

锑污染土壤环境风险评价研究

化勇鹏, 程胜高, 黄庭, 李璇

(中国地质大学 环境学院, 湖北 武汉 430074)

摘要: 综合《场地环境评价导则》与美国超级基金法案的风险评价导则中环境风险评价的方法和要求, 以武汉某化工厂污染场地为例, 探讨土壤中锑的环境风险评价方法; 并从人体健康评价与生态风险评价出发, 就经口摄入、皮肤接触、呼吸吸入锑污染物对成人和儿童进行健康风险定量计算, 并评价锑污染物的生态风险。结果表明: 该废弃场地内污染土壤虽然不属于危险废物, 土壤中有有机物和大部分重金属含量均处于相应标准限制以下, 但部分区域锑含量偏高, 最高质量分数达到 $1\ 262.7 \times 10^{-6}$, 66% 的土壤样品锑质量分数大于推荐修复值 26×10^{-6} ; 污染土壤的非致癌风险非常大; 污染土壤对生物具有一定的生态毒理学影响, 场地土壤须进行修复后才能使用。

关键词: 污染场地; 土壤; 锑; 健康风险; 生态风险; 评价模式

中图分类号: X820.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6561(2011)03-0296-04

Environmental Risk Assessment of Antimony Contaminated Soil

HUA Yong-peng, CHENG Sheng-gao, HUANG Ting, LI Xuan

(School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430074, Hubei, China)

Abstract: Based on the method and requirement of environmental risk assessment in Guidelines for Site Environmental Assessment and the guidelines for risk assessment of USA superfund act, contaminated site of certain chemical plant in Wuhan was taken as an example, the method of environmental risk assessment of antimony in soil was discussed; ecological risks of antimony contamination and health risks for children and adults with the exposure pathways of oral ingestion, dermal contact and breath inhalation, were calculated by the means of human health and ecological risk assessments. The results showed that the contaminated soil was not hazardous waste, and contents of organic contaminant and most heavy metals were lower than the corresponding criterion, but content of antimony in part was higher, the most mass fraction was $1\ 262.7 \times 10^{-6}$, and the mass fractions of antimony for 66% of soil samples were higher than the recommended fixed value (26×10^{-6}); non-carcinogenic risk of contaminated soil was very high; there were some ecological and toxicological effects on organism for contaminated soil, and the land could be re-used after soil mediation.

Key words: contaminated site; soil; antimony; health risk; ecological risk; assessment model

0 引言

随着中国城市化进程的加快, 城市主城区范围不断向外围扩展, 处于主城核心区的工厂陆续搬迁, 原场地可能因生产中使用化学药品受到污染, 从而影响土地的再次使用。锑是一种分布广泛的重金属元素, 主要用于生产陶瓷、玻璃、电池、油漆、烟火材料及阻燃剂等化工产品^[1]。由于锑的广泛使用, 也使其进入到各种环境介质中, 对环境污染和人体健康的危害也逐渐显现出来, 因此越来越受到重视, 已

被美国环境保护总局和欧盟列为优先控制的污染物^[2]。中国是世界上最大的产锑国, 锑污染事件屡有报道。

目前, 对于环境中锑的风险研究多是在环境风险评价中进行的。美国超级基金法案是现今世界上认可程度最高的场地管理法规^[3]。该法规从环境监测、风险评价到场地修复都制定了标准的管理体系, 其环境风险评价方法体系也已被多个国家借鉴和采用^[4]。中国现阶段还没有针对污染场地管理形成完整的法律、法规体系, 对污染场地环境风险评价也没

收稿日期: 2011-01-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(41072023)

作者简介: 化勇鹏(1984-), 男, 河南许昌人, 工学博士研究生, 从事环境影响评价和规划研究。E-mail: huayp1022@yahoo.cn

有通用的技术和方法^[5-6]。笔者综合《场地环境评价导则》^[7](以下简称《导则》)与美国超级基金法案的风险评价导则中环境风险评价的方法和要求,评价武汉某化工厂废弃场地的锑污染土壤环境风险,对土壤中锑的环境风险评价方法进行探讨。

1 场地污染现状

1.1 环境背景

项目所在地为武汉市江岸区,地处中纬度,属中亚热带北缘湿润季风气候区,多年平均日照时数为1 993.8 h,年均降水量1 248.3 mm,气温多年平均值为16.5℃。常年主导风向主要为北、北北东、北东向,多年平均风速1.1 m/s。所处区域位于长江流域三级阶地堆积平原区,地面标高24.2~24.4 m;所在区域下伏土层以全新统冲积层(Q₄^{al})为主,上部以黏性土为主,下部以砂、砾石层为主。

1.2 污染现状

该场地前身为某化工厂厂区,后经土地利用类型调整,作为房地产开发用地。原化工厂以氟化工产品 and 电镀添加剂产品为主。场地总用地面积 $1.07 \times 10^5 \text{ m}^2$;场地浅层地下水规模较小,主要是上层滞水,不具备供水意义;土层厚度为1~4 m,土壤类型为弱透水性的第四系粉质黏土。监测方案具体为:以50 m×50 m划分网格,取网格中心进行普查,深度至1.5 m;对于原化工厂厂房及生产车间所在区域进行深化监测,深度达5 m;共设置24个深化监测点、37个普查点。以场地土壤中重金属镍、铬、锑、锌、镉、铅、铜、锡、氟及卤代烃类、酞酸酯类、多环芳烃类、多氯联苯类等有机物为重点监测对象,对污染程度、深度和范围进行调查。

根据监测结果,场地内土壤锑质量含量偏高,最高达到 $1\,262.7 \times 10^{-6}$,其他监测项目均处于相应标准限制之下。中国土壤锑质量分数背景值为 $(0.38 \sim 2.98) \times 10^{-6}$ ^[8];以《导则》中锑的推荐修复值 26×10^{-6} 为标准,有66%的测试土样超过推荐修复值。在垂直深度上,锑主要集中在地表2 m以上、局部点位达到2.5 m深度;5 m深度土壤锑质量分数一般都低于推荐值。可以明确该场地土壤受到锑污染。锑污染分布情况如图1。

参考《危险废物鉴别标准:毒性物质含量鉴别》(GB 5085.6—2007)^[9],金属锑(有毒物质名录第118号)或者五氧化二锑(有毒物质名录第121号)等有毒物质的质量分数大于或等于3%即为危险性废物。从监测结果来看,锑质量分数最高达到

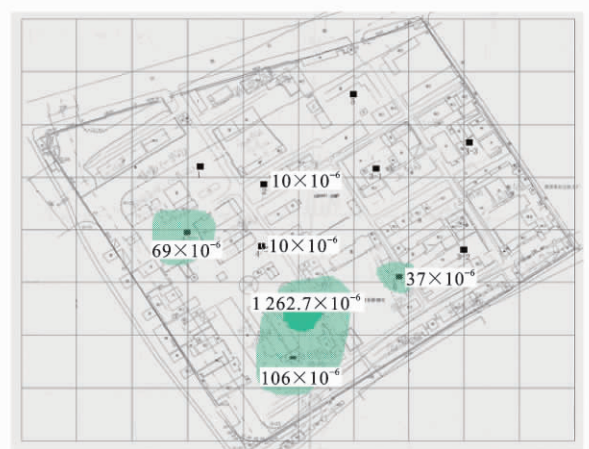


图1 锑污染及质量分数分布

Fig. 1 Chart of Antimony Pollution and Distribution of Mass Fraction

$1\,262.7 \times 10^{-6}$, 低于这个判别标准,不属于危险性废物;但锑含量偏高,需要进行环境风险评价。

2 环境风险评价

环境风险评价通常指对有毒有害物质(包括化学品和放射性物质)危害人体健康和生态系统的影响程度进行评估,并提出减小环境风险的方案 and 对策^[10]。根据承受环境风险的对象不同,可以分为人体健康风险和生态风险。

2.1 人体健康风险评价

美国科学院认为人体健康风险评价是描述人体暴露于环境危害因素之后,出现不良健康效应的特征。现今广泛应用的人体健康风险评价模式是由NAS-NRC发展来的,主要用于评价化学物质暴露下的致癌风险或是其他健康风险。该模式包括危害鉴定、暴露评价、剂量-效应评价和 risk 表征4个部分(图2)^[11]。

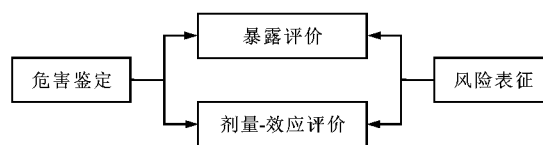


图2 人体健康风险评价模式

Fig. 2 Health Risk Assessment Model

2.1.1 接触方式评价

接触方式评价是人体健康风险评价的第一步,对该地块污染土壤与人体相互作用方式定性评价见表1。

2.1.2 接触方式量化

在确定了污染土壤与人的接触方式后,对该地块的人体接触方式进行量化。量化工作分为:①计算

表 1 接触方式定性评价

Tab. 1 Qualitative Assessment of Exposure Mode

类别	评价内容
环境运移媒介	土壤、浅层地下水、空气
污染物来源与迁移	土壤中的污染物淋滤到地下水， 表层土壤挥发
接触点	场地内的池塘水接触；现场土壤接触
接触方式	摄取、吸入、皮肤吸附
接触人口	各类人群，包括儿童、 老人与孕妇，人口数量 6 280
接触持久性	慢性与长期接触

注：根据小区规划，住宅建筑面积为 180 596.62 m²，入住人口为 6 280 人。

接触点的污染物含量。接触点可通过呼吸接触污染物，场地内镉最初以五氯化镉的形式释放进入到场地土壤、地下水介质中，其在环境中的行为是遇少量水变成水合物固化，遇多量水则水解为五氧化镉。因此，场地内土壤中镉以气态形式通过呼吸接触人体的可能性几乎没有，而主要是通过皮肤接触或者经口腔摄入；②定量计算吸入量，包括偶然摄入量、皮肤接触吸收量和土壤尘呼吸接触量。其计算公式为

$$I = \frac{C_S R_1 F_C I_F E D_E}{mt}$$

$$A = \frac{C_S F_C A_S I_{AF} I_{ABS} E D_E}{mt}$$

$$B = \frac{C_S R_2 E D_E}{mt I_{PEF}}$$

式中： I 为经口腔摄入量； C_S 为土壤中污染物质量分数； R_1 为污染率； F_C 为转换因子； I_F 为污染系数； E 为接触频率； D_E 为接触持久度； m 为人体质量； t 为平均时间； A 为皮肤接触吸收量； A_S 为可接触的皮肤表面面积； I_{AF} 为土壤对皮肤的粘附系数； I_{ABS} 为吸收因子； B 为通过呼吸摄入土壤尘而摄入化学元素量； I_{PEF} 为土壤尘产生因子； R_2 为空气摄入量。上述各计算参数见表 2，计算结果见表 3。

2.1.3 风险表征

(1) 致癌风险评价。致癌风险评价通过平均到整个生命期的每天摄入量 I_{ED} 乘以经口腔、皮肤或直接吸入致癌斜率系数 (I_{CSF}) 计算得出。 I_{ED} 为长期接触下日均摄入量 (按寿命周期 70 岁计)，见表 3； I_{CSF} 是各类途径 (经口腔、皮肤或尘埃直接摄入) 的致癌斜率系数，即

$$C_R = \sum_i^n (I_i \times F_i)$$

式中： C_R 为致癌风险发生的可能性； I_i 为污染物在第 i 种接触方式下长期接触的日均摄入量； F_i 为

表 2 污染土壤摄入量计算参数参考值

Tab. 2 Reference Value of Intaking Amount for Contaminated Soils

参数	儿童		成人	
	正常情况	极端情况	正常情况	极端情况
C_S	95% 以上累积频率时的质量分数为 361.3×10^{-6}			
$R_1 / (\text{mg} \cdot \text{d}^{-1})$	200		100	
$F_C / 10^{-6}$	10^{-6}		10^{-6}	
I_F	0.5	1	0.5	1
$E / (\text{d} \cdot \text{a}^{-1})$	350		350	
D_E / a	2	6	7	24
m / kg	15		55.9	
非致癌平均 天数/d	365×2	365×6	365×7	36×24
致癌平均 天数/d	70×365		70×365	
$A_S / (\text{cm}^2 \cdot \text{d}^{-1})$	1 800		5 000	
$I_{AF} / (\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2})$	0.2	1	0.2	1
I_{ABS}	0.1		0.1	
$I_{PEF} / (\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1})$	1.32×10^9		1.32×10^9	
$R_2 / (\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1})$	5		20	

表 3 污染接触方式评价结果

Tab. 3 Assessment Results of Pollution Exposure Mode

类别	接触方式	长期接触条件下日均摄入量/ (mg · kg ⁻¹ · d ⁻¹)		
		致癌作用	非致癌作用	
儿童	正常情况	经口腔	5.8×10 ⁻⁵	2.0×10 ⁻³
		经皮肤	2.1×10 ⁻⁵	7.3×10 ⁻⁴
		经呼吸	2.5×10 ⁻⁹	8.7×10 ⁻⁸
		合计	7.9×10 ⁻⁵	2.8×10 ⁻³
	极端情况	经口腔	3.5×10 ⁻⁴	4.0×10 ⁻³
		经皮肤	3.1×10 ⁻⁴	3.6×10 ⁻³
		经呼吸	7.5×10 ⁻⁹	8.8×10 ⁻⁸
		合计	6.6×10 ⁻⁴	7.7×10 ⁻³
成人	正常情况	经口腔	2.7×10 ⁻⁵	2.7×10 ⁻⁴
		经皮肤	5.4×10 ⁻⁵	5.4×10 ⁻⁴
		经呼吸	9.4×10 ⁻⁹	9.4×10 ⁻⁸
		合计	8.1×10 ⁻⁵	8.1×10 ⁻⁴
	极端情况	经口腔	1.9×10 ⁻⁴	5.4×10 ⁻⁴
		经皮肤	9.3×10 ⁻⁴	2.7×10 ⁻³
		经呼吸	3.2×10 ⁻⁸	9.4×10 ⁻⁸
		合计	1.1×10 ⁻³	3.3×10 ⁻³

污染物在第 i 种接触方式时的斜度系数； n 为接触途径总数。

(2) 非致癌风险评价。非致癌风险值定义为每天摄入量 (平均到整个暴露作用期) 除以每一途径的慢性参考剂量。非致癌效应危害指标的风险值 H_R 的计算公式为

$$H_R = \sum_i^n \frac{I_i}{D_i}$$

式中: H_R 为非致癌危险系数; D_i 为污染物在第 i 种接触方式下可接受的摄入量。《导则》中锑为经口参考剂量为 4×10^{-4} mg/(kg · d),经皮肤吸收参考剂量为 2×10^{-5} mg/(kg · d),无经呼吸吸收参考剂量。对上述有参考值的指标进行计算,结果见表 4。

表 4 风险定量综合评价

参数	儿童		成人	
	正常情况	极端情况	正常情况	极端情况
致癌风险	无相关信息	无相关信息	无相关信息	无相关信息
非致癌风险	41	192	28	137

到目前为止,尚没有数据表明锑对人经口腔吸入有致癌作用,也没有经呼吸暴露或其他途径造成锑致癌的报道,但锑污染物经皮肤吸收致癌剂量相对较高,以该方式长期接触致癌概率较大,风险不容忽视。从表 4 中可以看出,无论是儿童还是成人,该场地污染土壤的非致癌风险远高于 1,非致癌危害非常大,尤其是在极端情况下。该场地需要进行环境修复后才能再次使用。

2.2 生态风险评价

生态风险评价是评估由于一种或多种外界因素导致可能发生或正在发生的不利生态影响的过程。笔者运用的生态风险评价方法是目前最常用的商值法,是为某一特殊受体设立参照含量指标,然后与估测的环境含量进行比较,超过参照含量的环境含量就被认为其有潜在影响^[12]。

污染地块处于闹市区,因土地利用性质发生变化,地表建筑物已拆除,原有植被已遭破坏;场地内没有大型动物,但有鸟、狗、老鼠、土壤动物等,它们是受影响的主要种群。接触方式有皮肤接触、吞食、呼吸、饮水等。对比土壤中污染物质量分数与其半数致死质量分数,可以直接获得污染土壤对生物的致死影响(表 5)。

由表 5 可知,污染土壤对动物有一定的毒性。

表 5 生态效应的急性风险计算

Tab. 5 Acute Risk Calculation of Ecological Effect			
动物及接触方式	半数致死质量分数/10 ⁻⁶	生态风险商值	备注
大鼠经口腔	7 000	0.1	95% 以上累积
大鼠腹腔注射	100	3.6	频率时的质量
豚鼠腹腔注射	150	2.4	分数为 361.3
兔经口	15	24.1	× 10 ⁻⁶

注:生态风险商值为污染物质量分数与半数致死质量分数的比值。

目前虽没有其他动物的毒性资料,但由这些实验小动物的毒理学资料可以断定,污染土壤对生物的生态毒理学具有一定影响,应引起重视。

3 结语

(1)通过场地土壤重金属和有机物调查和评价可知,场地内污染土壤不属于危险废物,但锑含量偏高,最高质量分数达到 $1\ 262.7 \times 10^{-6}$,66% 的土壤样品锑含量大于推荐修复值 26×10^{-6} ,污染较严重。综合《场地环境评价导则》与美国超级基金法案的风险评价导则中环境风险评价的方法和要求,从人体健康与生态风险出发,通过经口摄入、皮肤接触、呼吸吸入对成人和儿童进行的健康风险定量计算,非致癌风险非常大,污染土壤对生物具有一定的生态毒理学影响,场地土壤须进行修后才能使用。

(2)引用美国超级基金法案中环境风险评价的方法和标准是《场地环境评价导则》的推荐模式。中国污染场地环境风险评价尚处于起步阶段,风险评价步骤和构建参数体系还需进行大量工作,环境风险评价体系相关的法律法规、技术标准还有待于逐步优化和科学完善。

参考文献:

[1] 何孟常,万红艳.环境中锑的分布、存在形态及毒性和生物有效性[J].化学进展,2004,16(1):131-135.

[2] McCallum R I. Occupational Exposure to Antimony Compounds [J]. Journal of Environmental Monitoring, 2005, 7(12):1245-1250.

[3] United States Environment Protection Agency. Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act[Z]. Washington DC:United States Environment Protection Agency,1980.

[4] 谷庆宝,颜增光,周友亚,等.美国超级基金制度及其污染场地环境管理[J].环境科学研究,2007,20(5):84-88.

[5] Luo Q S, Catney P, Lerner D. Risk-based Management of Contaminated Land in the UK:Lessons for China? [J]. Journal of Environmental Management,2009,90(2):1123-1134.

[6] 张胜田,林玉锁,华小梅,等.中国污染场地管理面临的问题及对策[J].环境科学与管理,2007,32(6):5-7.

[7] DB11/T 656—2009,场地环境评价导则[S].

[8] 齐文启,曹杰山.锑(Sb)的土壤环境背景值研究[J].土壤通报,1991,22(5):209-210.

[9] GB 5085.6—2007,危险废物鉴别标准:毒性物质含量鉴别[S].

[10] HJ/T 2.1—93,环境影响评价技术导则总则[S].

[11] 龚著革.室内空气污染与健康[M].北京:化学工业出版社,2003.

[12] 胡二邦.环境风险评价实用技术、方法和案例[M].北京:中国环境科学出版社,2009.