

某农药厂废弃场地六六六和滴滴涕污染分布特征及风险评价

余世清,唐伟,卢滨

(杭州市环境保护科学研究院,杭州 310014)

摘要:研究了某农药厂废弃场地土壤中六六六($\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -HCH)和滴滴涕(p,p' -DDT, o,p' -DDT, p,p' -DDD, p,p' -DDE)的污染分布特征,并对其进行了风险评价.从该场地 72 个点位的 0~400 cm 深度土壤中共采集了 232 个样品,分析表明六六六残留含量为 2.6~80 130 $\mu\text{g}/\text{kg}$,滴滴涕残留含量为未检出~54 350 $\mu\text{g}/\text{kg}$,均表现出垂直迁移的特性.该场地六六六和滴滴涕均有明显降解,六六六各异构体所占质量分数为 α -HCH(56.9%)> β -HCH(23.3%)> γ -HCH(14.0%)> δ -HCH(5.8%),DDT 及代谢物所占质量分数为 p,p' -DDT(42.1%)> p,p' -DDD(27.0%)> o,p' -DDT(18.0%)> p,p' -DDE(12.9%),该场地土壤不存在新的六六六和滴滴涕输入源.该场地作为居住用地开发不会对居民造成非致癌风险,但对小孩的非致癌风险值明显要高于成人;该场地存在致癌风险的可能,且对成人致癌风险值高于小孩.有必要对该废弃场地进行土壤修复和治理.

关键词:废弃场地;六六六;滴滴涕;分布特征;风险评价

中图分类号:X592 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2011)09-2645-09

Distribution and Risk Assessment of HCH and DDT in an Abandoned Pesticide Factory Site

YU Shi-qing, TANG Wei, LU Bin

(Hangzhou Academy of Environmental Science, Hangzhou 310014, China)

Abstract: The distribution of HCH ($\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -HCH) and DDT (p,p' -DDT, o,p' -DDT, p,p' -DDD, p,p' -DDE) in an abandoned pesticide factory site was studied, and its risk assessment was carried out. 232 soil samples were collected from the field 72 points of 0-400 cm depth. Analysis showed that the residual content of HCH and DDT in soil were 2.6-80 130 $\mu\text{g}/\text{kg}$ and non-detected-54 350 $\mu\text{g}/\text{kg}$ respectively, and showed the characteristics of vertical migration. Both HCH and DDT degraded significantly in this site. The percentages of HCH isomers were α -HCH(56.9%)> β -HCH(23.3%)> γ -HCH(14.0%)> δ -HCH(5.8%), and the percentages of DDT and its metabolites were p,p' -DDT(42.1%)> p,p' -DDD(27.0%)> o,p' -DDT(18.0%)> p,p' -DDE(12.9%). There is no new input source of HCH and DDT at the site soil. The site as a residential land development will not be adverse on residents of non-cancer risk, but non-carcinogenic risk to children is significantly higher than that of adults. At this site, there exists the possibility of cancer risk, and the cancer risk to adults is higher than that to children. Remediation and treatment was necessary for the soil of the site.

Key words: abandoned site; benzene hexachloride (HCH); dichlorodiphenyl trichloroethane (DDT); distribution; risk assessment

有机氯农药作为持久性有机污染物 (POPs) 之一,具有理化性质稳定、难以降解、容易在环境中积累等特点,其对生态环境和人体健康的潜在风险一直是人们关注的焦点^[1]. 六六六 (HCHs) 和滴滴涕 (DDTs) 是有机氯农药的主要品种,具有很强的杀虫效力,在全球曾经被大量使用^[2]. 中国 1983 年禁止生产和使用有机氯农药以前,共生产了 490 万 t 六六六和 40 万 t 滴滴涕,分别占世界生产量的 33% 和 20%^[3]. 尽管大部分有机氯农药已经禁止使用近 30 年,但其在土壤环境中仍有广泛的残留^[4~12]. 我国历史上存在多家生产六六六和滴滴涕农药的企业,但目前对该类企业废弃场地的六六六和滴滴涕残留状况及空间分布研究的报道却较少^[3,13~16]. 目前国内还没有针对污染场地管理的法律法规和环境

风险评价的技术方法,城市土地置换开发过程中可能存在土壤带来的生态环境风险和人群健康风险的评价还较为薄弱^[17],而对于农药厂废弃场地土壤中六六六和滴滴涕对人群健康风险评价研究还鲜有报道. 因此,研究废弃场地六六六和滴滴涕的污染分布特征,并对其进行人群健康风险评价,并提出修复治理建议,使之适合居住用地开发,对于指导城市土地再利用具有十分重要的意义. 本研究以杭州某农药厂的废弃场地土壤为研究对象,探讨了六六六和滴滴涕在土壤中的污染分布特征,并采用国际通用的

收稿日期:2010-10-09;修订日期:2011-01-15
作者简介:余世清(1974~),男,硕士,高级工程师,主要研究方向为环境影响评价及土壤污染修复治理, E-mail: yushiqing9322@sina.com

场地评价方法进行人群健康风险评价,以期为该场地污染土壤的修复治理提供依据,从而指导场地的再开发利用。

1 材料与方法

1.1 研究对象

研究对象位于杭州城东某农药厂废弃场地,该厂始建于1956年,占地面积近 $15 \times 10^4 \text{m}^2$ 。建厂初期,该厂以杀虫剂粉剂加工为主,如六六六、八八九乳剂、一二四乳剂、滴滴涕,1958年以后开始由农药加工为主转向化学农药合成。到60年代,敌百虫、甲基对硫磷、乐果、敌敌畏等杀虫剂已具有一定的生产规模。70年代,以杀虫剂双效磷、滴滴涕等和杀菌剂福美双、稻脚青等为主要产品生产。80年代,以杀虫剂和除草剂为主,1983年由于全国禁用有机氯农药,滴滴涕及八八九(滴滴涕与六六六的复合剂)停产。90年代,开发杀螨剂螨死净。2000年后,该厂农药产品主要有酰胺类除草剂、有机磷杀虫剂、拟除虫菊酯杀虫剂、杀菌剂、杀螨剂、卫生

用药和化工中间体等。2008年底,企业正式停产搬迁,该场地废弃。

1.2 监测布点

该废弃场地位于城郊结合部位,周边现状基本被农居、市场、其它各类企业占据。由于该废弃场地占地面积较大,因此选择网格布点法,布点网格原则上确定为 $50\text{m} \times 50\text{m}$ 。根据前期的调查和初步采样分析(共布置了10个采样点,对0~20 cm的表层土壤、20~60 cm的浅层土壤、60~100 cm较深层土壤进行了采样分析),已发现该场地内原主要生产车间、储罐区、污水站、管线附近的土壤中HCHs和DDTs含量较大,且含量随土壤深度的增加呈增加的趋势,因此特对以上区域进行了加密布点和加深采样,共布设点位72个,每个点位分别在土壤层0~100 cm、100~200 cm和200~300 cm各采集一个土壤样品,其中加密的16个点位还增加了300~400 cm深层土壤样品各1个,共采集土壤样品232个。各监测点位分布示意图1。土壤采样时,用挖掘机把地表以上水泥建筑垃圾清理出钻探区域,然



图1 监测点位分布

Fig. 1 Sampling sites

后用钻机进行土孔钻探取样. 土壤采样时间为 2009 年 3 月,采样时场地内的生产设备和建构筑物尚未拆除. 采样完成后委托环境监测站测试分析,测试分析完成时间为 2009 年 9 月,监测的污染指标包括重金属和有机物共 25 项,其中污染指标有机氯农药六六六和滴滴涕的测定采用气相色谱法,检出限均为 0.5 μg/kg.

1.3 研究方法

通常认为,土壤中污染物含量超过文献[18]二级标准值称为土壤污染^[19]. 因此,这里根据文献[18]二级标准值并参考国外标准,探讨各层土壤 HCHs 和 DDTs 残留分布特征.

当前,我国还没有一套成熟的污染土壤健康风险评估方法,在健康风险评估中多采用国外方法^[20]. 这里采用北京市环保局场地环境评价导则推荐的 USEPA 商值评估方法^[20~22],通过计算场地居民对土壤中污染物的摄入量来分析场地居民的健康风险. 根据该废弃场地的规划用地性质,主要规划为居住、学校和道路用地,因此按照居住用地的要求来进行风险评价.

因不慎经口而摄入土壤污染物 EDI [mg/(kg·d)]按式(1)计算:

$$EDI_{\text{经口摄入}} = \frac{CS \times IR \times CF \times EF \times ED}{BW \times AT} \quad (1)$$

因皮肤接触吸收而摄入土壤污染物 EDI [mg/(kg·d)]按式(2)计算:

$$EDI_{\text{皮肤接触}} = \frac{CS \times CF \times SA \times AF \times ABS \times EF \times ED}{BW \times AT} \quad (2)$$

因呼吸土壤尘而摄入土壤污染物 EDI [mg/(kg·d)]按式(3)计算:

$$EDI_{\text{呼吸摄入}} = \frac{CS \times IR \times EF \times ED}{BW \times AT \times PEF} \quad (3)$$

式(1)~(3)中,CS 为土壤中化学物质含量(mg/kg);IR 为土壤摄入量(mg/d)或空气摄入量(m³/d);CF 为转换系数(kg/mg);EF 为暴露频率(d/a);ED 为暴露年限(a);BW 为体重(kg);AT 为平均作用时间(d);SA 为可能接触土壤的皮肤面积(cm²/d);AF 为土壤对皮肤的吸附系数(mg/cm²);ABS 为皮肤吸收系数,对 DDTs 取 0.03^[23],HCHs 取 0.1;PEF 为土壤尘产生因子(m³/kg). 以上各参数的确定主要参考文献[21].

致癌风险值通过平均到整个生命期的平均每天摄入量 EDI 乘以经口、经皮肤或呼吸直接摄入致癌

斜率系数(CSF)计算得出,即:

$$\text{致癌风险 Risk} = EDI \times CSF \quad (4)$$

非致癌风险值为平均到整个生命期的平均每天摄入量 EDI 除以各种途径的慢性经口参考剂量,即:

$$\text{非致癌风险 HQ} = EDI/RfD \quad (5)$$

式(4)和(5)中,Risk 为个人终生致癌概率;HQ 为非致癌风险值,EDI 为平均每天摄入量[mg/(kg·d)];CSF 为各类途径(经口、皮肤或呼吸直接摄入)的致癌风险斜率系数;RfD 为参考剂量[mg/(kg·d)]. 以上参数 CSF 和 RfD 取值主要参考文献[24],具体取值见表 1.

表 1 CSF 和 RfD 取值

Table 1 Value of CSF and RfD						
污 染 物	致癌风险斜率系数 CSF			参考剂量 RfD/mg·(kg·d) ⁻¹		
	经口 摄入	皮肤 接触	呼吸 摄入	经口 摄入	皮肤 接触	呼吸 摄入
α-HCH	6.30	6.30	/	5×10 ⁻⁴	5×10 ⁻⁴	5×10 ⁻⁴
β-HCH	1.80	1.98	/	2×10 ⁻⁴	2×10 ⁻⁴	2×10 ⁻⁴
γ-HCH	1.30	1.34	1.80	3×10 ⁻⁴	3×10 ⁻⁴	3×10 ⁻⁴
DDTs	0.34	0.486	/	5×10 ⁻⁴	5×10 ⁻⁴	5×10 ⁻⁴

每一种途径(经口、皮肤或呼吸直接摄入)的致癌风险等于所有致癌污染物通过此途径产生的风险之和,对个体总风险则为上述所有途径风险之和. 美国 EPA 在国家风险计划中建立了污染导致增加致癌风险为 10⁻⁶(即污染导致每百万人增加一个癌症患者)作为风险可接受水平. 每种污染物非致癌风险等于通过各种途径的非致癌风险值之和. 理论上,当污染物非致癌风险值<1 时,不会对场地上居民造成明显的非致癌健康影响.

2 结果与讨论

2.1 土壤中 HCHs 残留分布特征

各点位不同深度土壤样品中 HCHs 及其异构体含量统计分析结果见表 2,其中 HCHs 代表 4 种异构体 HCH 含量之和.

从表 2 可见,该废弃场地所有土样 HCHs 含量范围为 2.6~80 130 μg/kg,与文献[15]某场地六六六的含量范围 340~2 287 600 μg/kg 和文献[14]某场地六六六含量范围 20~271 720 μg/kg 比较,从最大值来看,该废弃场地明显污染较轻. 另外,该废弃场地不同土层 HCHs 平均含量范围在 266.8~1 613.9 μg/kg,与文献[3]某场地不同土层中 HCHs 平均含量范围 13 190~48 710 μg/kg 比较,也说明该废弃场地明显污染较轻. 从表 2 还可见,该废弃场地

表 2 不同深度土壤样品 HCHs 及其异构体含量统计/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
Table 2 Content of HCHs and its isomers in the soil samples at different depths/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$

深度/cm	统计值	HCHs	α -HCH	β -HCH	γ -HCH	δ -HCH
0 ~ 100	平均值	1 613.9	990.6	243.6	263.0	116.7
	最大值	80 130.0	52 700.0	7 280.0	15 400.0	7 940.0
	最小值	3.6	<0.5	1.2	<0.5	<0.5
	中位值	52.1	18.3	16.1	4.4	1.4
	95% 置信上限值	1 165.8	381.0	619.0	150.0	34.0
	检出率/%	100	95.8	100	79.2	63.9
100 ~ 200	平均值	339.0	101.7	127.5	78.9	30.9
	最大值	4 124.0	2 090.0	1 940.0	3 380.0	1 220.0
	最小值	5.3	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
	中位值	39.9	15.1	12.6	4.3	0.6
	95% 置信上限值	2 372.8	331.0	727.0	175.0	36.1
	检出率/%	100	97.2	98.6	90.3	54.3
200 ~ 300	平均值	266.8	76.4	142.9	35.0	12.5
	最大值	8 992.0	2 830.0	4 020.0	1 510.0	632.0
	最小值	4.2	<0.5	0.9	<0.5	<0.5
	中位值	41.5	19.2	6.5	7.2	0.6
	95% 置信上限值	747.5	182.0	372.0	40.1	14.2
	检出率/%	100	98.6	100	90.3	52.8
300 ~ 400	平均值	1 225.4	792.9	289.3	104.8	38.5
	最大值	14 254.0	9 560.0	3 250.0	1 260.0	228.0
	最小值	2.6	<0.5	1.0	<0.5	<0.5
	中位值	66.3	30.8	11.2	8.2	1.3
	95% 置信上限值	3 992.0	2 700.0	910.0	154.0	186.0
	检出率/%	100	93.8	100	81.3	75.0

各层 HCHs 含量范围变化很广,平均值与中位值差距很大,平均值/中位值的比值范围在 6.4 ~ 30.9 之间,平均值较高主要是有些点位土层样品的 HCHs 含量较高导致,各层平均值差异较大,但已表现出垂直迁移的特性.按六六六限值 $0.5\text{ mg/kg}^{[18]}$,0 ~ 100 cm 和 300 ~ 400 cm 层土样中 HCHs 平均值均超标,比标值范围 2.46 ~ 3.22,各层土样最大值均超标,比标值范围 8.2 ~ 160.2,个别点位超标严重.另外,参考文献[25],有 11 个土壤样品超过荷兰 HCHs 调解值 2 mg/kg ,超标率 4.7%.从表 2 中检出率可见,各层 HCHs 均 100% 检出,但各层不同异构体的检出率差别较大, β -HCH 检出率最高, α -HCH 检出率次之, γ -HCH 再次之, δ -HCH 最低,这说明 β -HCH 在环境中难降解和最稳定,这与文献[2]介绍的 β -HCH 水溶性低且难以生物降解,为环境中最难降解和最稳定的组分基本一致.

该废弃场地不同土层中 HCH 及异构体含量分布见图 2.可见,0 ~ 100 cm 层和 300 ~ 400 cm 层 α -HCH 明显占优势,其所占质量分数为 61.4% ~

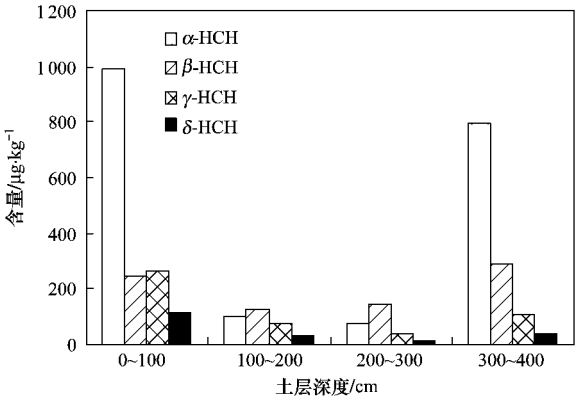


图 2 不同土层中 HCH 异构体含量分布
Fig. 2 Content distribution of HCH isomers in different layers

64.7%,而 100 ~ 200 cm 层和 200 ~ 300 cm 层 β -HCH 含量相对较高,但均不占明显优势.该废弃场地所有土样 HCH 及异构体所占质量分数见图 3.工业产品中 HCH 各异构体的含量一般为 α -HCH 占 60% ~ 70%、 β -HCH 占 5% ~ 12%、 γ -HCH 占 10% ~ 15%、 δ -HCH 占 6% ~ 10% 及 3% ~ 4% 的其他异构体,其中主要杀虫成分为 γ -HCH^[2,3].图 3 表明,

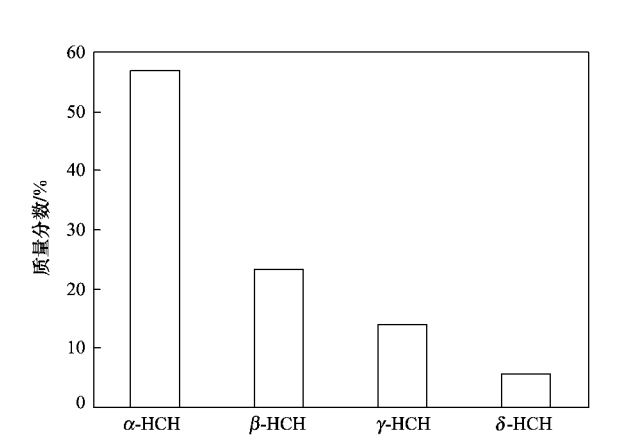


图3 场地中各HCH异构体所占质量分数

Fig.3 Percentages of HCH isomers in the site

该废弃场地中 HCHs 各异构体的所占质量分数为 α -HCH (56.9%) > β -HCH (23.3%) > γ -HCH (14.0%) > δ -HCH (5.8%), 与工业产品中 HCH 各异构体的比例对比, α -HCH 偏低, 而 β -HCH 偏高, 说明 α -HCH 可能转化为 β -HCH, 与文献[3]一致. 刘晨等^[8]研究表明, 如果土壤中 γ -HCH 占有绝对优势, 说明土壤中有新的 HCH 输入. 图 2 和图 3 均表明, γ -HCH 不占绝对优势, 说明该场地土壤中没有新的 HCH 输入源.

2.2 土壤中 DDTs 残留分布特征

各点位不同深度土壤样品 DDTs 含量及其代谢产物含量统计分析结果见表 3, 其中 DDTs 代表 4 种 DDT 及代谢产物含量之和.

表3 不同深度土壤样品 DDTs 及其代谢产物含量统计/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$

Table 3 Content of DDTs and its metabolites in the soil samples at different depths / $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$

深度 /cm	统计值	DDTs	<i>p,p'</i> -DDT	<i>o,p'</i> -DDT	<i>p,p'</i> -DDE	<i>p,p'</i> -DDD	$\frac{p,p'-\text{DDT}}{o,p'-\text{DDT}}$	$\frac{\text{DDE}}{\text{DDD}}$	$\frac{\text{DDD} + \text{DDE}}{p,p'-\text{DDT}}$
0 ~ 100	平均值	1 741.8	525.7	316.1	366.2	533.8	1.66	0.69	1.71
	最大值	48 800.0	11 200.0	7 940.0	22 700.0	11 400.0	—	—	—
	最小值	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	—	—	—
	中位值	54.1	13.7	5.9	5.5	14.8	—	—	—
	95% 置信上限值	2 878.0	995.0	421.0	330.0	2 070.0	—	—	—
	检出率/%	95.8	88.9	86.1	84.7	91.7	—	—	—
100 ~ 200	平均值	1 503.4	435.1	161.0	182.2	725.1	2.70	0.25	2.09
	最大值	49 180.0	18 700.0	8 790.0	3 660.0	20 300.0	—	—	—
	最小值	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	—	—	—
	中位值	32.5	10.0	3.4	4.4	12.5	—	—	—
	95% 置信上限值	8 141.0	369.0	176.0	1 390.0	3 440.0	—	—	—
	检出率/%	98.6	87.5	88.9	86.1	97.2	—	—	—
200 ~ 300	平均值	1 799.9	724.6	245.9	63.8	765.6	2.95	0.08	1.14
	最大值	54 350.0	41 100.0	7 500.0	1 320.0	27 900.0	—	—	—
	最小值	2.1	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	—	—	—
	中位值	39.3	12.0	5.4	3.3	12.2	—	—	—
	95% 置信上限值	1 115.8	331.0	176.0	234.0	1 030.0	—	—	—
	检出率/%	100	93.1	91.7	90.3	98.6	—	—	—
300 ~ 400	平均值	2 321.1	1 159.9	393.5	58.0	709.7	2.95	0.08	0.66
	最大值	28 285.0	16 300.0	5 400.0	565.0	6 020.0	—	—	—
	最小值	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	—	—	—
	中位值	104.8	20.1	12.1	8.7	29.4	—	—	—
	95% 置信上限值	3 143.9	1 210.0	525.0	136.0	2 530.0	—	—	—
	检出率/%	93.7	87.5	93.8	93.8	93.8	—	—	—

从表 3 可见, 该废弃场地不同土层样中 DDTs 含量范围在未检出 ~ 54 350 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 各层 DDTs 平均含量范围在 1 503.4 ~ 2 321.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 与文献[3]某场地滴滴涕残留水平 3 020 ~ 67 420 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和文献[13]某场地滴滴涕含量 1 500 ~ 14 271 960 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 以及文献[13]某场地滴滴涕平均值 830 880 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 比较来看, 该废弃场地 DDTs 污染也较轻. 由表 3 还可见, 各层 DDTs 含量范围变化很广, 平均值与中位

值差距也很大, 平均值/中位值的比值范围在 22.1 ~ 46.3 之间, 平均值很高主要是有些点位土层的 DDTs 含量很高导致, 各层平均值大小较相近, 但也表现垂直迁移的特性. 按文献[18]二级标准值滴滴涕限值 0.5 mg/kg , 各层土样中 DDTs 平均值均超标, 比标值范围 3.20 ~ 4.64, 各层土样最大值均超标, 比标值范围 56.6 ~ 98.4, 有些点位超标严重. 参考文献[25], 有 14 个土壤样超出荷兰 DDTs 调解值

4 mg/kg标准,超标率 10.6%。从各层土样检出率来看,除 200 ~ 300 cm 层 DDTs 为 100% 检出,其它各层均有未检出,各点位各层不同 DDT 及代谢物均有未检出。

Hitch 等^[26]研究表明,DDT 在好氧条件下进行脱氢脱氯转化产生 DDE,在厌氧条件下进行还原脱氯反应降解转化产生 DDD,DDE 的性质较为稳定,其降解速率与土壤湿度、温度和微生物的活性的增加成正比。从表 3 可见, p,p' -DDT/ o,p' -DDT 比值在 1.66 ~ 2.95,平均为 2.6:1,而不是商品中的 5:1,这与 Zhu 等^[27]对北京郊区土壤 DDTs 研究的结论 2.5:1 极为接近,说明 p,p' -DDT 比 o,p' -DDT 降解更为显著。DDE/DDD 的比值可以反映 DDT 的降解环境,若 DDE/DDD 的比值 < 1 说明处于相对厌氧环境,若 DDE/DDD 的比值 > 1 说明处于相对好氧环境^[28,29]。表 3 可见,各层土壤的 DDE/DDD 比值均 < 1,且随着深度增加逐渐减小,说明场地土壤可能处于相对厌氧环境。 $(\text{DDD} + \text{DDE})/p,p'$ -DDT 的比值可用来反映环境中是否有新输入的 DDT。 $(\text{DDD} + \text{DDE})/p,p'$ -DDT 的比值越大,说明 DDTs 在土壤中的年代越久远,其来源可能是历史的使用,当其比值 < 1 时,说明可能存在新的 DDTs 来源^[5,7,26]。从表 3 可见,该场地 0 ~ 300 cm 层土壤 $(\text{DDD} + \text{DDE})/p,p'$ -DDT 的比值均 > 1,这与该厂 50 年代就生产滴滴涕的实际相符。但 300 ~ 400 cm 层土壤 $(\text{DDD} + \text{DDE})/p,p'$ -DDT 的平均比值 < 1,通过对 300 ~ 400 cm 层 16 个土壤样品的 DDT 原始数据分析发现,除 1 个样品由于 p,p' -DDT 未检出而无法计算 $(\text{DDD} + \text{DDE})/p,p'$ -DDT 外,其余 15 个土壤样品的 $(\text{DDD} + \text{DDE})/p,p'$ -DDT 比值范围在 0.40 ~ 12.92 之间,其中有 2 个土壤样品的比值 < 1 (分别为 0.40 和 0.43),其余 13 个土壤样品的比值均 > 1,这 15 个土壤样品 $(\text{DDD} + \text{DDE})/p,p'$ -DDT 比值的算术平均为 3.16。产生 300 ~ 400 cm 层土壤 $(\text{DDD} + \text{DDE})/p,p'$ -DDT 的平均比值 < 1 的主要原因是 1 个点位土壤样品的 p,p' -DDT 达到 16 300 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (最大值)所致。总体来看,该场地也不存在新的 DDT 来源。

该废弃场地不同土层中 DDT 及代谢物含量分布见图 4。可见,0 ~ 100 cm 层、100 ~ 200 cm 层和 200 ~ 300 cm 层中 p,p' -DDD 百分含量最高,其次是 p,p' -DDT,但 300 ~ 400 cm 层 p,p' -DDT 明显最高,其次是 o,p' -DDT。该废弃场地中 DDT 及代谢物所占质量分数见图 5。工业商品 DDT 中包含 75% 的 p,p' -DDT、15% 的 o,p' -DDT、5% 的 p,p' -DDE、< 0.5% 的

p,p' -DDD 及其它物质^[2,3]。图 5 可见,该废弃场地 DDT 及代谢物质量分数为 p,p' -DDT (42.1%) > p,p' -DDD (27.0%) > o,p' -DDT (18.0%) > p,p' -DDE (12.9%),与商品中各异构体的所占比例对比, p,p' -DDT 偏低 33%, p,p' -DDD 偏高 26.5%, o,p' -DDT 偏高 3%, p,p' -DDE 偏高 8%,说明 p,p' -DDT 主要可能转化为 p,p' -DDD,其次转化为 p,p' -DDE,这与 Hitch 等^[26]的研究结果一致,也说明该废弃场地土壤相对处于厌氧环境,这可能与该场地水泥硬化率较高、土壤较实有关。

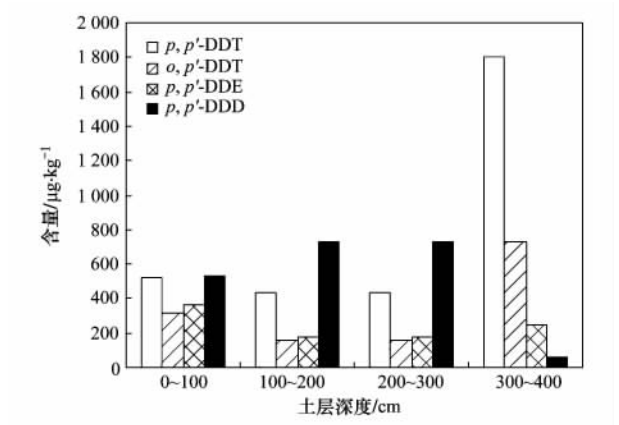


图 4 不同土层中 DDT 及代谢物含量分布
Fig. 4 Content distribution of DDT and its metabolites in different layers

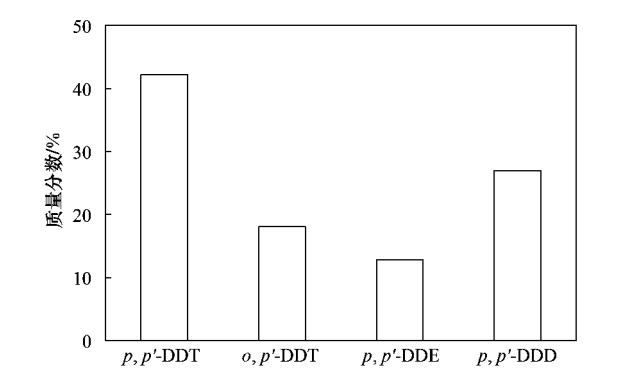


图 5 场地中各 DDT 及代谢物所占质量分数
Fig. 5 Percentages of DDT and its metabolites in the site

2.3 风险评价计算结果

以 95% 置信上限值为依据,根据式(1) ~ (5) 计算了 HCH 和 DDTs 对成人和小孩的非致癌风险及致癌风险,结果见表 4 和表 5。由于没有 δ -HCH 和 DDT 代谢物的推导参考剂量(RfD)或致癌斜率系数(CSF)的资料,因此表中未计算该风险。

由表 4 可见,该废弃场地土壤各层不同 HCH 异构体、HCHs 及 DDTs 的非致癌风险值无论对成人

表 4 非致癌风险 HQ 计算结果(95% 置信上限值计算)

Table 4 Results of non-cancer risk HQ(95% confidence upper limit calculated)

有机物	深度/cm	经口摄入风险		皮肤接触风险		呼吸摄入风险		综合风险	
		成人	小孩	成人	小孩	成人	小孩	成人	小孩
α-HCH	0 ~ 100	0.001 3	0.009 7	0.006 5	0.008 8	1.98×10^{-7}	1.85×10^{-7}	0.007 8	0.018 5
	100 ~ 200	0.001 1	0.008 5	0.005 7	0.007 6	1.72×10^{-7}	1.60×10^{-7}	0.006 8	0.016 1
	200 ~ 300	0.000 6	0.004 7	0.003 1	0.004 2	9.46×10^{-8}	8.81×10^{-8}	0.0037	0.0088
	300 ~ 400	0.009 3	0.069 0	0.046 3	0.062 1	1.40×10^{-6}	1.31×10^{-6}	0.055 6	0.131 2
β-HCH	0 ~ 100	0.005 3	0.039 6	0.026 5	0.035 6	8.04×10^{-7}	7.49×10^{-7}	0.031 9	0.075 2
	100 ~ 200	0.006 2	0.046 5	0.031 2	0.041 8	9.45×10^{-7}	8.80×10^{-7}	0.037 4	0.088 3
	200 ~ 300	0.003 2	0.023 8	0.016 0	0.021 4	4.83×10^{-7}	4.50×10^{-7}	0.019 1	0.045 2
	300 ~ 400	0.007 8	0.058 2	0.039 0	0.052 4	1.18×10^{-7}	1.10×10^{-6}	0.046 8	0.110 5
γ-HCH	0 ~ 100	0.000 9	0.006 4	0.004 3	0.005 8	1.30×10^{-7}	1.21×10^{-7}	0.005 1	0.012 1
	100 ~ 200	0.001 0	0.007 5	0.005 0	0.006 7	1.52×10^{-7}	1.41×10^{-7}	0.006 0	0.014 2
	200 ~ 300	0.000 2	0.001 7	0.001 1	0.001 5	3.47×10^{-7}	3.24×10^{-8}	0.001 4	0.003 2
	300 ~ 400	0.000 9	0.006 6	0.004 4	0.005 9	1.33×10^{-7}	1.24×10^{-8}	0.005 3	0.012 5
HCHs	0 ~ 100	0.007 5	0.055 7	0.033 1	0.044 4	1.13×10^{-6}	1.06×10^{-6}	0.044 8	0.105 8
	100 ~ 200	0.008 4	0.062 4	0.036 9	0.049 4	1.27×10^{-6}	1.18×10^{-6}	0.050 2	0.118 6
	200 ~ 300	0.004 0	0.030 1	0.019 1	0.025 6	6.13×10^{-7}	5.71×10^{-7}	0.024 3	0.057 3
	300 ~ 400	0.017 9	0.133 8	0.085 3	0.114 5	2.72×10^{-6}	2.53×10^{-6}	0.107 7	0.254 2
DDTs	0 ~ 100	0.009 9	0.073 6	0.014 8	0.019 9	1.50×10^{-6}	1.39×10^{-6}	0.024 7	0.093 5
	100 ~ 200	0.027 9	0.208 2	0.041 9	0.056 2	4.23×10^{-6}	3.94×10^{-6}	0.069 8	0.264 4
	200 ~ 300	0.003 8	0.028 5	0.005 7	0.007 7	5.80×10^{-7}	5.40×10^{-7}	0.009 6	0.036 2
	300 ~ 400	0.010 8	0.080 4	0.016 2	0.021 7	1.63×10^{-6}	1.52×10^{-6}	0.0270	0.102 1

表 5 致癌风险 Risk 计算结果(95% 置信上限值计算)

Table 5 Results of cancer risk(95% confidence upper limit calculated)

有机物	深度/cm	经口摄入风险		皮肤接触风险		呼吸摄入风险		综合风险	
		成人	小孩	成人	小孩	成人	小孩	成人	小孩
α-HCH	0 ~ 100	1.41×10^{-6}	2.63×10^{-6}	7.05×10^{-6}	2.37×10^{-6}	—	—	8.47×10^{-6}	5.00×10^{-6}
	100 ~ 200	1.23×10^{-6}	2.29×10^{-6}	6.13×10^{-6}	2.06×10^{-6}	—	—	7.36×10^{-6}	4.34×10^{-6}
	200 ~ 300	6.74×10^{-7}	1.26×10^{-6}	3.37×10^{-6}	1.13×10^{-6}	—	—	4.05×10^{-6}	2.39×10^{-6}
	300 ~ 400	1.00×10^{-5}	1.86×10^{-5}	5.00×10^{-5}	1.68×10^{-5}	—	—	6.00×10^{-5}	3.54×10^{-6}
β-HCH	0 ~ 100	6.55×10^{-7}	1.22×10^{-6}	3.60×10^{-6}	1.21×10^{-6}	—	—	4.26×10^{-6}	2.43×10^{-6}
	100 ~ 200	7.70×10^{-7}	1.43×10^{-6}	4.23×10^{-6}	1.42×10^{-6}	—	—	5.00×10^{-6}	2.85×10^{-6}
	200 ~ 300	3.94×10^{-7}	7.34×10^{-7}	2.17×10^{-6}	7.26×10^{-7}	—	—	2.56×10^{-6}	1.46×10^{-6}
	300 ~ 400	9.63×10^{-7}	1.80×10^{-6}	5.30×10^{-6}	1.78×10^{-6}	—	—	6.26×10^{-6}	3.57×10^{-6}
γ-HCH	0 ~ 100	1.15×10^{-7}	2.14×10^{-7}	8.73×10^{-7}	2.93×10^{-7}	2.41×10^{-11}	5.60×10^{-12}	9.88×10^{-7}	5.07×10^{-7}
	100 ~ 200	1.34×10^{-7}	2.49×10^{-7}	1.02×10^{-6}	3.42×10^{-7}	2.81×10^{-11}	6.54×10^{-12}	1.15×10^{-6}	5.91×10^{-7}
	200 ~ 300	3.07×10^{-8}	5.71×10^{-8}	2.33×10^{-7}	7.83×10^{-8}	6.43×10^{-12}	1.50×10^{-12}	2.64×10^{-7}	1.35×10^{-7}
	300 ~ 400	1.18×10^{-7}	2.19×10^{-7}	8.97×10^{-7}	3.01×10^{-7}	2.47×10^{-11}	5.75×10^{-12}	1.01×10^{-6}	5.20×10^{-7}
HCHs	0 ~ 100	2.18×10^{-6}	4.07×10^{-6}	1.15×10^{-5}	3.87×10^{-6}	2.41×10^{-11}	5.60×10^{-12}	1.37×10^{-5}	7.93×10^{-6}
	100 ~ 200	2.13×10^{-6}	3.97×10^{-6}	1.14×10^{-5}	3.82×10^{-6}	2.81×10^{-11}	6.54×10^{-12}	1.35×10^{-5}	7.79×10^{-6}
	200 ~ 300	1.10×10^{-6}	2.05×10^{-6}	5.77×10^{-6}	1.94×10^{-6}	6.43×10^{-12}	1.50×10^{-12}	6.87×10^{-5}	3.98×10^{-6}
	300 ~ 400	1.11×10^{-5}	2.07×10^{-5}	5.62×10^{-5}	1.89×10^{-5}	2.47×10^{-11}	5.75×10^{-12}	6.73×10^{-5}	3.95×10^{-5}
DDTs	0 ~ 100	5.76×10^{-7}	1.07×10^{-6}	1.23×10^{-6}	4.14×10^{-7}	—	—	1.81×10^{-6}	1.49×10^{-6}
	100 ~ 200	1.63×10^{-6}	3.03×10^{-6}	3.49×10^{-6}	1.17×10^{-6}	—	—	5.12×10^{-6}	4.20×10^{-6}
	200 ~ 300	2.23×10^{-7}	4.16×10^{-7}	4.78×10^{-7}	1.60×10^{-7}	—	—	7.02×10^{-7}	5.76×10^{-7}
	300 ~ 400	6.29×10^{-7}	1.17×10^{-6}	1.35×10^{-6}	4.52×10^{-7}	—	—	1.98×10^{-6}	1.62×10^{-6}

还是小孩均明显 <1,说明该场地作为居住用地开发不会对场地上居民造成非致癌健康影响. 由表 5 可见,无论对成人还是小孩,除 γ-HCH 各层致癌风险基本 <10⁻⁶外,其它 HCH 异构体及其 HCHs 各层致癌风险均 >10⁻⁶,而 DDTs 除 200 ~ 300 cm 致癌风险 <10⁻⁶,其它各层均 >10⁻⁶,说明总体上该废弃场地

作为居住用地开发存在 HCHs 和 DDTs 的致癌风险可能.

HCHs 和 DDTs 各种途径的非致癌风险和致癌风险值比较见图 6.

从图 6(a)和 6(b)可见,对于非致癌风险,无论 HCHs 还是 DDTs,小孩的风险总比成人的风险高.

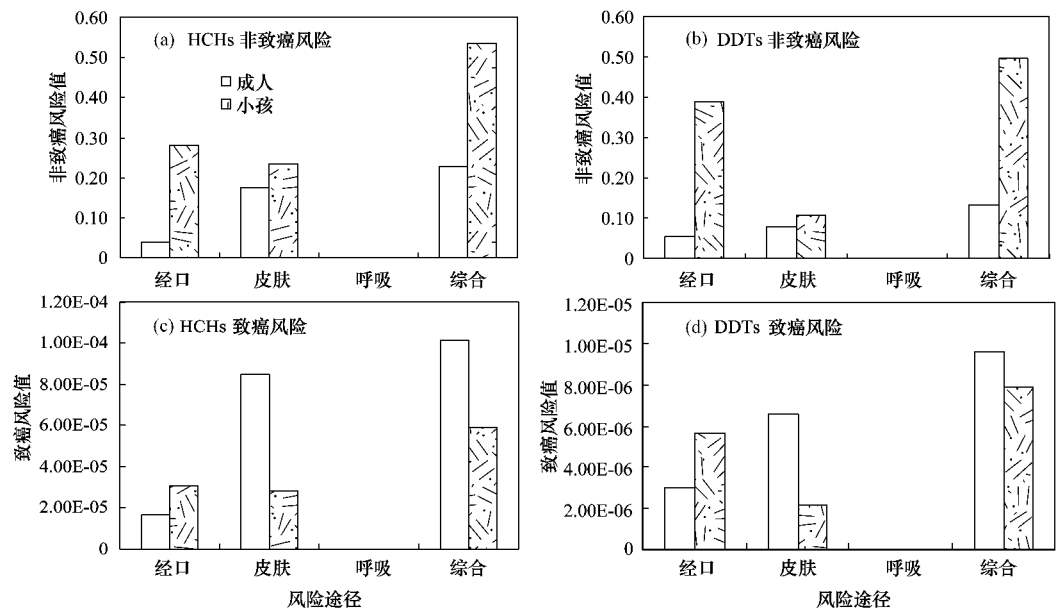


图 6 各种途径风险比较
Fig.6 Comparison of the risk of different ways

从图 6(c) 和 6(d) 可见,对于致癌风险,无论 HCHs 还是 DDTs,经口摄入的风险小孩总比成人的高,而经皮肤接触摄入及综合风险,成人的风险比小孩的高。从图 6 还可见,经口和皮肤接触摄入的风险为主要风险,而呼吸摄入的风险却很小。

展览会用地土壤环境质量评价标准^[30]是我国根据不同土地开发用途对土壤中污染物含量确定的控制要求,B 级标准为土壤修复行动值,当场地土壤污染物监测值超过 B 级标准限值时,必需进行修复,使之符合 A 级标准方可作为居住用地开发。该场地 9 个点位 16 个土壤样品 HCHs 超出文献^[30] A 级标准 1.0 mg/kg,12 个点位 25 个土壤样品 DDTs 超出文献^[30] A 级标准 1.0 mg/kg。由于文献^[30]对 HCHs 和 DDTs 的 B 级标准没有规定,较难判断土壤是否需要修复及修复目标,需以人体健康风险评价为基础进行推导计算。若以反推计算的 HCHs = 12 mg/kg、DDTs = 30 mg/kg 作为推荐土壤居住用地修复临界值,则该废弃场地 55 号点的 0 ~ 100 cm 和 26 号点位的 300 ~ 400 cm 土壤 HCHs 以及 35 号点位的 100 ~ 300 cm 和 55 号点位 0 ~ 100 cm DDTs 均需要进行土壤修复和治理。

3 结论

(1) 该废弃场地各层土样 HCHs 含量范围为 2.6 ~ 80 130 μg/kg,各层土样 HCHs 平均含量范围为 266.8 ~ 1 613.9 μg/kg,各层已表现出垂直迁移

的特性。各层 HCHs 均 100% 检出,但各层不同异构体的检出率差别较大,β-HCH 检出率最高,α-HCH 检出率次之,γ-HCH 再次之,δ-HCH 最低。该场地 HCHs 各异构体的质量分数为 α-HCH (56.9%) > β-HCH (23.3%) > γ-HCH (14.0%) > δ-HCH (5.8%)。该场地土壤中没有新的 HCH 输入源。

(2) 该废弃场地各层土样 DDTs 含量范围为未检出 ~ 54 350 μg/kg,各层 DDTs 平均含量范围为 1 503.4 ~ 2 321.1 μg/kg,各层也表现出垂直迁移的特性。除 200 ~ 300 cm 层 DDTs 为 100% 检出,其它各层 DDT 及代谢物均未检出。该场地 DDT 及代谢物的质量分数排序为 *p,p'*-DDT (42.1%) > *p,p'*-DDD (27.0%) > *o,p'*-DDT (18.0%) > *p,p'*-DDE (12.9%)。该场地也不存在新的 DDT 来源。

(3) 该废弃场地作为居住用地开发不会对居民造成非致癌健康影响,但小孩的非致癌风险值均比成人的风险高。该废弃场地存在致癌风险的可能,且综合致癌风险值成人高于小孩,但经口摄入的风险值小孩比成人的高。经口和皮肤接触摄入的风险为该场地开发的主要环境风险。有必要对该场地土壤进行修复和治理。

参考文献:

[1] Jones K C, de Voogt P. Persistent Organic Pollutants (POPs): state of the science [J]. Environmental Pollution, 1999, 100: 209-221.

- [2] 庞绪贵,张帆,王红晋,等. 鲁西南地区土壤中有有机氯农药的残留及其分布特征[J]. 地质通报,2009,**28**(5):667-670.
- [3] 阳文锐,王如松,李锋. 废弃工业场地有机氯农药分布及生态风险评价[J]. 生态学报,2008,**28**(11):5454-5460.
- [4] 南淑清,周培疆,戎征,等. 典型农业生产功能区土壤中六六六、滴滴涕类农药残留及其异构体分布[J]. 中国环境监测,2009,**25**(6):81-84.
- [5] 蒋煜峰,王学彤,孙阳昭,等. 上海市城区土壤中有有机氯农药残留研究[J]. 环境科学,2010,**31**(2):409-414.
- [6] 孙剑辉,王国良,张干,等. 黄河中下游表层沉积物中有有机氯农药含量及分布[J]. 环境科学,2007,**28**(6):1332-1337.
- [7] 金光远,王铁宇,颜丽,等. 北京官厅水库周边土壤 DDTs 和 HCHs 暴露特征与风险评价[J]. 环境科学,2010,**31**(5):1359-1364.
- [8] 刘晨,陈家玮,杨忠芳. 北京郊区农田土壤中滴滴涕和六六六地球化学特征研究[J]. 地质前沿,2008,**15**(5):82-89.
- [9] 赵炳梓,张佳宝,周凌云,等. 黄淮海地区典型农业土壤中六六六(HCH)和滴滴涕(DDT)的残留量研究-I 表层残留量及其异构体组成[J]. 土壤学报,2005,**42**(5):761-768.
- [10] 赵炳梓,张佳宝,周凌云,等. 黄淮海地区典型农业土壤中六六六(HCH)和滴滴涕(DDT)的残留量研究-II 空间分布及垂直分布特征[J]. 土壤学报,2005,**42**(6):916-922.
- [11] 杨国义,万开,张天彬,等. 广东省典型区域农业土壤中六六六(HCHs)和滴滴涕(DDTs)的残留及其分布特征[J]. 环境科学研究,2008,**21**(1):113-117.
- [12] 吴志昇,谢光炎,杨国义,等. 广州市农业土壤中六六六(HCHs)和滴滴涕(DDTs)的残留特征[J]. 生态环境学报,2009,**18**(4):1256-1260.
- [13] 赵娜娜,黄启飞,王琪,等. 滴滴涕在我国典型 POPs 污染场地中的空间分布研究[J]. 环境科学学报,2007,**27**(10):1669-1674.
- [14] 李常亮,刘文彬,汪莉,等. 典型污染场地六六六残留特征分析[J]. 环境科学,2008,**29**(3):809-813.
- [15] 马运,黄启飞,王琪,等. 六六六在典型污染场地中空间分布研究[J]. 农业环境科学学报,2009,**28**(8):1562-1566.
- [16] 郭观林,王世杰,施烈焰,等. 某废弃化工场地 VOC/SVOC 污染土壤健康风险分析[J]. 环境科学,2010,**31**(2):397-402.
- [17] 赵沁娜. 城市土地置换过程中土壤污染研究进展综述[J]. 土壤,2009,**41**(3):350-355.
- [18] 国家环境保护局. 土壤环境质量标准[S]. GB 15618-1995. 1996.
- [19] 夏家淇,骆永明. 关于土壤污染的概念和 3 类评价指标的探讨[J]. 生态与农村环境学报,2006,**22**(1):87-90.
- [20] 李志博,骆永明,宋静,等. 土壤环境质量指导值与标准研究 II-污染土壤的健康风险评估[J]. 土壤学报,2006,**43**(1):142-151.
- [21] 姜林,王岩,王军玲,等. 场地环境评价导则[R]. 北京:北京市环境保护局,北京市环境保护科学研究院,2007.
- [22] USEPA. Risk Assessment Guidance for Superfund (RAGS) Part A[C]. EPA/540/1289/002,1989.
- [23] 刘宜,黄成敏. 土壤残留滴滴涕、六六六的人群健康风险评估-以江苏省无锡市为例[J]. 环境监测管理与技术,2009,**21**(4):17-22.
- [24] USEPA. Integrated Risk Information System (IRIS) [EB/OL]. <http://www.epa.gov/iris/index/html>.
- [25] 孙铁珩,李培军,周启星,等. 土壤污染形成机理与修复技术[M]. 北京:科学出版社,2005. 553.
- [26] Hitch R K, Day H P. Unusual persistence of DDT in some Western USA soils[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology,1992,**48**(2):255-264.
- [27] Zhu Y F,Liu F,Xi Z Q,*et al.* Organochlorine pesticides (DDTs and HCHs) in soils from the outskirts of Beijing, China [J]. Chemosphere,2005,**60**(6):770-778.
- [28] 张宗雁,郭志刚,张干,等. 东海泥质区表层沉积物中有有机氯农药的分布[J]. 中国环境科学,2005,**25**(6):724-728.
- [29] Gong Z M,Tao S,Xu F L,*et al.* Level and distribution of DDT in surface soils from Tianjin, China [J]. Chemosphere,2004,**54**(8):1247-1253.
- [30] 国家环境保护总局,国家质量监督检验检疫总局. 展览会用地土壤环境质量评价标准(暂行)[S]. HJ 350-2007. 2007.