

# 某化工企业厂界内及周边土壤中二噁英健康风险评估

翟有朋<sup>1</sup>, 杨文武<sup>1\*</sup>, 张宗祥<sup>1</sup>, 徐蕾<sup>2</sup>

(1. 泰州市环境监测中心站, 江苏 泰州 225300; 2. 徐州市环境监测中心站, 江苏 徐州 221008)

**摘要:**在某化工企业厂界内及周边布设9个土壤点位,对其二噁英进行检测与分析,依据《污染场地风险评估技术导则》对土壤中二噁英进行健康风险评估。结果表明,9个土壤点位二噁英毒性当量浓度为3.72~20.3 pg/g,均值为9.1 pg/g,均处于安全水平;在经口摄入、皮肤接触和吸入土壤颗粒物3种暴露途径下,只有4#点位具有较低的致癌风险;4#点位代表的场地区域为风险不可接受的污染区域,基于致癌效应的土壤风险控制值为 $1.84 \times 10^{-5}$  mg/kg。提出,应尽快研究并制定土壤中二噁英的标准限值。

**关键词:**土壤;二噁英;健康风险评估;化工企业厂界内

中图分类号:X53

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2017)06-0059-05

## Health Risk Assessment of Dioxins in Soil from in and around A Chemical Company

ZHAI You-peng<sup>1</sup>, YANG Wen-wu<sup>1\*</sup>, ZHANG Zong-xiang<sup>1</sup>, XU Lei<sup>2</sup>

(1. Taizhou Environmental Monitoring Center, Taizhou, Jiangsu 225300, China; 2. Xuzhou Environmental Monitoring Central Station, Xuzhou, Jiangsu 221008, China)

**Abstract:**9 soil sampling points were set in and around a chemical company and dioxin in these samples were detected and analyzed. The health risk of dioxin in soil were evaluated according to "Technical guidelines for risk assessment of contaminated sites". The results showed that the concentration of dioxins ranged from 3.72 to 20.3 pg/g I-TEQ with an average of 9.1 pg/g I-TEQ, which indicates a safe level. Under the three exposed ways of mouth intaking, skin contacting and inhaling soil particles, only point No. 4 showed low carcinogenic risk. This site represents unacceptable risk pollution area. Its soil risk control value based on the carcinogenic effect was  $1.84 \times 10^{-5}$  mg/kg. It is necessary that study on and standardizing the control value of dioxin in soil should be taken as soon as possible.

**Key words:**Soil; Dioxin; Health risk assessment; In and around a chemical company

二噁英是75种多氯代二苯并对二噁英(PCDDs)和135种多氯代二苯并呋喃(PCDFs)的总称<sup>[1]</sup>,广泛分布于环境介质中(大气、水、土壤等),是环境中人类已知的毒性最强且具有持久性的一类化合物,给人类赖以生存的环境和身体健康带来了巨大的安全隐患<sup>[2]</sup>。2001年5月23日,包括中国在内的90多个国家和地区签署了《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》(POPs公约),二噁英被纳入其中。目前发现只有17种2,3,7,8-位被氯取代的PCDD/Fs才具有生物毒性,其中毒性最强的是2,3,7,8-TCDD。为了便于评价二噁英的毒性,国际上引入毒性当量因子TEF(Toxic Equivalency Factor)。现依据文献[3],对某

化工企业厂界内及周边居民区土壤中的二噁英污染物进行风险评估。

## 1 研究方法

### 1.1 采样点

采样点设置在某化工企业厂界内及周边的居民区,根据该企业焚烧排气筒所在位置与当地的主导风向(东南风),共布设9个土壤监测点位,其中

收稿日期:2017-05-25;修订日期:2017-06-12

基金项目:江苏省环保科研课题基金资助项目(2014013);江苏省环境监测科研基金资助项目(1607)

作者简介:翟有朋(1984—),男,工程师,硕士,从事环境监测工作。

\* 通讯作者:杨文武 E-mail:95876957@qq.com

1#~7#点位位于厂界内;8#~9#点位位于居民区,作为敏感点,见表1。

表1 土壤监测点位

点位编号	方位	距离排气筒距离/m
1#	东南方	200
2#	西北方	50
3#	西北方	100
4#	西北方	200
5#	西北方	250
6#	西北方	400
7#	西南方	200
8#	西北方	1 000
9#	西北方	1 400

## 1.2 样品采集与分析

土壤样品采集参考文献[4-5]。采集5点混合样,即中心一点加四周相隔5m处附近的4个点,利用GPS定位中心点位置。各点均采集一段直径4cm,深度为10cm圆柱形表层土壤,将5个点采集的土壤样品充分混合,保存在事先清洗干净,并用有机溶剂处理过的磨口棕色玻璃瓶中,贴好标签,并在记录纸上详细记录土壤信息及采样点位信息。运输过程中密封避光,实验室内低温避光冷藏。

土壤样品制备好后,经过快速溶剂萃取<sup>[6]</sup>、净

化、浓缩等一系列操作规程,将浓缩液定容至1mL,待用高分辨气相色谱-质谱检测<sup>[7-8]</sup>。

## 1.3 健康风险评估方法

依据文献[3],对土壤中的二噁英污染物进行风险评估。致癌效应用单一污染物的致癌风险值表示,非致癌效应用单一污染物的危害商表示。若单一污染物的致癌风险值超过可接受致癌风险水平 $10^{-6}$ 或危害商超过可接受危害商1的采样点,其代表的场地区域应划定为风险不可接受的污染区域;反之,其代表的场地区域应划定为风险可接受的污染区域。

### 1.3.1 二噁英暴露评估

选取最主要的3种暴露途径,即经口摄入土壤、皮肤接触土壤和吸入土壤颗粒物,进行二噁英暴露评估。1#~7#点位,位于厂区内,属于非敏感点位,根据成人期的暴露来评价污染物的致癌风险与非致癌风险。8#~9#点位,位于居民区,属于敏感点位,根据儿童期和成人期的暴露来评估污染物的致癌风险;对于非致癌效应,根据儿童期暴露来评估污染物的非致癌危害风险。

### 1.3.2 二噁英风险表征

土壤中单一污染物的致癌效应用致癌风险值表示,非致癌风险用危害商表示,相关表征公式见表2,相关参数的取值见文献[3]。

表2 土壤中单一污染物致癌风险和危害商表征公式

接触途径	致癌风险	危害商
经口摄入土壤	$CR_{ois} = OISER_{ca} \times C_{sur} \times SF_o$	$HQ_{ois} = \frac{OISER_{nc} \times C_{sur}}{RfD_o \times SAF}$
皮肤接触土壤	$CR_{des} = DCSE_{ca} \times C_{sur} \times SF_d$	$HQ_{des} = \frac{DCSE_{nc} \times C_{sur}}{RfD_d \times SAF}$
吸入土壤颗粒物	$CR_{pis} = PISER_{ca} \times C_{sur} \times SF_i$	$HQ_{pis} = \frac{PISER_{nc} \times C_{sur}}{RfD_i \times SAF}$

$CR_{ois}/HQ_{ois}$ —经口摄入土壤途径的致癌风险/危害商,无量纲

$CR_{des}/HQ_{des}$ —皮肤接触土壤途径的致癌风险/危害商,无量纲

$CR_{pis}/HQ_{pis}$ —吸入土壤颗粒物途径的致癌风险/危害商,无量纲

$OISER_{ca}/OISER_{nc}$ —经口摄入土壤暴露量(致癌效应)/(非致癌效应), $[kg(土壤)/kg(体重)]/d$

$DCSE_{ca}/DCSE_{nc}$ —皮肤接触途径的土壤暴露量(致癌效应)/(非致癌效应), $[kg(土壤)/kg(体重)]/d$

$PISER_{ca}/PISER_{nc}$ —吸入土壤颗粒物的土壤暴露量(致癌效应)/(非致癌效应), $[kg(土壤)/kg(体重)]/d$

$C_{sur}$ —表层土壤中污染物质量比, $mg/kg$

$SF_o$ —经口摄入致癌斜率因子, $1/[mg(污染物)/kg(体重)]/d$

$SF_d$ —皮肤接触致癌斜率因子, $1/[mg(污染物)/kg(体重)]/d$

$SF_i$ —呼吸吸入致癌斜率因子, $1/[mg(污染物)/kg(体重)]/d$

$RfD_o$ —经口摄入参考剂量, $[mg(污染物)/kg(体重)]/d$

$RfD_d$ —皮肤接触参考剂量, $[mg(污染物)/kg(体重)]/d$

$RfD_i$ —呼吸吸入参考剂量, $[mg(污染物)/kg(体重)]/d$

SAF—暴露于土壤的参考剂量分配系数,无量纲

1.3.3 二噁英风险控制值

如污染场地的风险值未超过可接受风险水平,则结束风险评估工作;如污染场地的风险值超过可接受风险水平,则计算土壤中二噁英污染物的风险控制值。

比较计算得到的基于致癌效应与非致癌风险的土壤风险控制值,选择较小的值作为污染场地的土壤风险控制值。基于致癌效应与非致癌风险的土壤中二噁英风险控制值计算公式见表3,相关参数的取值见文献[3]。

表3 基于致癌效应和非致癌风险的土壤风险控制值计算公式

基于途径	致癌效应	非致癌风险
经口摄入土壤	$RCVS_{ois} = \frac{ACR}{OISER_{ca} \times SF_o}$	$HCVS_{ois} = \frac{RfD_o \times SAF \times AHQ}{OISER_{nc}}$
皮肤接触土壤	$RCVS_{des} = \frac{ACR}{DCSER_{ca} \times SF_d}$	$HCVS_{des} = \frac{RfD_d \times SAF \times AHQ}{DCSER_{nc}}$
吸入土壤颗粒物	$RCVS_{pis} = \frac{ACR}{PISER_{ca} \times SF_i}$	$HCVS_{pis} = \frac{RfD_i \times SAF \times AHQ}{PISER_{nc}}$

RCVS<sub>ois</sub>/HCVS<sub>ois</sub>—基于经口摄入途径致癌效应/非致癌效应的土壤风险控制值,mg/kg  
 RCVS<sub>des</sub>/HCVS<sub>des</sub>—基于皮肤接触途径致癌效应/非致癌效应的土壤风险控制值,mg/kg  
 RCVS<sub>pis</sub>/HCVS<sub>pis</sub>—基于吸入土壤颗粒物途径致癌效应/非致癌效应的土壤风险控制值,mg/kg  
 OISER<sub>ca</sub>/OISER<sub>nc</sub>—经口摄入土壤暴露量(致癌效应)/(非致癌效应),[kg(土壤)/kg(体重)]/d  
 DCSE<sub>ca</sub>/DCSE<sub>nc</sub>—皮肤接触途径的土壤暴露量(致癌效应)/(非致癌效应),[kg(土壤)/kg(体重)]/d  
 PISER<sub>ca</sub>/PISER<sub>nc</sub>—吸入土壤颗粒物的土壤暴露量(致癌效应)/(非致癌效应),[kg(土壤)/kg(体重)]/d  
 ACR—可接受致癌风险,无量纲,取值10<sup>-6</sup>  
 AHQ—可接受危害商,无量纲,取值为1  
 SF<sub>o</sub>—经口摄入致癌斜率因子,1/{[mg(污染物)/kg(体重)]/d}  
 SF<sub>d</sub>—皮肤接触致癌斜率因子,1/{[mg(污染物)/kg(体重)]/d}  
 SF<sub>i</sub>—呼吸吸入致癌斜率因子,1/{[mg(污染物)/kg(体重)]/d}  
 RfD<sub>o</sub>—经口摄入参考剂量,[mg(污染物)/kg(体重)]/d  
 RfD<sub>d</sub>—皮肤接触参考剂量,[mg(污染物)/kg(体重)]/d  
 RfD<sub>i</sub>—呼吸吸入参考剂量,[mg(污染物)/kg(体重)]/d

2 结果与讨论

2.1 二噁英水平及空间分布特征

调查区域春夏季多为东南风、秋季多为东北风、冬季多为北风,常年主导风向为东南风。9个土壤点位,17种PCDD/Fs毒性当量浓度及空间分布特征见图1。厂界内,7个土壤点位二噁英毒性当量浓度为4.05~20.3 pg/g,均值为10.6 pg/g;居民区,2个敏感点位的二噁英毒性当量浓度范围为3.72~3.86 pg/g,均值为3.79 pg/g;均远远低于日本土壤环境质量标准中二噁英的标准限值3 ng/g(我国参照的)。

发现2个土壤敏感点位PCDD/Fs毒性当量浓度均比厂内的低,说明居民区的土壤受到污染程度较厂内的小。厂区内,4#点位PCDD/Fs毒性当量浓度最大,主要是由于该点位位于研究区域常年主导风向向下风向及废弃物焚烧炉排放的PCDD/Fs最大浓度落地处。7#点位PCDD/Fs毒性当量浓度高

于1#~3#与5#~6#,这可能是由于受到该区域秋季盛行东北风的影响,也有可能是受到其他污染源的影响。

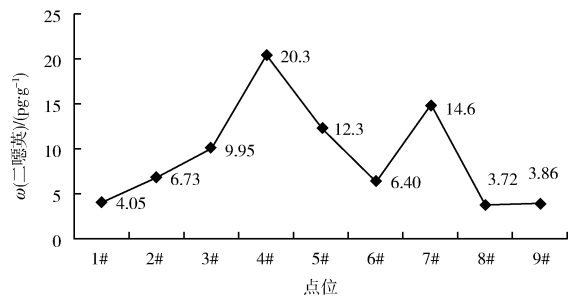


图1 9个土壤点位中17种PCDD/Fs空间分布

据相关研究,不同来源的PCDD/Fs污染物同系物分布特征有所不同。2011年,Nie等<sup>[9]</sup>研究发现,危险废物和医疗废物焚烧排放主要是OCDF、OCDD和1,2,3,4,6,7,8-HpCDF。调查区域9个

土壤点位, PCDD/Fs 同系物主要为 OCDD, 占总 PCDD/Fs 的 18.8%。除了 OCDD 外, 单体 OCDF 值也较高, 占总 PCDD/Fs 的 11.5%。废气中, PCDD/Fs 同系物以 OCDD 和 OCDF 为主, 分别占比 16.2%、10.1%。结果发现, 9 个土壤点位 17 种 PCDD/Fs 单体分布特征与废气具有高度的一致性, 显示出一定的同源性。

## 2.2 二噁英风险指数

3 种暴露途径下, 二噁英对人体的致癌风险指数见表 4, 其中 1#~7# 为非敏感点位, 8#~9# 为敏感点位。

由表 4 可见, 同一个土壤点位在 3 种暴露途径下二噁英致癌风险指数呈递减关系: 经口摄入土壤 > 皮肤接触土壤 > 吸入土壤颗粒物, 说明经口摄入土壤这种暴露途径的致癌风险最大。经与单一污染物致癌风险指数标准限值  $10^{-6}$  比较, 发现只有 4# 点位, 在经口摄入的暴露途径下二噁英具有较低的致癌风险。将 3 种暴露途径下的二噁英致癌风险指数进行叠加, 发现也只有 4# 点位具有较低的致癌风险。

表 4 9 个土壤点位二噁英污染物致癌风险指数  $10^{-7}$

点位编号	经口摄入土壤	皮肤接触土壤	吸入土壤颗粒物	合计
1#	2.20	0.132	0.020 6	2.35
2#	3.66	0.220	0.034 2	3.91
3#	5.42	0.325	0.050 6	5.80
4#	11.0	0.662	0.103 0	11.8
5#	6.69	0.401	0.062 5	7.15
6#	3.48	0.209	0.032 5	3.72
7#	7.95	0.476	0.074 2	8.50
8#	7.58	0.647	0.053 9	8.28
9#	7.87	0.671	0.055 9	8.60

3 种暴露途径下, 非致癌风险指数见表 5。由表 5 可见, 3 种暴露途径下二噁英危害商呈递减关系: 经口摄入土壤 > 皮肤接触土壤 > 吸入土壤颗粒物, 说明经口摄入土壤这种暴露途径的非致癌风险最大。将 3 种暴露途径下的危害商进行叠加, 发现危害商范围为 0.154~0.773, 均 < 1, 因此该次调查 9 个土壤点位的二噁英不具有非致癌风险。

结合 9 个点位二噁英的致癌风险指数与危害商来看, 只有 4# 点位代表的场地区域为风险不可接受的污染区域, 其他 8 个点位代表的场地区域为风险可接受的污染区域。

表 5 9 个土壤点位二噁英污染物危害商

点位编号	经口摄入土壤	皮肤接触土壤	吸入土壤颗粒物	合计
1#	0.145	0.008 7	$8.13 \times 10^{-6}$	0.154
2#	0.242	0.014 5	$1.35 \times 10^{-5}$	0.257
3#	0.357	0.021 4	$2.00 \times 10^{-5}$	0.378
4#	0.729	0.043 7	$4.07 \times 10^{-5}$	0.773
5#	0.441	0.026 5	$2.47 \times 10^{-5}$	0.468
6#	0.230	0.013 8	$1.28 \times 10^{-5}$	0.244
7#	0.524	0.031 4	$2.93 \times 10^{-5}$	0.555
8#	0.453	0.023 5	$6.72 \times 10^{-5}$	0.477
9#	0.470	0.024 4	$6.97 \times 10^{-5}$	0.494

## 2.3 二噁英暴露风险贡献率

3 种暴露途径下, 二噁英的致癌效应贡献率见表 6。由表 6 可见, 经口摄入土壤这种暴露途径致癌效应贡献率最高, 为 91.5%~93.6%, 均值为 93.0%, 而吸入土壤颗粒物这种暴露途径的致癌效应贡献率几乎可以忽略不计。

表 6 9 个土壤点位二噁英在 3 种不同暴露途径下的致癌效应贡献率 %

点位编号	经口摄入土壤	皮肤接触土壤	吸入土壤颗粒物
1#	93.6	5.62	0.877
2#	93.6	5.63	0.875
3#	93.4	5.60	0.872
4#	93.2	5.61	0.873
5#	93.6	5.61	0.874
6#	93.5	5.62	0.874
7#	93.5	5.60	0.873
8#	91.5	7.81	0.651
9#	91.5	7.80	0.650

3 种暴露途径下, 二噁英的非致癌风险贡献率见表 7。由表 7 可见, 经口摄入土壤暴露途径非致癌风险贡献率最高, 贡献率均高达 94% 以上, 而吸入土壤颗粒物暴露途径的非致癌风险贡献率几乎为 0。

## 2.4 二噁英风险控制值

9 个点位, 只有 4# 点位的二噁英致癌风险值超过可接受风险水平, 因而 4# 点位需要明确基于致癌效应的土壤风险控制值。3 种暴露途径下, 4# 点位基于致癌效应与非致癌风险的土壤风险控制值见表 8。根据文献 [3], 土壤风险控制值的确定方法, 选择较小的值作为污染场地的土壤风险控制值。因而 4# 点位基于致癌效应的土壤风险控制值为  $1.84 \times 10^{-5}$  mg/kg。

表7 9个土壤点位二噁英在3种不同暴露途径下的非致癌风险贡献率 %

点位编号	经口摄入土壤	皮肤接触土壤	吸入土壤颗粒物
1#	94.2	5.66	0.005 28
2#	94.2	5.64	0.005 25
3#	94.4	5.66	0.005 29
4#	94.3	5.65	0.005 27
5#	94.2	5.66	0.005 28
6#	94.3	5.66	0.005 25
7#	94.4	5.66	0.005 28
8#	95.0	4.93	0.014 10
9#	95.1	4.94	0.014 10

表8 基于致癌效应与非致癌风险的土壤风险控制值 mg/kg

基于途径	基于致癌效应	基于非致癌风险
经口摄入土壤	$1.84 \times 10^{-5}$	$2.79 \times 10^{-5}$
皮肤接触土壤	$3.06 \times 10^{-4}$	$4.65 \times 10^{-4}$
吸入土壤颗粒物	$1.95 \times 10^{-3}$	$4.98 \times 10^{-2}$

### 3 结论

(1) 9个土壤点位,二噁英毒性当量值为3.72~20.3 pg/g,均值为9.1 pg/g,处于安全水平,均远远低于我国参照的日本土壤环境质量标准中二噁英的标准限值3 ng/g。

(2) 同一土壤点位在3种暴露途径下,二噁英致癌风险指数与非致癌风险指数均呈递减关系:经口摄入土壤>皮肤接触土壤>吸入土壤颗粒物。将3种暴露途径下的二噁英致癌风险指数进行叠加,发现只有4#点位的致癌风险指数略 $>10^{-6}$ ,具有较低的致癌风险;而将3种暴露途径下的二噁英非致癌风险指数进行叠加,发现危害商均 $<1$ ,说明本次调查的9个土壤点位的二噁英不会造成明显的非致癌健康影响。

(3) 结合9个土壤点位二噁英的致癌风险指数与危害商来看,4#点位代表的场地区域为风险不

可接受的污染区域,其他8个土壤点位代表的场地区域为风险可接受的污染区域。为减少健康风险,建议土壤风险控制值为 $1.84 \times 10^{-5}$  mg/kg。

(4) 9个土壤点位在3种暴露途径下,经口摄入土壤这种暴露途径致癌效应与非致癌风险贡献率最高,其中致癌效应贡献率范围为91.5%~93.6%,非致癌风险贡献率均高达94%以上。而呼吸摄入土壤颗粒物这种暴露途径的致癌效应与非致癌风险贡献率较小。

### [参考文献]

- [1] ULRICH Q, MICHAEL F, GUNTER B. The european dioxin air emission inventory project - final results[J]. Chemosphere, 2004 (54): 1319 - 1327.
- [2] 林海鹏,于云江,李琴,等. 二噁英的毒性及其对人体健康影响的研究进展[J]. 环境科学与技术, 2009, 9(9): 94 - 96.
- [3] 国家环境保护部. 环境监测污染场地风险评估技术导则: HJ 25.3—2014[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2014.
- [4] 国家环境保护部. 环境监测土壤环境监测技术规范: HJ/T 166—2004[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2004.
- [5] 国家环境保护部. 环境监测场地环境监测技术导则: HJ 25.2—2014[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2014.
- [6] HENKE L B, WOTTGEN T, HEN G, et al. Accelerated solvent extraction (ASE) of different matrices in the analysis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans: Method development and comparison and soxhlet extraction[J]. Organohalogen Compd, 1999, 40: 133 - 136.
- [7] USEPA method 1613. Tetra - through octa - chlorinated dioxins and furans by isotope dilution HRGC/HRMS. Revision a [S]. 1990.
- [8] 杨志军,倪余文,张青,等. 上海市和大连市大气气溶胶和土壤样品中的二噁英初探[J]. 广州环境科学, 2004, 19(1): 25 - 27.
- [9] NIE Z Q, ZHENG M H, LIU W B, et al. Estimation and characterization of PCDD/Fs, dl-PCBs, PCNs, HxCbz and PeCbz emissions from magnesium metallurgy facilities in China [J]. Chemosphere, 2011, 85(11): 1707 - 1712.

栏目编辑 李文峻

## 声 明

本刊已加入中国学术期刊网络出版总库、中国学术期刊综合评价数据库、万方数据-数字化期刊群、中国核心期刊(遴选)数据库和中文科技期刊数据库。凡被本刊录用的稿件将同时通过因特网进行网络出版或提供信息服务,稿件一经录用将一次性支付作者著作权使用报酬,如作者不同意将自己的文章被以上期刊数据库收录,请在来稿中声明,本刊将作适当处理。