

DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20150208

重金属人体可给性在镍污染场地修复目标值制定中的应用

李萌¹, 杨宗政¹, 袁雪竹², 焦永杰², 吴志国¹, 曹井国¹

(1. 天津科技大学海洋与环境学院, 天津 300457; 2. 天津市环境保护科学研究院, 天津 300191)

摘要: 多数工业企业遗留场地存在重金属污染问题. 以天津市某重金属镍污染场地为对象开展修复目标值研究工作. 首先依据《污染场地风险评估技术导则》评估场地重金属镍污染对人体健康可能造成的风险, 计算场地风险控制值为 94 mg/kg, 涉及修复土方量约 2.4 万 m³. 但导则的制定多基于污染因子保守性假设, 因此计算所得风险控制值相对保守. 若直接以计算所得风险控制目标作为修复目标值, 会造成修复土方量较大. 利用人体可给性测试结果修正导则计算风险控制值后该值提升至 491 mg/kg, 需修复土方减少到 0.3 万 m³. 由此可见, 该方法可在避免对人体造成危害的同时合理控制修复土方量, 有效降低修复成本.

关键词: 镍; 人体可给性; 风险控制值

中图分类号: X53

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2017)01-0052-04

Application of Bioaccessibility of Heavy Metals to Determining Soil Clean-up Levels of Contaminated Sites

LI Meng¹, YANG Zongzheng¹, YUAN Xuezhu², JIAO Yongjie², WU Zhiguo¹, CAO Jingguo¹

(1. College of Marine and Environmental Sciences, Tianjin University of Science & Technology,

Tianjin 300457, China;

2. Tianjin Academy of Environmental Sciences, Tianjin 300191, China)

Abstract: Nowadays, there are many heavy metal pollution problems at the locations of most industrial enterprises. A nickel contaminated site was used to carry out a repair research. According to the national guideline, the risk control value of this site is 94 mg/kg. About 24 000 cubic meters of soil needs to be remediated. However, the guideline is quite conservative, so the calculation of risk control value is conservative, too. If the calculated objective control value on the spot is taken as the target value of remediation, more earth needs to be remediated. Through the human bioaccessibility experiment, the risk control value was up to 491 mg/kg and the earthwork was reduced to 3 000 cubic meters. Verifying the risk control value can not only avoid harm to human health, but also provide a reasonable remediation control value to help reduce the cost of remediation.

Key words: nickel; human bioaccessibility; risk control value

通常自然界中重金属元素的背景值很低, 其暴露不会对周围环境造成显著影响^[1], 但由于早期化工生产、金属冶炼、金属制品加工制造等过程中环保措施不到位, 导致这些企业厂区所在区域土壤受到重金属污染^[2-3].

为满足城市建设用地需求, 一些重金属污染场地将转变为商业或居住用地, 而在此之前需要对污染场地进行人体健康风险评估并制订相应的风险管理措

施^[4]. 如何修复和管理这些场地的污染土壤成为城市可持续发展的一大难题^[5]. 而在修复和管理污染场地的过程中, 修复目标值的确定则成为解决比类问题的关键^[6].

多数污染场地将依据《污染场地风险评估技术导则》(以下简称导则)计算所得风险控制值作为修复目标值. 导则以重金属总量为暴露浓度计算确定风险控制值, 而实际能对人体健康产生威胁的重金属

收稿日期: 2015-11-16; 修回日期: 2016-02-25

作者简介: 李萌(1991—), 女, 天津人, 硕士研究生; 通信作者: 杨宗政, 教授, yzz320@tust.edu.cn

的量小于其在土壤中的总量^[7]. 这使得依据导则确定的修复目标值具有一定的保守性.

为解决上述问题, 可采用动物等活体实验或者模拟人体消化吸收特性的体外实验方法获取可给量进一步接近最终作用于人体的有效量^[7]. 但因前者实验周期长、成本高等因素导致其应用性较差^[7]. 现阶段, 越来越多的研究者采用测试周期短、费用低、重现性好的体外实验获取污染物可给量, 最终通过体外实验结论与风险计算模型相结合的方式解决风险控制值较为保守这一问题.

已有研究者采用上述方式确定有机污染物风险控制目标值, 如姜林等^[8]提出基于土壤中多环芳烃的生物有效性进行风险计算, 以解决基于土壤中多环芳烃总浓度计算结果过于保守的问题. 此外, 有研究者研究了铅、镉等重金属指标的人体可给性(重金属人体可给性指土壤中重金属经由暴露途径被人体吸收的含量(可给量)与摄入土壤中重金属总量的比值^[9]), 实验结果表明其污染物可给量小于土壤中物质总量^[10-13]. 综上所述, 污染物可给性实验结论与风险计算模型相结合这一方法正受到科研工作者的广泛重视和认可.

目前, 关于人体可给性在镍污染场地修复目标值制定方面的研究少见报道. 因此, 本研究以天津市某重金属镍污染场地为例, 详细介绍了人体可给性研究在镍污染场地修复目标值制定中的应用.

1 材料与方法

1.1 污染场地调查研究方法

选择天津市某场地作为研究对象, 该场地占地面积约为 11 万 m². 以五金、机械加工等行业为主, 还包括一些服装销售等非生产企业.

参照 HJ/T 166—2004《土壤环境监测技术规范》, 综合采用分区布点法、系统随机布点法进行监测点位的布设, 点位数为 52 个. 采样过程中每个勘查孔取表层土(地下 0.5 m 处)及土壤性质改变位置上方 3~5 cm 处土样. 如土层厚度大于 1 m, 每隔 1 m 加取一个土样. 现场如因实际情况导致原定取样深度样品缺失, 可结合项目实际在取样深度上略作调整. 将所采集土壤样品按照场地污染土壤监测规范要求采集、运输.

土壤样品镍含量按照 GB/T 17139—1997《土壤质量·镍的测定·火焰原子吸收分光光度法》进行测试. 检测设备为北京谱仪通用仪器有限公司生产

的 TAS-990super F 型火焰原子吸收分光光度计.

统计场区内不同勘察点位镍含量初步检测结果见表 1, 统计结果包含镍含量异常点位补测结果.

表 1 场地镍含量初步检测结果

Tab. 1 Statistics of nickel content at the site

污染物	含量/(mg·kg ⁻¹)			
	最大值	最小值	平均值	95% 置信上限
镍	5 090.0	52.1	226.0	373.7

由表 1 中污染物最小值可知, 所采集土壤样品重金属镍检测结果普遍超过北京市质量技术监督局于 2011 年出台的《场地土壤环境风险评价筛选值》居住用地标准值(50 mg/kg). 以场区金属镍检测数据的 95% 置信上限为基准进行风险计算, 计算所得风险控制目标为 94 mg/kg, 若直接利用所得风险控制值指导修复工作, 所得修复土方量约为 2.4 万 m³.

将本场地计算所得风险控制目标与国外相关国家制定的相同用地情景下土壤镍的健康风险筛选值进行对比发现, 国外约 60% 的筛选值均高于本项目计算风险控制值^[14], 这同样表明本项目镍的风险控制值较为严格.

土壤中重金属只有被溶解吸收才会对人体健康造成危害, 并且非溶解性细小颗粒中主要包含重金属镍的残渣态(该项目土壤中镍存在形态为残渣态 43.64%、可氧化态 31.22%、可还原态 11.44%、弱酸提取态 8.71% 以及水溶态 1.13%), 因残渣态在载体介质中十分稳定^[15-16], 一般情况下不会对人体产生毒性影响. 综上所述, 风险评估过程中考虑重金属人体可给性能为风险管理提供更为科学的依据^[10].

为了解风险控制值较为保守、修复土方较大这一问题. 特委托有资质检测单位采用人体可给性测试(In-Vitro Test)方法对本场地重金属镍的人体可给性进行测试.

1.2 人体可给性实验方法

为确保测试结果能够客观反映场地不同浓度土壤中镍的人体可给性, 结合场地污染调查结果再次采集一定量土壤样品并从中选择 10 个具有一定浓度梯度的污染土壤进行可给性测试.

测试场地经口摄入暴露途径下的人体可给性实验主要依据由英国地质调查局联合欧美 7 个国家实验室共同开发的 UBM 人体可给性实验方法. 该方法测试结果与采用动物进行有效性测试(In-Vivo)的结果具有较好的相关性^[17]. 因 UBM 法模拟土壤中重金属在口腔中的释放停留时间仅为 15 s, 且模拟唾液的 pH 为 6.5, 重金属的释放量可能较少, 故对该方法进

行了相应简化^[7]. 重金属污染土壤口腔摄入途径毒理学过程如图 1 所示.

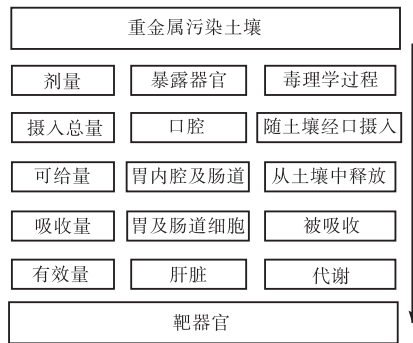


图 1 重金属污染土壤口腔摄入途径毒理学过程

Fig. 1 Toxicodynamics of HM singested with soil orally

样品测试前进行风干混匀, 测试模拟人体胃肠液中镍人体可给性的土样过 0.25 mm 尼龙筛, 取过筛后土样 2 g 放入高密度聚氯乙烯瓶中, 加入模拟人体胃液(黏液素、胃蛋白酶、牛血清蛋白、NH₄Cl、KCl 等)45 mL 混合均匀, 将 pH 调至 1.1 ± 0.2, 然后将其放入翻转仪(控制温度(37 ± 2) °C)中翻转 1 h, 翻转结束后取模拟人体胃液离心、过滤以备测定; 完成胃液提取后进行肠液(脂肪酶、胰液素、胆汁盐、NaCl、KCl 等)提取阶段, 将混合均匀的待测样品调节 pH 至 6.3 ± 0.5 并放入翻转仪中翻转 4 h, 完成全部操作后, 取模拟人体肠液离心、过滤以备测定.

依据 Boisa 等^[18]开发的方法测试呼吸颗粒物暴露途径下的人体可给性. 测试模拟人体肺液中镍可给性的样品过 10 μm 筛. 将 0.3 g 土样加入到 20 mL 配好的模拟人体肺液(黏蛋白、白蛋白、抗坏血酸、尿酸、谷胱甘肽、NaCl、Na₂SO₄ 等)中混合均匀, 将 pH 调至 7.4 ± 0.2, 将悬浮液进行离心(3 000 r/min)处理, 离心后取上清液以备测定.

需注意的是上述实验过程要严格控制实验温度(37 ± 2) °C 以及设定的 pH. 最终模拟人体液体中镍的浓度采用 ICP-MS 进行定量分析. 可给性测试过程每个样品均设置平行样.

依据上述原则及方法模拟土壤中污染物溶解进入胃肠液和肺液, 因缺乏皮肤吸收系数且皮肤接触暴露途径贡献率很小, 故根据可接受危害商推导风险控制值时, 仅考虑经口摄入和呼吸颗粒物途径. 最终以土壤中具备可给性的污染物浓度作为暴露浓度进行风险评估.

1.3 风险评估

采用土壤中镍经口摄入和呼吸颗粒物暴露途径

下人体可给性实验数据对土壤镍的风险控制值进行修正, 致癌风险 HCVS_c 修正公式见式(1), 危害商 HCVS_n 修正公式见式(2).

$$HCVS_c = \frac{ACR}{BIO_{pi} \times PISCR_{ca} \times SF_i} \quad (1)$$

$$HCVS_n = \frac{AHQ \times SAF}{BIO_{oi} \times \frac{OISER_{nc}}{RfD_o} + BIO_{pi} \times \frac{PISER_{nc}}{RfD_i}} \quad (2)$$

式中: BIO_{pi} 和 BIO_{oi} 分别为经口摄入和呼吸颗粒物暴露途径下土壤中镍的人体可给性数据; ACR 表示单一污染物可接受致癌风险, 数值为 1.00 × 10⁻⁶; SF_i 表示呼吸吸入致癌斜率因子, 1.68 mg/(kg·d); PISER_{ca} 表示吸入土壤颗粒物的土壤暴露量(致癌效应), kg/(kg·d); AHQ 表示可接受危害商值, 数值为 1; SAF 表示暴露于土壤的参考剂量分配系数, 数值为 0.2; RfD_o 表示经口摄入参考剂量, 2.00 × 10⁻² mg/(kg·d); RfD_i 表示呼吸吸入参考剂量, 2.57 × 10⁻⁵ mg/(kg·d); OISER_{nc} 表示经口摄入土壤暴露量(非致癌效应), kg/(kg·d); PISER_{nc} 表示吸入土壤颗粒物的土壤暴露量(非致癌效应), kg/(kg·d).

2 结果与讨论

2.1 可给性结果与分析

本次测试过程中 10 个样品经口摄入和呼吸颗粒物途径下的可给量测试结果见表 2.

表 2 可给性实验结果

Tab. 2 The result of bioaccessibility experiment

编号	镍含量/(mg·kg ⁻¹)	可给量/(mg·kg ⁻¹)		
		胃阶段	肠阶段	肺阶段
1	331.00	46.58	38.78	11.33
2	58.00	13.73	21.45	1.33
3	18 400.00	3 510.00	1 221.00	31.00
4	1 260.00	699.75	159.23	12.67
5	317.00	86.85	37.95	3.33
6	79.00	13.50	9.08	2.00
7	64.00	10.35	9.90	0.90
8	182.00	12.38	18.98	2.67
9	333.00	65.03	35.48	6.67
10	58.00	9.90	9.08	2.67

不同吸收阶段的可给量与对应样品镍总量的比值即为该吸收阶段的可给性数据. 绘制不同吸收途径下可给性如图 2 所示. 由图 2 可知: 胃阶段可给性为 6.8% ~ 55.5%; 肠阶段可给性为 6.6% ~ 37.0%、肺阶段可给性为 0.2% ~ 4.6%.

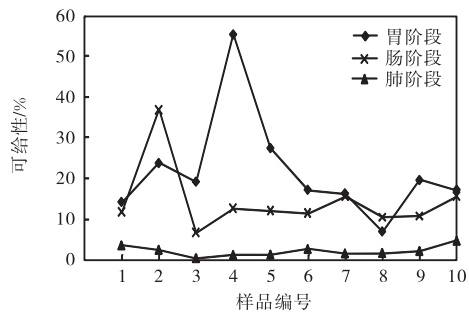


图2 不同暴露途径下人体可给性结果

Fig. 2 Results of bioaccessibility experiment in different exposure ways

观察图2可知,个别样品存在可给性数值波动较大以及土壤样品中土壤镍含量相近或相同的情况而可给性结果不尽相同的情况.分析其原因可能为:不同土壤样品重金属存在形态不尽相同,在相同的溶解环境中会存在一定的差异.

此外,本项目场地土壤中镍在强酸性的模拟人体胃液中溶解量相对较大,有6.8%~55.5%的镍可能进一步被人体直接吸收或进入人体小肠系统反应后被人体吸收.相比于胃液环境,在偏弱酸性的肠液环境中,镍可发生沉淀导致其溶解浓度进一步降低,即本项目场地土壤中镍在人体肠液中的可给性为6.6%~37.0%;在偏弱碱性的人体肺液,沉淀作用有所加强,能够从土壤中溶解进入肺液中的重金属量非常有限,故其在肺液中的可给性相对较低^[19],溶解量仅为0.2%~4.6%.

经口摄入暴露途径下,对比胃阶段可给性与肠阶段可给性数据可知,胃阶段可给性相对较高,采用胃阶段数据进行校正较为保守,其95%置信上限为30.4%、最大值为55.5%.呼吸颗粒物暴露途径下,可给性95%置信上限为2.7%、最大值为4.6%.

2.2 风险评估结果与分析

分别以经口摄入暴露途径、呼吸颗粒物暴露途径可给性测试结果的95%置信上限和最大值对风险控制目标进行修正,修正结果如表3所示.

表3中分别基于可接受致癌风险、可接受危害商分别计算修正后风险控制目标,确定最终风险控制值时应同时满足可接受致癌风险及可接受危害商,即取二者计算结果中最小值.依据上述原则,校正后将风险控制目标确定为491 mg/kg,依据此风险控制目标再次进行污染范围划定得出需修复土方量约0.3万m³.通过前后土方量对比可知,该方法较大程度地缩减需修复土方量,避免了不必要的修复工程,节约了修复成本.

表3 人体可给性校正后的风险控制目标及结果比较
Tab. 3 Comparison of risk control values before and after the human bioaccessibility experiment

方法	风险控制目标	镍含量/ (mg·kg ⁻¹)
以最大值校正	可接受致癌风险的控制目标	2 180
	可接受危害商的控制目标	491
	最终风险控制目标	491
以95%置信上限校正	可接受致癌风险的控制目标	3 796
	可接受危害商的控制目标	898
	最终风险控制目标	898
校正前	可接受致癌风险的控制目标	103
	可接受危害商的控制目标	94
	最终风险控制目标	94

3 结 语

本文初步依据《污染场地风险评估技术导则》开展风险评估,计算所得镍的风险控制值为94 mg/kg,涉及修复污染土方量约为2.4万m³.但无论是从导则计算方式这一角度出发,还是与国外相关国家制定的相同用地情景下土壤镍的健康风险筛选值进行对比,都显示出比风险控制值的保守性.

分析研究现状,本文采用人体可给性实验来解决风险控制目标过于保守这一问题,利用实验结果对风险评估结果进行修正,修正结果重金属镍的风险控制值在人体健康安全的基础上提升至491 mg/kg,涉及修复污染土方量降至0.3万m³,大幅度降低了修复成本,同时避免了过度修复.

综上所述,采用可给性实验与导则风险计算模型相结合的方式解决了镍污染场地风险控制值较为保守、修复成本过高的问题,同时也能作为当地管理部门监管的依据.

参考文献:

- [1] 高晓宁. 土壤重金属污染现状及修复技术研究进展[J]. 现代农业科技, 2013(9): 229-231.
- [2] 刘候俊, 韩晓日, 李军, 等. 土壤重金属污染现状与修复[J]. 环境保护与循环经济, 2012(7): 4-8.
- [3] 李顺, 史忠诚, 赵玉龙. 场地土壤重金属污染及其修复技术研究现状[J]. 环境研究与监测, 2009, 22(1): 43-47.
- [4] 张俊丽, 王芳, 余勤飞, 等. 工业企业场地再开发的多部门联合监管机制探讨[J]. 环境污染与防治, 2014, 36(12): 1-5.

(下转第67页)