

# 化工关停企业地块土壤和地下水污染特征浅析

钱婧

扬州银海环境科技有限公司

DOI:10.12238/eep.v5i5.1653

**[摘要]** 以江苏省某退役化工企业地块为研究对象,通过资料搜集、人员访谈结合现场踏勘,布设36个土壤采样点、5个地下水采样点进行调查研究。调查结果表明,由于历史生产过程中的排污、跑冒滴漏、扬散等原因,地块土壤中铅、锌、镉、铜、砷、汞、石油烃(C<sub>10</sub>~C<sub>40</sub>)、苯并(a)芘、苯并[a]蒽、苯并[b]荧蒽均存在不同程度的超标;地下水中镉、铅存在不同程度的超标,需开展下一阶段详细调查。

**[关键词]** 关停企业;初步调查;土壤污染;地下水污染

**中图分类号:** Q938.1+3 **文献标识码:** A

## Analysis on the Characteristics of Soil and Groundwater Pollution in the Closed Chemical Industry

Jing Qian

Yangzhou Yin Hai Environmental Technology Co., Ltd

**[Abstract]** Taking the plot of a decommissioned chemical enterprise in Jiangsu Province as the research object, 36 soil sampling points and 5 groundwater sampling points were set up for investigation through data collection, personnel interviews and on-site surveys. The survey results show that due to the reasons such as sewage discharge, running, dripping, and scattering in the historical production process, lead, zinc, cadmium, copper, arsenic, mercury, petroleum hydrocarbons (C<sub>10</sub>~C<sub>40</sub>), benzo(a)Pyrene, benzo[a]anthracene, and benzo[b]fluoranthene all exceed the standard to varying degrees; cadmium and lead in groundwater exceed the standard to varying degrees, and a detailed investigation in the next stage is required.

**[Key words]** shut down enterprises; preliminary investigation; soil pollution; groundwater pollution

随着城市国土空间结构调整,工业企业逐步“退二进三”,地块在流转前必须完成土壤污染状况调查工作,明确地块是否能够满足规划用途。鉴于土壤污染复杂且隐蔽,对典型行业企业地块调查进行分析、总结尤为重要。本文以某化工企业关闭搬迁后遗留场地为研究对象,通过资料搜集、现场踏勘、人员访谈等前期工作确认地块内及周围区域当前和历史上可能存在的污染源,通过对地块内土壤、地下水进行采样、检测,分析地块特征污染物种类及污染程度,为后续开发利用提供环境管理依据。

### 1 第一阶段土壤污染状况调查

#### 1.1 地块概况

地块占地面积约64600m<sup>2</sup>,约合96.9亩。1958年前地块为农田;1958年至2017年,某化工企业在此建厂,生产石灰、氧化锌、氯化锌、硫酸、2,6-二氯苯腈,企业所属行业为C2613无机盐制造、C2614有机化学原料制造;2017年底,企业关停并拆除后,地块闲置。地块拟规划为二类居住用地及商业设施用地,属于《土壤环境质量建设用土壤污染风险管控标准(试行)》(GB36600-2018)中建设用地的第一类用地。

#### 1.2 潜在污染识别

根据资料收集及现场踏勘,识别出疑似污染区域为硫酸生产车间、氧化锌生产车间、氯化锌生产车间、固废堆放区、仓库、机修车间等;根据对生产涉及的6-氯邻硝基甲苯、石灰石、锌锭、粗氧化锌、锌精矿、苯甲醇、邻硝基甲苯等原辅料进行分析,识别出特征污染物为锌、汞、铅、铜、镉、硫酸、苯并(a)芘、砷、2,6-二氯苯腈、6-氯-2硝基甲苯、邻硝基甲苯、盐酸、苯甲腈、2,6-二氯苯甲酸、氰化物、甲苯、苯、吡啶。

地块南侧曾存在某机加工企业、西侧曾存在某化工企业,也从事2,6-二氯苯腈的生产,现已拆除、东北侧曾存在某水泥制品厂,现均已拆除。除西侧的化工企业可能对地块产生重金属、石油烃及挥发/半挥发有机物污染影响外,其余企业对地块内产生影响的风险较低。

#### 1.3 第一阶段调查结论

地块内企业生产近60年,原料堆存、生产过程及三废中的重金属、石油烃及挥发/半挥发有机物等污染物可能通过渗漏、泄露、遗撒、干湿沉降等途径富集于地表,并通过雨水淋溶、冲刷及地表漫流等方式逐渐下渗,对表层及深层土壤产生不同程度污染。结合地块现场有局部土壤气味异常的现象,地块需开展第

二阶段的初步采样分析工作。地块关注的特征污染物包括以砷和锌为代表的重金属、石油烃、以苯并(a)芘为代表的半挥发性有机物及以氯代烃为代表的挥发性有机物。

## 2 第二阶段土壤污染状况调查

### 2.1 水文地质调查

根据地块岩土工程勘察报告,土层自上而下为:①素填土:灰褐色,松散,主要成分为黏性土、粉土,含少量植物根茎,厚度0.40~1.90m。②淤泥质粉质黏土:黑色,流塑,稍有光泽,韧性、干强度中等,含少量腐植质,厚度0.80~6.30m。③粉砂夹粉土:粉砂,青灰色,稍密、局部松散,主要成分为石英、长石,厚度2.00~7.40m。

地下水主要为孔隙型潜水,受大气降水补给及河流侧向补给,蒸发、地下径流为主要排泄方式。勘探期间测得稳定水位埋深0.80~2.10m,依据水位数据,运用Surfer软件使用克里金插值法模拟出地下水流程图,地下水流向为西北往东南方向。

### 2.2 点位布设

企业生产布局较集中,根据第一阶段污染区域的识别、结合现场踏勘情况并依据相关技术文件的要求,采用系统布点法结合专业判断布点法进行点位布设,将调查地块内生产车间、固废堆场、原辅料仓库等重点区域网格划分为面积相等的若干工作单元,在每个工作单元内布设点位,共布设36个土壤柱状土壤采样点、5个地下水采样点,地块外西北处布设1个水土复合的对照点。

### 2.3 钻探深度

根据地勘资料,地块内土壤从上往下依次为素填土、淤泥质粉质粘土、粉砂夹粉土,其中淤泥质粉质黏土透水性较差,污染物在该土层较难发生迁移,调查钻探至该层。地下水主要为孔隙型潜水,稳定水位埋深最大约2.10m。因此,为充分了解地块内潜在污染物的垂向分布,确保采样井深度达到地下水稳定水位以下3m,且结合土壤点位钻探深度,本次调查土壤、地下水的钻探深度均定为6m。如采样过程遇到异常,则加深采样。

### 2.4 现场采样方案

根据规范要求,土壤采用直推法钻探,深度3m以内土壤采样间隔为0.5m,3~6m采样间隔为1m,因此每个土壤采样点位采集9份土壤样品(分别取0.5m、1.0m、1.5m、2.0m、2.5m、3.0m、4.0m、5.0m、6.0m处土壤),表层、底层土壤必须送检,不同性质土层至少采集一个土壤样品。此外,根据现场钻探情况,结合X射线荧光光谱仪(XRF)、光离子化检测仪(PID)对各层位土壤样品的重金属含量和挥发性有机物总量的现场快速检测结果,筛选出有疑似污染痕迹和气味的土壤样品送实验室进行检测分析。地下水采用螺旋钻法建井,每口井水在监测井水面以下1.0m处采集1份地下水样品。

调查共采集316份土壤样品,筛选出138个土壤样品送检;采集6份地下水样品送检。现场同步采集运输空白样、全过程空白样及现场密码平行样,土壤及地下水密码平行样采集个数不少于总样品数的10%,平行样在采样记录单中随机插入整批样品中,

不连续排列。

### 2.5 检测指标与分析评价标准

第一阶段污染识别确定的特征污染物,经查污染物检测字典,未找到检测方法的污染物列为不测项目,土壤和地下水的检测指标包括《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB36600-2018)表1中45项基本项目、pH值、锌、氰化物、2,4-二硝基甲苯、银、石油烃(C10~C40)、吡啶(地下水)。

检测分析方法均按照《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB36600-2018)、《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017)规定的分析方法。

土壤评价标准执行《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB36600-2018)第一类用地筛选值;地下水评价标准执行《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017)中IV类限值,石油烃(C10~C40)执行《上海市建设用地土壤污染状况调查、风险评估、风险管控与修复方案编制、风险管控与修复效果评估工作的补充规定(试行)》(沪环土[2020]62号)中第一类用地筛选值。

### 2.6 检测结果分析

#### 2.6.1 土壤

调查期间采集的土壤样品pH值在7.52~8.91之间,138份土壤样品中有105份土壤pH值处于无酸化或无碱化范围,有33份土壤样品呈轻度碱化,占比23.9%,可能与生产活动中使用石灰石等偏碱性物料有关。

铅、锌、镉、铜、砷、汞、镍等6种重金属在所有土壤样品中均有检出。土壤样品中铅、锌、镉、铜、砷、汞最大检测值分别为96600mg/kg、103000mg/kg、339mg/kg、铜最大检测值为7180mg/kg、2250mg/kg、20500mg/kg,均超过了《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB36600-2018)第一类用地筛选值,分别超标240.5倍、9.3倍、15.95倍、2.59倍、111.5倍、2561.5倍,点位均位于原料仓库、固废堆放区,超标深度主要集中在素填土层,可能与生产中管理缺失、地面硬化破损有关。

石油烃(C10~C40)在所有土壤样品中均有检出,最大检测值为1619mg/kg,超标0.96倍,超标点位位于原机修车间,可能与企业生产史上对机修产生的废油、油桶及含油废水处置、管理不当等工业活动有关。

土壤样品中挥发性有机物检测值均低于《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB36600-2018)第一类用地筛选值;半挥发性有机物中苯并(a)芘、苯并[a]蒽、苯并[b]蒽最大检测值分别为5mg/kg、7.6mg/kg、8.3mg/kg,分别超标8.09倍、0.38倍、0.51倍,点位位于煤料仓库,可能与煤料堆存不当、扬散及燃煤废气干湿沉降有关。

银、氯甲烷、氯乙烯、1,2-二氯丙烷、等因子在部分土壤样品中有检出,检出浓度均低于GB36600-2018中第一类用地筛选值。土壤样品检出情况见表1。

表1 地块土壤样品检出情况分析表

类型	检测因子	单位	筛选值	最大值	最小值	平均值	检出率%	超标率%	对照点
理化指标	pH	无量纲	—	8.91	7.52	8.31	100	0	8.05-8.54
重金属	铅	mg/kg	400	72800	12	2993	100	24.1	16-68
	锌	mg/kg	10000	103000	44	8550	100	27.8	77-422
	镉	mg/kg	20	339	0.05	38.8	100	30.6	0.36-1.8
	铜	mg/kg	2000	7180	12	245	100	2.7	15-32
	砷	mg/kg	20	2250	0.69	107.2	100	25.9	2.15-10.3
	汞	mg/kg	8	2050	0.02	188.7	100	11.1	0.159-8.08
	镍	mg/kg	150	91	14	33.1	100	0	15-20
	银	mg/kg	146	3.88	<0.05	0.09	3.7	0	<0.05
石油烃	石油烃(C <sub>10</sub> -C <sub>40</sub> )	mg/kg	826	1619	14	14.4	100	0.93	16-17
挥发性有机物	氯甲烷	mg/kg	12	0.019	<0.001	0.008	51.9	0	<0.001
	氯乙烯	mg/kg	0.12	0.014	<0.001	0.002	11.1	0	<0.001
	1,2-二氯丙烷	mg/kg	1	0.017	<0.0011	0.003	18.5	0	<0.0011
	氯仿	mg/kg	0.3	0.065	<0.0011	0.054	23.2	0	<0.0011
	四氯化碳	mg/kg	0.9	0.003	<0.0013	0.028	2.9	0	<0.0013
	四氯乙烯	mg/kg	11	0.008	<0.0014	0.004	2.2	0	<0.0014
	1,1,1,2-四氯乙烷	mg/kg	2.6	0.039	<0.0012	0.022	13.8	0	<0.0012
	甲苯	mg/kg	1200	0.005	<0.0013	0.005	0.72	0	<0.0013
	1,2-二氯苯	mg/kg	560	0.106	<0.0015	0.032	4.3	0	<0.0015
	1,4-二氯苯	mg/kg	5.6	0.143	<0.0015	0.039	4.3	0	<0.0015
半挥发性有机物	苯并[a]芘	mg/kg	0.55	5.0	<0.1	0.82	14.5	40	<0.1
	苯并[a]蒽	mg/kg	5.5	7.6	<0.1	0.87	17.4	4.2	<0.1
	蒽	mg/kg	490	7.38	<0.1	0.96	16.7	0	<0.1
	苯并[k]荧蒽	mg/kg	55	8.2	<0.1	0.90	17.4	0	<0.1
	苯并[b]荧蒽	mg/kg	5.5	8.3	<0.2	1.12	14.5	10	<0.2
	茚并[1,2,3-cd]芘	mg/kg	5.5	4.3	<0.1	0.62	15.2	0	<0.1

表2 地块地下水样品检出情况分析表

类型	检测因子	单位	筛选值	最大值	最小值	平均值	检出率%	超标率%	对照点
理化指标	pH	无量纲	—	8.95	7.02	7.60	100	0	7.73
重金属	铅	mg/L	0.10	0.293	0.010	0.075	100	20	0.007
	锌	mg/L	5.0	0.63	<0.05	0.63	20	0	<0.05
	镉	μg/L	10	28.2	0.27	6.23	100	20	0.69
	铜	mg/L	1.50	0.14	<0.05	0.14	20	0	<0.05
	砷	μg/L	50	7.1	<0.3	3.03	60	0	<0.3
	镍	μg/L	100	9	<0.005	6.67	60	0	<0.005
石油烃	石油烃(C <sub>10</sub> -C <sub>40</sub> )	mg/L	0.6	0.09	0.08	0.084	100	0	0.09
挥发性有机物	氯仿	μg/L	300	79.8	<1.4	79.8	20	0	<1.4

2.6.2地下水

调查期间采集的地下水样品pH值在7.02~8.95之间, 总体呈中性, 符合《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017)中IV类标准;

铜、铅、镉、镍、砷、锌、氯仿、石油烃(C<sub>10</sub>~C<sub>40</sub>)等8项因子有检出, 铜、镍、砷、锌、氯仿检测值均符合《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017)中IV类标准; 石油烃(C<sub>10</sub>~C<sub>40</sub>)符合《上海

市建设用地土壤污染状况调查、风险评估、风险管控与修复方案编制、风险管控与修复效果评估工作的补充规定(试行)》(沪环土[2020]62号)中建设用地地下水污染风险管控第一类用地筛选值;位于固废堆放区的地下水样品中铅检出含量为293  $\mu\text{g/L}$ 、镉检出含量为28.2  $\mu\text{g/L}$ ,均超过《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017)中IV类标准,分别超标1.93倍、1.82倍。地下水样品检出情况见表2。

#### 2.6.3 质量保证与控制

采样过程中涉及的耗材与器具,按规范进行清洗、保存与运输,现场采样时每个样品采用单独的采样工具,防止交叉污染。所有样品按照标准规范进行现场密封保存、低温运输,确保检测数据真实有效。现场质控采集运输空白样、全过程空白样以及现场密码平行样。调查共送检138个土壤样品,现场采集平行样15个;送检地下水样品6个,现场采集平行样1个,均满足现场平行样比例不少于样品总量10%的要求。

质控结果表明,样品的现场平行样、实验室内平行样、加标样和有证标准物质的偏差均在允许值范围内,所有样品的分析检测过程满足质量控制目标,检测结果可信。

### 3 调查结论与分析

基于调查期间所采集的土壤和地下水样品检测结果,土壤中铅、锌、镉、铜、砷、汞、石油烃( $\text{C}_{10}\sim\text{C}_{40}$ )、苯并(a)芘、苯并[a]蒽、苯并[b]荧蒽均超过GB36600-2018第一类用地筛选值;地下水样品中铅、镉超过GB/T 14848-2017中IV类标准限值;地块需开展下一步详细调查工作,明确污染范围及深度,为后续风险评估和土壤修复提供理论依据。

铅、锌、镉、砷、汞等5种重金属检出浓度超过GB36600-2018第一类用地管控值,超标点位集中在各原料仓库、固废堆放区两处,原因主要为企业生产年限较长,工作人员环保意识普遍不高,锌精矿、粗氧化锌、锌锭等原料中含有砷、铅、镉、锌、汞等重金属,且产品、原辅料在转运过程中发生跑、冒、滴、漏,废水、废气、废渣污染防治措施不到位导致无序排放。厂区地面的防腐防渗措施缺失、破损,导致迁移性较大的重金属在土壤中的

的含量超标。

苯并(a)芘、苯并[a]蒽、苯并[b]荧蒽等3种多环芳烃类半挥发性有机物检出浓度超过GB36600-2018第一类用地筛选值,超标点位集中在煤料仓库,企业生产需燃烧、堆存大量煤碳、煤粉,可能是导致该区域多环芳烃超标的主要原因。

### 4 结论与建议

本研究对某关停化学原料制造企业拆除后遗留场地进行了土壤和地下水初步污染状况调查。该企业通过石灰石、锌锭、粗氧化锌、锌精矿、煤炭等原辅料生产石灰、氧化锌、氯化锌、硫酸、2,6-二氯苯腈等产品,在产品生产、原辅料存储过程中可能会对土壤和地下水造成重金属、半挥发性有机物以及石油烃的污染。调查结果表明,地块内部分土壤样品存在铅、锌、镉、砷、汞等重金属,苯并(a)芘、苯并[a]蒽、苯并[b]荧蒽等3种多环芳烃类半挥发性有机物及石油烃( $\text{C}_{10}\sim\text{C}_{40}$ )超标,部分地下水样品存在铅、镉超标,且其它检出因子的浓度均略高于对照点,表明企业生产对地块内环境产生了一定影响。

地块需开展下一阶段详细调查,企业的拆除活动对土壤造成一定扰动,导致污染可能存在空间分布的不规律、断层,建议详细调查阶段开展前,加强场地日常管理,避免可能改变地块环境现状的不可控因素,防止带入外源性污染物。

#### [参考文献]

- [1]建设用地土壤污染状况调查技术导则(HJ25.1-2019)[S].
- [2]建设用地土壤污染风险管控和修复监测技术导则(HJ25.2-2019)[S].
- [3]土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准(试行)(GB36600-2018)[S].
- [4]地下水质量标准(GB/T 14848-2017)[S].
- [5]中华人民共和国土壤污染防治法[S].

#### 作者简介:

钱婧(1989--),女,汉族,江苏扬州人,硕士研究生,从事土壤污染状况调查、环境管理咨询等。