

农药企业搬迁土地多环芳烃的风险评价

何欢¹, 刘廷凤², 孙成^{1*}, 章霖之³, 王荣俊³, 蔡焕兴³

(1. 南京大学环境学院, 南京 210046; 2. 南京工程学院环境工程系, 南京 211167; 3. 常州市环境监测中心站, 江苏 常州 213001)

摘要:以常州市某农药厂搬迁土地为研究对象,在监测分析土壤中16种多环芳烃(PAHs)的基础上,对该区域土壤进行健康风险和生态风险评价。结果表明,研究区域土壤中 Σ PAHs的含量范围为0~1.546 mg·kg⁻¹,优势化合物中萘、菲等低环化合物含量大于高环的荧蒽、苯并[k]荧蒽和芘等化合物,且土壤中PAHs可能来源于石油源。健康风险评价结果在可接受的10⁻⁶~10⁻⁴范围内,而生态风险评价表明,尽管研究区域土壤中的多环芳烃不存在严重的生态风险,但是化合物范和芴含量超出了风险评价低值(ER-L和ISQV-L),存在着对生物的潜在危害。

关键词:健康风险评价;生态风险评价;污染场地;PAHs

中图分类号:X820.4 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2011)03-0482-05

Risk Assessment of a Brownfield Contaminated by PAHs at Changzhou, China

HE Huan¹, LIU Ting-feng², SUN Cheng^{1*}, ZHANG Lin-zhi³, WANG Rong-jun³, CAI Huan-xing³

(1. School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210046, China; 2. Department of Environmental Engineering, Nanjing Institute of Technology, Nanjing 211167, China; 3. Changzhou Environmental Monitoring Center Station, Changzhou 213001, China)

Abstract: Risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil samples collected from the location of a factory that previously manufactured pesticides in Changzhou was evaluated. The concentrations of PAHs were determined by high performance liquid chromatography equipped with fluorescence/ultraviolet detector. Health risk and ecological risk assessment was introduced to evaluate the soil quality. The carcinogenic risk and non-carcinogenic risk of different exposure ways and the quotient method were adopted to characterize health risk and ecological risk of PAHs in the soil, respectively. The results showed that total PAHs content in soil samples was in the range of 0~1.546 mg·kg⁻¹. Naphthalene, phenanthrene, fluoranthene, benzo[k]fluoranthene and pyrene were the main contaminants in the soil, and the amounts of naphthalene, phenanthrene and other low-ring compounds were higher than that of high-ring fluoranthene, benzo[k]fluoranthene, pyrene and other compounds, which indicates that polycyclic aromatic hydrocarbons in the studied soil might be derived from the unburned oil source. Carcinogenic risk value was in an acceptable range of 10⁻⁶ to 10⁻⁴, and the non-carcinogenic risk value was also lower than the acceptable value (≤ 1), which indicated that the environmental health risk of the soil was in an acceptable range. However, the ecological risk assessment showed a potential risk of the PAHs in the soil. Acenaphthene and fluorene content exceeded the low risk assessment value (ER-L and ISQV-L), indicating there might be a potential biological hazard.

Keywords: health risk assessment; ecological risk assessment; soil; PAHs

城市土壤是城市生态环境的主要组成部分之一,具有重要的生态、环境和经济功能。随着工业发展和城市化推进,城市土壤环境质量日益恶化,直接或间

接影响了城市生态环境质量和人体健康。污染土地置换开发已成为城市土地可持续利用的重要手段,企业所在地原有土地使用性质将发生改变,如进行房地产开发和其他建设。因此,对置换前的土壤进行风险评价非常重要。

本文以常州市某农药厂搬迁后场地为研究对象,借鉴国内外污染场地风险评价的成功经验^[1-3],评价企业搬迁后土地潜在的风险。为实施污染场地的环境无害化管理和城市环境安全提供参考。

收稿日期:2010-10-13

基金项目:江苏省社会发展项目(BS2007026);江苏省自然科学基金项目(BK2009254)

作者简介:何欢(1981—),男,江西金溪人,博士,主要从事环境化学研究。E-mail: hhdew@126.com

* 通讯作者:孙成 E-mail: envidean@nju.edu.cn

1 材料与方法

1.1 研究区域土壤样品采集与分析

研究区域为常州市某国家农药定点生产企业搬迁后场地,该企业生产历史为 30 a。2008 年 9 月—2009 年 12 月在该场地不同功能区(办公区、厂外区、车间、车间外、生产辅助设施区、危险品库区)除去水泥层以后采用网格布点法,进行柱状采样。土壤样品均匀混合后在室温下自然风干,研磨过 2 mm 筛。参照 EPA Method 8310, 前处理采用加速溶剂提取(ASE),正己烷-丙酮提取,提取液经硅胶或弗罗里硅土柱净化,用二氯甲烷和正己烷的混合溶剂洗脱,洗脱液浓缩后用具有荧光/紫外检测器的高效液相色谱仪分离检测。根据色谱峰的保留时间定性,采用 16 种 PAHs 混标[萘(Nap)、苊烯(AcPy)、苊(Ace)、芴(Flu)、菲(Phe)、蒽(Ant)、荧蒽(Flua)、芘(Pyr)、苯并[a]蒽(BaA)、蒾(Chr)、苯并[b]荧蒽(BbF)、苯并[k]荧蒽(BkF)、苯并[a]芘(BaP)、茚并[1,2,3-cd]芘(IcdP)、二苯并[a,h]蒽(DahA)、苯并[ghi]芘(BghiP)]外标法定量。采用空白对照、实验室平行分析进行质量控制。

1.2 健康风险评价

1.2.1 暴露评估

鉴于相关部门对此地块未来土地利用类型尚无规划,因此假设未来该地块规划为居住用地,则相对应的暴露人口可能是居民。结合污染场地的实际,本文主要考虑的暴露途径有 3 条:(1)污染区土壤直接暴露于人群,人群因不慎摄入含有污染物的土壤受到健康威胁;(2)土壤污染区持久性有机污染物通过吸附/吸收于可吸入颗粒物进入大气,通过呼吸暴露于人群;(3)污染区土壤通过皮肤接触暴露于人群。

污染场地污染物浓度值主要根据监测数据确定,也可以以污染物迁移转化模型进行预测。污染物摄取量以单位时间和单位体重的摄取量($EDI, \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$)表示。暴露评估各参数必须结合场地的实际情况和未来的土地利用类型,选择能代表最大可能暴露情形的数值。各暴露途径污染物摄取量的计算式^[4-5]如下:

(1)直接摄入

因不慎摄入土壤而摄入的污染物 $EDI(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1})$ 按下式进行计算:

$$EDI_{\text{直接摄入}} = \frac{CS \times IR \times EF \times ED}{BW \times AT}$$

(2)皮肤接触

通过皮肤直接接触土壤,因皮肤吸收而摄入土壤

污染物。采用下式计算出皮肤直接接触而摄入污染物的量:

$$EDI_{\text{皮肤接触}} = \frac{CS \times CF \times SA \times AF \times ABS \times EF \times ED}{BW \times AT}$$

(3)呼吸

通过摄入土壤尘而摄入污染物的量按下式计算:

$$EDI_{\text{土壤吸入}} = \frac{CS \times \left(\frac{I}{PEF}\right) \times IR \times EF \times ED}{BW \times AT}$$

上列各式中:CS 为化学物质在土壤中的浓度, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; BWa 为成人的平均体重, kg, 参照文献[6], 江苏省成人平均体重取 61.6 kg; BWc 为儿童的平均体重, 取 15 kg; ABS 为皮肤吸收系数, 其值由化学物质的特性决定, 污染物不同 ABS 值也不同(当 i 为挥发性有机物时, ABS 取值为 0.1, 当 i 为其他有机物时, 取值为 0.01)。

各参数取值主要参照文献[4-5]和我国《工业企业土壤环境质量风险评价基准》(HJ/T 25—1999), 主要参数见表 1。

居民最大平均作用时间假定为 30 a, 其中 6 a 为儿童期, 24 a 为成年期。致癌效应的最大平均作用时间假定为 70 a。以成人作为评价对象, 采用 SADA[®] (5.0, University of Tennessee, USA) 计算。

1.2.2 风险表征

污染物的非致癌风险通过平均到整个暴露作用期的平均每日单位体重摄入量 EDI 除以慢性参考剂量计算得出, 以风险值 HQ 表示, 即 $HQ = EDI/RfD$ 。

理论上, 当化学物质的非致癌风险值 < 1 时, 不会对场地上的居民造成明显不利的非致癌健康影响。

污染物的致癌风险通过平均到整个生命期的平均每日单位体重摄入量 EDI 乘以致癌斜率因子计算

表 1 通用土壤基准采用的暴露系数

Table 1 Exposure coefficient commonly used by soil criteria

暴露参数	符号	儿童	成人
平均时间(致癌)/d	AT	25 550	25 550
平均时间(非致癌)/d	AT	2 190	8 760
转换系数/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	CF	10E06	10 E06
暴露频率/ $\text{d} \cdot \text{a}^{-1}$	EF	350	350
皮肤的暴露面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{d}^{-1}$	SA	2 800	5 300
吸收系数	AF	0.2	0.07
不慎土壤摄入量/ $\text{mg} \cdot \text{d}^{-1}$	IR	200	100
暴露时间/a	ED	6	24
土壤尘扩散因子/ $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$	PEF	1.316E09	
粘着系数/ mg 土壤 $\cdot \text{cm}^{-2}$	AD	1.0	

得出,以风险值 R 表示,即: $R=EDI \times SF$ 。USEPA 在国家风险计划中建立了污染导致增加癌症风险为 10^{-6} (即污染导致百万人增加一个癌症患者) 作为土壤治理的基准,也有专家认为致癌风险在 $10^{-6} \sim 10^{-4}$ 之间应该是可以接受的。基于充分保护人体健康的考虑,本文采用保守的 10^{-6} 作为目标风险值。对同一场地多种污染物的风险,无论是致癌的还是非致癌的,都必须累加计算其风险。

1.3 生态风险评价

生态风险评价(Ecological Risk Assessment, ERA) 是一个预测环境污染物对生态系统或其中一部分产生有害影响可能性的过程,是继早期人类健康风险评价之后发展起来的新的研究热点。生态风险评价是量化有毒污染物生态危害的重要手段,最终目的是得出一个浓度阈值或风险值,为环境决策或与其相关的标准或基准的制定提供参考依据^[7]。

由于低分子量多环芳烃可呈现显著的急性毒性,而某些高分子量多环芳烃具有潜在的致癌性^[8],对土壤多环芳烃的生态风险评价研究在很多国家先后展开。本文参照 Long 等^[9]提出的有机污染物的潜在生态风险效应区间低值(Effects Range Low, ERL)和效应区间中值(Effects Range Median, ERM)。若污染物浓度小于 ERL,则极少产生负面生态效应;若污染物浓度介于 ERL 和 ERM 之间,则偶尔产生负面生态效应;若污染物浓度大于 ERM,则经常产生负面生态效应。另据 Long 等的研究,苯并[b]荧蒹、苯并[k]荧蒹、茚并[1,2,3-cd]芘(IcdP)和苯并[ghi]芘(BghiP)没有最低安全值,也就是说,这几种 PAHs 在环境中只要存在就会对生物有毒副作用。

2 结果与讨论

2.1 土壤中 PAHs 的测定结果

采样发现,研究区域土壤有机污染物以 PAHs 为主,共检出 14 种,ΣPAHs 的含量范围为 0~1.546 mg·kg⁻¹。PAHs 主要分布于车间及危险品仓库附近的土壤中,办公区土壤中 Bap 含量也较高。

各采样区域 PAHs 检出浓度见表 2。根据荷兰 Maliszewska^[10]在 1996 年对土壤中多环芳烃污染的分类标准(<200 μg·kg⁻¹ 未污染,200~600 μg·kg⁻¹ 轻度污染,600~1 000 μg·kg⁻¹ 中度污染,>1 000 μg·kg⁻¹ 严重污染),可以发现办公区、车间内为多环芳烃残留重度污染,而危险品库区、车间外为中度污染,厂区外土壤中 PAHs 低于检测限,为未污染区域。由此可

表 2 PAHs 检出浓度(mg·kg ⁻¹)			
Table 2 Detected concentration of PAHs(mg·kg ⁻¹)			
多环芳烃	含量范围	采样区域	ΣPAHs
萘	0.009~0.295	办公区	0~1.213
芴	0.001~0.038	危险品库	0.081~0.835
菲	0.004~0.142	车间内	0.048~1.546
蒽	0.001~0.063	车间外	0.03~0.615
荧蒽	0.001~0.260	辅助设施区	0.259~0.835
芘	0.002 5~0.536	厂区外	ND
苯并[a]蒽	0.001 0~0.106		
蒎	0.001~0.055 5		
苯并[b]荧蒽	0.001~0.011 1		
苯并[k]荧蒽	0.1~0.327		
苯并[a]芘	0.001~0.081 4		
茚并[1,2,3]芘	0.001~0.098		
二苯并[a,h]蒽	0.001~0.049 1		
苯并[ghi]芘	0.001~0.117		

见,该农药厂搬迁土地受生产活动影响较大,土壤污染严重。

环境中 PAHs 主要来源于自然源或人为源,人们更为关注的是人为源。一般来说,低环的多环芳烃(2~3 环)主要来源于自然界和没有经过燃烧的石油类产品,而高环的多环芳烃(4 环和 4 环以上)主要来自各类石化燃料的不完全燃烧^[11]。研究区域土壤中 2~3 环多环芳烃以萘和菲为主要化合物;≥4 环多环芳烃主要的优势化合物为荧蒽、苯并[k]荧蒽和芘。分析发现,办公区、生产车间和辅助设施区土壤中多环芳烃含量排序情况为低环>高环,因此土壤中 PAHs 可能来源于未经燃烧的石油类产品。

2.2 健康风险评价

在计算污染物摄取量时,污染物浓度通常取算术平均数的 95% UCL(upper confidence limit)。为了解 POPs 污染场地部分高暴露点的风险,本文计算了污染物浓度最大值(Max)对应的摄取量。

部分 PAHs 化合物缺乏毒性参数,故不对其进行风险评价。用来进行风险评价的化合物共计 13 种,其中萘、芴、蒽、荧蒽具有非致癌风险,苯并[a]蒽、蒎、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘、茚并[1,2,3]芘、二苯并[a,h]蒽具有致癌风险。

依据健康风险评价模型和评价参数,对该区域范围内土壤中 PAHs 可能存在的致癌风险进行评价,结果见表 3、表 4。从表中计算结果来看,PAHs 的致癌风险值均在可接受的致癌风险水平 $10^{-6} \sim 10^{-4}$;所有点位 PAHs 的非致癌风险值范围均小于可接受的水平 1;

表 3 不同暴露途径的非致癌风险值与联合风险($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$)
Table 3 Summary of non-carcinogenic risk and joint risk values for different exposure ways($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$)

化合物	食入	呼吸	皮肤接触	总风险
	成人	成人	成人	成人
萘	4.20E-06	3.10E-04	2.80E-06	3.20E-04
蒽	6.40E-07		6.80E-07	1.30E-06
荧蒽	2.20E-06		3.80E-06	6.00E-06
芘	9.70E-06		1.70E-05	2.60E-05
总风险	1.60E-05	3.00E-04	2.30E-05	3.40E-04

表 4 不同暴露途径的致癌风险值与联合风险($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$)
Table 4 Summary of carcinogenic risk and joint risk values for different exposure ways($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$)

化合物	食入	呼吸	皮肤接触	总风险
苯并[a]蒽	2.80E-08	2.20E-10	2.00E-08	4.80E-08
苯并[b]荧蒽	2.20E-08	2.10E-11	1.50E-08	3.80E-08
苯并[k]荧蒽	2.20E-06		3.80E-06	6.00E-06
苯并[a]芘	5.70E-09	5.30E-12	4.00E-09	9.80E-09
蒽	1.20E-10	4.30E-13	8.10E-11	2.00E-10
二苯并[a,h]蒽	1.10E-07	4.30E-11	7.50E-08	1.80E-07
茚并[1,2,3-cd]芘	3.50E-08	1.60E-11	2.40E-08	5.90E-08

但是,某些 PAHs 接近致癌风险限值,苯并[a]芘的联合致癌风险值为 $1.30\text{E-}06$,尽管超过 10^{-6} 限值,但仍在可接受的范围之内,土壤受到生产影响较小,土壤环境健康风险在可接受范围内。

2.3 生态风险评价

不同介质中有机污染物的风险评价尚未建立统一标准,因此,参照文献[12-14]采用商值法进行初步评价。

结果显示(表 5),13 种多环芳烃的中茚和芴超出了 ER-L 值,这表明多环芳烃生态风险在研究区域中已经存在。土壤检出的 PAHs 化合物中,苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘、茚并[1,2,3]芘、二苯并[a,h]蒽和苯并[g,h,i]芘都是致癌的化学物质,除苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽外,都远远低于风险评价的中值(ERM),甚至低于风险评价的低值(ERL),说明该区内 PAHs 的毒性效应评估处于较低水平。但是,对于苯并[b]荧蒽和苯并[k]荧蒽这两类没有安全值的物质,只要存在就会对生物产生不利的影响。这些信息表明,土壤中多环芳烃已具有不利生物的影响效应,土壤污染具有一定的生态风险。

环境健康风险评价结果表明,研究区域内土壤中

表 5 土壤 PAHs 的毒性评估($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)
Table 5 Toxicity evaluation of PAHs in soil($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

化合物	环数	Min	Max	ERL	ERM
萘	2	0.005 05	0.142	0.160	2.100
蒽	3	ND	ND	0.044	0.24
芘	3	ND	ND	0.085 3	1.1
芴	3	0.004 17	0.436	0.016	0.5
菲	3	0.009 58	0.038	0.019	0.54
菲	3	0.006 68	0.142	0.240	1.500
苯并[a]蒽	4	0.003 64	0.1	0.261	1.6
芘	4	0.004 13	0.536	0.665	2.6
蒽	4	0.001 65	0.055 5	0.384	2.80
荧蒽	4	0.001 65	0.26	0.6	5.1
苯并[b]荧蒽	5	0.005 2	0.081 3	NA	
苯并[k]荧蒽	5	0.001 78	0.327	NA	
苯并[a]芘	5	0.000 528	0.081 4	0.43	1.6
二苯并[a,h]蒽	5	0.002 82	0.049 1	0.063 4	2.6
茚并[1,2,3]芘	6	0.006 6	0.077	/	
苯并[g,h,i]芘	6	0.004 42	0.063 3		
总量		0.019	1.90	4.022	44.792

注:(1)对通过不同方法观察或预测能产生生物影响的 PAHs 含量进行分级,将其中含量在第 10 个百分位值和第 50 个百分位值分别作为生物影响范围低值(ERL)和生物影响范围中值(ERM);(2)NA:没有最低安全值。

有机物环境健康风险影响较小,均在可接受的风险范围内。由于存在主客观原因,风险评价过程中不可避免地存在诸多不确定性,本文健康风险评价的污染物暴露浓度采用的是监测数据,没有考虑其未来迁移转化规律,联合风险没有考虑污染物之间的拮抗作用和协同作用,参与评价的污染物为检出污染物的一部分,这些都可能风险值不确定。

3 结论

(1)研究区域土壤中检出的 14 种 PAHs 含量范围为: $0.001\sim0.54\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。萘、菲、荧蒽、苯并[k]荧蒽和芘为主要化合物。

(2)研究区域土壤 PAHs 健康风险在人类可接受的 $10^{-6}\sim10^{-4}$ 范围内。

(3)部分区域芴(Flu)化合物含量超过了风险评价低值(ERL),且土壤中存在一定浓度的苯并[b]荧蒽和苯并[k]荧蒽,可能存在着对生物的不利影响。

由于健康风险和生态风险评估都存在不确定性,只是对土壤风险的一个初步判断。更准确的风险评价还需要对土壤生态系统进行详细的研究,包括土壤毒性测定、微生物群落结构分析等。

参考文献:

- [1] Liao C M, Chiang K C. Probabilistic risk assessment for personal exposure to carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in Taiwanese temples[J]. *Chemosphere*, 2006, 63: 1610–1619.
- [2] 赵沁娜, 徐启新. 城市土地置换过程中土壤多环芳烃污染的健康风险评估[J]. 长江流域资源与环境, 2009, 18(3): 286–290.
ZHAO Qin-na, XU Qi-xin. On human health risk assessment of soil PAHs contamination during urban land replacement[J]. *Chinese Journal of Resources and Environment in the Yangtze Basin*, 2009, 18(3): 286–290.
- [3] 杨 宇, 石 璇, 徐福留, 等. 天津地区土壤中萘的生态风险分析[J]. 环境科学, 2004, 25(2): 115–118.
YANG Yu, SHI Xuan, XU Fu-liu, et al. Risk analysis of naphthalene pollution in soils of Tianjin[J]. *Chinese Journal of Environmental Science*, 2004, 25(2): 115–118.
- [4] Office of Emergency and Remedial Response, U S Environmental Protection Agency. Risk Assessment Guidance for Superfund, Volume I: Human Health Evaluation Manual (Part A) Interim Final [EB/OL]. EPA/540/1-89/002, 1989/2010-9-16 <http://www.epa.gov/oswer/riskassessment/ragsa/index.htm>
- [5] U. S. Department of Energy (DOE) RAIS: Risk Assessment Information System [EB/OL]. Washington D C, 2000/2010-9-16. http://www.epa.gov/reg3hwmd/risk/human/rb-concentration_table/equations.htm
- [6] 胡冠九. 南京典型环境介质中有机污染物污染特征及健康风险评估[D]. 南京: 南京大学, 2009.
HU Guan-jiu. The status and health risk assessment of organic pollutants in ambient matrices of Nanjing[D]. Nanjing: University of Nanjing, 2009.
- [7] 蒙吉军, 赵春红. 区域生态风险评估指标体系[J]. 应用生态学报, 2009, 20(4): 983–990.
MENG Ji-jun, ZHAO Chun-hong. Research progress on index system of regional ecological risk assessment[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2009, 20(4): 983–990.
- [8] Witt G. Polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediment of the Baltic Sea[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 1995, 31: 237–248.
- [9] Long R E, Macdonald O D, Smith L S, et al. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments[J]. *Environmental Management*, 1995, 19(1): 81–97.
- [10] Maliszewska-Kordybach B. Polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils in Poland: Preliminary proposals for criteria to evaluate the level of soil contamination[J]. *Applied Geochemistry*, 1996, 11: 121–127.
- [11] 彭 驰, 王美娥, 廖晓兰. 城市土壤中多环芳烃分布和风险评估研究进展[J]. 应用生态学报, 2010, 21(2): 514–522.
PENG Chi, WANG Mei-e, LIAO Xiao-lan. Distribution and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban soils: A review [J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2010, 21(2): 514–522.