. *上海国土资源*, 2018, 39(2): 78 – 83.
- [31] 葛佳, 陈敏. 上海地区浅层土壤中污染物运移特征分析[J]. *上海国土资源*, 2017, 38(4): 93 – 96.
- [32] 生态环境部. 土壤环境监测技术规范: HJ/T 166—2004[S/OL]. <https://www.mee.gov.cn/image20010518/5406.pdf>.
- [33] 生态环境部. 地下水环境监测技术规范: HJ 164—2020[S/OL]. <https://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/jcffbz/202012/W0202103608473632069.pdf>.
- [34] 刘颖, 周念清. 复合污染场地污染特征分析及健康风险评估[J]. *同济大学学报(自然科学版)*, 2018, 46(7): 934 – 943.
- [35] KAFLE H K, KHADGI J, OJHA R B, SANTOSO M. Concentration, sources, and associated risks of trace elements in the surface soil of Kathmandu valley, Nepal[J]. *Water, air, & soil pollution*, 2022, 233(2): 46.

- [36] 李静, 俞天明, 周洁, 等. 铅锌矿区及周边土壤铅、锌、镉、铜的污染健康风险评价[J]. *环境科学*, 2008(8): 2327 - 2330.
- [37] GARCÍA-RICO L, MEZA-FIGUEROA D, JAY GANDOLFI A, et al. Health risk assessment and urinary excretion of children exposed to arsenic through drinking water and soils in Sonora, Mexico[J]. *Biological trace element research*, 2019, 187(1): 9 - 21.
- [38] REHMAN I U, ISHAG M, ALI L, et al. Enrichment, spatial distribution of potential ecological and human health risk assessment via toxic metals in soil and surface water ingestion in the vicinity of Sewakht mines, district Chitral, Northern Pakistan[J]. *Ecotoxicology and environmental safety*, 2018, 154: 127 - 136.
- [39] 魏复盛, 陈静生, 吴燕玉, 等. 中国土壤环境背景值研究[J]. *环境科学*, 1991(4): 12 - 19.
- [40] 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: 中国环境标准出版集团, 2018.
- [41] 王云, 汪雅谷, 罗海林, 等. 上海市土壤环境背景值[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992.
- [42] 张炜华, 于瑞莲, 杨玉杰, 等. 厦门某旱地土壤垂直剖面中重金属迁移规律及来源解析[J]. *环境科学*, 2019, 40(8): 3764 - 3773.
- [43] 罗泽娇, 夏梦帆, 黄唯怡. 钴在土壤和植物系统中的迁移转化行为及其毒性[J]. *生态毒理学报*, 2019, 14(2): 81 - 90.
- [44] 胡伟, 邵明安, 王全九. 黄土高原退耕坡地土壤水分空间变异的尺度性研究[J]. *农业工程学报*, 2005(8): 11 - 16.
- [45] 赵慧, 何博, 王铁宇, 等. 我国南方典型城市土壤重金属污染特征及源汇关系分析[J]. *环境科学学报*, 2019, 39(7): 2231 - 2239.
- [46] 傅臣家, 刘洪禄, 吴文勇, 等. 六价铬在土壤中吸持和迁移的试验研究[J]. *灌溉排水学报*, 2008(2): 9 - 13.
- [47] 刘志杰, 张家伟. 电镀行业企业场地土壤污染调查及成因分析[J]. *广东化工*, 2018, 45(6): 167 - 169.
- [48] 王立仙, 马文丽, 杨广怀, 等. 铜在土壤中的淋溶迁移特征研究[J]. *水土保持学报*, 2007(4): 21 - 24.
- [49] 孙新宗. 浅析土壤污染防治的难点与对策[J]. *环境与可持续发展*, 2019, 44(3): 140 - 142.
- [50] 王萌, 李杉杉, 李晓越, 等. 我国土壤中铜的污染现状与修复研究进展[J]. *地学前缘*, 2018, 25(5): 305 - 313.
- [51] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 地下水质量标准: GB/T 14848—2017: [S/OL]. https://www.shqp.gov.cn/env/env/upload/201911/1120_092549_254.pdf.
- [52] 成思, 温瑶, 许畅畅等. 崇明岛浅层地下水化学特征及其影响机制[J]. *环境科学研究*, 2021, 34(5): 1120 - 1128.
- [53] 艾提业古丽·热西提, 麦麦提吐尔逊·艾则孜, 王维维, 等. 博斯腾湖流域地下水重金属污染的人体健康风险评估[J]. *生态毒理学报*, 2019, 14(2): 251 - 259.