

销毁高危化学品造成土壤污染的解析及评价^① ——以南京某地销毁含砷高危废旧弹药污染水泄漏为例

周 廷, 周黎明, 王 宁, 周建梅, 王宏娟, 尤立娟, 袁 京

(防化学院履约事务部, 北京 102205)

摘 要:通过对南京某地销毁含 As 高危废旧炮弹过程中污染水泄漏事件的调查数据统计分析和分布态势研究, 从 7 种重金属中逐步确定了污染区域的 4 种主要重金属污染物, 并利用污染指数法, 采用不同的评价标准对重金属污染进行了评价。结果表明, 研究区域的主要污染物为 As、Cr、Cu、Hg, As 和 Cr 与污染水泄漏有关, 并受周边居民生活活动的影响, Cu、Hg 污染来源与事件无关; 以背景对照点上限值(St-1)为评价标准, 重金属累积性污染综合污染指数为 3.57, 土壤受到 Cu、Hg 的严重污染; 以《土壤环境质量标准》(GB/T 15612-1995)二级标准(St-2)和《食用农产品产地环境质量评价标准》(HJ 332-2006)指标限值(St-3)为评价标准, 土壤重金属综合污染指数为 1.58 和 1.60, 该地不适合种植无公害蔬菜或食用等农作物; 以中国蔬菜地土壤重金属健康风险基准值(St-4)为标准评价, 考虑到重金属被蔬菜吸收的难易性, Cr 会造成污染区域的叶类、瓜类等可食用植物存在安全隐患。

关键词:含砷高危化学品; 重金属; 污染土壤; 污染指数; 空间分布

中图分类号: X53

因历史遗留问题, 在南京某地的废旧危险品托管库中贮存着数万枚装填有高危化学品(二苯氰肿、二苯氯肿等)的废旧弹药^[1]。为妥善处理这些废旧炮弹, 经多方论证, 决定在托管库中建立移动式销毁设施进行销毁。销毁设施采用当前较为先进的技术, 工艺设计上能保证场区内废水的零排放, 但在运行早期的某段时间内, 由于操作失误, 将冷却机器用的污染水误排入下水道, 并经下水道排入场外排水沟。经研究, 污染水中可能含有 As、Cu、Hg、Cd、Cr、Pb、Ni 等重金属。污染水的污染前沿经排水沟向下游缓慢向前延伸并漫灌到排水沟两侧, 造成排水沟和周边土壤(本文的研究区域)As 及其他重金属的累积, 而污染区域为农田, 种植着蔬菜、地瓜和其他粮食及经济作物。为了解此次事件对研究区域土壤造成的影响, 评估损失, 进行了污染调查。本研究在对调查数据统计分析的基础上, 逐步确定了重金属污染元素, 并结合重金属含量的空间分布, 解释了研究区域污染形成的原因, 同时利用污染指数法对研究区域的重金属污染进行了评价, 为事件处理提供依据。目前国内外对土壤重金属污染评价的研究成果较多^[2-8], 但鲜有对小尺度的具体污染事件的研究, 本研究不仅可为在我国

其他地区开展的销毁含 As 高危废旧弹药时有可能发生的环境污染事件提供处理模式, 也可为具体的环境污染事件的处理提供参考。

1 材料与方法

1.1 样品采集与处理

依据《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166-2004)之 6.5 污染事故监测土壤采样规定, 根据污染水流向、可能渗透的深度和污染的范围, 沿排水线路设置取样点和深度。

1.1.1 采样点的设置及编号 1)土壤样品。背景对照点设置: 使用销毁实施前的土壤重金属含量的调查数据。调查时, 以污染物排放点为圆心, 在主导风向的下风方向 200 m 范围内, 以放射性同心圆布点, 在中心线及最大影响的两侧边界线上, 每隔 50 m 设置一个取样点, 并在销毁场地的四个角附近各设置一个采样点, 共 16 个样点, 包含研究区域。取 0~20 cm 深度混合土壤样品, 每个样品采集 1 kg。污染区域采样点: 在两条排水沟之间的区域设置 A、B、C 3 个采样点和在两排水沟汇流处下游设置 D、E 2 个取样点, 取表层和 20 cm 深度土壤样品, 每个样品采集 1 kg,

具体位置见图 1。

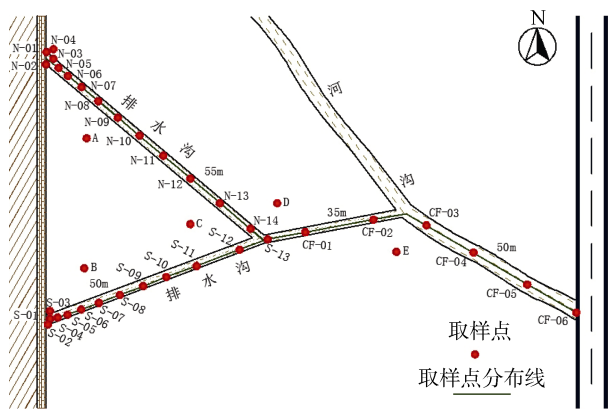


图 1 采样点设置示意图

Fig. 1 Distribution of soil sampling sites in the studied area

2) 排水沟底泥。采用蛇形布点法,沿排水流向设置采样点,并且下一个样点比上一个样点递增 1 m 的方式,设置样点,自出口到末端分别是 0、1、2、4、7、……、137 m处(含水流汇合处及下游),在每个取样点分别取 1 个底泥样品,具体位置见图 1。N 表示北侧排水沟,N-01 表示北侧上游第 1 个样品;S 表示南侧排水沟,S-01 表示南侧上游第一个

样品;CF 表示汇合后的排水沟,CF-01 表示汇合后第 1 个点取样点,以此类推。具体采样点与编号见图 1。取样时根据污染水渗透的深度取 1 kg 混合样。

1.1.2 分析方法 所取样品在室内风干,去除杂物,过 1 mm 孔径尼龙筛,装袋,用四分法取 50 g,样品全部过 0.1 mm 孔径尼龙筛,装袋备用,整个采集过程中土样没有与金属工具接触。土壤样品的重金属分析项目为:As、Cu、Hg、Cd、Cr、Pb 和 Ni。分析方法见表 1,分析过程中加入国家标准参比物质土壤样品(GSS-1)进行分析质量控制。

1.1.3 数据处理 采用 Excel 2003、SPSS Statistics 17.0、ArcGIS 10.0 等软件对数据进行统计分析及绘图。

2 结果与讨论

2.1 土壤重金属元素的统计特征值

研究区土壤为黄棕壤,pH 平均为 6.85,污染区域土壤样品重金属质量分数的统计特征值和经非参数单样本 Kolmogorov-Smirnov(*K-S*)检验结果如表 2所示,不同位置土壤重金属质量分数平均值及其统计对比如表 3 所示。

表 1 重金属分析方法
Table 1 Analysis method of heavy metal

元素	分析方法	检出限 (mg/kg)
As	《土壤质量 总砷的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法》(GB/T 17134-1997)	0.10
Cu	《土壤质量 铜、锌的测定 火焰原子吸收分光光度法》(GB/T 17138-1997)	1.00
Hg	《土壤质量 总汞的测定 冷原子吸收分光光度法(GB/T 17136-1997)》	0.005
Cd	《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)	0.01
Cr	《土壤总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》(HJ 17141-1997)	5.00
Pb	《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)	0.10
Ni	《土壤质量 镍的测定 火焰原子吸收分光光度法》(GB/T 17139-1997)	5.00

表 2 污染区土壤重金属含量统计分析
Table 2 Statistic data of heavy metal concentrations in contaminated soils

元素	<i>n</i>	含量(mg/kg)						变异系数 (<i>Cv</i> , %)	<i>K-S</i> 检验 (<i>P</i> , 双侧)	与 CK-g 差异性 检验(<i>P</i> , 双侧)
		最小值	最大值	平均值	中值	标准误	CK-g 均值			
As	43	4.42	12.08	7.62	8.16	1.87	7.06	24.54	0.505/0.220*	0.371
Cu	43	16.00	1 520.00	218.88	27.00	379.98	26.48	173.60	0.001/0.001*	/
Hg	43	0.015	0.23	0.040	0.034	0.033	0.023	82.50	0.003/0.558*	0.013*
Cd	43	0.010	0.15	0.065	0.050	0.045	0.078	69.23	0.070	0.370
Cr	43	23.00	39.00	31.74	32.00	3.38	23.49	10.65	0.845	0
Pb	43	13.40	31.20	21.24	20.60	3.88	18.90	18.27	0.557	0.091
Ni	43	16.00	34.00	24.84	25.00	3.64	25.28	14.65	0.764	0.764

注:CK-g 表示背景对照样品(下同),样本数 *n* = 16,全部通过 *K-S* 正态分布检验;* 表示对数正态分布检验;“/” 表示不能进行差异性检验。

表 3 不同位置土壤重金属含量平均值及其统计对比
Table 3 Statistical comparison of the average contents of soil heavy metals in various site

污染位置		含量 (mg/kg)						
		As	Cu	Hg [*]	Cd	Cr	Pb	Ni
土壤	CK-g	7.06 ± 1.67 abc	26.48 ± 9.34 a	0.023 ± 0.005 b	0.078 ± 0.027 a	23.49 ± 5.15 c	18.90 ± 3.87 a	25.28 ± 4.79 a
	表层	8.52 ± 1.21 a	283.20 ± 579.59 a	0.043 ± 0.016 a	0.082 ± 0.044 a	31.00 ± 2.64 ab	21.20 ± 4.39 a	24.40 ± 2.51 a
	20 cm	8.41 ± 0.60 ab	58.20 ± 73.13 a	0.071 ± 0.090 a	0.042 ± 0.041 a	31.80 ± 2.68 a	20.90 ± 1.46 a	25.00 ± 2.45 a
底泥	N 侧	6.75 ± 2.25 bc	378.85 ± 529.49 a	0.036 ± 0.17 ab	0.065 ± 0.054 a	32.71 ± 3.05 a	21.52 ± 5.02 a	25.50 ± 2.98 a
	S 侧	8.69 ± 0.9 5 a	123.69 ± 162.31 a	0.028 ± 0.008 ab	0.070 ± 0.041 a	32.92 ± 3.25 a	22.37 ± 3.41 a	25.69 ± 4.99 a
	CF 侧	5.90 ± 1.56 c	132.17 ± 115.96 a	0.044 ± 0.005 a	0.058 ± 0.044 a	27.50 ± 2.59 b	18.50 ± 1.89 a	21.67 ± 1.86 a

注：表中同列数据小写字母不同表示差异达到 $P < 0.05$ 显著水平(单因素方差分析)；*：Hg 含量对数转化后进行差异性比较。

由表 2、表 3 可知，污染区土壤重金属 As、Cu、Hg、Cd、Cr、Pb 和 Ni 的含量范围分别为 4.42 ~ 12.08、16.00 ~ 1 520.00、0.015 ~ 0.23、0.010 ~ 0.15、23.00 ~ 39.00、13.40 ~ 31.20 和 16.00 ~ 34.00 mg/kg，平均含量分别为 7.62、218.88、0.040、0.065、31.74、21.24 和 24.84 mg/kg。其中 Pb、Ni 平均值接近中值，变异系数 $C_v < 20\%$ ，且呈正态分布，说明 Pb、Ni 2 种重金属含量在土壤中的空间分布较为均匀，分布形态与两种元素的自然背景下的土壤分布类型一致^[9-11]；进一步与背景对照样品(CK-g，下同)进行差异性检验，无显著性差别，不同区域的重金属含量也未有显著性差异(单因素方差 ANOVA，方差齐次性检验，下同)，说明从统计数据看污染区内 Pb、Ni 都未造成该地的重金属累积量的增加；但从具体的数据分析，则有部分点位超过区域对照点的上限值(St-1)，可能是重金属分布的空间差异性所致。Cd 呈正态分布，分布类型与该地区的自然背景值一致，空间变异为 69.23%，超过 50%，属于中等变异，但该地自然背景值的空间变异则高达 89%；与 CK-g 差异性检验，无显著性差异，各部分不同区域的重金属含量也未有显著性差异，因此 Cd 也未造成该地的重金属累加。Cu 的平均值远大于中值和 CK-g 均值，且变异系数高达 173.60%，既不符合正态分布也不符合对数正态分布(Cu 自然背景下接近对数正态分布^[9-11])，说明 Cu 在该地区空间变异性较大，有不均匀的外源 Cu 的存在，造成 Cu 该地区的污染，但对不同区域的 Cu 进行单因素方差非齐次性检验，由于标准差的影响，各组无统计性差异，说明外源 Cu 对不同区域的 Cu 含量影响都比较大。Cr 呈正态分布^[9-11]，变异系数小于 20%，空间变异较小；对 Cr 与 CK-g 进行差异性检验，有显著性差异，因此 Cr 存在着外在污染源，造成该地区 Cr 的累积；而各区域 Cr 含量有一定的差异性(表 3)，远离排放口较远受污染水影响较少或未受到影响的 CF 侧排水沟与 N 侧、S

侧排水沟差异显著，且明显低于 N 侧、S 侧排水沟，表明 Cr 的外在污染源可能有两方面，一方面来自周边居民生活活动和来往车辆，另一方面可能来自污染水。对 Hg 进行分析，Hg 的变异系数达到 82.50%，但该地土壤背景值的变异系数高达 92%；对 Hg 与 CK-g 进行差异性检验(对数正态^[9-11])，有显著性差异，因此 Hg 存在着均匀的外在污染源，造成该地区 Hg 的累积；N 侧、S 侧排水沟 Hg 含量与 CK-g 无显著差异，但 CF 侧排水沟和表层及 0 ~ 20 cm 深度的 Hg 含量与 CK-g 差异显著；但整个研究区内各部分无显著差异，表明 Hg 主要受周边居民生活活动和来往车辆的影响，N 侧、S 侧排水沟则由于离居民和公路较远受到污染较小，并且受排水的影响，将外来污染更多的带入周边田地，而接近 CK-g 含量。而作为重点污染物的 As，既符合正态分布也符合对数正态分布^[9-11]，与自然背景下(不同地区、土层、土壤种类等)的分布类型一致，空间变异属于中等变异，与 CK-g 差异性检验也无显著性差异，表明外来污染源未能明显引起研究区的 As 含量升高，但根据表 3，不同区域的 As 含量有一定的差异，分布较复杂，表明污染水带入一定的污染，但由于排放量、主要排放口和排水沟的构造等原因，造成 As 含量差异，需结合空间分布进行分析。

综上，可知研究区域内的主要污染物为 As、Cu、Hg 和 Cr，但 Cd、Pb 和 Ni 也有部分点位超过背景对照点的上限值。

2.2 主要污染物含量的相关性分析

研究土壤中重金属之间的相关性可以推测重金属的来源是否相同，若它们之间存在相关性，则它们的来源可能相同，否则来源可能不同^[12-13]。利用 SPSS 统计软件对研究区域的重金属含量作 Pearson 相关分析，计算出主要污染物 As、Cu、Hg、Cr 之间的相关系数，见表 4。

表 4 土壤重金属元素间的相关性分析
Table 4 Correlations among heavy metals in soils in the studied area

元素	As	Cu	Hg	Cr
As	1			
Cu	-0.244	1		
Hg	0.034	-0.084	1	
Cr	0.286*	0.150	-0.078	1

注：* 表示相关性达到 $P<0.05$ 显著水平。

由表 4 可知，土壤中 As 和 Cr 呈显著的正相关关系，表明 As 和 Cr 污染可能具有同源性。结合表 3，推测 As 和 Cr 的含量都来源于两个方面：①土壤背景、大气沉降和受周边居民生活活动的影响（如 CF 侧，离排水口较远，污染水影响较少或未受到影响）；②来源于污染水。而 Cu、Hg 则与 As 无同源性，都只有一个外在污染源，与表 3 分析结果一致，说明此次污染水中主要污染物为 As 和 Cr，As 来源于含 As 化学品，Cr 来源于管道表面的电镀层。

2.3 主要重金属污染物的空间分布

利用 Arcmap 中的 Geostatistical 扩展模块绘制 As、Cr、Cu 和 Hg 4 种重金属污染物含量空间分布趋势图(X 轴方向为西-东方向，也是排水点由近及远方向；Y 轴方向为南-北方向，与图 1 一致)，见图 2。

由图 2(a、b) 可知，As、Cr 的空间分布基本一致，都是由排水点分别沿 X 轴和 Y 轴方向递减。结合表 3 分析 As 的分布可知，虽然各位置的 As 含量与 CK-g 无显著差异，但各位置之间有一定差异。接近排水沟位置设置的 A ~ E 采样点的表层和 0 ~

20 cm As 含量与 S 侧 As 含量基本一致，明显高于 N 侧和 CF 侧，说明泄漏的污染水主要由 S 侧排水口排入 S 侧的排水沟中，并且两侧排水沟的泄漏水漫灌到周边土壤中，造成至少 20 cm 深度的土壤 As 的积累，符合当地的实际情况；另一方面排水沟还受到排水流动、农田灌溉和蓄水沟的影响，造成土壤中水溶性 As 的迁移，尤其是 N 侧和 CF 侧排水沟，不仅变异系数较大，并且在分析具体点位 As 含量时，在普遍含量较低的情况下，有个别采样点土壤含量较大，如 N-10 和 CF-06；而 CF 侧 As 含量普遍较低(CF-01 ~ CF-06)，可能因为此处受污染水影响较小，同时地势较低，灌溉用水经常由此流过有关，但 CF-06 采样点作为蓄水坑，As 含量较高。Cr 含量分布与 As 类似，但 Cr 含量与 CK-g 有明显差异，尤其是 CF 侧不仅与 CK-g 有差异，与 N 侧、S 侧等位置 Cr 含量也有差异，说明 Cr 含量不仅受到污染水的影响，并且受到周边居民活动影响显著；但 N 侧和 S 侧差别不明显，说明 Cr 含量受污染水影响小于 As。

由图 2(c)可知，Cu 含量的分布极不均匀(含量范围 16.00 ~ 1 520.00 mg/kg)，甚至在 A 采样点，0 ~ 20 cm 的混合样的 Cu 含量(189.00 mg/kg)远高于表层 Cu 含量(23.00 mg/kg)，说明 Cu 存在不均匀的外在污染源，推测可能是北侧约 2 ~ 3 km 开采矿经此地运输的矿石散落到研究区域所致。该地金属矿种有 Cu，且 Cu 含量异常点的数量级符合该地铜矿石品位(10^3 mg/kg)。

由图 2(d) 可知，Hg 含量分布态势表明，沿 X 轴先增后减，含量较高的部分基本分布在种植作物的农田内，且 CF 侧排水沟和表层及 0 ~ 20 cm 深度

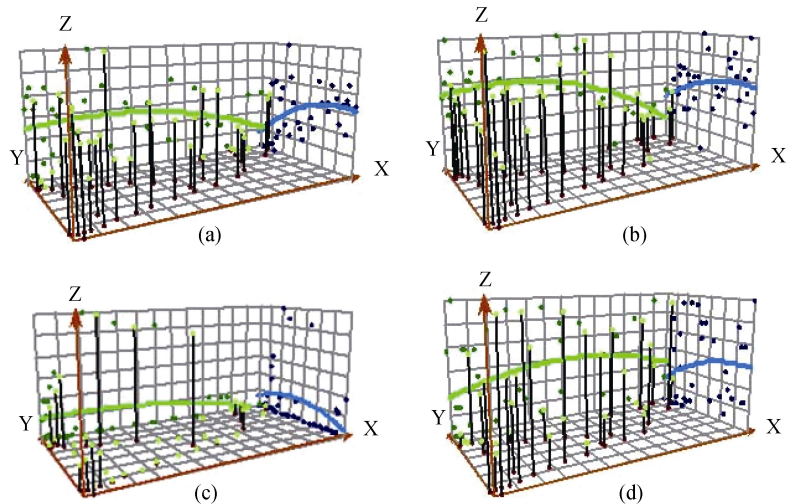


图 2 As、Cr、Cu 和 Hg 含量的空间分布趋势图(a: As; b: Cr; c: Cu; d: Hg)
Fig. 2 Distribution trend of As, Cr, Cu and Hg content in the studied area

的 Hg 含量与 CK-g 差异显著,表明 Hg 的来源主要为沿路居住的居民生活活动、扬尘和使用含 Hg 农药^[14]的结果。

2.4 重金属的污染评价

2.4.1 评价标准与方法 1) 评价标准。由于排水沟约为 10 cm×5.0 cm(宽×深),中间有大小不等的水坑,平时干涸,因此取样获得底泥不同于一般意义上的河流的底泥样品而等同土壤,本研究中将评价标准统一为土壤的评价标准。

对土壤中重金属污染物评价标准值的选择,基于不同的评价目的,各文献报道差异性较大,有当地土壤背景上限值^[5,15-16]、国家土壤环境质量二级标准^[6,17]、土壤重金属有效态临界值^[18]、农业行业标准^[19-20]。为客观、科学地评价污染区域的重金属污染情况和对种植作物的影响^[19],本文选用 St-1、St-2、

St-3、St-4(表 5)4 种不同的标准值作为评价标准。以 St-1 为标准进行累积性评价,可以反映该地的累积性污染程度^[12]和说明重金属含量是否增加以及增加多少^[5];以 St-2 标准进行污染评价,是判断土壤是否存在污染的警示性评价,低于此值,一般不会有污染问题;而高于此值,则存在污染的可能性^[6],同时该标准中的重金属含量限值也等同于《农产品质量安全无公害蔬菜产地环境安全要求》(GB/T 18407.1-2001)和《蔬菜产地环境技术条件》(NY/T 848-2004)的限值,因此也可作为评价该地是否适宜生产蔬菜或种植蔬菜的标准;以 St-3 标准从食用农产品产地要求进行评价,反映污染区域种植的农作物是否存在安全隐患,食用污染区种植的农作物是否会对人的健康造成危害;St-4 标准,考虑蔬菜对重金属富集的难易程度来反映是否存在农产品质量安全隐患。

表 5 土壤重金属污染评价标准
Table 5 Evaluation standards of soil heavy metals in contaminated soils

评价标准	标准值(mg/kg)							来源与依据
	As	Cu	Hg	Cd	Cr	Pb	Ni	
St-1	9.38	45.2	0.03	0.13	33.8	26.6	34.8	背景对照样品计算值($\bar{x} \pm 2s$, 上限值)
St-2	30	100	0.50	0.30	200	300	50	文献[21]中二级标准(pH: 6.5 ~ 7.5)
St-3	25	100	0.30	0.30	200	50	50	文献[15]
St-4	15	30	0.50	0.30	15	20	50	文献[19], Ni 值参考 St-3

2) 评价方法。目前国内外普遍采用的评价方法是污染指数法,它包括单因子指数法和内梅罗综合指数法。单因子指数法侧重于评价单因素对环境污染的影响,是进行土壤单项重金属污染评价普遍采用的方法,但该方法不能对给定区域中多种目标元素的污染程度进行综合评价。内梅罗指数法兼顾极值或突出最大值,是进行多项土壤重金属污染评价的最常用的方法之一。单因子指数法和内梅罗指数法的综合运用既考虑了每种元素在研究区的分布状况和污染等级,同时又把多种目标元素作为整体来研究区域的土壤环境^[22]。

单因子污染指数计算公式为: $P_i = C_i/S_i$;

内梅罗综合污染指数计算公式为:

$$P_{综} = \{[(P_i)_{\max}^2 + (P_i)_{\text{ave}}^2]/2\}^{1/2};$$

式中: P_i 为土壤中元素 i 的单因子污染指数; C_i 为土壤中重金属 i 的实测浓度(mg/kg); S_i 为土壤中重金属 i 的评价标准值(mg/kg); $P_{综}$ 为综合污染指数; $(P_i)_{\text{ave}}$ 为土壤单因子指数的平均值; $(P_i)_{\max}$ 为单因子指数的最大值。基于 St-1 标准的土壤污染程度等级划定标准见表 6, St-2、St-3 和 St-4 标准的污染程度划分标准参照表 7。

2.4.2 评价结果与分析 以 St-1 标准进行重金属的累积性评价(表 8), Cu、Hg 的单因子平均累积指数均大于 1,而 As、Cd、Cr、Pb 和 Ni 的污染指数都小于 1,其中 Cu 累积最为严重,达到 4.84,表明研究区域土壤 Cu 含量在取对照点后受到人为影响有显著累积或取对照点时避开了异常含量点。Hg 的累积次之,同样表明 Hg 含量在取对照点后受到人为影响有所累积;而 As、Cr 虽然有所累积,但未高于对照组的上限值,基本上还处于未污染状态;而其余 3 种重金属,则基本没有累积,土壤未受污染,仍在 CK-g 水平,从总体上分析累积程度,各重金属累积程度排序为: Cu>Hg>Cr>As>Pb>Ni>Cd。由表 8 可知,研究区域土壤重金属累积性污染综合污染指数为 3.57,达到重污染,土壤受到某些元素的严重污染,主要受 Cu、Hg 的累积影响。

以 St-2 为评价标准(表 8), As、Hg、Cd、Cr、Pb 和 Ni 污染指数都小于 1,而 Cu 达到 2.19,表明研究区域受到重金属 Cu 的中度污染,从总体上分析污染程度,各重金属污染程度排序为: Cu>Ni>As>Cd>Cr>Hg>Pb。根据内梅罗综合污染指数的评价模式,结果表明研究区域土壤重金属综合污染指数为

表 6 以 St-1 为标准的土壤累积性污染分级标准^[18,22-23]
Table 6 Evaluation standards of single & complex pollution index grade for farm land soil heavy metal cumulating pollution

等级	单因子指数评价		内梅罗污染评价	
	P_i	污染程度	$P_{综}$	污染水平
1	$P_i \leq 1$	未污染, 土壤未受污染, 仍在背景水平	$P_{综} \leq 0.7$	未污染, 安全
2	$1.0 < P_i \leq 2.0$	轻污染, 土壤中重金属污染物有一定累积	$0.7 < P_{综} \leq 1.4$	轻污染, 土壤中某些元素已超过背景值, 但各污染元素仍在轻污染范围之内
3	$2.0 < P_i \leq 3.0$	中污染, 土壤已受到一定程度的污染	$1.4 < P_{综} \leq 2.1$	中污染, 土壤已明显受某些污染元素的污染
4	$P_i > 3$	重污染, 土壤中重金属污染严重	$P_{综} > 2.1$	重污染, 土壤受到某些元素的严重污染

表 7 以 St-2 为标准的土壤污染指数分级标准^[17,24-26]
Table 7 Evaluation standards of single & complex pollution index of heavy metals in soils

等级	单因子指数评价		内梅罗污染评价		
	P_i	污染程度	$P_{综}$	污染等级	污染水平
I	$P_i \leq 1$	未污染	$P_{综} \leq 0.7$	安全	清洁
II	$1.0 < P_i \leq 2.0$	轻度污染	$0.7 < P_{综} \leq 1.0$	警戒线	尚清洁
III	$2.0 < P_i \leq 3.0$	中度污染	$1.0 < P_{综} \leq 2.0$	轻污染	视为轻污染, 作物开始污染
IV	$P_i > 3$	重度污染	$2.0 < P_{综} \leq 3.0$	中污染	土壤、作物均受到中度污染
V			$P_{综} > 3$	重污染	土壤、作物受污染已相当严重

表 8 研究区域土壤重金属污染指数
Table 8 Pollution index of heavy metals in contaminated soils in the studied area

项目		单因素平均污染指数 P_i							内梅罗综合污染指数 $P_{综}$
		As	Cu	Hg	Cd	Cr	Pb	Ni	
St-1	P_i	0.81	4.84	1.33	0.50	0.94	0.80	0.71	3.57
	污染等级	I	4	I	I	I	I	I	4
St-2	P_i	0.25	2.19	0.08	0.22	0.16	0.07	0.50	1.58
	污染等级	I	III	I	I	I	I	I	III
St-3	P_i	0.30	2.19	0.13	0.22	0.16	0.42	0.50	1.60
	污染等级	I	III	I	I	I	I	I	III
St-4	P_i	0.51	7.30	0.08	0.22	2.12	1.06	0.50	5.29
	污染等级	I	IV	I	I	III	II	I	V

1.58, 已达到了轻污染的程度, 研究区域的土壤已经受到重金属 Cu 的污染, 应当引起有关部门的重视, 不适合种植无公害蔬菜或一般用于食用的蔬菜等农作物, 同样以 St-3 为评价标准, 结果表明研究区域土壤重金属综合污染指数为 1.60, 按文献[15], 环境质量超标, 结果与以 St-2 为评价标准基本一致, 也不适于种植食用农产品, 即该产地的食用农产品存在质量安全隐患。

以 St-4 为评价标准(表 8), 则 Cu 的单项污染指数高达 7.30, 属于重度污染; Cr 的污染指数达到 2.12, 属于中度污染; Pb 的污染也接近于 1, 属于轻度污染; 综合污染达到 5.29, 属于重污染, 土壤、作物受污染已相当严重。从总体上分析污染程度, 各重金属污染程度排序为: Cu>Cr>Pb>As>Ni>Cd>Ni。Pb、Cr 的污染与 Cu 不同, 是属于对于特定植物的

吸收富集能力制定的 Pb 的基准值较低引起。以 St-4 为标准突出了 Cr、Pb 对特定植物的影响, 研究表明^[12]重金属被蔬菜吸收的难易程度为 Cd>Cu>Hg>As>Pb>Cr, 即考虑该地 Cu 污染的同时, 也应注意 Cr 污染。由 2.2 可知, Cr 的部分污染来源于本次事件, 因此 Cr 虽然累积污染并不明显, 但对此次事件定性的时候, 考虑到重金属被蔬菜吸收的难易性, 也应作为重点注意对象。同时也知即使不考虑 Cu 污染, 研究区域也不适于种植叶类、豆类和瓜类等可食用植物。

3 结论

1) 该次污染水泄漏事件的主要污染物为 As、Cr, 但研究区内还存在着 Cu 和 Hg 污染, As、Cr 具有一定的同源性, Cu、Hg 则与 As 无同源性。As 污

染来源于污染水, 并受大气沉降和周边居民生活活动的影响, 虽然 As 没有造成研究区域明显的 As 累积, 但造成不同位置 As 的差异性存在; Cr 受周边居民生活活动和污染水泄漏的影响, 累积作用明显, 但累积指数仍小于 1, 一方面说明泄漏水中 Cr 对污染贡献较小, 另一方面说明 Cr 尚未引起明显的污染, 仍处于背景水平; Cu 是该研究区域的主要污染物, 但来源基本与此次泄漏事件无关, 同样 Hg 虽然累积指数大于 1, 但 Hg 的来源为沿路居住的居民的生活活动、扬尘和使用含 Hg 农药等。

2) 根据污染评价, 以 St-1 为标准的重金属累积性污染综合污染指数为 3.57, 达到重污染, 土壤受到 Cu、Hg 的严重污染; 以 St-2、St-3 为评价标准, 研究区域土壤重金属综合污染指数为 1.58 和 1.60, 不适合种植无公害蔬菜和其他食用性农作物; 以 St-4 为标准评价, 考虑到重金属被蔬菜吸收的难易性, 也不适宜种植较易富集 Cr 的植物。

致谢: 本试验的现场采样、分析工作由左国民博士和叶伟博士带领的团队协助完成, 在此表示感谢!

参考文献:

- [1] Hanaoka S, Nomura K, Kudo S. Identification and quantitative determination of diphenylarsenic compounds in abandoned toxic smoke canisters[J]. *Journal of Chromatography A*, 2005, 1 085: 213–223
- [2] McGrath D, Zhang CS, Cartona OT. Geostatistical analyses and hazard assessment on soil lead in Silvermines area, Ireland[J]. *Environ. Pollut.*, 2004, 127(2): 239–248
- [3] Goovaerts P, Webster R, Dubois JP. Assessing the risk of soil contamination in the Swiss Jura using indicator geostatistics[J]. *Environmental and Ecological Statistics*, 1997, 4(1): 49–64
- [4] Machender G, Dhakate R, Prasanna L, Govil PK. Assessment of heavy metal contamination in soils around Balanagar industrial area, Hyderabad, India[J]. *Environment Earth Sciences*, 2010, 10: 325–334
- [5] 陈峰, 尹春芹, 蒋新, 张海秀, 汪福旺. 基于 GIS 的南京市典型蔬菜基地土壤重金属污染现状与评价[J]. *中国环境监测*, 2008, 24(2): 40–45
- [6] 马成玲, 周健民, 王火焰, 杜昌文, 黄标. 农田土壤重金属污染评价方法研究——以长江三角洲典型县级市常熟市为例[J]. *生态与农村环境学报*, 2006, 22(1): 48–53
- [7] 尹伟, 卢瑛, 李军辉, 陈春霞, 张朝, 董飞. 广州城市土壤汞的分布特征及污染评价[J]. *土壤通报*, 2009, 40(5): 1 185–1 188
- [8] 李梁, 胡小贞, 刘娉婷, 周北海, 金相灿. 滇池外海底泥重金属污染分布特征及风险评价[J]. *中国环境科学*, 2010, 30(Suppl): 46–51
- [9] 中国科学院土壤背景值协作组. 北京、南京地区土壤中若干元素的自然背景值[J]. *土壤学报*, 1979, 16(4): 319–328
- [10] 国家环境保护局主持, 中国环境监测总站主编. 中国土壤元素背景值[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990: 14, 18–27
- [11] 夏增禄. 土壤元素背景值及其研究方法[M]. 北京: 气象出版社, 1987: 289–290
- [12] 辛蕊, 张思冲, 周晓聪, 李晶娜, 王薇. 大庆城区土壤重金属污染及相关性分析[J]. *中国农学通报*, 2008, 24(9): 416–420
- [13] 杨刚, 伍钧, 孙百晔, 周红艳. 雅安市耕地土壤重金属健康风险评价[J]. *农业环境科学学报*, 2010, 29 (增刊): 74–79
- [14] 许学宏, 纪从亮. 江苏蔬菜产地土壤重金属污染现状调查与评价[J]. *农村生态环境*, 2005, 21(1): 35–37, 43
- [15] 国家环境保护总局. 食用农产品产地环境质量评价标准(HJ 332-2006)[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006: 8–9
- [16] 夏家淇, 骆永明. 关于土壤污染的概念 3 类评价指标的探讨[J]. *生态与农村环境学报*, 2006, 22(1): 87–90
- [17] 李建, 郑春江. 环境背景值数据手册[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1989
- [18] 刘凤枝, 师荣光, 徐亚平, 蔡彦明, 刘铭, 战新华, 王跃华, 刘保锋, 赵玉杰, 郑向群. 耕地土壤重金属污染评价技术研究——以土壤中铅和镉污染为例[J]. *农业环境科学*, 2006, 25(2): 422–426
- [19] 庄淑莺. 蔬菜地土壤重金属污染与潜在生态风险研究[J]. *中国农学通报*, 2008, 24(7): 284–287
- [20] 谢正苗, 李静, 陈建军, 吴卫红. 中国蔬菜地土壤重金属健康风险基准的研究[J]. *生态毒理学报*, 2006, 1(2): 172–179
- [21] 国家环境保护总局. 土壤环境质量标准(GB 15618—1995)[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 1996: 2–3
- [22] 中华人民共和国农业部. 农田土壤环境质量监测技术规范(NY/T395-2012)[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012: 16–17
- [23] 刘凤枝, 马锦秋. 土壤监测分析实用手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012: 50–51
- [24] 汪学金, 孙芳芳, 黎建力, 左伟东, 温达志. 广州及周边地区森林土壤 As、Se、Hg 质量分数特征及污染评价[J]. *生态环境学报*, 2012, 21(3): 569–576
- [25] 罗亚平, 吴晓芙, 李明顺, 尹仁湛. 桂北锰矿废弃地主要植物种类调查及土壤重金属污染评价[J]. *生态环境*, 2007, 16(4): 1 149–1 153
- [26] 付红波, 李取生, 骆承程, 陈连运. 珠三角滩涂围垦农田土壤和农作物重金属污染[J]. *农业环境科学学报*, 2009, 28(6): 1 142–1 146

Analysis and Evaluation of Heavy Metals in Soil Polluted by Water Leakage During High-risk Arsenical Chemicals Destruction —— A Case Study of High-risk Bombs Destruction in Nanjing, China

ZHOU Ting, ZHOU Li-ming, WANG Ning, ZHOU Jian-mei,
WANG Hong-juan, YOU Li-juan, YUAN Jing

(Department of CWC Implementation, Institute of Chemical Defense, Beijing 102205, China)

Abstract: Analysis and evaluation of concentrations of heavy metals in farmland soil polluted by pollution water leakage during high-risk arsenical chemicals destruction in Nanjing were carried out by the statistical analysis of survey data and distribution of concentrations of heavy metals were also studied. Then four kinds of heavy metals in the contaminated area were identified out of seven kinds. Different evaluation standards were adopted to evaluate the heavy metal pollution by using the method of pollution index. The results showed that the main pollutants in the research area were As, Cr, Cu and Hg, among which As and Cr were associated with the event and could also be affected by the surrounding residents' living activities. While the pollution sources of Cu and Hg had nothing to do with the event. The complex pollution index of heavy metals accumulative pollution was 3.57 if taking the upper limit of regional control point (St-1) as evaluation standard, which indicated that the soil was severely contaminated by Cu and Hg. While evaluated with the secondary standard (St-2) of Environmental quality standards for soils (GB/T 15612-1995) and the limited values of Farmland environmental quality evaluation standards for edible agricultural products (HJ 332-2006) as assessment standard, the complex pollution index of heavy metals were 1.58 and 1.60, which meant that it was not suitable for planting pollution-free vegetables or other crops for eating in the area. But if assessed with guidelines for health risk to heavy metals in vegetable plantation soils (St-3), those edible plants such as leafy and melons in the contaminated area maybe posed in hazard due to their different absorbency of heavy metals.

Key words: High-risk arsenical chemicals; Heavy metals; Contaminated soil; Pollution index; Distribution