南方某典型矿冶污染场地健康风险评价及修 复建议

- 1. 环境保护部环境与经济政策研究中心 北京 100029
- 2. 北京建工环境修复股份有限公司 北京 100015
- 3. 宝航环境修复有限公司 北京 100012

摘 要 矿区及周边土壤重金属污染不容忽视,砷、镉和铅等对周边人群造成较高的健康风险隐患。以南方红壤区某铅锌冶炼矿区污染场地为研究对象,开展危害识别、暴露评估、毒性评估及风险表征,并讨论场地修复目标值与修复技术。结果表明:土壤受到重金属复合污染,关注污染物为四类重金属,包括铅、砷、镉和锌,集中于表层土壤(0~0.6 m),并呈现空间分布规律性;场地未来用地类型为工业用地,对比污染物(不包括铅)各层(第 1 层 0~0.3 m、第 2 层 0.3~0.6 m、第 3 层 0.6~1.0 m) 风险表征值,污染物(砷、镉)存在致癌风险与非致癌危害,研究区重金属污染累积风险水平不可接受;分析风险控制值及国内外相关标准限值等,初步建议砷、镉和铅的修复目标值分别为 13.41、21.50 和 600 mg·kg⁻¹;同时,针对场地污染现状及健康风险,建议源控制与修复技术并用,并与当地工业园区建设统筹开展。

关键词 重金属;健康风险评价;致癌风险;修复

中图分类号 X820 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2017)06-3823-9 **DOI** 10.12030/j.cjee.201603219

Health risk assessment and remediation suggestion of a typical smelter contaminated site in Southern China

WANG Xuan^{1,2}, YU Hongxu², XIONG Huilei², MA Jun^{3,*}

- 1. Policy Research Center for Environment and Economy , Ministry of Environmental Protection , P. R. China , Beijing 100029 , China
- 2. BCEG Environmental Remediation Co. Ltd., Beijing 100015, China
- 3. Baohang Environment Co. Ltd., Beijing 100012, China

Abstract Heavy metal contamination of soil is often encountered in the vicinity of mining areas. Arsenic , cadmium , and lead probably pose greater health risks than other heavy metals to people living nearby. Hazard identification , exposure assessment , toxicity assessment , and risk characterization are discussed in this paper for a lead and zinc smelter contamination site in the red soil area of southern China. Moreover , site cleanup goals and potential remedies are discussed. The results indicate that the soil at the site has been contaminated with a number of heavy metals , including lead , arsenic , cadmium , and zinc. These heavy metals are primarily present in the surface soil (0—0.6 m). Based on an industrial land use as the planned future land use , risk assessment was completed on these heavy metals , except lead , for each layer (0—0.3 m ,0.3—0.6 m , and 0.6—1.0 m) and the levels of each heavy metal were calculated and compared. Unacceptable cancer risk (arsenic and cadmium) and noncancer risk both exist. Based on a comparison with risk control values and/or relevant national or international standards , the proposed cleanup goals for arsenic , cadmium , and lead were determined as 13.41 ,21.50 , and 600 mg • kg⁻¹ , respectively. Furthermore , it is suggested that source control measures and other remedial action be implemented concurrently with construction of the industrial park , based on the distribution of existing contamination and associated health risks thereof.

Key words heavy metals; health risk assessment; carcinogenic risk; remediation

基金项目: 国家环境保护公益性行业科研专项(201309004); 国家高技术研究发展计划(863) 项目(2012AA06A201)

收稿日期: 2016 - 03 - 25; 录用日期: 2016 - 08 - 29

第一作者: 王璇(1986—) .女. 硕士. 项目工程师. 研究方向: 污染场地调查、评估与治理。 E-mail: wangxuan_bceer@ 163. com

^{*} 通信作者 E-mail:junma@ baosteel.com

矿山开采、选冶和冶炼过程中^[1] ,大量富含重金属元素的废气、废渣和废水得不到妥善处理、处置而导致矿区及周边土壤重金属浓度超标 ,降水、污灌及大气降尘等外力因素则使得重金属污染范围扩散。以汞、砷、铅和镉等为代表的重金属元素多具有致癌、致畸及致突变作用 ,污染物通过口腔摄入、皮肤吸收、呼吸摄入等多种途径引起暴露吸收 ,危害敏感受体 ,对当地生态系统及人群健康造成较大威胁。土壤重金属污染一旦形成 ,则较难彻底清除^[2-3] ,风险之外还有高昂的修复成本。随着城镇化进程的加快 ,该类污染场地的管理和再开发成为地方经济发展的重要命题。《全国土壤污染调查公报》(2014 年) 显示 ,我国西南、中南地区重金属污染超标范围大 ,同时 ,有色金属矿区周边土壤镉、砷和铅等污染较为严重。

场地风险评价^[4]指对已经或可能污染的场地,由于污染物排放或者泄漏对人体健康和生态环境造成的影响与损害进行评估。以美、英等为代表的欧美国家应用健康风险评价指导污染场地管理工作已有近30年历程^[5-7] 形成了较为完善的法律法规、指南和技术体系^[8-10]。相比之下,我国工业场地健康风险评价研究起步较晚近10年才得到真正的发展:标准体系方面,北京市环保局于2009年率先发布地方规范性文件《场地环境评价导则》^[11] 国家环保部于2014年发布《污染场地风险评估技术导则》;应用研究方面,重金属或有机或复合型^[12-45]污染场地的健康风险评价^[16]、基于风险评价的污染物修复值^[17-8]、模型应用^[19]及风险管理^[20]等都取得了一定成果,但是距离风险评价规范化、标准化和应用广泛性还有不少差距。

在土地资源日益紧张的情况下,采用基于风险控制的工业污染场地管理策略,对于保护人群健康、评估污染场地再利用合理性、开展污染场地治理意义重大。本实验以我国南方红壤区某矿冶区重金属污染场地为研究对象,开展污染土壤调查与采集分析,通过危害识别确定场地主要污染物及污染成因,进一步暴露评估、毒性评估并定量表征场地健康风险;同时,基于风险控制值、国内外相关标准限值等,初步提出污染场地的修复目标值,并给出相应的修复建议,从而为工业污染场地特别是有色金属冶炼矿区重金属污染土地的管理与防控提供借鉴。

1 研究区概况与研究方法

1.1 研究区概况

研究区位于我国南方红壤地区某铅锌冶炼重镇,面积为 1.33 km², 现有用地类型为农田和居住用地。该区原是小麦、玉米等大宗农作物的种植区。同时,也是铅锌矿的重要产区。紧邻当地最大的冶炼企业旧址(该企业于 1951 年建厂 2011 年搬迁,文中简称为 A 企业)和大渣堆(堆积量约 1 000 余万 t,简称为 B 渣堆)。1951 年—2011 年期间,该镇企业数量最多达到 40 余家 整治后仅余 6 家。由于有色金属产业技术落后、环境意识淡薄,研究区内重金属次生污染严重,历史遗留环境问题突出。企业关停或停产后,其原生产车间、生产设备及遗留废渣无人处理处置,成为当地土壤重金属的次生污染源。废渣(酸浸渣、铅渣、中和渣和水淬渣等)重金属元素经风吹、雨淋等进一步扩散,使得重金属污染不断加剧。

前期调查表明 研究区内存在铅、锌、镉、铬、砷和铜等不同程度重金属污染。 耕地因重金属含量高而

荒芜随处可见,生态环境和当地居民身体健康受到威胁。按照当地规划,该场地未来用地类型为工业用地。

1.2 研究方法

1.2.1 布点与样品采集

通过场地踏勘,采用系统分区布点法于整个场地布设监测点,同时,在环境污染健康风险较大的区域进行加密布点(图1)。研究区内共布设采样点位101个,采样点位的垂直布设深度为0~1.5 m,个别样品布设深度达到3.0 m、5.5 m,符合《场地环境调查技术导则》(HJ25.1-2014)、《场地环境监测技术导则》(HJ25.2-2014)的相关要求。

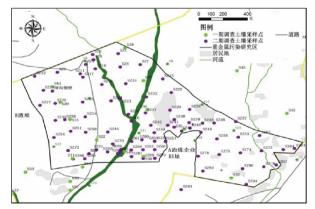


图 1 研究区地理位置及布点示意图

Fig. 1 Map of study area and soil sample locations

土壤样品采用德国手钻采样 ,土工样品采用 XY=150 型钻机采样 ,现场辅助 XRF 设备对土壤中重金属污染物进行现场初步判断。土壤调查各点位采样深度为 $0.2 \times 0.5 \times 1.0 \times 1.5$ 和 3.0 m 不等 ,共采集土壤样品 226 个。

土壤采样过程中 使用弯刀刮去表层约 1 cm 厚土壤 采用小铲子进行取样并转移至土壤专用样品保存玻璃瓶(250 mL)。土壤装样过程中 尽量减少土壤样品在空气中的暴露时间 且消除样品瓶顶空。

1.2.2 样品分析

样品检测指标包括 pH 值、含水率和重金属(铅、砷、镉、锌、铜、汞、总铬和六价铬)。采用 ICP-MS 分析土壤样品中砷、镉、铬、铜和铅 6 种重金属(US EPA 方法 200.8),采用(US EPA7473)规定的方法检测汞,采用 UV-Vis(US EPA 方法 3060A &7169A)检测六价铬,采用微波辅助酸消解法(GB5085.3-2007)预处理、ICP-AES(US EPA 方法 6010C:2007)检测总铬。

样品由澳实分析检测(上海)有限公司进行预处理及测定,并出具符合 CMA 和 CNAS 双重认证的检测报告。

1.2.3 风险评价模型

本研究区调查、采样分析及评估工作是在国家污染场地系列环境标准正式颁布之前完成的,故优先采用了 RBCA(Risk-Based Corrective Action)模型开展人体健康风险定量评估。RBCA模型是通过分层次风险评价方法对具体污染场地进行评价,能大大削减能耗、降低污染场地修复的经济成本。该模型^[21-22]已在国际上(美国、欧洲和中国台湾地区等)得到广泛应用,用途包括污染场地风险评价、制定基于风险的土壤筛选值和修复目标值。RBCA模型按照美国环境保护署的化学物质分类,将化学物质分为致癌物质与非致癌物质^[23]。相应的需要分别计算致癌性风险和非致癌性风险。

致癌物质的致癌风险值(CR)计算公式如下:

$$CR = \frac{IR_{oral} \times EF_{oral} \times ED_{oral} \times SF_{oral}}{BW \times AT} + \frac{IR_{inh} \times EF_{inh} \times ED_{inh} \times SF_{inh}}{BW \times AT} + \frac{IR_{dermal} \times EF_{dermal} \times ED_{dermal} \times SF_{dermal}}{BW \times AT}$$

式中:IR 为摄入比例;EF 为暴露频率;ED 为暴露持续时间;SF 为致癌斜率因子;BW 为体重;AT 为平均时间;下标 oral vinh 和 dermal ,分别为经口摄入、呼吸吸入和皮肤接触。

非致癌物质的危害商(HQ)计算公式如下:

$$HQ = \frac{IR_{\rm oral} \times EF_{\rm oral} \times ED_{\rm oral}}{BW \times AT \times RfD_{\rm oral}} + \frac{IR_{\rm inh} \times EF_{\rm inh} \times ED_{\rm inh}}{BW \times AT \times RfD_{\rm inh}} + \frac{IR_{\rm demal} \times EF_{\rm demal} \times ED_{\rm demal}}{BW \times AT \times RfD_{\rm demal}}$$

式中:RfD 为参考剂量 其他同上。

研究区土工样品评估表明,场地内 1.0 m 以上土壤均为素填土。为提高修复相关估算精度,降低后期修复成本,将按照采样深度将土壤分为 3 个层次 (第 $1 \text{ 层 } 0 \sim 0.3 \text{ m}$,第 $2 \text{ 层 } 0.3 \sim 0.6 \text{ m}$,第 $3 \text{ 层 } 0.6 \sim 1.0 \text{ m}$),并分别计算各层次各污染物的健康风险。

另外,研究区土壤中含铅污染物,RBCA模型不适用铅污染物的风险表征,主要原因是铅污染物较为特殊,以血铅方式^[24-25]影响人体健康,国际上较认可采用特定血铅模型(综合暴露吸收生物动力学模型,IEUBK;成人血铅模型,ALM)进行风险描述。因此,不讨论铅污染物的致癌或非致癌风险,仅研究铅以外污染物的健康风险。

2 健康风险评估

2.1 危害识别

土壤样品 pH 值检测结果为 4.6 ~ 7.92 其中 92% 土壤样品 pH 检测值小于 7 ,研究区土壤整体偏弱酸性。

土壤中污染物浓度超过筛选值的将被筛选出作为关注污染物。我国现行土壤环境质量评价标准^[26-27] 暂无针对住宅用地、公共用地和工业用地等土地利用方式的明确规定 新《土壤环境质量标准》(修订草案)仍处于征求意见阶段 因此 结合本场地未来用地类型(工业用地) 选用《展览会用地土壤环境质

量评价标准》(暂行)(HJ350-2007)B级标准作为土壤筛选值,并对场地污染物进行危害识别。研究区土壤以重金属复合污染为主,集中于表层土壤($0 \sim 0.6 \text{ m}$)。土样中铅、砷、镉、锌、铜、汞、总铬和六价铬均有不同程度检出。其中,总铜、总铬、总汞和六价铬检出率较低,且超标率低于1%。经潜在污染物筛选与识别,确定场地内主要关注污染物为四类重金属,包括铅、砷、镉、锌。由表1可知,铅污染相对较重,浓度范围为 $22 \sim 49$ 694 mg • kg $^{-1}$ 最大超标倍数为82 超标率为70%; 砷浓度范围为 $1.96 \sim 475$ 最大超标倍数为 $12.96 \sim 475$ 是大超标倍数为 $12.96 \sim 475$ 是大超标倍数为 $12.96 \sim 475$ 是大超标倍数为 $12.96 \sim 475$ 是大超标倍数为 $12.98 \sim 48.78\%$;银浓度范围为 $1.96 \sim 475$ 是大超标倍数为 $14.98 \sim 48.78\%$ 。

表 1 关注污染物的确定

Table 1 Screening contaminants of concern

关注污染物	浓度/(mg • kg ⁻¹)	《展览会用地土壤环境质量评价标准》(暂行) HJ 350-2007 B 级标准/(mg • kg ⁻¹)	是否有潜在致癌风险
铅	22 ~49 694	600	是
砷	1. 96 ~ 475	80	是
镉	0. 044 ~ 262. 09	22	是
锌	135 ~22 470	1 500	否

从污染物分布范围来看。研究区超标点以 A 搬迁厂区和 B 渣堆为中心。高值污染区集中分布特征明显;同时,中、低值污染区集中于东北向和西南向,并随与中心距离增大而递减,与当地风向较为吻合。从污染物分布深度来看,各污染物的污染范围存在一定程度的叠加,各污染物的污染范围随深度增加而减小。因此,建立研究区污染场地概念模型即污染源一污染途径—受体:场地污染源主要为以 A 企业为代表的冶炼厂区旧址,以大渣堆为代表的无序堆放的渣堆,主要污染途径为有组织和无组织的大气排放、地表径流和渗滤液;场地以重金属污染为主,集中于表土(0~0.6 m),污染深度达到 1.0 m。调查结果与国内现有的研究较为吻合,如国内学者杜平等[28]对某炼锌厂周围土壤中的重金属垂直分布研究、田素军等[29]对上海市某污染场地的重金属健康风险评价结果较一致即重金属污染物集中于表层土壤。

2.2 暴露评估

暴露评估指定量或定性估计暴露量、暴露频率、暴露期和暴露方式。场地内关注污染物对人体健康的影响主要取决于污染物的污染水平和土地利用方式。本研究区场地未来用地类型为工业用地(非敏感用地) 敏感受体主要为工业园区内工人 因此 暴露情景为以工业用地为代表的非敏感用地。其中 场地地下水不作为饮用水源不予考虑。根据场地利用状况和重金属污染物特征 暴露人群选择场地工人 暴露途径主要为直接摄入、皮肤接触、颗粒物吸入(室内和室外)。

表 2 暴露参数 Table 2 Exposure parameters

	暴露参数	参数意义	参数值(成人)
1	${ m AT}_{ m ca}$	致癌平均时间/y	72
2	$\mathrm{AT}_{\mathrm{nc}}$	非致癌平均时间/y	25
3	BWa	体重 /kg	56. 8
4	Ha	身高/cm	156. 3
5	EDa	暴露持续时间/a	25
6	EFa	暴露频率/(d•a ⁻¹)	250
7	EFIa	室内暴露频率/(d•a ⁻¹)	187. 5
8	EFOa	室外暴露频率/(d•a ⁻¹)	62. 5
9	OSIRa	日土壤摄入量/(mg • d ⁻¹)	100
10	DAIRa	日空气摄入量/(m³ • d ⁻¹)	14. 5
11	GWCRa	日饮水摄入量/(L • d ⁻¹)	1.0
12	SER	暴露皮肤所占体表面积比(无量纲)	0. 18
13	SSAR	皮肤表面土壤粘附系数/(mg•cm ⁻²)	0. 2

本研究区风险评价所需的场地特征参数主要来自场地的实测数值及 ASTM 标准推荐值 ,暴露参数的 取值主要参考国内相关环境标准 ,力求贴近我国本土实际。

2.3 毒性评估

毒性评估主要分析关注污染物的健康效应,包括致癌效应和非致癌效应,确定污染物的毒性参数(致癌斜率因子、参考剂量等)。

本研究确定的4种关注污染物为铅、砷、镉和锌,可通过食物、皮肤接触和呼吸等途径进入人体,与蛋白质及各种酶发生强烈的相互作用,使其失去活性,造成人体消化、神经、呼吸和免疫系统造成急性或慢性毒性影响,甚至导致死亡,后果极为严重。基于美国环保署(US EPA)致癌物质分类标准,场地中重金属污染物砷为明确的化学致癌物,镉为很可能的化学致癌物,铅、锌为非致癌物。其中,污染物毒性参数见表3,主要来源于美国环保署综合风险信息系统(IRIS)。

表 3 污染物毒性参数

Table 3 Toxic parameters of contaminants

	致癌斜率因子			参考剂量			吸收效率因子		
污染物	经口摄入 SFo/ (mg•(kg• d) ⁻¹)	呼吸吸入 SFi/ (mg•(kg• d) ⁻¹)	皮肤接触 SFd/ (mg•(kg• d) ⁻¹)	经口摄入 RfDo/ (mg•(kg• d) ⁻¹)	呼吸吸入 RfDi/ (mg•(kg• d) ⁻¹)	皮肤接触 RfDd/ (mg•(kg• d) ⁻¹)	经口摄入 ABSo 无量纲	消化道吸收 ABSgi 无量纲	皮肤吸收 ABSd 无量纲
砷(无机)	1. 50E +00	4. 30E +00	1.50E + 00	3. 00E - 04	3. 83E - 06	3. 00E - 04	1	1	0. 03
镉	_	7.05E + 00	_	1. 00E - 03	2. 55E - 06	2. 50E - 05	1	0. 025	0.001
锌	_	_	_	3. 00E - 01	_	3. 00E -01	1	1	_

注: "一"表示物质对应途径没有相关危害或缺乏毒理数据;美国环保局没有制定无机铅的参考剂量和致癌参数,我国《污染场地风险评估技术导则》中也没有涉及无机铅的相关参数。

2.4 风险表征

风险表征是在暴露评估和毒性评估的基础上,采用风险评估模型计算土壤中关注污染物的致癌风险和危害商。本研究区风险表征仅针对3种关注污染物砷、镉和锌,不包括铅。

2.4.1 单一污染物致癌风险

目前各国或地区标准制定时污染物可接受的非致癌危害商一般为 1 ,致癌风险水平一般在 10^{-6} ~ 10^{-4} 范围之内 ,如荷兰为 10^{-4} ,加拿大和新西兰为 10^{-5} ,美国、澳大利亚及中国香港为 10^{-6} 。我国有关标准规定 ,当单一污染物致癌风险水平大于 10^{-6} 或非致癌危害商大于 1 时 ,可能对人体具有危害。

表 4 为单一污染物的风险值计算结果。各层土壤中砷的各个暴露途径累积致癌风险均高于致癌目标风险水平 1.0E -6 累积非致癌危害商均大于目标危害商 1 场地内敏感受体健康处于不可接受风险水平。各层土壤中镉的各个暴露途径累积致癌风险均大于 1.0E -6 累积非致癌危害商均大于 1 场地内敏感受体健康处于不可接受风险水平。各层土壤中锌的各个暴露途径累积非致癌危害商均小于 1 场地内敏感受体健康处于可接受风险水平。因此 研究区环境存在健康风险 重金属累积风险水平不可接受。场地后期需要针对砷、镉污染物采取必要的防控措施。

表 4 单一污染物的风险值计算

Table 4 Value-at-risk calculations of individual contaminants

序号 污染物	二边地	第1层		第2层		第3层	
	/5条初	致癌风险	危害商	致癌风险	危害商	致癌风险	危害商
1	砷	1.01E -3	1.65E + 1	3. 31E -4	5.39E + 0	2. 74E – 4	4. 4E +0
2	镉	2. 29E – 5	2.9E + 0	2. 59E – 5	3.2E + 0	9. 1E – 6	1.2E + 0
3	锌	_	1. 2E – 1	_	4. 7E – 2		1. 1E – 1

注:"一"表示物质对应途径没有相关危害或因缺乏毒理数据而未计算其风险值。

2.4.2 暴露风险贡献率分析

单一污染物经不同暴露途径的风险贡献率不 同,风险贡献率越高,表明暴露途径对受体的危害 越大。

图 2~图 4 为 3 种关注污染物(砷、镉和锌)经不 同暴露途径导致的致癌风险和非致癌风险的贡献 率。该场地主要致癌风险来源于砷和镉,锌则表现 为非致癌;砷各暴露途径危害顺序为直接摄入>室 内吸入 > 室外吸入 > 皮肤接触,直接摄入途径贡献 率为69%;镉各暴露途径危害顺序为室内吸入>室 外吸入,且室内颗粒物吸入途径贡献率为87%;锌各 暴露途径非致癌危害商危害顺序为直接摄入 > 皮肤 接触,且直接摄入途径贡献率达到80%。

2.5 不确定性分析

场地健康风险评估[30]是一项毒理学、流行病学、 化学、地质学及环境学等多门学科的交叉领域,突出 特点表现为参数多、较为复杂和系统性强。由于主 客观原因 风险评估各阶段不可避免地存在许多不 确定性因素。

- 1)数据收集和分析阶段:研究区面积较大,可能 存在污染较重区未能布点的情形。同时,土壤具有 非均质性 pH、有机质、含水率和土壤胶体的不同将 影响重金属的吸附和转化,使得污染物的检测结果 重现性不一致。
- 2) 暴露评估阶段: 部分场地特征参数借鉴美国 ASTM 的标准,与污染场地实际情况存在一定差异 性,评估结果精准度存在不确定性。
- 3) 毒性评估阶段: 受毒理学发展限制 ,毒性数据 Fig. 3 来源于动物实验,应用于人体健康评价可能存在外 推误差。另外 我国目前尚未建立完整的毒理数据库 实际应用中以借鉴为主。由于人种和地区的差异,

国外的暴露参数并不能准确反映中国人群的暴露特征。 4) 风险表征阶段: 模型选择对于风险值计算结果具有重要影响 IRBCA 模型系统性较强且已在国内外

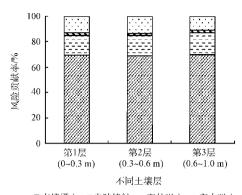
得到广泛应用,但是,众多参数并非逐一根据我国特定的环境与地质场景所设,增加了风险评价结果的不 确定性。

修复目标值及修复技术的讨论

3.1 修复目标值建议

当污染场地风险评估结果超过可接受风险水平 需要计算土壤中关注污染物的风险控制值 分析基于 致癌效应和非致癌效应的土壤风险控制值,并选择其最小值作为最终污染场地土壤风险控制值。同时,该 风险控制值是确定土壤修复目标值的主要参考。

我国《污染场地土壤修复技术导则》(HJ25.4-2014)提出了修复目标值的确定方法,目标合理性为其 要求的基本原则。应当注意的是,修复目标值不等同于风险控制值[31],某种程度上可认为是"校正值", 即将土壤风险控制值与现有的土壤质量标准/限值及当地背景值对比,并综合考虑技术可行性、经济可接



図直接摄入 □皮肤接触 ■室外吸入 □室内吸入

图 2 砷污染不同暴露途径的风险贡献率 Risk contribution by different exposure pathways of As

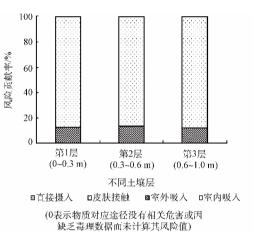


图 3 镉污染不同暴露途径的风险贡献率

Risk contribution by different exposure pathways of Cr

受性等多种要素。同时 应用于场地修复或管理时 场地修复目标值最终需经专家评审会论证确定。

表 5 为场地关注污染物的风险控制值、国内外相关标准中的相应限值及当地背景值。基于修复目标值的确定方法,种的风险控制值为 $1.27~{\rm mg} \cdot {\rm kg}^{-1}$,低于其当地土壤背景值 ($13.41~{\rm mg} \cdot {\rm kg}^{-1}$),并且远小于国内相关筛选标准值。因此,从避免过度修复和经济性角度权衡,初步建议砷的修复目标值为 $13.41~{\rm mg} \cdot {\rm kg}^{-1}$ 。镉的风险控制值为 $21.50~{\rm mg} \cdot {\rm kg}^{-1}$ 高于其当地土壤背景值 ($7.02~{\rm mg} \cdot {\rm kg}^{-1}$),低于展览会用地 B 级标准值、北京市筛选值与美国筛选值,初步建议镉的修复目标值为 $21.50~{\rm mg} \cdot {\rm kg}^{-1}$ 。锌污染对人体健康的危害表现为非致癌危害商,且计算得到研究区锌的风险控制值为 $187~250~{\rm mg} \cdot {\rm kg}^{-1}$,远大于研究区内锌的最大检出浓度值,因此,场地内锌污染可不考虑修复。

表 5 工商业用地情境下 场地土壤风险控制值及与国内外相关标准值比较

Table 5 Soil risk control values of the site and comparison between guideline values for soil contaminants in domestic and foreign countries for industrial and commercial land use scenarios

污染物	风险控制值/ (mg·kg ⁻¹)	展会用地 B 级标准值 ⁽¹⁾ /(mg·kg ⁻¹)	北京市筛选值 ⁽²⁾ /(mg•kg ⁻¹)	美国筛选值 ⁽³⁾ /(mg • kg ⁻¹)	当地"十一五"土壤背景值 /(mg·kg ⁻¹)
砷	1. 27	80	20	1.60	13. 41
镉	21. 50	22	150	800	7. 02
锌	187 250	1 500	10 000	310 000	3 800

注:(1)为《展览会用地土壤环境质量评价标准》(暂行)(HJ 350-2007)B 级标准;(2)为《场地土壤环境风险评价筛选值》(DB11/T811-2011)工业用地;(3)为《US EPA regional screening level (RSL) summary table》(美国环境保护署九区筛选值(RSL) 2014年5月更新)。

铅污染物修复目标值的确定不同于其他重金属。存在较多争议。本场地部分区域铅浓度较高。结合土地规划、社会要素和修复经济成本等。综合比较之下(表 6) 初步建议铅的修复目标值为 $600 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

表 6 国内外土壤铅污染相关标准限值比较

Table 6 Comparison of guideline values for Pb contaminants in soil between domestic and foreign countries

mg • kg⁻¹

污染物	展会用地 B 级标准值	北京市筛选值	美国筛选值	———— 当地"十一五"土壤背景值
铅	600	1 200	800	37

注:说明同表5。

3.2 修复技术建议

已有的环境调查与危害识别表明 研究区仍然存在污染源。建议对污染源进行控制 防止重金属污染物继续迁移扩散 确保区域内污染不再加重。

重金属无法从环境中彻底消失,修复技术的选择建议结合风险控制理论^[32]。目前,重金属污染土壤修复与治理有多种途径^[33]:一是改变重金属在土壤中的存在形态,使其固定,降低其在环境中的迁移性和生物可利用性,如固化/稳定化技术;二是从土壤中去除重金属,使其存留浓度接近或达到土壤重金属背景值,比如换土法、土壤淋洗技术^[34]、电动修复技术;三是植物修复技术,包括植物吸收、植物固定技术或对受污染区域绿化以减少因水土流失引发的重金属污染扩散;四是直接将重金属污染土壤挖掘至指定地点做集中处理,如水泥窑焚烧技术等。综合地域特征、技术可行性、实施周期、资金成本等因素,建议水泥窑回转焚烧技术、固化/稳定化技术、土壤淋洗技术、植物修复技术作为备选技术。

此外,研究区需要修复的区域面积大、地形复杂,施工难度较大,建议修复工程的实施与工业园区的建设统筹开展,如种植能源作物并投资配套工厂、土壤固化/稳定化后用作地基或路基等。研究区前期风险评价采用分层评价模式,建议修复土方量估算及后期工程方案设计均采用分层的方式,以保障修复工程实施的高效性,并降低总体修复成本。

4 结论

- 1)研究区危害识别表明,土壤污染以重金属复合污染为主,关注污染物为四类重金属,包括铅、砷、镉、锌,集中于表层土壤(0~0.6 m),并呈现空间分布规律性即污染物浓度随着与污染源距离增大而递减,与当地风向有相关性。
- 2) 研究区环境存在健康风险 重金属污染物累积风险不可接受。针对砷、镉、锌污染 ,开展分层(第1层0~0.3 m、第2层0.3~0.6 m、第3层0.6~1.0 m) 健康风险评价 结果表明: 砷、镉的各个暴露途径累积致癌风险水平均高于1.0E-6 ,累积非致癌危害商均大于1 ,风险水平不可接受;锌的各个暴露途径累积非致癌危害商均小于1 ,风险水平可接受。
- 3)对研究区重金属污染物的修复目标值进行探讨,比较分析风险控制值及国内外相关标准限值等,初步建议砷、镉、铅的修复目标值分别为:13. 41、21. 50 和 600 $\mathrm{mg} \cdot \mathrm{kg}^{-1}$ 。
- 4)基于健康风险评估结论、建议当前研究区对污染源采取控制措施、防止污染继续加重。长远来看,建议水泥窑回转焚烧技术、固化/稳定化技术、土壤淋洗技术和植物修复技术作为备选技术、修复工程实施与当地工业园区建设统筹开展。

参考文献

- [1] 王显炜 徐友宁 杨敏 等. 国内外矿山土壤重金属污染风险评价方法综述[J]. 中国矿业 2009 18(10):54-56
- [2] 谢剑 李发生. 中国污染场地修复挑战——中国污染场地修复与再开发[J]. 环境保护,2012(Z1):14-24
- [3] 周友亚 颜增光 ,周光辉 ,等. 制定场地土壤风险评价筛选值中关注污染物的预筛选方法 [J]. 环境工程技术学报 ,2011 , 1(3):264-269
- [4] 崔超 窦立宝 熊婷 筹. 污染场地人体健康风险评估研究[J]. 工业安全与环保 ,2011 ,37(7):57-59
- [5] ELEONORA W, DAWN I, RAFAL K, et al. Human health risk assessment case study: An abandoned metal smelter site in Poland [J]. Chemosphere, 2002, 47(5):507-515
- [6] 陈梦舫 骆永明 宋静 等. 中、英、美污染场地风险评估导则异同与启示[J]. 环境监测管理与技术,2011,23(3):14-18
- [7] SAPONARO S , SEZENNA E , BONOMO L. Remediation actions by a risk assessment approach: a case study of mercury contamination [J]. Water Air & Soil Pollution , 2005 , 168(1): 187-212
- [8] PHILLIPS L J, MOYA J. Exposure factors resources: Contrasting EPA's exposure factors handbook with international sources
 [J]. Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology, 2014, 24:233-243
- [9] TURLE R, NASON T, MALLE H, et al. Development and implementation of the CCME Reference Method for the Canada—Wide Standard for Petroleum Hydrocarbons (PHC) in soil: A case study [J]. Analytical & Bioanalytical Chemistry, 2007, 387 (3):957-64
- [10] MEGSON D, DACK S, MOORE M. Limitations of the CLEA model when assessing human health risks from dioxins and furans in soil at an allotments site in Rochdale, NW England [J]. Journal of Environmental Monitoring, 2011, 13(7):1983-90
- [11] 北京市质量技术监督局. DB11 /T 656-2009 场地环境评价导则[S]. 北京:中国环境科学出版社 2009
- [12] 曾纪勇, 赵艳玲, 李建华, 等. 重金属污染场地再利用的健康风险评估研究[J]. 工业安全与环保, 2013, 39(4):59-62
- [13] 钟茂生,姜林,姚珏君,等.基于特定场地污染概念模型的健康风险评估案例研究[J].环境科学,2013,34(2): 647-652
- [14] 房吉敦, 杜晓明, 李政, 等. 某复合型化工污染场地分地层健康风险评估[J]. 环境工程技术学报, 2013, 3(5): 451-457
- [15] CAO X, SHAO Y, DENG W, et al. Spatial distribution and potential ecologic risk assessment of heavy metals in the sediments of the Nansi Lake in China [J]. Environmental Monitoring & Assessment, 2014, 186(12):8845-8856
- [16] 丁爱中,刘玉兰,程莉蓉, 孫.环境事件污染场地健康风险评估方法初步研究[J].北京师范大学学报:自然科学版, 2009,45(5):469-472
- [17] 张厚坚,王兴润,陈春云, 等. 典型铬渣污染场地健康风险评价及修复指导限值[J]. 环境科学学报,2010,30(7):

1445-1450

- [18] 化勇鹏. 污染场地健康风险评价及确定修复目标的方法研究[D]. 武汉:中国地质大学,2012
- [19] 施烈焰, 曹云者, 张景来, 等. RBCA 和 CLEA 模型在某重金属污染场地环境风险评价中的应用比较 [J]. 环境科学研究, 2009, 22(2):241-247
- [20] 潘云雨,宋静,骆永明.基于人体健康风险评估的冶炼行业污染场地风险管理与决策流程[J].环境监测管理与技术, 2010,22(3):55-61
- [21] SONNENFELD, PAUL. Activity and use limitations applied to risk-based corrective action-a checklist for efficacy [J]. Remediation Journal, 2002, 13(1):99-105
- [22] SHIH HSIEN C, CHUNG YIH K, JIUNN-WEN W, et al. Comparison of RBCA and Cal-TOX for setting risk-based cleanup levels based on inhalation exposure [J]. Chemosphere, 2004, 56(4):359-367
- [23] 郝萌萌,王济,张一修.城市环境污染的三种健康风险评价模型及比较[J].中国人口:资源与环境,2010,20(5): 36-39
- [24] 张红振, 骆永明, 章海波, 等. 基于人体血铅指标的区域土壤环境铅基准值[J]. 环境科学, 2009, 30 (10):3036-3042
- [25] 张园, 耿春女 蔡超. 铅暴露对人体健康风险评价的模型综述[J]. 环境化学, 2013, 32(6):943-951
- [26] 王国庆, 骆永明, 宋静, 等. 土壤环境质量指导值与标准研究 I 国际动态及中国的修订考虑 [J]. 土壤学报 2005, 42 (4):666-673
- [27] 陈鸿汉, 谌宏伟, 何江涛, 等. 污染场地健康风险评价的理论和方法[J]. 地学前缘, 2006, 13(1):216-223
- [28] 杜平,张跃进,杜晓明,等.某锌厂周围表层土壤及典型剖面镉污染特征[J].环境科学研究 2006,19(5):113-117
- [29] 田素军, 李志博. 重金属污染场地调查和健康风险评估: 个案研究[J]. 安全与环境工程 2010 ,17(3): 32-35
- [30] 李广贺. 污染场地环境风险评价与修复技术体系[M]. 中国环境科学出版社, 2010
- [31] 李春平, 张峰, 马烈. 污染场地风险评估技术方法比较分析[J]. 中国资源综合利用, 2015, 33(7):47-52
- [32] 宋云, 尉黎, 王海见. 我国重金属污染土壤修复技术的发展现状及选择策略[J]. 环境保护, 2014, 42(9):32-36
- [33] 骆永明. 污染土壤修复技术研究现状与趋势[J]. 化学进展, 2009, 21(2/3):558-565
- [34] DERMONT G, BERGERON M, MERCIER G, et al. Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies and field applications [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 152(1):1-31