

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20200925003

李卫东, 张超艳, 郭晓欣, 等. 基于土壤气挥发通量的污染场地三氯甲烷健康风险评估[J]. 生态毒理学报, 2021, 16(1): 87-96

Li W D, Zhang C Y, Guo X X, et al. Health risk assessment of trichloromethane at contaminated sites based on soil gas volatilization fluxes [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2021, 16(1): 87-96 (in Chinese)

基于土壤气挥发通量的污染场地三氯甲烷健康风险评估

李卫东^{1,2}, 张超艳¹, 郭晓欣¹, 熊杰¹, 周友亚^{1,*}, 李海明^{2,#}, 姜林^{3,#}

1. 生态环境部土壤与农业农村生态环境监管技术中心, 北京 100012

2. 天津科技大学海洋与环境学院, 天津 300457

3. 北京市环境保护科学研究院, 北京 100037

收稿日期: 2020-09-25 录用日期: 2021-01-06

摘要:我国现行技术导则在评估 VOCs 呼吸暴露途径健康风险时推荐 Johnson-Ettinger(J&E)模型,该模型虽然简单易用,但在实际应用中存在过于保守的问题,采用双元平衡模型(dual equilibrium desorption, DED)对 J&E 模型进行校正后可以在一定程度上克服该问题。为准确评估实际场地中 VOCs 呼吸暴露风险,探索 JE-DED 模型在预测实际场地中 VOCs 呼吸暴露途径健康风险的适用性,选取苏州某污染场地面积约 314 m² 的重污染区域开展三氯甲烷土壤气挥发通量研究进行精细化风险评估,并与基于土壤中三氯甲烷浓度采用 J&E 模型和 JE-DED 模型的计算结果进行比较。多手段风险评估结果显示,评价区域三氯甲烷呼吸暴露途径的人体致癌健康风险水平超过可接受水平 1.00×10^{-6} ;就本场地而言,相对于基于土壤浓度风险评估,以基于实测土壤气挥发通量的风险评估结果来表征研究区域整体暴露风险水平更加稳定;研究区域土壤三氯甲烷浓度整体偏高,J&E 和 JE-DED 模型计算的风险水平无明显差异;通过数据模拟发现,针对该场地,当三氯甲烷浓度 $< 6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,能更好地发挥 JE-DED 模型的优势。该场地三氯甲烷健康风险评估结果表明,基于实测土壤气挥发通量能够一定程度上避免基于土壤浓度计算带来的偶然性结果;JE-DED 模型在较低浓度时,才能发挥优势。

关键词: 三氯甲烷;污染场地;风险评估;挥发通量;J&E 模型;JE-DED 模型

文章编号: 1673-5897(2021)1-087-10 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

Health Risk Assessment of Trichloromethane at Contaminated Sites Based on Soil Gas Volatilization Fluxes

Li Weidong^{1,2}, Zhang Chaoyan¹, Guo Xiaoxin¹, Xiong Jie¹, Zhou Youya^{1,*}, Li Haiming^{2,#}, Jiang Lin^{3,#}

1. Technical Centre for Soil, Agricultural and Rural Ecology and Environment, Ministry of Ecology and Environment, Beijing 100012, China

2. College of Marine and Environmental Sciences, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China

3. Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection, Beijing 100037, China

Received 25 September 2020 accepted 6 January 2021

Abstract: The Johnson-Ettinger (J&E) model is recommended by the current technical guidance of China to assess

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41977377);国家重点研发计划(土壤专项)项目(2018YFC1803001)

第一作者: 李卫东(1997—),男,硕士研究生,研究方向为污染场地健康风险评估, E-mail: 18234401124@163.com

* 通讯作者(Corresponding author), E-mail: zhouyy@craes.org.cn

共同通讯作者(Co-corresponding author), E-mail: lhm99044@163.com

共同通讯作者(Co-corresponding author), E-mail: jianglin@cee.cn

the health risks of VOCs' respiratory exposure. It is easy to use but too conservative for practical applications. The problem can be overcome to some extent by adopting the dual equilibrium desorption (DED) correction of J&E model. In order to accurately evaluate the risk posed by respiratory exposure of VOCs and test the applicability of the JE-DED model in predicting this risk in a real-world scenario, a detailed risk assessment was carried out in a polluted area of about 314 m² in Suzhou, China. The results using the J&E model and the JE-DED model based on the concentration of trichloromethane in soil were compared. The results are as follows: (1) Multiple risk assessments showed that the human carcinogenic health risk level from chloroform respiratory exposure in this region was higher than the acceptable level of 1.00×10^{-6} . (2) Compared with the risk assessment based on soil concentration, the risk assessment based on the measured soil air volatilization flux could more stably represent the overall exposure risk for the evaluation area. (3) No significant difference existed in the risk levels calculated by the J&E and the JE-DED models when based on soil trichloromethane concentrations. Data simulation results show that the advantages of JE-DED model are more pronounced when the concentration of trichloromethane is less than 6 mg·kg⁻¹ for this site. The results suggest that measuring soil air volatilization flux can avoid inaccurate results based on soil concentration calculations to a certain extent, and that the JE-DED model is advantageous at lower contaminant concentration.

Keywords: trichloromethane; contaminated site; risk assessment; volatile flux; J&E model; JE-DED model

随着我国城市化进程和产业转移步伐的加快,经济发达或经济快速发展地区的工业企业呈现外迁趋势^[1]。长期以来,部分化工企业缺乏污染防治意识和防治措施,导致该类场地土壤和地下水受到严重污染,为场地遗留原址的再开发利用造成了很大的阻碍^[2-3]。氯代烃作为一类重要的有机溶剂和产品中间体广泛用于化工企业,是化工搬迁遗留场地非常常见的一类有机污染物^[4]。由于其在土壤和地下水中易迁移、可形成重质非水相液体,且具有难降解、难修复以及对人体有很强的“三致”效应等特点,使氯代烃成为一类非常重要的场地关注污染物^[5-7]。

氯代烃属于挥发性有机污染物(VOCs),从土壤和地下水中挥发扩散后经呼吸作用进入人体是VOCs最重要的暴露途径,国际上主要基于土壤气中VOCs浓度评估其挥发暴露途径的健康风险^[8-9]。以VOCs污染场地暴露风险而言,标准的场地概念模型如下:VOCs通过相分配从土壤或地下水中进入土壤空隙形成土壤气,向上扩散至地面或建筑物底板,通过扩散或对流方式穿过建筑物地板裂隙或地面,与空气混合经呼吸作用进入人体^[8,10-11]。我国《建设用地土壤污染风险评估技术导则》(HJ 25.3—2019)推荐采用Johnson & Ettinger (J&E)模型预测室内外蒸气入侵风险^[12]。但J&E模型假定的VOCs在土壤气-固-液中的三相平衡分配理论忽略了土壤有机质等对污染物的吸附锁定效果,也未考虑向上迁移过程中的生物降解作用,故计算结果偏于保

守^[13-15]。研究者在大量实验研究的基础上提出了二元平衡模型(dual equilibrium desorption, DED),从理论上优化了VOCs在土壤固-液环境中的相分配过程^[16-18]。Zhang等^[13]结合J&E模型与DED模型推导出JE-DED模型用于计算基于土壤中VOCs浓度的呼吸暴露风险,将土壤中VOCs的吸附分为可逆吸附部分和不可逆吸附的线性加和,能够一定程度上避免J&E模型计算过于保守的问题,但尚需更多的实际场地验证。Smith等^[19]研究发现,实测土壤气比基于土壤污染物浓度平衡假设所得的值小1~3个数量级,这将导致前者计算的风险比后者低1~3个数量级。McNeel和Dibley^[20]用J&E模型分别计算污染场地室外呼吸暴露途径下三氯乙烯和苯的风险值,结果比通过实测土壤气挥发通量计算的风险值高1~2个数量级。上述研究表明,与实测土壤气或挥发通量相比,基于实测土壤浓度利用模型计算的土壤气浓度可能会高估实际呼吸暴露风险。

定量土壤气被动采样主要依据Fick定律,利用目标污染物在土壤介质以及采样器内吸附介质间的浓度梯度,使目标污染物通过分子扩散被吸附到采样器的吸附介质上,采用热脱附或者溶剂洗脱提取吸附材料上的目标污染物,并通过GC-MS等仪器进行定量分析^[21-22]。相比于主动采样,定量土壤气被动采样由于方法简单、适用性广、无需外力和采集VOCs时间加权浓度等特点,使其在多点采样、边缘地带采样和长期采样等方面更有应用前景^[23-24]。土

壤气被动吸附挥发通量是通过场地土壤气时间加权得到的平均值,在一定程度上代表了该场地的实际土壤气污染水平^[25-26]。

笔者在对苏州某化工搬迁遗留场地环境调查的基础上,选定场地西中部半径约 10 m,面积约 314 m² 的重污染区域,布设 4 个三氯甲烷土壤气通量采集点位,开展专题调查和精细化风险评估。分别基于土壤中三氯甲烷浓度(C_s)采用 J&E 模型和 JE-DED 模型,以及基于三氯甲烷挥发通量对该区域进行呼吸暴露风险评估,结果表明基于三氯甲烷挥发通量的风险评估结果更能代表被评价单元的整体风险水平,可为我国 VOCs 污染场地的精细化风险评估提供技术和理论支撑。

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 样品采集与分析

该场地西侧区域租赁给某化工企业,2006 年停产前共进行了 7 年的生产活动,主要生产林可霉素及克林霉素醇化物,生产过程中曾大量使用三氯甲烷有机溶剂(属 2B 类致癌物清单),如图 1 所示。水文地质勘察结果揭示场地 0~3.5 m 为杂填土层,渗

透系数为 $5.00 \times 10^{-4} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$; 3.5~9.5 m 为黏土层,垂直渗透系数 $3.42 \times 10^{-7} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$,水平渗透系数为 $3.51 \times 10^{-7} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。本次调查共布设 22 个土壤采样点;以 A9 点位为中心划定半径 10 m(面积 314 m²) 的重污染区域(A9 点埋深 3~8 m 均超过 $500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,远超过三氯甲烷在《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准》(GB36600—2018)^[27] 中第二类用地的筛选值)布设 4 个三氯甲烷土壤气通量采集点位,如图 2 所示。

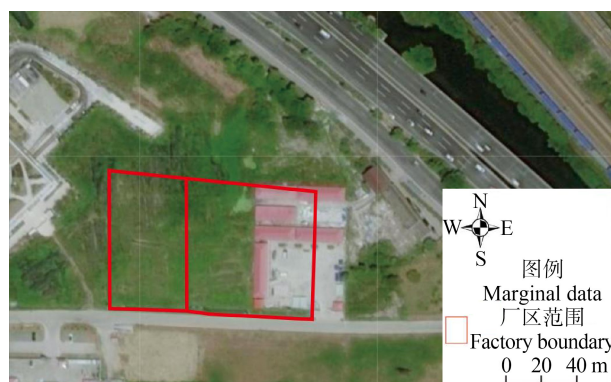


图1 场区位置图

Fig. 1 Plant location map

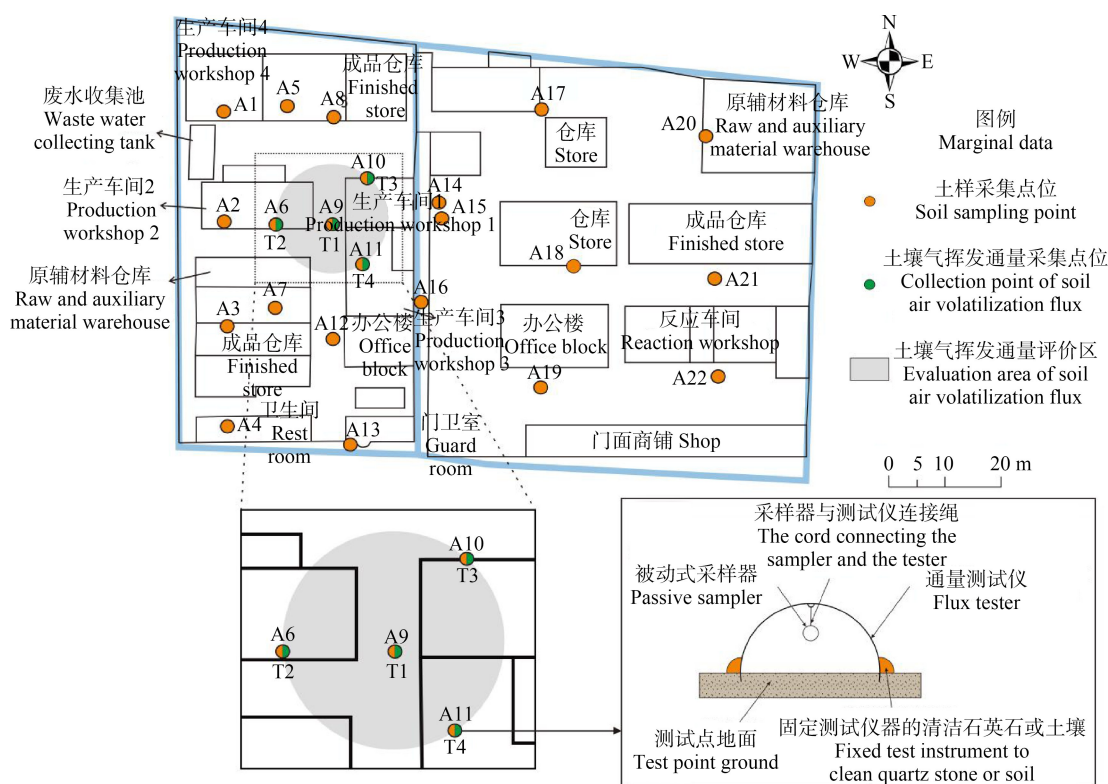


图2 场地点位布设图

Fig. 2 Layout of site points

土壤样品以直推方式采集岩芯土壤获取,用吹扫捕集法提取土壤中的 VOCs 后用气相色谱-质谱法进行定量分析^[28]。土壤气样品通过被动式采样采集。被动式采样装置主要由 575 系列有机蒸汽被动采样器(购买于美国 SKC 公司,内置活性炭)和通量测试仪 2 个部分组成,如图 2 所示^[29]。被动式采样器固定于通量测试仪内部,安装于测试点 7 d 后取出,将其中的活性炭放入预先装有无水硫酸钠的棕色样品瓶中,加入二硫化碳密闭,轻轻震荡 1 min 后静置解析 1 h,以配有电子捕获检测器(ECD)的气相色谱仪进行定量分析^[30]。

无水硫酸钠(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)、二硫化碳(优级纯,上海安普实验科技有限公司)、气相色谱仪(Agilent 7890A,美国),电子捕获检测器 μ -ECD;气相色谱柱为 DB-5 柱(30 m $\times$ 320 μ m $\times$ 0.25 μ m)。柱箱温度:35 $^{\circ}$ C 保持 8 min,再以 5 $^{\circ}$ C $\cdot$ min⁻¹的速率升温至 100 $^{\circ}$ C 后保持 2 min;柱流量为 4.8 mL $\cdot$ min⁻¹;进样口温度为 220 $^{\circ}$ C;检测器温度为 320 $^{\circ}$ C;分流比为 6:1,自动进样。

1.2 VOCs 室内暴露途径风险评估方法

1.2.1 基于挥发通量的评价模型

土壤和地下水中的 VOCs 通过三相分配过程进入土壤气,经过垂向扩散迁移至近地表面,以扩散或对流的方式通过建筑物地板裂隙进入呼吸区后经呼吸进入人体。该过程中 VOCs 挥发通量相等,满足通量连续性原则。因此,基于挥发通量的 VOCs 室内呼吸暴露途径致癌风险预测模型如下^[31]:

$$R1 = \frac{M}{A \times T \times L_B \times ER} \times \frac{EF \times ED}{AT} \times URF \quad (1)$$

式中:R1 为基于挥发通量计算的健康风险; M 为通量测试仪内采样器中关注污染物通量测试期间吸附的污染物的质量(mg); A 为通量测试仪底部的面积(m²); T 为通量测试持续时间(s); L_B 为室内空间体积与气态污染物入渗面积比(m); ER 为室内空气交换速率(次 $\cdot$ s⁻¹); EF 为暴露频率(d $\cdot$ a⁻¹); ED 为暴露周期(a); AT 为平均暴露时间(d); URF 为致癌斜率因子((mg $\cdot$ m⁻³)⁻¹)。

其中,VOCs 挥发通量可由式(2)计算:

$$Flux = \frac{M}{A \times T} \quad (2)$$

式中:Flux 为测试点关注污染物的挥发通量(mg $\cdot$ (m² $\cdot$ s)⁻¹)。

1.2.2 基于土壤 VOCs 浓度(C_s)的 J&E 评价模型

J&E 模型假设土壤中的 VOCs 处于三相动态平

衡^[13,32]。假设 VOCs 流经地下室地板裂隙的对流气流速为 0,则土壤 VOCs 室内呼吸途径健康风险评价的 J&E 模型如下^[12,19]。

$$R2 = C_s \times \frac{H \times \rho}{\theta_{water} + H \times \theta_{air} + \rho \times K_{oc} \times f_{oc}} \times \frac{D_s^{eff} \times D_{crack}^{eff} \times \eta}{L_B \times ER \times D_{crack}^{eff} \times L_s \times \eta + D_s^{eff} \times D_{crack}^{eff} \times \eta + D_s^{eff} \times L_B \times ER \times L_{crack}} \times \frac{EF \times ED}{AT} \times URF \times 10^3 \quad (3)$$

式中:R2 为 J&E 模型下基于土壤中 VOCs 的浓度预测的健康风险; C_s 为土壤中的 VOCs 浓度(mg $\cdot$ kg⁻¹); H 为亨利常数(无量纲); ρ 为土壤密度(kg $\cdot$ m⁻³); θ_{water} 为土壤中孔隙水体积比(无量纲); θ_{air} 为土壤中孔隙空气体积比(无量纲); K_{oc} 为有机碳-水分配系数(L $\cdot$ kg⁻¹); f_{oc} 为土壤有机碳含量(无量纲); D_s^{eff} 为 VOCs 在非饱和带土壤中的有效扩散系数(m² $\cdot$ s⁻¹); D_{crack}^{eff} 为 VOCs 在地基和墙体裂隙中的有效扩散系数(m² $\cdot$ s⁻¹); η 为地基裂隙表面积占室内地表面积比例(无量纲); L_s 为下层污染物土壤上表面到地表距离(m); L_{crack} 为室内地基厚度(m)。

其中:

$$D_s^{eff} = D_{air} \times \frac{\theta_{air}^{3.33}}{\theta_t^2} + \frac{D_{water}}{H} \times \frac{\theta_{water}^{3.33}}{\theta_t^2} \quad (4)$$

式中: D_{air} 为 VOCs 在空气中的扩散系数(m² $\cdot$ s⁻¹); θ_t 为土壤的总孔隙体积比(无量纲); D_{water} 为 VOCs 在水中的扩散系数(m² $\cdot$ s⁻¹)。

$$D_{crack}^{eff} = D_{air} \times \frac{\theta_{acrack}^{3.33}}{(\theta_{acrack} + \theta_{wcrack})^2} + D_{water} \times \frac{\theta_{wcrack}^{3.33}}{H \times (\theta_{acrack} + \theta_{wcrack})^2} \quad (5)$$

式中: θ_{acrack} 为地基裂隙中空气体积比(无量纲); θ_{wcrack} 为地基裂隙中水体积比(无量纲);土壤气中 VOCs 的浓度(C_{sg})可由 C_s 推导出来。

$$C_{sg} = C_s \times \frac{H \times \rho}{\theta_{water} + H \times \theta_{air} + \rho \times K_{oc} \times f_{oc}} \times 10^3 \quad (6)$$

式中: C_{sg} 为由 C_s 推导出的土壤气中 VOCs 浓度(mg $\cdot$ m⁻³)。

1.2.3 基于土壤 C_s 的 JE-DED 评价模型

DED 模型假设 VOCs 吸附为 2 个部分之和。第 1 部分为较高浓度时发生的可逆吸附部分(q^{1st}),第 2 部分为较低浓度时发生不可逆吸附部分(q^{2nd})^[33]。

$$q = q^{1st} + q^{2nd} \quad (7)$$

式中: q 为土壤中污染物的总含量(mg $\cdot$ kg⁻¹); q^{1st} 和 q^{2nd} 分别为第 1 与第 2 部分的吸附量(mg $\cdot$ kg⁻¹);

其中:

$$q^{1st} = K_{oc}^{1st} \times f_{oc} \times C \quad (8)$$

$$q^{2nd} = \frac{K_{oc}^{2nd} \times f_{oc} \times f \times q_{max}^{2nd} \times C}{f \times q_{max}^{2nd} + K_{oc}^{2nd} \times f_{oc} \times C} \quad (9)$$

将 J&E 模型与 DED 模结合,土壤气中 VOCs 的浓度(C_{sg})可由式(10)推导出来^[32],为方便计算,先设立系数 A 以及 C_s 的函数 $F(C_s)$ 和 $G(C_s)$,见式(11)~(13)。

$$C_{sg} = H \times \frac{\sqrt{F^2 - 4A \times G} - F}{2A} \quad (10)$$

其中:

$$A = K_{oc}^{2nd} \times f_{oc} \times (\theta_{water} + H \times \theta_{air}) + K_{oc}^{1st} \times K_{oc}^{2nd} \times (f_{oc})^2 \times \rho \quad (11)$$

$$F(C_s) = f_{oc} \times \rho \times f \times q_{max}^{2nd} \times (K_{oc}^{1st} + K_{oc}^{2nd}) + f \times q_{max}^{2nd} \times (\theta_{water} + H \times \theta_{air}) - K_{oc}^{2nd} \times f_{oc} \times \rho \times C_s \quad (12)$$

$$G(C_s) = -f \times q_{max}^{2nd} \times \rho \times C_s \quad (13)$$

式中: K_{oc}^{1st} 和 K_{oc}^{2nd} 为污染物解析过程中第1部分和第2部分的有机碳-水分配系数($L \cdot kg^{-1}$); q_{max}^{2nd} 为第2部分最大吸附能力($mg \cdot kg^{-1}$); f 为第2部分不可逆吸附进行的程度(无量纲), $0 \leq f \leq 1$,参照通常做法取值为1^[16]。

将式(3)、(6)和(10)结合可得基于土壤中 VOCs 浓度的 JE-DED 评价模型公式为:

$$R3 = H \times \frac{\sqrt{F^2 - 4A \times G} - F}{2A} \times \frac{D_s^{eff} \times D_{crack}^{eff} \times \eta}{L_B \times ER \times D_{crack}^{eff} \times L_s \times \eta + D_s^{eff} \times D_{crack}^{eff} \times \eta + D_s^{eff} \times L_B \times ER \times L_{crack}} \times \frac{EF \times ED}{AT} \times URF \times 10^3 \quad (14)$$

式中:R3 为 JE-DED 模型下基于土壤中 VOCs 浓度计算的健康风险。

1.2.4 参数定义及取值

各公式的参数选择如表1所示。参数取值除注明实测外,其他来源于《建设用地土壤污染风险评估技术导则》(HJ 25.3—2019)^[12]。

2 结果 (Results)

2.1 场地地层分布与污染状况分析

场地土壤污染状况调查表明,22个土壤调查点位中有12个点位三氯甲烷超过《土壤环境质量建设用地土壤污染风险管控标准》(GB36600—2018)第二类用地筛选值^[27],这些点位全部位于场地西侧租赁区域,其中大多数位于0~3.5 m的杂填土或浅层黏土中,场地厚度约6 m的黏质土层很好地阻隔

了三氯甲烷向下的垂向迁移(垂直渗透系数 $3.42 \times 10^{-7} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$,水平渗透系数为 $3.51 \times 10^{-7} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$)。但位于原生产车间的重污染区域内 T1 和 T3 点位各层土壤三氯甲烷检出浓度均超过 $500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,最高达 $7790 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,且污染深达黏土层中下部8 m左右,这是因为该生产区域地下存在一条地下排水沟渠,过去因环保措施不到位导致溶剂泄露造成局部黏土层污染。

2.2 场地土壤三氯甲烷致癌风险

根据调查区域内土壤及土壤气挥发通量测试数据,计算第二类用地暴露情境下室内挥发暴露途径三氯甲烷的致癌风险,如表2所示。基于土壤气挥发通量以及基于土壤浓度分别采用 J&E 和 JE-DED 模型计算的三氯甲烷致癌风险水平 95% 置信区间上限均高于 1.00×10^{-3} ,远远超出了三氯甲烷致癌风险允许接受水平 1.00×10^{-6} 。

3 讨论 (Discussion)

3.1 基于土壤浓度与基于土壤气挥发通量计算风险比较

由图3可知,基于 J&E 模型和 JE-DED 模型计算的致癌健康风险水平与各点位土壤三氯甲烷浓度呈现正相关,但不同点位基于三氯甲烷挥发通量获得的致癌健康风险水平基本持平,与土壤中三氯甲烷的浓度并无明显的对应关系。这表明,T2 和 T4 点(土壤三氯甲烷浓度较低)土壤气浓度不仅受点位深层土壤中三氯甲烷垂向扩散的影响,还在一定区域范围内受到其他土壤较高三氯甲烷浓度点位(T1 和 T3)的影响。这可能是因为场地表层有一层厚度约3.5 m的杂填土,孔隙较大、结构较松散和渗透系数较大($5.00 \times 10^{-4} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$),为土壤气中三氯甲烷的横向和向上纵向扩散迁移提供了相对贯通的自由通道,致使整个关注污染区域土壤气浓度和风险分布相对比较均匀。故对于该场地而言,较之基于土壤浓度采用 J&E 或 JE-DED 模型计算结果,以土壤气浓度或挥发通量评估一定单元内的整体风险水平更加稳定,并更具实际意义,能够有效地避免一定评估区域内因土壤的不均质性导致的目标污染物浓度忽高忽低而带来的偶然性误差。

3.2 J&E 和 JE-DED 模型的适用性分析

实际场地土壤中三氯甲烷处于较低浓度时($0.05 \sim 0.27 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)分别采用 J&E 模型和 JE-DED 模型计算的致癌健康风险结果如图4(a)所示。由图4(a)和表2可知,当土壤三氯甲烷浓度较低时,通过 JE-

DED 模型计算的致癌风险水平明显低于 J&E 模型计算的致癌风险水平,最高达到 3~4 个数量级的差距。这是因为 J&E 模型假设 VOCs 吸附为线性可逆吸附,而 DED 模型假设 VOCs 吸附为 2 个部分之和。第 1 部分为较高浓度时发生的可逆吸附部分

(q^{1st}),第 2 部分为较低浓度时发生不可逆吸附部分(q^{2nd})(式 7)。当三氯甲烷浓度较低时,DED 模型中不可逆吸附部分 q^{2nd} 在土壤总吸附量中所占权重较大,造成 J&E 模型与 JE-DED 模型计算的致癌风险水平差异较大^[17-18]。

表 1 公式中参数定义及取值

Table 1 Parameter definitions and values in formula

参数 Parameter	定义 Definition	取值 ^[12] Value ^[12]	参数 Parameter	定义 Definition	取值 ^[12] Value ^[12]
D_{air}	挥发性有机污染物(VOCs)在空气中的扩散系数/($m^2 \cdot s^{-1}$) The diffusion coefficient of volatile organic pollutants (VOCs) in air/($m^2 \cdot s^{-1}$)	7.69×10^{-6}	θ_{air}	土壤中孔隙空气体积比/无量纲 Pore air volume ratio in soil/dimensionless	0.12 (实测 Actual measurement)
θ_t	土壤的总孔隙体积比/无量纲 The total pore volume ratio of soil/dimensionless	0.42 (实测 Actual measurement)	D_{water}	VOCs 在水中的扩散系数/($m^2 \cdot s^{-1}$) The diffusion coefficient of VOCs in water /($m^2 \cdot s^{-1}$)	1.09×10^{-9}
θ_{water}	土壤中孔隙水体积比/无量纲 Pore water volume ratio in soil/dimensionless	0.3 (实测 Actual measurement)	H	亨利常数/无量纲 Henry's constant/dimensionless	0.15
θ_{crack}	地基裂隙中空气体积比/无量纲 Air volume ratio in foundation cracks/dimensionless	0.26	θ_{wcrack}	地基裂隙中水体积比/无量纲 Water volume ratio in foundation cracks/dimensionless	0.12
L_B	室内空间体积与气态污染物入渗面积之比/m The ratio of the volume of indoor space to the infiltration area of gaseous pollutants/m	3	ER	室内空气交换速率/(次· s^{-1}) Indoor air exchange rate/(times· s^{-1})	1/4320
ρ	土壤干容重/($kg \cdot m^{-3}$) Soil dry weight/($kg \cdot m^{-3}$)	1.58 (实测 Actual measurement)	L_s	下层污染物土壤上表面到地表距离/m Upper surface to surface distance of subsurface contaminant soil/m	实测 Actual measurement
η	地基裂隙表面积占室内地表面积比例/无量纲 The ratio of ground crack surface area to indoor surface area/dimensionless	0.0005	L_{crack}	室内地基厚度/m Interior foundation thickness/m	0.35
EF	暴露频率/($d \cdot a^{-1}$) Exposure frequency/($d \cdot a^{-1}$)	250	ED	暴露周期/a Exposure cycle/a	25
AT	致癌效应平均时间/d Mean time of carcinogenic effect/d	27 740	URF	致癌斜率因子/(($mg \cdot m^{-3}$) $^{-1}$) Carcinogenic slope factor/(($mg \cdot m^{-3}$) $^{-1}$)	2.30×10^{-2}
K_{oc}^{1st}	有机碳-水分配系数/($L \cdot kg^{-1}$) Organic carbon-water partition coefficients/($L \cdot kg^{-1}$)	31.8	K_{oc}^{2nd}	有机碳-水分配系数/($L \cdot kg^{-1}$) Organic carbon-water partition coefficients/($L \cdot kg^{-1}$)	8.32×10^5
f_{oc}	土壤有机碳含量/无量纲 Soil organic carbon content/dimensionless	0.0036 (实测 Actual measurement)	T	通量测试持续时间/d Duration of flux test/d	7(实测 Actual measurement)
M	通量测试期间吸附的污染物的质量/mg The quality of adsorbed pollutants during the flux test/mg	实测 Actual measurement	A	通量测试仪底部的面积/ m^2 The area at the bottom of the flux meter/ m^2	0.0254 (实测 Actual measurement)

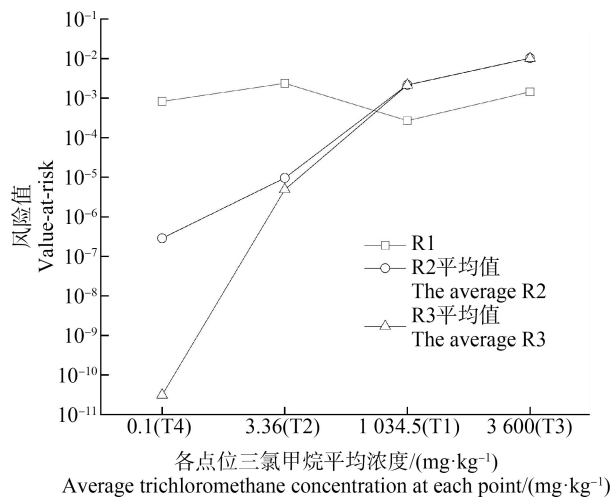


图 3 各点位基于挥发通量、J&E 模型、JE-DED 模型三氯甲烷风险计算值对比

Fig. 3 The comparison of risk values of chloroform at each point based on volatilization flux, J&E model and JE-DED model

实际场地土壤中三氯甲烷处于较高浓度时(890 ~1 162 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)分别采用 J&E 模型和 JE-DED 模型计算的致癌健康风险结果如图 4(b)所示。由图 4(b)和表 2 可知,随着土壤三氯甲烷浓度的升高,J&E 模型与 JE-DED 模型这 2 种模型计算的风险水平几乎没有差别。这是因为在土壤 VOCs 浓度较高时 DED 模型中不可逆吸附部分 $q^{2\text{nd}}$ 在土壤总吸附量中所占权重很小,DED 模型的假设接近于线性可逆吸附,J&E 模型与 JE-DED 模型计算的风险水平差异较小^[17-18]。

由于该场地土壤三氯甲烷浓度分布较为特殊,大部分为 $1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 以下和 $500\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 以上的极端数值,为探求 JE-DED 在本场地的合理适用范围,在其他参数相同的情况下,对土壤三氯甲烷模拟浓度 $0.5\sim10\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、采样深度为 2 m(包括 A9-2 点的场地实测数据)进行风险计算,结果如图 4(c)所示。随着三氯甲烷浓度的增大,J&E 模型与 JE-DED 模

表 2 评价区域内各点位三氯甲烷浓度及健康风险

Table 2 Chloroform concentration and health risk at each point in the evaluation area

挥发通量测试点位	挥发通量/(mg·(m ² ·s) ⁻¹)	R1	土壤采样点位	浓度/(mg·kg ⁻¹)	R2	R3
Volatile flux test	Volatile flux		Soil sampling site	Concentration		
point position	/(mg·(m ² ·s) ⁻¹)			/(mg·kg ⁻¹)		
T1	3.61×10 ⁻⁵	2.70×10 ⁻⁴	A9-0.5	0.27	8.40×10 ⁻⁷	9.39×10 ⁻¹¹
			A9-2	10.6	3.19×10 ⁻⁵	1.77×10 ⁻⁵
			A9-3	1 110	3.27×10 ⁻³	3.26×10 ⁻³
			A9-4	1 130	3.26×10 ⁻³	3.25×10 ⁻³
			A9-6	897	2.49×10 ⁻³	2.47×10 ⁻³
			A9-6.5	1 050	2.88×10 ⁻³	2.87×10 ⁻³
			A9-7.5	890	2.40×10 ⁻³	2.38×10 ⁻³
			A9-8	1 130	3.01×10 ⁻³	3.00×10 ⁻³
T2	3.18×10 ⁻⁴	2.38×10 ⁻³	A6-4.5	9.86	2.82×10 ⁻⁵	1.46×10 ⁻⁵
			A6-7	0.16	4.35×10 ⁻⁷	4.74×10 ⁻¹¹
			A6-8	0.05	1.33×10 ⁻⁷	1.42×10 ⁻¹¹
T3	1.93×10 ⁻⁴	1.45×10 ⁻³	A10-3.5	7 790	2.27×10 ⁻²	2.27×10 ⁻²
			A10-7	1 390	3.78×10 ⁻³	3.76×10 ⁻³
			A10-8	1 620	4.32×10 ⁻³	4.31×10 ⁻³
T4	1.11×10 ⁻⁴	8.27×10 ⁻⁴	A11-4	0.13	3.75×10 ⁻⁷	4.07×10 ⁻¹¹
			A11-7	0.13	3.53×10 ⁻⁷	3.83×10 ⁻¹¹
			A11-8	0.05	1.33×10 ⁻⁷	1.42×10 ⁻¹¹
95% 置信区间上限风险水平						
The level of risk at the upper end of the 95% confidence interval		2.67×10 ⁻³			5.60×10 ⁻³	5.58×10 ⁻³

注:R1 为基于三氯甲烷挥发通量计算的健康风险,R2 为 J&E 模型下基于土壤中三氯甲烷的浓度预测的健康风险,R3 为 JE-DED 模型下基于土壤中三氯甲烷的浓度预测的健康风险;A9-0.5 表示 A9 点位深度为 0.5 m 的样品,余同。

Note: R1 is the health risk calculated based on the volatilized flux of chloroform, R2 is the health risk predicted based on the concentration of chloroform in soil under the J&E model, and R3 is the health risk predicted based on the concentration of chloroform in soil under the JE-DED model; A9-0.5 represents the sample with a depth of 0.5 m at the sampling point A9, and the rest of the points are similar.

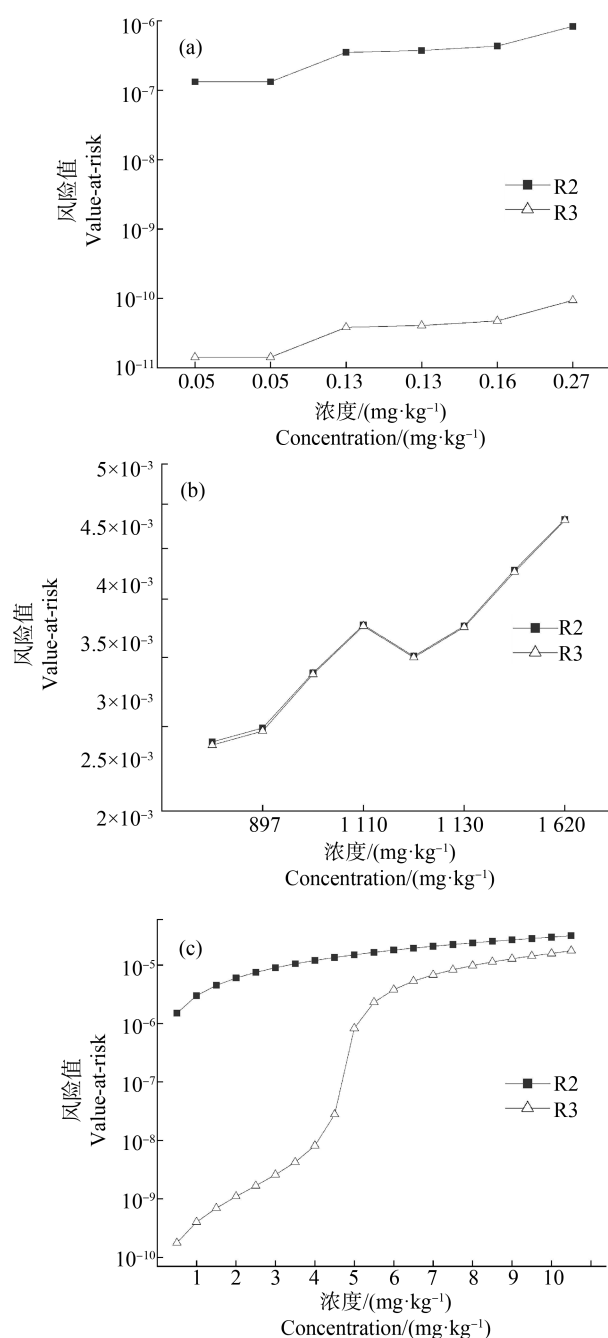


图4 土壤中三氯甲烷不同浓度下 J&E 模型风险值与 JE-DED 模型风险值的比较

注:(a) 0.05 ~ 0.27 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; (b) 890 ~ 1 162 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; (c) 0.5 ~ 10 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

Fig. 4 Comparison of the risk values of J&E model and JE-DED model at different concentrations of trichloromethane in soil

Note: (a) 0.05 ~ 0.27 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; (b) 890 ~ 1 162 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; (c) 0.5 ~ 10 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

型计算的风险水平差距在逐渐缩小,三氯甲烷浓度在 4 ~ 6 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,2 个模型计算的风险水平由 2 ~

3 个数量级差距变为同一数量级,随着三氯甲烷浓度的持续增大,差异进一步缩小。这是由于土壤中三氯甲烷浓度在 4 ~ 6 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,DED 模型中不可逆吸附部分 $q^{2\text{nd}}$ 趋近于 $q_{\text{max}}^{2\text{nd}}$,当三氯甲烷浓度进一步增大时, $q^{2\text{nd}}$ 在土壤总吸附量中所占权重继续降低,对该模型风险值计算的影响会进一步降低,JE-DED 模型趋同于 J&E 模型^[17-18]。因此,针对该场地,当三氯甲烷浓度 < 6 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,JE-DED 模型与 J&E 模型评估的风险存在数量级的差异,能更好地发挥 JE-DED 模型的优势。

3.3 不确定性分析

许多实际场地数据表明,受到地下 VOCs 迁移和天气状况等的影响,土壤气中 VOCs 的浓度分布在不同月份和不同季节之间有很大的差异^[34-35]。该场地仅有 9 月份的采样数据,但采取时间加权平均浓度的方法来表示三氯甲烷挥发通量水平,一定程度上避免了短期内土壤气中三氯甲烷浓度波动带来的影响,但无法避免土壤气中三氯甲烷浓度分布长期存在的时间异质性导致的不确定性。由于该研究选取评价单位面积较小,土壤类型较为单一,无法从土壤参数和类型差异等方面对 JE-DED 模型的适用性进行分析。JE-DED 模型的推广还需更多实际场地多方面的验证。

本研究对污染场地三氯甲烷进行健康风险评估,得出以下结论。

(1)该场地西侧土壤点位三氯甲烷多有检出,但多位于表层杂填土层,生产车间内部点位检出浓度较高,部分车间有泄漏的点位甚至污染到黏土层中下部。

(2)三氯甲烷重污染区域多手段风险评估的结果表明,该区域内三氯甲烷人体致癌风险水平超出允许接受水平 1.00×10^{-6} 。

(3)以土壤气浓度或挥发通量评估一定单元内的整体风险水平更加稳定,能够一定程度上避免基于土壤浓度采用模型计算带来的偶然性结果。

(4)该场地中,由于土壤中三氯甲烷检测结果较高,J&E 模型和 JE-DED 模型没有明显差异;当三氯甲烷浓度 < 6 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,才能更好地发挥 JE-DED 模型的优势。

通讯作者简介:周友亚(1969—),女,博士,研究员,主要研究方向为场地调查、风险评估及修复管理。

共同通讯作者简介:李海明(1971—),男,博士,教授,主要研

究方向为地下水资源利用与污染控制。

共同通讯作者简介:姜林(1964—),男,博士,研究员,主要研究方向为污染场地调查、修复与固体废物污染控制。

参考文献 (References):

- [1] 周友亚, 姜林, 张超艳, 等. 我国污染场地风险评估发展历程概述[J]. 环境保护, 2019, 47(8): 34-38
Zhou Y Y, Jiang L, Zhang C Y, et al. Development of risk assessment of contaminated sites in China [J]. Environmental Protection, 2019, 47(8): 34-38 (in Chinese)
- [2] Zhao X, Ma H, Lu J, et al. Characteristics and source apportionment of volatile organic compounds during the remediation of contaminated sites in Zhenjiang, China [J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2020: 1-12
- [3] Liu G, Shi Y, Guo G L, et al. Soil pollution characteristics and systemic environmental risk assessment of a large-scale arsenic slag contaminated site [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 251: 119721
- [4] Elsner M, Couloume G L, Mancini S, et al. Carbon isotope analysis to evaluate nanoscale Fe(O) treatment at a chlorohydrocarbon contaminated site [J]. Ground Water Monitoring & Remediation, 2010, 30(3): 79-95
- [5] Fang C, Behr M, Xie F, et al. Mechanism of chloroform-induced renal toxicity: Non-involvement of hepatic cytochrome P450-dependent metabolism [J]. Toxicology and Applied Pharmacology, 2008, 227(1): 48-55
- [6] Zhou Y, Wu H J, Zhang Y H, et al. Ionic mechanisms underlying cardiac toxicity of the organochloride solvent trichloromethane [J]. Toxicology, 2011, 290(2-3): 295-304
- [7] Scheepers P T J, Graumans M H F, van Dael M, et al. Intrusion of chlorinated hydrocarbons and their degradation products from contaminated soil. Measurement of indoor air quality and biomonitoring by analysis of end-exhaled air [J]. Science of the Total Environment, 2019, 653: 223-230
- [8] United States Environmental Protection Agency (US EPA). Office of Solid Waste and Emergency Response technical guide for assessing and mitigating the vapor intrusion pathway from subsurface vapor sources to indoor air [R]. Washington D C: Office of Solid Waste and Emergency Response, 2015
- [9] United States Environmental Protection Agency (US EPA). Technical guide for addressing petroleum vapor intrusion at leaking underground storage tank sites [S]. Washington D C: Office of Underground Storage Tanks, 2015
- [10] Ma J, McHugh T, Beckley L, et al. Vapor intrusion investigations and decision-making: A critical review [J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(12): 7050-7069
- [11] McHugh T, Loll P, Eklund B. Recent advances in vapor intrusion site investigations [J]. Journal of Environmental Management, 2017, 204: 783-792
- [12] 中华人民共和国生态环境部. 建设用土壤污染风险评估技术导则: HJ 25.3—2019[S]. 北京: 中国环境科学出版社
- [13] Zhang R H, Jiang L, Zhong M S, et al. Applicability of soil concentration for VOC-contaminated site assessments explored using field data from the Beijing-Tianjin-Hebei urban agglomeration [J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(2): 789-797
- [14] Kan A T, Fu G, Hunter M, et al. Irreversible sorption of neutral hydrocarbons to sediments: Experimental observations and model predictions [J]. Environmental Science & Technology, 1998, 32(7): 892-902
- [15] 姜林, 钟茂生, 夏天翔, 等. 基于土壤中实测苯浓度的健康风险评估[J]. 环境科学研究, 2012, 25(6): 717-723
Jiang L, Zhong M S, Xia T X, et al. Health risk assessment based on benzene concentration detected in soil gas [J]. Research of Environmental Sciences, 2012, 25(6): 717-723 (in Chinese)
- [16] Chen W, Kan A T, Newell C J, et al. More realistic soil cleanup standards with dual-equilibrium desorption [J]. Ground Water, 2002, 40(2): 153-164
- [17] Chen W, Kan A T, Fu G M, et al. Adsorption-desorption behaviors of hydrophobic organic compounds in sediments of Lake Charles, Louisiana, USA [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1999, 18(8): 1610-1616
- [18] 罗晓丽, 齐亚超, 张承东, 等. 多环芳烃在中国两种典型土壤中的吸附和解吸行为研究[J]. 环境科学学报, 2008, 28(7): 1375-1380
Luo X L, Qi Y C, Zhang C D, et al. Sorption and desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons in two typical Chinese soils [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2008, 28(7): 1375-1380 (in Chinese)
- [19] Smith J A, Chiou C T, Kammer J A, et al. Effect of soil moisture on the sorption of trichloroethene vapor to vadose-zone soil at Picatinny Arsenal, New Jersey [J]. Environmental Science & Technology, 1990, 24(5): 676-683
- [20] McNeel P J, Dibley V. Case study comparisons of vapor inhalation risk estimates: ASTM RBCA model prediction

- vs specific soil vapor data [R]. Washington DC: Lawrence Livermore National Laboratory, 1997
- [21] Healy R M, Wang J M, Karellas N S, et al. Assessment of a passive sampling method and two on-line gas chromatographs for the measurement of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in ambient air at a highway site [J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2019, 10(4): 1123-1127
- [22] Schreiner V C, Bakanov N, Kattwinkel M, et al. Sampling rates for passive samplers exposed to a field-relevant peak of 42 organic pesticides [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 740: 140376
- [23] Woolfenden E. Sorbent-based sampling methods for volatile and semi-volatile organic compounds in air Part 1: Sorbent-based air monitoring options [J]. *Journal of Chromatography A*, 2010, 1217(16): 2674-2684
- [24] Healy R M, Bennett J, Wang J M, et al. Evaluation of a passive sampling method for long-term continuous monitoring of volatile organic compounds in urban environments [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(18): 10580-10589
- [25] Gilman J B, Lerner B M, Kuster W C, et al. Biomass burning emissions and potential air quality impacts of volatile organic compounds and other trace gases from fuels common in the US [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, 15(24): 13915-13938
- [26] Walgraeve C, Demeestere K, Dewulf J, et al. Diffusive sampling of 25 volatile organic compounds in indoor air: Uptake rate determination and application in Flemish homes for the elderly [J]. *Atmospheric Environment*, 2011, 45(32): 5828-5836
- [27] 中华人民共和国环境保护部. 土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准: GB36600-2018[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2018
- [28] 中华人民共和国环境保护部. 土壤和沉积物 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法: HJ 605—2011[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2011
- [29] Seethapathy S, Górecki T. Polydimethylsiloxane-based permeation passive air sampler. Part I: Calibration constants and their relation to retention indices of the analytes [J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218(1): 143-155
- [30] 中华人民共和国环境保护部. 环境空气 挥发性卤代烃的测定 活性炭吸附-二硫化碳解吸/气相色谱法: HJ 645—2013[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2013
- [31] 钟茂生, 赵莹, 姜林. 采用球形被动式采样器测定土壤气体挥发通量的方法: CN106053288A[P]. 2016-10-26
- [32] 武晓峰, 谢磊. Johnson & Ettinger 模型和 Volasol 模型在污染物室内挥发风险评价中的应用和比较[J]. *环境科学学报*, 2012, 32(4): 984-991
- Wu X F, Xie L. Comparative study on Johnson & Ettinger model and Volasol model in the indoor volatilization risk assessment of contaminant [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2012, 32(4): 984-991 (in Chinese)
- [33] 张瑞环, 钟茂生, 姜林, 等. 基于 DED 模型的挥发性有机物健康风险评价[J]. *环境科学研究*, 2018, 31(1): 170-178
- Zhang R H, Zhong M S, Jiang L, et al. Health risk assessment of volatile organic compounds based on DED model [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2018, 31(1): 170-178 (in Chinese)
- [34] Holton C, Luo H, Dahlen P, et al. Temporal variability of indoor air concentrations under natural conditions in a house overlying a dilute chlorinated solvent groundwater plume [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(23): 13347-13354
- [35] Ström J G V, Guo Y M, Yao Y J, et al. Factors affecting temporal variations in vapor intrusion-induced indoor air contaminant concentrations [J]. *Building and Environment*, 2019, 161: 106196