

某工业场地土壤pH值偏低原因分析与风险防范

王磊^{1*}, 陈晨¹, 汪宇鹏²

¹上海市市政工程设计研究总院(集团)有限公司, 上海

²上海申环环境工程有限公司, 上海

收稿日期: 2021年11月28日; 录用日期: 2021年12月31日; 发布日期: 2022年1月7日

摘要

某场地环境调查项目中个别点位土壤的pH值偏低, 但其他检测指标均正常。通过进一步分析场地历史资料, 对土壤和地下水中挥发性有机物和半挥发性有机物进行全扫描检测, 对硫酸根、硝酸根、氯离子等阴离子含量进行补充检测, 探讨了pH值异常的原因。结果表明, 导致pH偏低的污染物质主要分布于包气带的局部土壤中, 场地历史上硫磺存储不当泄露进入土壤, 在硫氧化细菌的作用下转化生成硫酸, 可能是导致土壤pH偏低的主要原因; 在场地开发建设过程中, 极强酸性土壤可能对人体健康、岩土结构、建筑材料、植物生长等产生负面影响, 需针对潜在风险采取防范措施。

关键词

场地环境调查, 土壤, pH值, 硫

Cause Analysis and Risk Prevention of Low pH Value Soil in an Industrial Site

Lei Wang^{1*}, Chen Chen¹, Yupeng Wang²

¹Shanghai Municipal Engineering Design Institute (Group) CO., LTD., Shanghai

²Shanghai Shenhuan Environmental Engineering CO., LTD., Shanghai

Received: Nov. 28th, 2021; accepted: Dec. 31st, 2021; published: Jan. 7th, 2022

Abstract

In a site environmental survey project, the pH values of several individual points of soil are low, while the other indicators tested are normal. To analyze the causes of abnormal pH value, historical data of the site is further investigated, the volatile organic compounds and semi-volatile or-

*第一作者。

ganic compounds in the soil and groundwater are fully scanned, and the contents of sulfuric acid root, nitrate and chloride ion are tested. The results show that the pollutants causing low pH are mainly distributed in the aerated zone soil. Improper sulfur storage in the history may bring about the leaking of sulfur into the soil, and that can be converted into sulfuric acid under the action of sulfur-oxidizing bacteria, which may be the main reason for the low pH value of the soil. In the process of site development and construction, extremely acidic soil may have negative impacts on human health, geotechnical structure, building materials and plant growth, so it is necessary to take preventive measures against potential risks.

Keywords

Site Environmental Survey, Soil, pH Value, Sulfur

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

土壤的 pH 值会影响重金属形态与迁移特征[1] [2] [3] [4]、植物生长[5] [6]、建筑材料性能[7]等。然而现行的土壤环境质量相关标准没有土壤 pH 值的限值[8], 污染场地风险评估技术规范中也没有针对 pH 值的毒性参数和风险评估模型[9]。造成土壤 pH 值异常的原因较多[10] [11], 如果土壤的 pH 值异常, 则很可能预示着土壤受到了某种有机或者无机污染。因此, 当存在 pH 值异常现象时, 很有必要查明其原因, 分析污染物来源和类型。本论文结合某场地环境调查的实际案例, 分析了土壤 pH 值异常的原因, 并提出了风险防范措施, 以期类似工程提供参考。

2. 场地环境调查概况

2.1. 场地概况

本文调查的场地面积约 6000 m²。自 1950 年始, 场地为化工原料(含危险化学品)存储仓库, 早期存放物质不详; 1990 年后仓库主要用于存储硫磺块和硫磺粉, 设计储存量约 2 万吨; 2004 年仓库进行了拆除重建, 重建后新仓库主要用于存储葡萄糖等药剂, 不再涉及危险化学品存储。

现场踏勘期时, 场地内仓库厂房建筑物已经完全拆除, 房顶和墙体建筑材料也已清运, 但原建筑物的地坪尚未拆除。

根据现场勘探结果, 场地地面下 6 m 以内地质条件自上至下依次为: 水泥硬化层、杂填土层和粉质粘土层。场地高程无明显起伏, 地下水未呈现出明显流向, 地下水埋深为地面下 0.6 m~2.0 m, 且会随降雨及周围河道水位变化而改变。

2.2. 监测方案

按照建设用地土壤污染状况调查和监测相关技术导则进行监测点位布设和样品采集[12] [13]。在场内地内共布设 11 个监测点位(编号 SS1/MW1~SS11/MW11), 每个监测点位均采集 3 个不同深度的土壤样品, 采样深度从地表水泥硬化层之下开始计算, 最大采样深度为 3 m; 每个监测点位安装 1 口地下水监测井, 监测井深度均为 6 m, 井管开筛范围为地面下 0.5~5.5 m, 井管与井壁间填充石英砂, 石英砂上方填充膨润土密封。在场内地内共采集 33 个土壤样品和 11 个地下水样品(不包括平行样)。另外, 在场外地地下水

游布设 1 个对照监测点, 采集 3 个土壤样品和 1 个地下水样品。

土壤和地下水样品的监测指标包括 pH 值、重金属、挥发性有机物、半挥发性有机物和总石油烃, 监测方法见表 1。

Table 1. Detection methods of each monitoring factor

表 1. 各监测因子的检测方法

基质	监测因子	方法编号	方法名称
土壤	pH	USEPA 9045D-2004	土壤和废弃物 pH 的测定电极法
	半挥发性有机物	HJ 834-2017	土壤和沉积物半挥发性有机物的测定气相色谱 - 质谱法
		USEPA 8270D-2014	半挥发性有机物气相色谱 - 质谱法
	干物质	HJ 613-2011	土壤干物质和水分的测定重量法
	镉、铅	GB/T 17141-1997	土壤质量铅、镉的测定石墨炉原子吸收分光光度法
	汞、砷、铊	HJ 680-2013	土壤和沉积物土壤和沉积物汞、砷、硒、铊、锑的测定微波消解/原子荧光法
	挥发性有机物	HJ 605-2011	土壤和沉积物挥发性有机物的测定吹扫捕集气相色谱 - 质谱法
		USEPA 8260D-2017	挥发性有机物气相色谱 - 质谱法
	六价铬	USEPA 3060A-1996 & USEPA 7196A-1992	土壤中 Cr ⁶⁺ 分析分光光度法
	镍	GB/T 17139-1997	土壤质量镍的测定火焰原子吸收分光光度法
	铍	HJ 737-2015	土壤和沉积物铍的测定石墨炉原子吸收分光光度法
	铜	GB/T 17138-1997	土壤质量铜、锌的测定火焰原子吸收分光光度法
	石油烃(C10~C40)	ISO16703:2011	土壤中石油烃类的测定
	地下水	pH	GB/T 5750.4-2006
半挥发性有机物		HJ 478-2009	水质多环芳烃的测定液液萃取和固相萃取高效液相色谱法
		USEPA 8270D-2014	半挥发性有机物气相色谱 - 质谱法
镉、镍、铍、铅、锑、铜		HJ 700-2014	水质 65 种元素的测定电感耦合等离子体质谱法
汞		HJ 694-2014	水质汞、砷、硒、铊和锑的测定原子荧光法
挥发性有机物		HJ 639-2012	水质挥发性有机物的测定吹扫捕集/气相色谱 - 质谱法
		USEPA 8260D-2017	挥发性有机物气相色谱 - 质谱法
砷		GB/T 5750.6-2006	生活饮用水标准检验方法金属指标
六价铬		GB/T 5750.6-2006	生活饮用水标准检验方法金属指标
有机氯农药		HJ 699-2014	水质有机氯农药和氯苯类化合物的测定气相色谱 - 质谱法
石油烃(C10~C40)	HJ 894-2017	水质可萃取性石油烃(C ₁₀ -C ₄₀)的测定气相色谱法	

2.3. 评价标准与评价方法

该场地规划用地类型为住宅用地，土壤样品的评价标准为《土壤环境质量建设用土壤污染风险管控标准(试行)》(GB36600-2018)第一类用地筛选值[8]；地下水样品的评价标准为《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017) [14]。由于现行的环境质量相关标准没有土壤的 pH 值限值，因此根据表 2 对土壤酸碱度进行分级。

Table 2. Soil acidity classification [15]

表 2. 土壤酸碱度分级[15]

分级	极强酸性	强酸性	酸性	中性	碱性	强碱性	极强碱性
pH 值	<4.5	4.5~5.5	5.5~6.5	6.5~7.5	7.5~8.5	8.5~9.5	>9.5

2.4. 环境调查结论

所有土壤样品中重金属、挥发性有机物、半挥发性有机物和总石油烃的含量均未超过《土壤环境质量建设用土壤污染风险管控标准(试行)》(GB36600-2018)第一类用地筛选值。地下水样品 MW5 中镍检出含量为 25.4 $\mu\text{g/L}$ ，略高于《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017) III 类限值(20 $\mu\text{g/L}$)，但不超过 IV 类限值(100 $\mu\text{g/L}$)；其他地下水样品的各项指标(除 pH 值外)均不超过《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017) III 类限值。

此外，部分土壤样品的 pH 值低于 5.5，呈现强酸性或者极强酸性，需要对土壤样品 pH 值偏低的原因和风险防控措施进行深入分析研究。

3. pH 值监测结果分析

土壤和地下水样品 pH 值监测结果见表 3。场地外土壤对照样品的 pH 值为 8.19~8.56，地下水对照样品的 pH 值为 8.09，呈碱性。场地内土壤样品 pH 值范围为 3.92~8.90，酸碱度属于极强酸性 - 强碱性，pH 值平均为 7.63，存在 4 个土壤样品的 pH 值小于 6.5，其中 pH 值最小为 3.92，呈现出极强酸性。地下水样品 pH 值范围为 6.47~8.80，平均值为 7.80，酸碱度整体属于中性 - 强碱性，并未呈现出明显的酸性。

Table 3. Monitoring results of pH values of soil and groundwater samples

表 3. 土壤和地下水样品 pH 值监测结果

监测点	土壤样品			地下水样品		
	采样深度(m)	pH 值	酸碱度分级	监测井	pH 值	酸碱度分级
SS1	0~0.2	8.90	强碱性	MW1	8.35	碱性
	1.3~1.5	8.49	碱性			
	2.8~3.0	8.31	碱性			
SS2	0~0.2	8.20	碱性	MW2	8.17	碱性
	1.3~1.5	8.22	碱性			
	2.8~3.0	8.14	碱性			
SS3	0~0.2	8.32	碱性	MW3	8.07	碱性
	1.3~1.5	8.14	碱性			
	2.8~3.0	8.10	碱性			

Continued

SS4	0~0.2	8.85	强碱性	MW4	7.69	碱性
	1.3~1.5	8.53	强碱性			
	2.8~3.0	8.35	碱性			
SS5	0~0.2	8.15	碱性	MW5	7.02	中性
	1.3~1.5	3.92	极强酸性			
	2.8~3.0	7.91	碱性			
SS6	0~0.2	7.94	碱性	MW6	7.86	碱性
	1.3~1.5	7.93	碱性			
	2.8~3.0	7.86	碱性			
SS7	0~0.2	4.13	极强酸性	MW7	8.09	碱性
	1.3~1.5	7.83	碱性			
	2.8~3.0	7.84	碱性			
SS8	0~0.2	6.65	中性	MW8	7.75	碱性
	1.3~1.5	8.01	碱性			
	2.8~3.0	8.15	碱性			
SS9	0~0.2	8.09	碱性	MW9	8.80	强碱性
	1.3~1.5	8.10	碱性			
	2.8~3.0	8.25	碱性			
SS10	0~0.2	8.29	碱性	MW10	7.58	碱性
	1.3~1.5	5.39	强酸性			
	2.8~3.0	8.12	碱性			
SS11	0~0.2	6.64	中性	MW11	6.47	中性
	1.3~1.5	4.14	极强酸性			
	2.8~3.0	7.91	碱性			
SS-DZ (对照点)	0~0.2	8.50	碱性	MW-DZ (对照样)	8.09	碱性
	1.3~1.5	8.19	碱性			
	2.8~3.0	8.56	强碱性			

土壤样品 pH 值统计结果见表 4。表层样品的 pH 值为 4.13~8.90，地下水水位附近为 3.92~8.53，酸碱度属于极强酸性 - 强碱性，表层和地下水水位附近的土壤 pH 值分布不均匀，局部 pH 值显著偏低。地下水水位以下土壤 pH 值为 5.39~8.53，属于强酸性 - 碱性，标准差仅为 0.79，波动相对较小；地下水水位以下土壤 pH 值平均为 7.84，接近地下水样品 pH 值的平均值 7.80。上述分析表明，导致 pH 偏低的污染物质主要分布于包气带的局部土壤中，而饱和带土壤以及地下水 pH 值分布相对较为均匀，未受明显的影响。

Table 4. Statistical results of pH value of soil samples
表 4. 土壤样品 pH 值统计结果

	介质	采样深度 (m)	样品数量 (个)	平均值	最小值	最大值	标准差	土壤酸碱度分级
土壤	所有样品	/	33	7.63	3.92	8.90	1.29	极强酸性 - 强碱性
	表层	0~0.2	11	7.65	4.13	8.90	1.32	极强酸性 - 强碱性
	地下水水位附近	1.3~1.5	11	7.40	3.92	8.53	1.60	极强酸性 - 强碱性
	地下水水位以下	2.8~3.0	11	7.84	5.39	8.35	0.79	强酸性 - 碱性
地下水	地下水	/	11	7.80	6.47	8.80	0.61	中性 - 强碱性

4. pH 值偏低原因分析

4.1. 潜在原因分析

针对部分土壤 pH 值异常现象,对场地历史进行补充调查,再次走访场地历史企业管理人员,并从以下几个方面寻找 pH 值偏低的原因:

- 1) 场地内历史工业活动中是否曾经存储酸性物质或会产生酸性的物质;
- 2) 场地周边临近地块是否存在使用酸性物质或产生酸性物质的生产活动;
- 3) 场地内建筑物拆除后是否曾被偷倒过酸性垃圾;
- 4) 是否有运输酸性物品的车辆在地块附近发生过泄漏。

通过对资料信息的再分析和对现场情况的再勘查,排除了周边临近地块酸性物质污染本场地的可能性,初步判断场地内部分土壤 pH 值偏低可能与历史上化工原料的存储活动有关。

调查发现,自 1950 年始,场地为化工原料(含危险化学品)存储仓库,然而由于历史资料遗失,早期所存放物质种类不详。若存放酸类物质或者水解呈酸性的物质,一旦发生泄漏则可能导致土壤 pH 值降低。

此外,该区域在 20 世纪 90 年代初为硫磺仓库,主要存储硫磺粉和硫磺块,包装方式为内衬有塑料薄膜的麻袋或者编织袋,当仓库存储空间不足时,存在将硫磺露天储存的现象。由于硫磺仓库管理较为粗放,搬运过程中经常发生包装破损现象,可能导致硫磺粉进入土壤,并在降雨等过程中从表层逐渐向下迁移。土壤中的硫化杆菌等细菌在有氧条件下,可将硫单质氧化成硫酸根离子,并伴随产生氢离子,引发土壤 pH 值下降,这也可能是土壤 pH 值呈现酸性的另一潜在原因。

4.2. 补充检测分析

本研究通过补充检测,分析土壤和地下水中酸性或者可能发生化学反应产生酸性的物质含量,以进一步探究导致土壤和地下水 pH 值偏低的原因。

针对 pH 值较低的土壤样品 SS11 (1.3~1.5 m)和相应位置的地下水样品 MW11 进行挥发性有机物和半挥发性有机物全扫描,以分析 pH 值偏低的原因是否是由有机污染物所引起。沸点小于 240℃的挥发性有机物,以及沸点小于 500℃的半挥发性有机物,只要能够通过有机溶剂提取出来并在色谱上出峰,理论上都可以对比 NIST Library 谱库(收录约 26 万种化合物谱图)获得全扫描报告。然而,全扫描结果表明,仅佛尔酮(CAS 号 504-20-1)和十二酸-1-甲基乙基酯(CAS 号 10233-13-3)在土壤和地下水样品中有微量检出,两者在土壤中含量分别为 0.6 mg/kg 和 2.3 mg/kg,在地下水中的含量分别为未检出和 0.8 μg/L,未检出酸性有机物或者降解产生酸的有机物。因此,有机污染物引起场地土壤 pH 值偏低的可能性较低。

针对土壤样品 SS11 (1.3~1.5 m) 浸出液和地下水样品 MW11 中的无机阴离子(硫酸根、硝酸根、氯离子)含量进行检测, 以筛查可能引起 pH 值偏低的无机污染物种类, 结果见表 5。土壤样品浸出液硫酸盐含量为 1480 mg/L, 远高于对照样品(4.79 mg/L); 地下水样品硫酸盐的浓度为 538 mg/L, 超出上海市背景值(92.2 mg/L) 4.84 倍, 而硝酸盐和氯化物含量相差并不显著。因此, 结合场地历史化学品存放情况, 推测土壤过酸现象可能是由于硫磺储存不当所引起的。硫磺因存放不当泄露进入土壤, 在硫氧化细菌的作用下转化生成硫酸, 从而降低土壤 pH, 并显著增加土壤和地下水中硫酸盐含量。

Table 5. Detection of inorganic ions in soil and groundwater samples

表 5. 土壤和地下水样品无机离子检出情况

序号	分析指标	单位	检出限	土壤浸出液		地下水	
				SS11	土壤对照样	MW11	背景值[6]
1	硫酸盐	mg/L	0.016	1480	4.79	538	92.2
2	硝酸盐氮	mg/L	0.004	NC ^①	NC ^①	0.408	0.246
3	氯化物	mg/L	0.007	3.440	0.514	102	109

①-NC 表示低于检出限。

5. 风险防范措施

在场地后续开发和利用过程中, 极强酸性土壤可能产生以下风险:

1) 人体健康风险。场地建设期间, 建筑工人通过经口摄入、皮肤接触、呼吸吸入等暴露途径接触极强酸性土壤, 可能对人体健康产生损害。

2) 岩土结构风险。刘汉龙[16]等研究发现, 酸碱浓度变化会对土壤有机质含量、土粒比重、粒度成分和界限含水率等产生显著影响, 酸浓度的增加会导致土壤有机含量减小, 土粒比重减小, 塑限增大、液限减小, 进而会产生较为严重的环境岩土工程问题。

3) 建材腐蚀风险。酸性介质不仅会直接腐蚀金属建材[7], 还会破坏金属材料表面的氧化保护膜, 加快金属的电化学腐蚀, 导致与酸性土壤接触的钢筋、管线等金属建材产生安全隐患。

4) 植物生长风险。极强酸性土壤若作为园林绿化种植土会破坏植物根系结构, 且硫酸根等离子浓度过高还会增加盐分含量, 改变植物细胞的渗透压, 影响植物生长。

在后续场地开发建设过程中, 针对上述风险建议采取以下防范措施:

1) 应制定并落实文明施工措施, 加强扬尘污染控制, 做好裸露土壤的遮盖、洒水等措施, 在进行产生大量泥浆的施工作业时, 应当配备相应的泥浆池、泥浆沟, 避免泥浆外流, 防止产生二次污染。

2) 应加强对建筑工人的安全教育和劳动防护, 避免通过经口摄入、皮肤接触、呼吸吸入等暴露途径接触过酸土壤和地下水, 防范人体健康风险。

3) 应针对 pH 值偏低土壤进行地质勘探, 科学评估土质状况及其对岩土工程的影响, 充分论证 pH 值对钢材、铝合金、水泥等建筑材料结构和性能的影响, 并根据论证结果采取相应防范措施, 防范岩土结构和材料腐蚀风险。

4) 园林绿化土壤应采用符合要求的土壤, 不得将强酸性土壤不经改良直接用作园林绿化种植土, 防止强酸性土壤对植物生长产生不利影响。

6. 结论

1) 场地内土壤样品 pH 值范围为 3.92~8.90, 平均值为 7.63, 部分土壤呈现极强酸性。地下水样品 pH

值范围为 6.47~8.80, 平均值为 7.80, 未呈现出明显的酸性。

2) 导致 pH 偏低的污染物质主要分布于包气带的局部土壤中, 而饱和带土壤以及地下水 pH 值分布相对较为均匀。

3) 场地历史上硫磺存储不当泄露进入土壤, 在硫氧化细菌的作用下转化生成硫酸, 可能是导致土壤 pH 偏低的原因。

4) 在场地后续开发建设和利用过程中, 强酸性土壤可能对人体健康、岩土结构、建筑材料、植物生长等产生负面影响, 需针对潜在风险采取防范措施。

基金项目

上海市科技人才计划项目(21QB1404200)。

参考文献

- [1] 杨秀敏, 任广萌, 李立新, 等. 土壤 pH 值对重金属形态的影响及其相关性研究[J]. 中国矿业, 2017, 26(6): 79-83.
- [2] 王芳婷, 陈植华, 包科, 等. pH 值对海陆交互相土壤镉纵向迁移转化的影响[J]. 中国环境科学, 2021, 41(1): 335-341.
- [3] 陈继平, 任蕊, 王晖, 等. 关中塬土地区土壤 pH 变化对硒形态及有效性的影响[J]. 西北地质, 2020, 53(1): 254-260.
- [4] 窦韦强, 安毅, 秦莉, 等. 土壤 pH 对镉形态影响的研究进展[J]. 土壤, 2020, 52(3): 439-444.
- [5] 邱全敏, 王伟, 吴雪华, 等. 华南荔枝园土壤 pH 状况及荔枝生长适宜的土壤 pH [J]. 中国土壤与肥料, 2020(6): 89-99.
- [6] 张静静, 刘尊驰, 鄢创, 等. 土壤 pH 值变化对 3 种草原类型土壤碳氮磷生态化学计量特征的影响[J]. 草业学报, 2021, 30(2): 69-81.
- [7] 梅祖明. 环境水土对重要建筑材料的腐蚀作用[J]. 上海地质, 1998(4): 53-57.
- [8] 生态环境部南京环境科学研究所, 中国环境科学研究院. GB 36600-2018 土壤环境质量建设用地土壤污染风险管控标准(试行) [S]. 北京: 中国环境出版集团, 2018.
- [9] 生态环境部南京环境科学研究所, 生态环境部环境标准研究所, 轻工业环境保护研究所, 上海市环境科学研究所, 沈阳环境科学研究所. HJ25.3-2019 建设用地土壤污染风险评估技术导则[S]. 北京: 生态环境部, 2019.
- [10] 刘雪松, 张智印, 魏建朋. 赣南地区土壤 pH 值分布的影响因素及其强度变化[J]. 水土保持通报, 2021, 41(4): 100-105.
- [11] 董聪慧, 张惠, 何开泰, 等. 某场地环境调查项目中土壤 pH 异常的原因探究[J]. 上海国土资源, 2018, 39(4): 39-43.
- [12] 轻工业环境保护研究所, 生态环境部环境标准研究所, 生态环境部南京环境科学研究所, 上海市环境科学研究所, 沈阳环境科学研究所. HJ25.1-2019 建设用地土壤污染状况调查技术导则[S]. 北京: 中国环境出版集团, 2019.
- [13] 沈阳环境科学研究所, 生态环境部环境标准研究所, 轻工业环境保护研究所, 生态环境部南京环境科学研究所, 上海市环境科学研究所. HJ25.2-2019 建设用地土壤污染风险管控和修复监测技术导则[S]. 北京: 中国环境出版集团, 2019.
- [14] 文东光, 孙继朝, 何江涛, 等. GB/T 14848-2017 地下水质量标准[S]. 北京: 中华人民共和国国家质量检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会, 2017.
- [15] 河海大学《水利大辞典》编辑修订委员会. 水利大辞典[M]. 上海: 上海辞书出版社, 2015.
- [16] 刘汉龙, 朱春鹏, 张晓璐. 酸碱污染土基本物理性质的室内测试研究[J]. 岩石工程学报, 2008, 30(8): 1213-1217.