

叶春梅,刘芳,杨洁.上海市典型精细化工场地污染特征及优先污染物甄别[J].中国环境科学,2025,45(5):2671-2680.

Ye C M, Liu F, Yang J. Pollution characterization and priority pollutant identification in Shanghai's typical fine chemical industry [J]. China Environmental Science, 2025,45(5):2671-2680.

上海市典型精细化工场地污染特征及优先污染物甄别

叶春梅^{1,2},刘芳^{1,2*},杨洁^{1,2} (1.上海市环境科学研究院,上海 200233; 2.生态环境部城市土壤污染控制与修复工程技术中心,上海 200233)

摘要: 基于上海市 47 个典型精细化工在产企业的监测数据,系统分析土壤和地下水的污染特征,评估污染物的健康风险,并筛选优先污染物.结果表明:污染风险最高的行业为基础化学原料制造、农药制造、涂料及类似产品制造和专用化学产品制造,污染地块占比超 70%,其次为化学药品原料制造业(54.55%),日用化学品制造业污染风险最低(0%).土壤或地下水中普遍检出的污染物为砷、铅、汞、镍、锌和石油烃,污染程度较轻.苯系物、多环芳烃和多数氯代烃在部分地块中小范围检出,污染较重.氧化物、锑、锰、四氯乙烯在部分地块中大范围检出,污染最重.基础化学原料制造业污染最复杂,包括氰化物、锑、砷、锰、汞、氯代烃、多环芳烃和总石油烃等污染物.农药制造、涂料及类似产品制造、专用化学产品制造等行业的主要污染物为氯代烃和苯系物.化学药品原料制造业污染较轻,主要污染物为砷、铅、氯代烃.氯代烃和苯系物存在明显的水土复合污染现象.综合评估污染物的环境暴露和人体健康风险,明确土壤高优先级污染物为砷、三氯甲烷、1,2-二氯乙烷、苯并[a]芘、锑、钒、三氯乙烯、铅、四氯化碳和萘,地下水高优先级污染物为三氯甲烷、四氯乙烯、氰化物、1,2-二氯乙烷、苯、二氯甲烷、镍、锑、锰和三氯乙烯.

关键词: 精细化工; 土壤; 地下水; 污染特征; 空间分布; 优先污染物

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2025)05-2671-10

Pollution characterization and priority pollutant identification in Shanghai's typical fine chemical industry. YE Chun-mei^{1,2}, LIU Fang^{1,2*}, YANG Jie^{1,2} (1.Shanghai Academy of Environmental Science, Shanghai 200233, China; 2.Ministry of Ecology and Environment Engineering Center for Urban Soil Contamination Control and Remediation, Shanghai 200233, China). *China Environmental Science*, 2025,45(5): 2671~2680

Abstract: Based on the monitoring data of 47 typical fine chemical in-process sites in Shanghai, the pollution of soil and groundwater in this industry was analyzed, the health risk of pollutants was evaluated, and high-priority pollutants were screened. The findings revealed that the industries with the highest pollution risk were those involved in basic chemical raw material manufacturing, pesticide manufacturing, paint and similar product manufacturing, and specialty chemical product manufacturing, collectively representing 70% of the contaminated sites. In comparison, the chemical raw material manufacturing industry exhibited a pollution risk of 54.55%, while the daily chemical products manufacturing industry showed the lowest pollution risk (0%). The most frequently detected contaminants in the soil and groundwater included arsenic, lead, mercury, nickel, zinc and total petroleum hydrocarbons (TPH), which were present at relatively low concentrations. In contrast, benzene derivatives (BTEXs), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), and most chlorinated hydrocarbons (CAHs) were detected in small areas of certain sites, indicating more severe contamination levels. Furthermore, cyanides, antimony, manganese, and tetrachloroethylene were found in larger areas of certain sites, representing the highest contamination levels. The pollution profile of the basic chemical raw material manufacturing industry was the most complex, involving cyanide, antimony, arsenic, manganese, mercury, CAHs, PAHs, and TPH. On the other hand, pesticide manufacturing, paint and similar product manufacturing, and specialty chemical product manufacturing industries were primarily contaminated by CAHs and BTEXs. A notable observation was the evident soil-water compound pollution phenomenon involving chlorinated hydrocarbons and benzenes. Through comprehensive environmental exposure and human health risk assessments, the following were identified as high-priority soil pollutants: arsenic, chloroform, 1,2-dichloroethane, benzo[a]pyrene, antimony, vanadium, trichloroethylene, lead, carbon tetrachloride, and naphthalene. For groundwater, the high-priority pollutants included trichloroethane, tetrachloroethylene, cyanide, 1,2-dichloroethane, benzene, methylene chloride, nickel, antimony, manganese and trichloroethylene.

Key words: fine chemicals; soil; groundwater; contamination characteristics; spatial distribution; priority pollutants

收稿日期: 2024-09-03

基金项目: 国家重点研发计划项目(2023YFC3709601);2022年东方英才计划领军项目(第十六批上海领军人才,编号 135)

* 责任作者,高级工程师, liuf@saes.sh.cn

精细化工产业辐射面广、技术含量高、产品附加值高,是传统石油化工产业结构升级调整的重要发展方向^[1-3]。在国家政策和资金的支持及市场需求的引导下,我国精细化工产业呈现出快速发展的趋势^[4-5]。然而,产业快速发展同时伴随着土壤和地下水的潜在污染风险。精细化工产业涵盖化学原料、中间体、农药、医药等数十种门类,涉及大量无机物、以及挥发/半挥发性有机物的应用,而且工艺过程大量使用新材料、新技术,导致潜在风险因素日益增多,是企业安全生产的重要隐患^[6-9]。

近年来,国内针对精细化工场所的废水、大气、地下水和土壤等介质的污染特征进行了大量研究。杭州湾南岸典型精细化工园区的 22 个企业的废水和污泥中可吸附有机卤素的去除效率和流向的研究发现,该园区每年有机卤素的排放量达 160t,而处理设施的去除效率不到 35%,最终超过 105t/a 的可吸附有机卤素进入自然环境^[10]。长三角某精细化工园区大气长期监测结果表明,该园区内总挥发性有机物的平均浓度约为 1.7×10^{-6} ^[11],远高于许多城市地区(5.2×10^{-8})^[12-13]。有研究对长三角地区 20 个农药生产场所土壤和地下水中的有机污染物进行了分析,发现约 88 个有机化学物质超过区域筛选值,污染深度最深达 24m^[14]。上述研究表明精细化工场所的污染问题亟需重视,而探明土壤和地下水系统中污染物的复杂组成和空间分布是控制和减少环境污染水平的必要步骤。

目前,精细化工场所的污染状况调查分析主要集中在部分污染介质或特定目标污染物^[15-17],缺乏对土壤和地下水系统中污染物的系统分析。因此,本文选取上海市 47 个典型精细化工行业的在产地块为研究对象,识别了土壤和地下水中的关键污染物,统计了土壤和地下水中污染物的检出、超标情况,分析了土壤和地下水的污染程度以及污染物的空间分布特征,评估了污染物对人体健康风险,并筛选了土壤和地下水中的高优先级污染物,以期对精细化工行业土壤和地下水中优先控制的污染物的筛选提供参考。

1 材料和方法

1.1 研究区域概况

上海市位于我国东部的长江三角洲($30^{\circ}40' \sim$

$31^{\circ}53'N, 121^{\circ}52' \sim 122^{\circ}12'E$),是典型的三角洲沉积平原。该地区土壤结构由上至下可分为人工填土层(0~1.8m)、粉质粘土层(1.5~1.8m)、淤泥质粉质粘土层(1.6~6.0m),水位埋深在 0.5~1.5m 之间^[18-20]。研究场地分布于宝山、嘉定、青浦、金山、松江、浦东、奉贤和闵行 8 个区,具体位置见图 1。

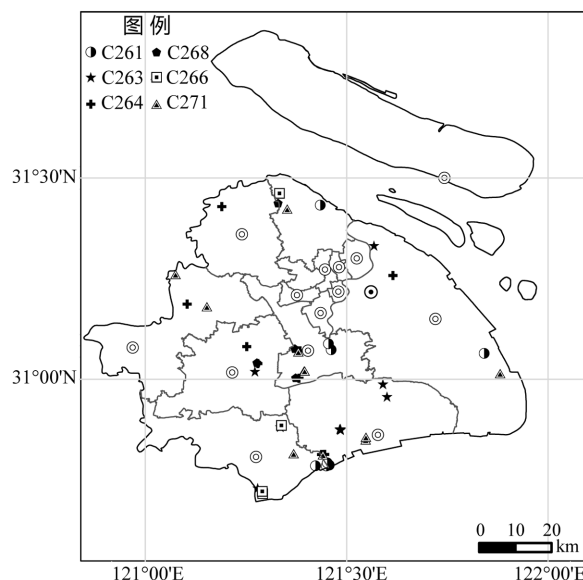


图 1 研究地块位置

Fig.1 Location of the study plot

C261-基础化学原料制造,C263-农药制造,C264-涂料及类似产品制造,C266-专用化学产品制造,C268-日用化学品制造,C271-化学药品原料制造

1.2 样品采集与检测

在 47 个场地内共采集了 217 个地下水样品和 1030 个土壤样品,其中表层、包气带、饱和带的土壤样品数量分别为 394、396 和 240 个。采样工作按照“关于印发《重点行业企业用地调查质量保证与质量控制技术规范(试行)》的通知(环办土壤函〔2017〕1896 号)”进行。根据《国民经济行业分类》(GB/T 4754-2017)^[21]将场地划分为 6 个行业类型,具体数量及其对应的土壤和地下水样本量详细列于表 1。土壤样品的采集深度分为表层(-50~0cm)、包气带(地下水位~-50cm)和饱和带(地下水位以下)。地下水样品则采集自监测井,开筛深度为-6~-1m。土壤样品的检测项目包括《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)^[22]表 1 和表 2 的 85 项物质,各项检测均按照 GB 36600-2018 表 3 中规定的检测方法执行。地下水样品的检

测项目为《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017)^[23]中表 1 和表 2 中的部分物质,包括氰化物、氟化物、重金属、氯代烃(CAHs)、氯苯类(CBs)、苯系物(BTEXs)、多环芳烃(PAHs)、酯类、多氯联苯、农药等 60 项物质,各项检测均按照 GB/T 14848-2017 中表 B.1 中推荐的检测方法执行。

表 1 行业地块数量及样本量

Table 1 Number of industrial plots and samples

行业类型	行业代码	地块(个)	土壤样本(个)				地下水样本(个)
			表层	包气带	饱和带	累计	
基础化学原料制造	C261	8	88	90	62	240	50
农药制造	C263	10	68	69	36	173	41
涂料及类似产品制造	C264	10	77	76	46	199	43
专用化学产品制造	C266	4	27	27	17	71	14
日用化学产品制造	C268	4	37	37	18	92	18
化学药品原料制造	C271	11	97	97	61	255	51

1.3 人体健康风险评价

根据《建设用地土壤污染风险评估技术导则》(HJ 25.3-2019)^[24]提供的风险评估模型,对土壤和地下水中污染物进行人体健康风险评估.评估过程中,分别选取单个地块的土壤表层、下层(包气带和饱和带)以及地下水中污染物的检出的最高值作为最大暴露浓度进行风险评价.鉴于研究场地均为在产企业,暴露受体设定为成人.地下水污染物的暴露途径为呼吸吸入空气中来自地下水的气态污染物,表层土壤的暴露途径为皮肤接触、口腔摄入、呼吸吸入土壤颗粒物、呼吸吸入空气中来自表层土的气态污染物,下层土壤的暴露途径为呼吸吸入空气中来自下层土的气态污染物.模型中参数的取值参考 HJ 25.3-2019 的推荐值与 USEPA 的综合风险信息系统的的相关值^[25-26].

1.4 优先污染物筛选

采用多指标、量化的综合评分法^[27-28]对污染物的优先级进行评估.评估标准为环境暴露和人体健康风险两大类.环境暴露评分包括污染物的最大超标倍数和检出率两个指标,检出率得分为地块检出率和样本检出率得分的均值.人体健康风险评分包括致癌和非致癌风险两个指标,污染物浓度选用最大值.各项指标按照等比级数法划分为五个等级,随后采用一种非参数统计方法((2/3)累计秩和比法^[29])进行赋分,以消除极端值、异常值的干扰,确保

统计结果的可靠性.在评分体系中,对各项指标赋予相同权重以避免人为的判断偏差,每项指标满分 25 分,综合得分为四项指标得分的累加总和。

1.5 数据统计分析

土壤污染物的评价标准参照 GB 36600-2018 中的第一类用地筛选值,地下水污染物的标准值参照 GB/T 14848-2017 中 IV 类水的限值。

土壤和地下水中污染物的地块检出率(DF)、样本检出率(DR)和最大超标倍数(ME)分别参考公式(1)、(2)、(3)计算。

$$DF_i = \frac{\sum_s \text{if}(C_{is} > 0, 1, 0)}{N} \times 100\% \quad (1)$$

$$DR_i = \frac{\sum_j \text{if}(C_{ij} > 0, 1, 0)}{N_i} \times 100\% \quad (2)$$

$$ME_i = \frac{C_{ij} - SV_i}{SV_i} \quad (3)$$

式中:DF_i为污染物*i*的地块检出率,C_{is}指在污染物*i*在地块*s*内的最大浓度,N为地块总数,47块;DR_i为污染物*i*的检出率,C_{ij}指在污染物*i*在样本*j*内的最大浓度,N_i指检测污染物*i*的总样本量;ME_i为污染物*i*的最大超标倍数,SV_i指污染物*i*检测的标准值。

对于获得的各项数据,利用 Excel 2020 进行整理和分析,利用 ArcGIS 10.8 完成地理分布图的绘制,并利用 RStudio 3.6.1 等完成热图、气泡图和箱线图图形等的绘制。

2 结果和讨论

2.1 地块污染情况

研究地块中存在污染的地块占比达 63.8%,表明精细化工地块存在污染的概率较大.土壤与地下水复合污染、单一土壤污染和单一地下水污染的地块的占比分别为 23.4%、8.5%、31.9%.图 2 展示了不同行业地块的污染情况.6 个行业中有 5 个存在污染现象,其中基础化学原料制造、农药制造、涂料及类似产品制造、专用化学产品制造等行业的污染地块较多,占比高达 70.0%~80.0%,显示出极高的污染可能性.专用化学产品制造业的地块全部为土壤和地下水的复合污染,基础化学原料制造业的地块水土复合污染概率最高(约 37.5%),农药制造和涂料及类似产品制造业的地块则是单一地下水污染概率更高(约 40.0%).化学药品原料制造业污染地块占比为 54.6%,单一地

下水污染地块占 45.5%,表明该行业存在较高的污染风险,且大概率为单一地下水污染.日用化学品制造业的地块中未发现土壤或地下水污染物超标情况,表明该行业的污染可能性相对较小.

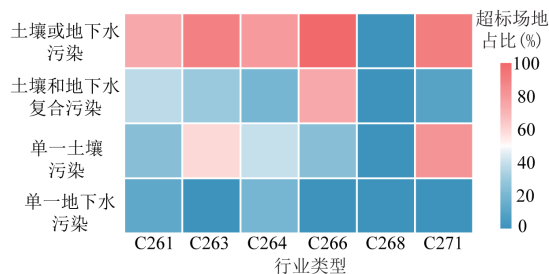


图2 不同行业中污染地块数量的占比

Fig.2 Proportion of contaminated plots in different industries

2.2 污染物检出与超标情况

图3展示了土壤和地下水中污染物的检出和超标情况,共检测出64种物质,其中35种在在两种介质中均有检出,17种仅在土壤中检出,13种仅在地下水中检出.在这些物质中,共33种物质超过相应的土壤或地下水标准值,包括CAHs、BTEXs、PAHs、CBs和石油烃(TPH)等22种有机物,以及氰化物、氟化物、重金属(砷(As)、铅(Pb)、汞(Hg)、镍(Ni)、锑(Sb)、钴(Co)、钒(V)、锰(Mn)、锌(Zn))等11种无机物.在土壤和地下水中均发现超标的物质有As、Pb、Sb、Ni,以及CAHs、BTEXs等12种.土壤中特有的超标物质包括Co、V、PAHs、TPH等11种,而地下水中特有的超标物质则包括氰化物、氟化物、Mn、Zn、CAHs、BTEXs和CBs等9种.

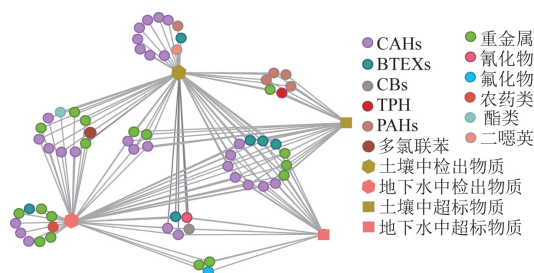


图3 土壤和地下水中检出和超标物质

Fig.3 Detected and exceeded substances in soil and groundwater

土壤中超标物质的地块检出率、样本检出率、最大超标倍数如图4(a)所示.设定地块检出率和样本检出率为50%,可将数据划分为4个象限.第一象限的污染物包括As、Pb、Hg、Ni和TPH,除TPH

外(地块检出率85%,样本检出率58.29%)其他物质在所有地块的所有样本中具有检出,结果表明这些物质可能在精细化工地块土壤中普遍存在.但这些物质标倍数均低于5倍,污染程度相对较轻.第二象限的污染物包括Sb、Co、V,它们之间的关联性较强,检出地块完全一致,地块检出率为23.40%,但钴和钒的样本检出率达100%,而锑的样本检出率为69.14%.其中Sb的污染较重,最大超标倍数达15.10倍,而Co和V的污染较轻,超标倍数低于1倍.第三象限污染物包括CAHs、BTEXs、PAHs,这些物质的地块检出率低于50%,样本检出率低于30%,表明它们仅在特定地块的较小范围内存在.但这些物质中约58%的物质最大超标倍数在10倍以上,污染较重.PAHs中苯并[a]芘、苯并[b]荧蒽、二苯并[a,h]蒽、茚并[1,2,3-cd]芘的污染较重,最大超标倍数分别为304.45、53.62、26.27、11.02倍.在CAHs中三氯甲烷、1,2-二氯乙烷、四氯化碳污染较重,最大超标倍数分别为117.67、53.62、11.00倍.在BTEXs中乙苯污染最重,最大超标倍数达31.36倍.

地下水中超标物质的地块检出率、样本检出率、最大超标倍数如图4(b)所示.设定地块检出率和样本检出率为50%,可将数据划分为四个象限.第一象限的污染物包括Pb、Ni、As、Zn,地块检出率在60%以上,样本检出率在82.59%~98.10%之间,表明这些污染物在地下水中普遍存在.但这些物质的污染程度相对较轻,最大超标倍数在0.80~5.60倍之间.第二象限的污染物包括氰化物、氟化物、Mn、Sb、氯苯和两种CAHs(四氯乙烯和1,2-二氯乙烷),地块检出率低于35%,样本检出率在52.38%~100%之间,表明它们在特定地块的地下水中大范围存在.除氯苯(3.53倍)和氟化物(2.25倍)外,该象限物质的污染均较重,最大超标倍数在62.07~1509.00之间.第三象限的污染物包括BTEXs和大部分CAHs,地块检出率在35%以下,样本检出率在50%以下,表明它们仅存在于特定地块的特定区域.但这些物质中约64%的物质最大超标倍数在10倍以上,污染较重.BTEXs中乙苯和二甲苯污染较为严重,最大超标倍数分别为190.67和8.93倍.CAHs中三氯甲烷、四氯乙烯、1,1-二氯乙烯、三氯乙烯、四氯化碳、三氯乙烯等污染较重,最大超标倍数分别为365.67、57.67、23.87、15.26和13.29倍.

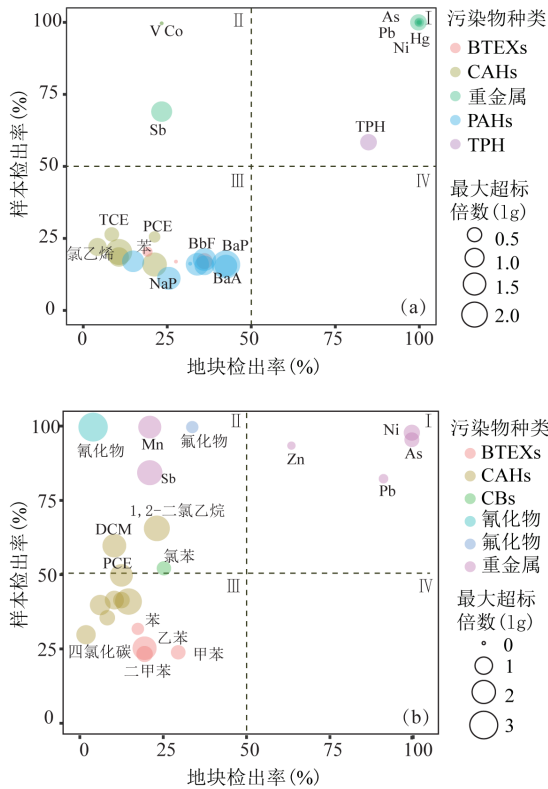


图 4 土壤(a)和地下水(b)中污染物检出及超标情况
Fig.4 Detection and exceedance of contaminants in the soil (a) and groundwater (b)

TCE-三氯乙烯,PCE-四氯乙烯,NaP-萘,BbF-苯并[b]荧蒽,BaP-苯并[a]芘,BaA-苯并[a]蒽,DCM-二氯甲烷;最大超标倍数差异过大,取 log(10)呈现,小于 1 的值按 1 计

2.3 不同行业的污染特征

不同行业地块中土壤和地下水污染物超标情况如图 5 所示.基础化学原料制造业是所有行业中污染最复杂、污染最重的行业,共检出 14 种污染物超标.其中,氟化物、Sb、As、Mn、Hg、CAHs、PAHs、TPH 的最高浓度均在该行业中发现.这些污染物中,氟化物、Sb、Mn、CAHs 和 PAHs 的污染尤为严重,在土壤或地下水中最大超标倍数在 15.10~1509.00 倍之间.据报道,化学原料制造业涉及重金属和多种有机物复合污染^[30],是工业黑炭、挥发性有机物等排放的重要来源^[31-32].我国长三角和珠三角的 96 个污染地块的调查研究也证实,化学原料及化学品制造业存在较高污染风险^[33].上述结果表明,有必要进一步加强对基础化学原料制造业的环境监管.专用化学产品制造、农药制造和涂料及类似产品制造等行业中的超标污染物种类较少(6~9 种),主要的重污染物为 CAHs、BTEXs、PAHs,最大超标倍数分别为 53.62,190.67 和 14.25 倍.这些污染物是典型的化工

场地特征污染物,通常源于化工生产过程中原辅材料的泄漏和挥发^[34].相关研究同样报道了农药、涂料等生产场地中普遍存在的污染物为 BTEXs 和 CAHs,而非其生产原料,这一现象主要归因于这两类物质在生产过程中作为活性成分和加工助剂的被广泛应用^[14,35].化学药品原料制造业是污染种类最简单,污染程度最轻的行业,虽然该行业的地块污染概率达到了 54.6%(图 2),但仅涉及 5 种污染物超标,且其超标倍数均低于 2 倍.

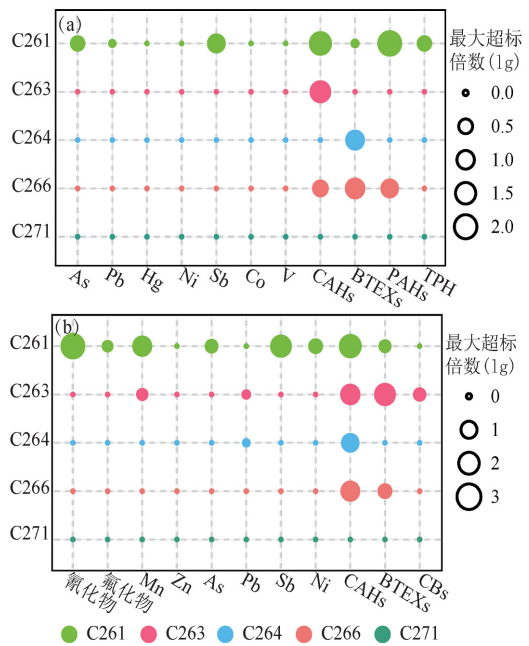


图 5 不同行业土壤(a)和地下水(b)中污染物超标情况
Fig.5 Exceedances of pollutants in the soil (a) and groundwater (b) in different industries
最大超标倍数差异过大,取 log(10)呈现,小于 1 的值按 1 计

2.4 污染物空间分布特征

基于污染物在地块中的中位值,通过反权重插值法对 47 个地块的土壤污染物数据进行插值,分析精细化工土壤中污染物的空间分布(图 6).As、Pb、Hg、Ni 等重金属在所有地块中均有检出,但 As、Ni 仅存在小范围高值区域,Pb、Hg 仅在研究区域北侧存在相对高值.Sb、Co、V 的检出关联性强,分布趋势具有相似性,呈现复合污染的现象.Sb、Co、V 是组成流体催化裂化催化剂的重要原料^[36],土壤中 Sb、Co、V 污染可能是催化剂使用或管理不当导致的.CAHs 和 BTEXs 高值区域在研究区域中部大量重合,两者还分别在南部和西南部存在高值区域.TPHs 的检出率高,高值范围也较大,主要分布在研究区域北部和中

部,PAHs的高值区域与北部 TPHs的高值区域基本重合,重合地块行业类型为基础化学原料制造业.

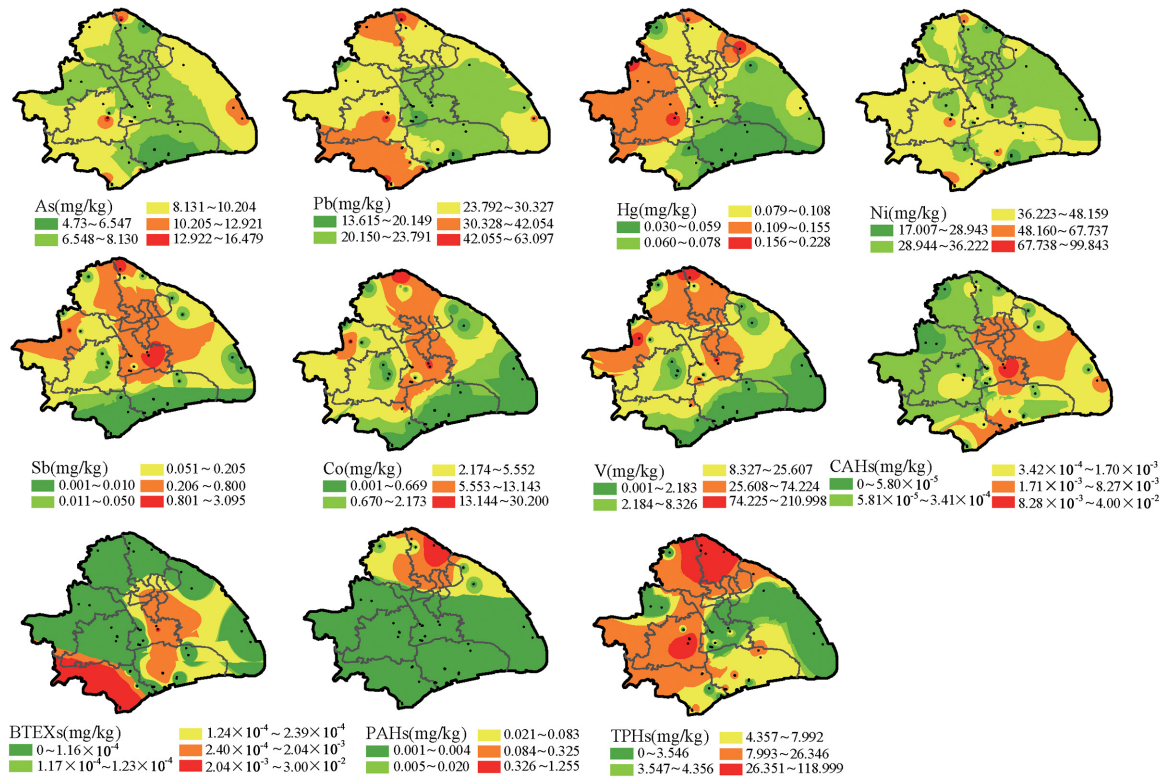


图 6 土壤污染物含量空间分布
Fig.6 Spatial distribution of soil pollutants content

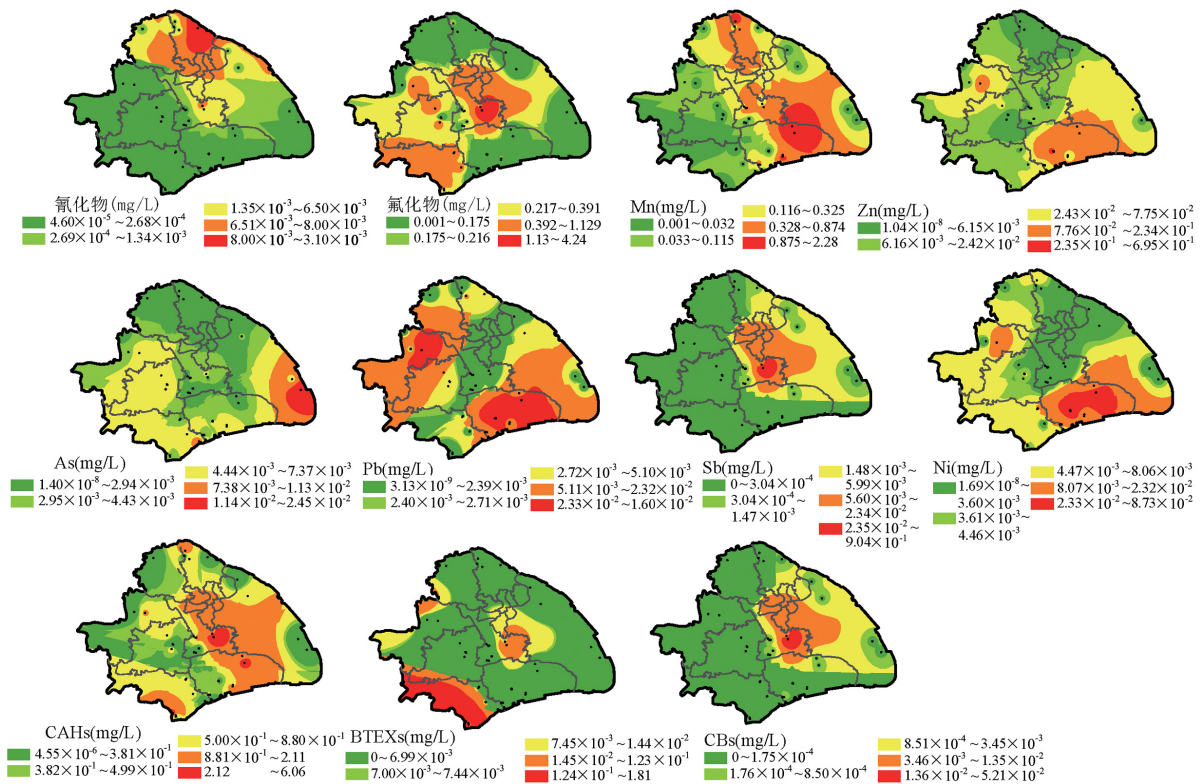


图 7 地下水污染物含量空间分布
Fig.7 Spatial distribution of groundwater pollutants content

基于污染物在地块中的中位值,通过反权重插值法对 47 个地块的地下水污染物数据进行插值,分析精细化工地下水中污染物的空间分布(图 7)。Pb、Ni、As、Zn 在地块和样本中检出率均较高,As 仅在研究区域东部和南部存在局部高值,Pb、Ni、As 的分布规律相似,高值区域集中在西北部和东南部,说明它们可能存在较强的相关性。氰化物、氟化物、Mn、Sb、CBs 等污染物大范围存在于检出地块中,其中 Mn 在研究区域东部出现大范围高值,氰化物在北部出现局部高值,Sb、CBs 分布规律相似,高值区域集中在中部,氟化物除了和 Sb、CBs 有相似的分布规律外,在西南部也存在相对高值的分布,推测氟化物、Sb、CBs 可能存在一定相关性。地下水中 BTEXs 和 CAHs 的高值区域与土壤中分布大致相同,BTEXs 集中在研究区域西南部和中部,CAHs 集中在中部和南部,表明这两种污染物大概率是水土复合污染。

2.5 健康风险评估

土壤和地下水中存在潜在非致癌风险(非致癌风险指数 $>1^{[37]}$)的污染物如表 2 所示。总体而言,存在潜在非致癌风险的污染物主要为 As、Sb、V、三氯乙烯、四氯乙烯和氰化物。其中,As、Sb、V 仅在基础化学品制造场地的表层土壤中存在致癌风险。三氯乙烯仅在基础化学品制造场地的下层土壤中存在致癌风险。三氯乙烯和四氯乙烯仅在专用化学品制造场地的地下水存在致癌风险。

表 2 土壤和地下水中存在非致癌风险的污染物

Table 2 Contaminants with non-carcinogenic risks in the soil and groundwater

介质	污染物	非致癌风险指数	地块数(块)	行业类型
表层土壤	As	1.19	1	C261
	Sb	1.82	1	
	V	1.19	1	
下层土壤	三氯乙烯	1.25	1	C266
地下水	氰化物	2.81	1	C261
	四氯乙烯	4.32~5.39	2	

土壤和地下水中存在潜在非致癌风险(致癌风险指数 $>10^{-6[38]}$)的污染物如表 3 所示。表层土壤致癌风险的顺序依次为 As $>$ Co $>$ V $>$ 苯并[a]芘 $>$ 二苯并[a,h]蒽 $>$ 苯并[b]荧蒹。下层土壤致癌风险的顺序依次为三氯甲烷 $>$ 四氯化碳 $>$ 1,2-二氯乙烷 $>$ 乙炔 $>$ 乙苯 $>$

二苯并[a,h]蒽 $>$ 三氯乙烯。地下水中为三氯甲烷 $>$ 四氯乙烯 $>$ 1,2-二氯乙烷 $>$ 苯。其中,As 是所有污染物中致癌风险最大的物质,而且在基础化学原料制造、涂料及类似产品制造、专用化学产品制造等 3 个行业的地块表层土壤中均存在潜在致癌风险,亟需引起关注。从行业类型来看,大多数存在潜在致癌风险的污染物所在地块均为基础化学品制造和专用化学品制造两个行业,表明这两个行业需要重点监管。总体而言,上述存在潜在致癌风险的污染物的致癌风险指数均小于 10^{-4} ,表明这些污染物虽然存在潜在致癌风险,但均在可接受范围内^[39]。

表 3 土壤和地下水中存在潜在致癌风险的污染物

Table 3 Contaminants with potentially carcinogenic risks in the soil and groundwater

介质	污染物	致癌风险指数	地块数(块)	行业类型
表层土壤	As	$1.45 \times 10^{-5} \sim 7.47 \times 10^{-5}$	4	C261、C263、C266
	Co	$1.05 \times 10^{-6} \sim 1.55 \times 10^{-6}$	2	C261、C266
	V	1.07×10^{-5}	1	C266
	苯并[a]芘	$4.01 \times 10^{-6} \sim 1.06 \times 10^{-5}$	4	C261、C266
	苯并[b]荧蒹	1.71×10^{-6}	1	C61
	二苯并[a,h]蒽	1.53×10^{-5}	1	C261
下层土壤	三氯甲烷	5.23×10^{-5}	1	C261
	四氯化碳	1.64×10^{-5}	1	C261
	1,2-二氯乙烷	$8.41 \times 10^{-6} \sim 1.56 \times 10^{-5}$	2	C263
	氯乙烯	1.96×10^{-6}	1	C266
	乙苯	$1.74 \times 10^{-6} \sim 6.40 \times 10^{-6}$	2	C264、C266
	二苯并[a,h]蒽	1.73×10^{-6}	1	C261
	三氯乙烯	1.11×10^{-6}	1	C266
地下水	三氯甲烷	$6.85 \times 10^{-6} \sim 7.89 \times 10^{-5}$	2	C261
	四氯乙烯	$4.72 \times 10^{-6} \sim 6.08 \times 10^{-6}$	3	C261
	1,2-二氯乙烷	2.88×10^{-6}	1	C261
	苯	1.25×10^{-6}	1	C263

注:仅对污染物超标的数据进行统计分析。

2.6 优先控制污染物甄别

通过综合评分法对污染物的优先级进行评分,识别精细化工行业危害严重的优先污染物。将土壤和地下水中综合得分前 10 的污染物定义为高优先级污染物,结果如表 4 所示。三氯乙烯、1,2-二氯乙烷、三氯甲烷等 CAHs 和 Sb 在土壤和地下水中均

为高优先级的污染物,并且综合得分较高. CAHs 是重要的化工原料,被广泛用作溶剂、清洗剂、脱脂剂和有机合成中间体^[40-42].土壤和地下水中一半以上的高优先级污染物均为 CAHs, 尽管大多数 CAHs 的检出率均不高,但其污染程度较重、对人体健康影响较大,值得优先关注.Sb 是制造阻燃剂和催化剂的重要原料^[43],其化学特性、潜在毒性和致癌机制与 As 相似^[44].虽然 Sb 的地块检出率低,但其样本检出率高、污染程度重,需要重点关注.土壤中重金属 As 的综合得分最高. As 在有机原料制造、染涂料和农药制造等领域广泛使用^[45],具有极强的毒性,长期暴露会导致多种脏器损伤,甚至癌变^[46].As 在所有地块的土壤中均有检出,值得高度关注.地下水中氰化物的综合得分仅次于三氯甲烷和四氯乙烯.氰化物作为典型的剧毒物质^[47],在精细化工行业中主要用作化学中间体如氰醇、丙烯腈、硫氰酸盐等^[48-49].氰化物的样本检出率高,污染重,同样需要重点关注.苯并[a]芘和苯分别在土壤和地下水中具有较高的综合得分.它们是化工生产过中常见的原辅料^[50],具有较强的毒性,虽然地块检出率不高,但污染程度较重,需要引起关注.重金属 Pb、Ni、Mn、V 的在土壤或地下水中的综合得分相对较低.这些重金属主要被用作于化工原料或催化剂^[51-52].Pb、Ni、Mn 土壤或地下水中普遍检出,Pb 污染轻但健康风险较大,Ni、Mn 污染较重但健康风险较小. V 仅在部分地块中被大量检出,污染较轻但存在较大健康风险.据报道,急性 V 中毒可导致心脏、肾脏、胃肠道和中枢神经系统受损^[53].因此,这些重金属也应受到关注.

表 4 土壤和地下水中高优先级污染物
Table 4 High-priority contaminants in the soil and groundwater

得分 排序	土壤		地下水	
	污染物	综合得分	污染物	综合得分
1	As	68.86	三氯甲烷	59.60
2	三氯甲烷	53.51	四氯乙烯	59.60
3	1,2-二氯乙烷	41.18	氰化物	58.98
4	苯并[a]芘	38.52	1,2-二氯乙烷	45.54
5	Sb	37.05	苯	27.58
6	V	33.05	二氯甲烷	25.82
7	三氯乙烯	30.70	Ni	23.89
8	Pb	28.06	Sb	22.33
9	四氯化碳	22.37	Mn	21.87
10	萘	18.84	三氯乙烯	20.61

3 结论

3.1 精细化工行业污染风险存在显著行业差异性,需实施差异化防控策略.基础化学原料制造、农药制造、涂料及类似产品制造和专用化学产品制造等行业污染风险最高,其污染地块占比超过 70%;化学原料制造行业污染风险次之,污染地块占比为 54.55%;日用化学品制造行业的污染风险最低,暂未发现污染地块.

3.2 精细化工行业地块污染呈现典型的无机-有机复合污染特征,As、Pb、Hg、Ni、Zn、TPH 等污染物普遍存在但污染程度较轻;BTEXs、PAHs 和多数 CAHs 呈现局部高浓度污染特征;氰化物、Sb、Mn、四氯乙烯则表现出大范围重度污染特征.从行业来看,基础化学原料制造业污染最为严重且复杂,主要特征污染物为氰化物、Sb、As、Mn、Hg、CAHs、PAHs 和 TPH;农药制造、涂料及类似产品制造、专用化学产品制造等行业次之,以 CAHs 和 BTEXs 污染为主;化学药品原料制造业污染相对较轻,主要污染物为 As、Pb 和 CAHs.

3.3 精细化工行业地块呈现出显著的多污染物-多介质复合污染特征.在土壤介质中,Sb、Co、V 呈现协同污染特征.在地下水介质中,Zn-Ni-Pb 以及氟化物-Pb-CBs 组合均呈现出明显的复合污染特征.值得注意的是,CAHs 和 BTEXs 在土壤-地下水系统中呈现出明显的水土复合污染特征.

3.4 基于污染物检出情况、污染程度及健康风险评估结果,确定了精细化工行业需要优先关注的污染物.在土壤环境中,应重点关注 As、三氯甲烷、1,2-二氯乙烷、苯并[a]芘、Sb、V、三氯乙烯、Pb、四氯化碳和萘.在地下水环境中,需重点关注三氯甲烷、四氯乙烯、氰化物、1,2-二氯乙烷、苯、二氯甲烷、Ni、Sb、Mn 和三氯乙烯.

参考文献:

- [1] 戴厚良,陈建峰,袁晴棠,等.石化工业高质量发展战略研究 [J]. 中国工程科学, 2021,23:122-129.
Dai H L, Chen J F, Yuan Q T, et al. High-quality development of the petrochemical industry in China [J]. Strategic Study of CAE, 2021,23:122-129.
- [2] 张丽平.我国化工新材料行业发展现状与思考 [J]. 现代化工, 2023,43:8-13.
Zhang L P. Current situation and thinkings of development of China's

- advanced chemical materials industry [J]. *Modern Chemical Industry*, 2023,43:8-13.
- [3] Xu F, Shu C, Tian J, et al. A decade advance in eco-efficiency and cost-benefits of emissions reduction targeting fine chemical manufacturers [J]. *Journal of Environmental Management*, 2021,298:113476.
- [4] 周士恒,申桂英.中国精细化工市场现状和发展趋势 [J]. *精细与专用化学品*, 2020,28:1-4.
Zhou S H, Shen G Y. Present situation and development trend of China's fine chemical industry market [J]. *Fine and Specialty Chemicals*, 2020,28:1-4.
- [5] Yang K, Jing D, Kong W, et al. Quantifying the energy-material-pollution nexus in a typical fine chemical industry: A sustainable development-oriented support for collaborative emission reduction [J]. *Science of The Total Environment*, 2023,905:166826.
- [6] 刘丹,孙晓云,王喆,等.基于熵权-云模型的精细化工园区脆弱性评价 [J]. *安全与环境学报*, 2023,23:1-7.
Liu D, Sun X Y, Wang J, et al. Vulnerability evaluation of fine chemical industry park based on entropy weight-cloud model [J]. *Journal of Safety and Environment*, 2023,23:1-7.
- [7] 陈吕军,田金平,吕一铮,等.我国化工园区减污降碳技术路径研究 [J]. *中国工程科学*, 2024,26:160-173.
Chen L J, Tian J P, Lv Y Z, et al. Pathways for reducing pollutants and carbon emissions synergistically targeting chemical industrial parks in China [J]. *Strategic Study of CAE*, 2024,26:160-173.
- [8] Jia T Q, Guo W, Liu W B, et al. Spatial distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the water-sediment system near chemical industry parks in the Yangtze River Delta, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2021,754:142716.
- [9] He L, Duan Y, Zhang Y, et al. Effects of VOC emissions from chemical industrial parks on regional O³-PM_{2.5} compound pollution in the Yangtze River Delta [J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 906:167503.
- [10] Xu R, Chi T, Ren H, et al. The occurrence, distribution and removal of adsorbable organic halogens (AOX) in a typical fine chemical industrial park [J]. *Environmental Pollution*, 2022,312:120043.
- [11] Pang X B, Lu Y, Wang B Z, et al. One-year spatiotemporal variations of air pollutants in a major chemical-industry park in the Yangtze River Delta, China by 30miniature air quality monitoring stations [J]. *Frontiers in Environmental Science*, 2022,10:1026842.
- [12] Huang H, Wang Z, Guo J, et al. Composition, seasonal variation and sources attribution of volatile organic compounds in urban air in southwestern China [J]. *Urban Climate*, 2022,45:101241.
- [13] Li B, Ho S S H, Li X, et al. Pioneering observation of atmospheric volatile organic compounds in Hangzhou in eastern China and implications for upcoming 2022 Asian Games [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2023,124:723-734.
- [14] Li M, Chen Q, Yang L, et al. Contaminant characterization at pesticide production sites in the Yangtze River Delta: Residue, distribution, and environmental risk [J]. *Science of the Total Environment*, 2023,860:160156.
- [15] 叶菡韵,吕一铮,卢皓,等.精细化工园区 VOCs 全过程污染防控策略 [J]. *化工环保*, 2022,42:758-765.
Ye H Y, Lv Y Z, Lu H, et al. Strategies for comprehensive prevention and control of VOCs pollution in fine chemical industrial park [J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2022,42:758-765.
- [16] Chen L, Pang X, Li J, et al. Vertical profiles of O₃, NO₂ and PM in a major fine chemical industry park in the Yangtze River Delta of China detected by a sensor package on an unmanned aerial vehicle [J]. *Science of the Total Environment*, 2022,845:157113.
- [17] Feng D, Wu C, Chen B, et al. Characteristics and source analysis of VOCs in a fine chemical industrial park [J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2021,35(5):935-942.
- [18] 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估 [J]. *环境科学*, 2022,43:5687-5697.
Li X M, Li Q Q, Yang J, et al. Compound pollution characteristics and ecological risk assessment of heavy metals in soil and groundwater of typical industrial lands in Shanghai [J]. *Environmental Science*, 2022,43:5687-5697.
- [19] 田弘,刘芳,杨洁.典型危废焚烧处置场地土壤重金属分布特征、来源解析及风险评估 [J]. *环境科学*, 2025,46(2):1089-1097.
Tian H, Liu F, Yang J. Distribution characteristics, sources analysis, and potential ecological risk assessment of heavy metals in soils of typical hazardous waste incineration disposal sites [J]. *Environmental Science*, 2025,46(2):1089-1097.
- [20] 詹俊峰,汪俊,曹岩,等.上海市地下水位回升特征与影响分析 [J]. *中国市政工程*, 2020,(2):45-48,129.
Zhan J F, Wang J, Cao Y, et al. Analysis on characteristics & influences of groundwater level recovery in Shanghai [J]. *China Municipal Engineering*, 2020,(2):45-48,129.
- [21] GB/T 4754-2017 国民经济行业分类 [S].
- [22] GB 36600-2018 土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准 [S].
- [23] GB/T 14848-2017 地下水质量标准 [S].
- [24] HJ 25.3-2019 建设用地土壤污染风险评估技术导则 [S].
- [25] Kim H, Park E H. Effects of chemical composition of ambient PM_{2.5} measured in Seoul on potential health risks and generation of reactive oxygen species [J]. *Environmental Pollution*, 2024,352:124139.
- [26] Chung E, Russo D P, Ciallella H L, et al. Data-driven quantitative structure-activity relationship modeling for human carcinogenicity by chronic oral exposure [J]. *Environmental Science & Technology*, 2023,57(16):6573-6588.
- [27] Huang F, Chen L, Zhang C, et al. Prioritization of antibiotic contaminants in China based on decennial national screening data and their persistence, bioaccumulation and toxicity [J]. *Science of the Total Environment*, 2022,806:150636.
- [28] Rogers E R, Zalesny R S and Lin C-H A systematic approach for prioritizing landfill pollutants based on toxicity: Applications and opportunities [J]. *Journal of Environmental Management*, 2021,284:112031.
- [29] 龚雄虎,丁琪琪,金苗,等.升金湖水体优先污染物筛选与风险评估 [J]. *环境科学*, 2021,42:4727-4738.
Gong X H, Ding Q Q, Jin M, et al. Screening of priority pollutants and risk assessment for surface water from Shengjin Lake [J]. *Environmental Science*, 2021,42:4727-4738.

- [30] 张云慧,刘虎鹏,杜平,等.中国砷污染地块修复案例分析与环境管理意义 [J]. 环境科学与技术, 2023,46:228-236.
Zhang Y H, Liu H P, Du P, et al. Case analysis and environmental management implications of arsenic-polluted sites remediation in China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2023,46:228-236.
- [31] 巫晶晶,陈锦芳,方宏达,等.厦门市海沧工业区大气污染物小尺度排放清单 [J]. 环境科学与技术, 2020,43:122-131.
Wu J J, Chen J F, Fang H D, et al. Refined emission inventory of air pollutants in Haicang industrial zone, Xiamen City [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020,43:122-131.
- [32] 陈小方,张伟霞,陈柄旭,等.江门市人为源挥发性有机物排放清单 [J]. 环境科学, 2018,39:600-607.
Chen X F, Zhang W X, Chen B X, et al. Emission inventory of anthropogenic VOCs in Jiangmen City [J]. *Environmental Science*, 2018,39:600-607.
- [33] 乔斐,王锦国,郑诗钰,等.重点区域建设用地污染地块特征分析 [J]. 中国环境科学, 2022,42(11):5265-5275.
Qiao F, Wang J G, Zheng S Y, et al. Characterization of contaminated construction sites in key regions [J]. *China Environmental Science*, 2022,42(11):5265-5275.
- [34] 谭海剑,黄祖照,宋清梅,等.粤港澳大湾区典型城市遗留地块土壤污染特征研究 [J]. 环境科学研究, 2021,34(4):976-986.
Tan H J, Huang Z Z, Song H Q, et al. Characterization of soil contaminations in brownfield sites in a typical city in Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2021,34(4):976-986.
- [35] 翟增秀,孟洁,刘绿叶,等.某复合化工污染场地不同介质有机物污染特征层次分析 [J]. 环境化学, 2022,41(5):1603-1615.
Zhai Z X, Meng J, Liu L Y, et al. Hierarchical analysis of the pollution characteristics of organic matter in different media in a compound chemical contaminated site [J]. *Environmental Chemistry*, 2022,41(5):1603-1615.
- [36] Fu H, Chen Y, Liu T, et al. Research on Hazardous Waste Removal Management: Identification of the Hazardous Characteristics of Fluid Catalytic Cracking Spent Catalysts [J]. *Molecules*, 2021,26(8).
- [37] 秦宁,阿依博塔·吐尔逊别克,刘运炜,等.中国居民饮用水镉暴露非致癌风险的年龄分层权重 [J]. 环境科学, 2022,43:1863-1872.
Qin L, Ayibota T, Liu Y W, et al. Non-carcinogenic risk assessment of cadmium exposure through drinking water in Chinese residents based on age-stratification weight [J]. *Environmental Science*, 2022,43:1863-1872.
- [38] 王颖,王明玉,吴昌永,等.典型含水层挥发性有机物分布特征及健康风险 [J]. 中国环境科学, 2023,43(2):821-830.
Wang Y, Wang M Y, Wu C Y, et al. Research on distribution characteristics and health risk assessment of volatile organic compounds (VOCs) in the typical aquifers [J]. *China Environmental Science*, 2023,43(2):821-830.
- [39] 郭建,罗孝俊,管克兰,等.石化工业园员工 PAHs 的皮肤暴露及健康风险 [J]. 中国环境科学, 2022,42(11):5427-5435.
Guo J, Luo J X, Guan K L, et al. A study on employees' skin exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *China Environmental Science*, 2022,42(11):5427-5435.
- [40] Li W, Zhang W, Dong J, et al. Groundwater chlorinated solvent plumes remediation from the past to the future: a scientometric and visualization analysis [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2024,31(11):17033-17051.
- [41] Nivorlis A, Sparrenbom C, Rossi M, et al. Multidisciplinary monitoring of an in-situ remediation test of chlorinated solvents [J]. *Science of The Total Environment*, 2024,922:170942.
- [42] Slunge D, Andersson I and Sterner T. REACH authorisation and the substitution of hazardous chemicals: The case of trichloroethylene [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022,364:132637.
- [43] Zhao G, Li W, Geng Y, et al. Dynamic material flow analysis of antimony resources in China [J]. *Resources Policy*, 2023,86:104154.
- [44] Fu X, Xie X, Charlet L, et al. A review on distribution, biogeochemistry of antimony in water and its environmental risk [J]. *Journal of Hydrology*, 2023,625:130043.
- [45] Su Q, He Y, Pan H, et al. Toxicity of inorganic arsenic to animals and its treatment strategies [J]. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, 2023,271:109654.
- [46] Ganie S Y, Javaid D, Hajam Y A, et al. Arsenic toxicity: sources, pathophysiology and mechanism [J]. *Toxicology Research*, 2024,13(1):tfad111.
- [47] Pohl H and Mumtaz M. Evaluation of interactions in chemical mixtures containing cyanides [J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2022,132:105187.
- [48] Martinkova L, Bojarova P, Sedova A, et al. Recent trends in the treatment of cyanide-containing effluents: Comparison of different approaches [J]. *Critical Reviews in Environmental Science And Technology*, 2023,53(3):416-434.
- [49] Haleem A M and Hussein N N. The study of genotoxicity and immunotoxicity in workers occupationally exposed to cyanide [J]. *Toxicology And Environmental Health Sciences*, 2024,16(1):99-105.
- [50] 董敏刚,张建荣,罗飞,等.我国南方某典型有机化工污染场地土壤与地下水健康风险评估 [J]. 土壤, 2015,47(1):100-106.
Dong M G, Zhang J R, Luo F, et al. Health risk assessment of soil and groundwater for a typical organic chemical contaminated site in southern China [J]. *Soil*, 2015,47(1):100-106.
- [51] Ye B, Jeong B, Lee M J, et al. Recent trends in vanadium-based SCR catalysts for NO_x reduction in industrial applications: stationary sources [J]. *Nano Convergence*, 2022,9(1):51.
- [52] Xu D, Wang Z, Tan X., et al. Integrated assessment of the pollution and risk of heavy metals in soils near chemical industry parks along the middle Yangtze River [J]. *Science of The Total Environment*, 2024, 917:170431.
- [53] Peng H, Guo J, Li B., et al. Vanadium properties, toxicity, mineral sources and extraction methods: A review [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2022,20(2):1249-1263.

作者简介: 叶春梅(1995-),女,四川泸州人,工程师,硕士,主要从事有机污染场地土壤修复研究.发表论文 10 余篇.ymc_1995@163.com.