

体温计生产企业场地汞污染特征及健康风险评价

朱小龙^{1,2}, 卢再亮², 魏小芳^{1,2}, 马 宁^{1,2}, 高先萍², 程 曦²,
席海苏², 陈其思², 陈 力²

(1. 重庆市环境工程评估中心, 重庆 401121; 2. 重庆市固体废物管理服务中心, 重庆 401121)

摘 要: 选择某体温计生产企业作为研究对象, 采集场地土壤样品, 分析土壤汞浓度水平, 并进行健康风险评价。结果表明, 体温计生产对场地土壤汞含量有显著影响, 土壤汞浓度变化范围为 0.194~5120 mg·kg⁻¹ (平均值为 249.287 mg·kg⁻¹)。以《展览会用地土壤环境质量评价标准》(HJ/T 350-2007) 作为评价依据, 超 A 标的样品数为 26 个, 超标率 70.3%, 超 B 标土壤样品有 12 个, 超标率为 32.4%。健康风险评价结果表明, 风险来自于两种暴露途径: 经口摄入和呼吸吸入, 非致癌综合风险介于 0.04~1042.50, 其中土壤汞含量中位值对应的危害指数为 1.20, 95% 置信区间上限值所对应的危害指数为 110.30。可见, 本研究场地的土壤汞污染对特定土地利用方式下的活动人群已经构成了严重的健康威胁, 必须在场地再开发利用前采取措施使健康风险降低至可以接受的水平。

关键词: 汞; 污染场地; 健康风险评价; 危害指数

中图分类号: X825 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674-9901(2014)04-0277-05

Mercury polluted characteristic and its health risk assessment in a thermometer factory site

ZHU Xiao-long^{1,2}, LU Zai-liang², WEI Xiao-fang^{1,2}, MA Ning^{1,2}, GAO Xian-ping², CHENG Xi²,
XI Hai-su², CHEN Qi-si², CHEN Li²

(1. Appraisal Center for Environment and Engineering of Chongqing, Chongqing 401121, China;

2. Management and Service Center for Solid Wastes of Chongqing, Chongqing 401121, China)

Abstract: Mercury (Hg) concentration of soil samples in a thermometer plant was analyzed. Results indicated that the site, which the concentration of mercury in soil was from 0.194 mg·kg⁻¹ to 5120 mg·kg⁻¹ (averaging at 249.287 mg·kg⁻¹), was obviously contaminated by Hg. According to Standard of Soil Quality Assessment for Exhibition Sites (HJ/T 350-2007), 26 soil samples (account 70.3% of the total) exceeded the A Standards; 12 samples (account 32.4%) exceeded the B Standards. Health risk assessment for the contaminated site showed that it mainly came from two exposure pathways: oral intake and inhalation, and that the total non-carcinogenic risk (hazard index) ranged from 0.04 to 1042.50, and a median value of soil mercury content was 1.20, and hazard index of 95% confidence upper limit values was 110.30. Thus, it was indicated that the site was obviously polluted by Hg and it presented a serious threat to human health under the specific land use, and have to remedy to acceptable risk levels before reutilization.

Key words: mercury; contaminated site; health risk assessment; hazard index

汞 (Hg/Mercury) 通过自然过程和人为过程排放而普遍存在于大气、土壤和水体等环境介质中 (冯新斌等, 2009), 是毒性最强的金属元素之一 (Marsh et al, 1987; Harada, 1995; National Research and Council, 2000)。不同途径来源的汞污染物汇集在土壤中, 有机形态汞易于进入食物链, 威胁人体健康 (Meng et al, 2010, 2011), 元素汞则易于挥发释放, 参与全球汞循环 (Schroeder and Munthe, 1998)。可见, 土壤既是汞汇 (Schroeder and Munthe, 1998; Oliveira et al, 2001), 也是汞源 (Anthony et al, 1997), 这是土壤汞污染治理修复中面对的普遍性问题。

汞因其独特的物理、化学性质而被广泛地应用于工业生产中。目前, 国内对于汞矿区土壤污染的研究较多 (仇广乐等, 2006; 李永华等, 2007; 杨海等, 2009; 戴智慧等, 2012; 刘芳等, 2013), 而涉汞生产企业的场地土壤汞污染报道鲜少 (郑冬梅等, 2007)。本文通过对西南地区

某体温计生产企业原址场地进行调查研究, 分析土壤汞污染特征并进行特定土地利用状况下的健康风险评价, 以期为涉汞污染场地环境风险评估和治理修复提供参考和借鉴。

1 研究概况、材料与方法

1.1 研究场地概况

本研究场地为一家始建于上世纪 70 年代的体温计生产企业, 占地面积约 36 亩; 场地所在区域属于风化剥蚀丘陵地貌, 最高点与最低点高程差约 6.7 m, 地质构造比较简单。城镇化的发展使研究场地周边区域已逐渐成为居住、商业的聚集区域。目前该企业已停产, 建 (构) 筑物未拆除, 场地功能区基本保持了原有状况。

1.2 监测布点及样品采集、分析方法

根据研究场地的功能区分布、地形地貌状况等实际情况, 采取专业判断同时兼顾均匀布点的原则布设土壤采样点 37 个 (如图 1 所示), 采集表层样品 (20 cm 以内) 土壤样品 37 个。

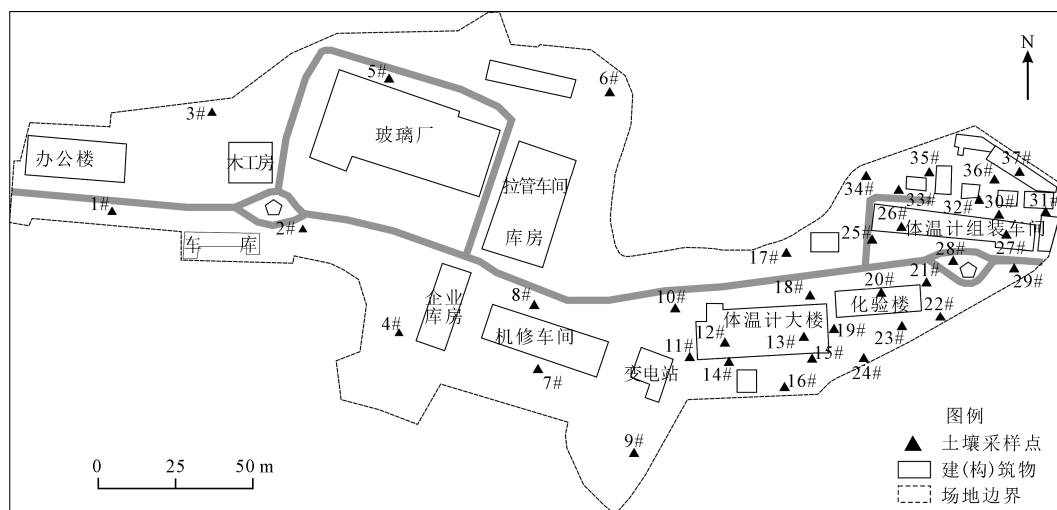


图 1 土壤采样布点图
Fig.1 Layout of soil sampling points

土壤采样工作于 2013 年 7 月进行, 土样装入专用聚乙烯熟料袋封装, 放入现场的低温 (4℃) 保存箱中, 分批次转移到现场冷藏冰箱中保存。2013 年 7 月底土壤样品送 SGS 实验室, 冷冻干燥后研磨至 <100 目待测。分析方法依据《土壤质量总汞的测定——冷原子吸收分光光度法》(GB/T 17136-1997), 采用硫酸-硝酸-高锰酸钾消解法制备待测试液, 采用 DMA-80 测汞仪 (意大利

Milestone 公司制造) 进行测定, 方法检出下限为 $0.005 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

1.3 评价方法

一般来说, 土壤污染物含量超过相应的评价标准限值就称为土壤污染, 由于目前我国污染场地管理缺乏相应的场地环境质量标准, 故以《展览会用地土壤环境质量评价标准》(HJ/T 350-2007) 作为评价标准, 探讨土壤汞的汞污染特征。

《污染场地风险评估技术导则》(HJ 25.3-2014) 已正式发布, 其中明确的健康风险评价方法充分借鉴了国外的先进理念和最新研究进展, 通过计算、分析特定土地利用方式下人群 (成人和儿童) 摄入土壤污染物的潜在健康风险 (包括致癌风险和 non-carcinogenic 风险); 由于本场地规划为居住用地, 属于敏感用地方式, 必须考虑对人群的终生致癌风险效应和对儿童的非致癌危害效应; 根据 HJ 25.3-2014, 致癌风险值的计算如公式 (1) 所示, 非致癌风险值 (危害指数) 的计算如公式 (2) 所示。

$$CR_s = C_{sur} (OISER_{ca} \times SF_o + DCSE_{ca} \times SF_d + PISER_{ca} \times SF_i) \quad (1)$$

$$HI_s = \frac{C_{sur}}{SAF} \left(\frac{OISER_{nc}}{RfD_o} + \frac{DCSE_{nc}}{RfD_d} + \frac{PISER_{nc}}{RfD_i} \right) \quad (2)$$

式中: CR_s 和 HI_s 分别为土壤污染物的致癌风险值和 non-carcinogenic 风险值; C_{sur} 为表层土壤污染物浓度 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); SF_o 、 SF_d 、 SF_i 依次为经口摄入、皮肤摄入、呼吸吸入的致癌斜率因子 ($(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1})^{-1}$); RfD_o 、 RfD_d 、 RfD_i 依次为经口摄入、皮肤摄入、呼吸吸入的参考剂量 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$); $OISER$ 、 $DCSE$ 、 $PISER$ 依次为经口摄入、皮肤摄入、呼吸吸入的土壤暴露量 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$); SAF : 暴露于土壤的参考剂量分配系数, 无量纲; ca : 致癌效应; nc : non-carcinogenic 效应。本研究中暴露评估模型及其所选参数的确定主要参考 HJ 25.3-2014。此外, 污染物汞的毒性参数来源于 HJ 25.3-2014 的附录 B, 详见表 1。

表 1 关注污染物的毒性参数
Table 1 Toxicity parameters of COCs

污染物名称	经口摄入致癌斜率因子 SF_o ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$) ⁻¹	呼吸吸入致癌斜率因子 SF_i ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$) ⁻¹	皮肤接触致癌斜率因子 SF_d ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$) ⁻¹	经口摄入参考剂量 RfD_o ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$)	呼吸吸入参考剂量 RfD_i ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$)	皮肤接触参考剂量 RfD_d ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$)
汞	/	/	/	3.00E-04	7.66E-05	2.10E-05

2 结果与讨论

2.1 土壤汞污染特征

本研究场地土壤汞含量的检测结果及统计特征如表 2 所示, 土壤汞含量变化范围是 $0.194 \sim 5120 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 平均值为 $249.287 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 中位值为 $5.90 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。王燕等 (2010) 研究反映本场地所在区域的土壤汞含量本底值为 $0.117 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,

而本研究中表层土壤汞含量的最小值也大于区域背景值, 这说明本场地内的温度计生产对土壤环境产生了明显的汞污染。此外, 本场地土壤汞含量的变异系数较大 (表 2), 这也反映出场地土壤的汞污染局地差异性显著, 这应该与厂区功能区分布密切相关, 汞污染主要集中在温度计组装车间、体温计大楼及实验室周边土壤环境。

表 2 土壤样品的汞含量监测结果统计一览表 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)
Table 2 Statistical characteristics of the Hg concentrations in the soil ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

污染物	含量范围	平均值	中位值	标准差	变异系数 (%)	95% 置信上限值
Hg	0.194~5120	249.287	5.90	873.14	350	540.408

以 HJ/T 350-2007 作为评价依据, 超过 A 标 ($1.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 限值的土壤样品有 26 个, 超标率为 70.3%, 而超 B 标限值 ($50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 的土壤样品则有 12 个, 超标率为 32.4%。对比不同汞污染场地的土壤汞浓度 (表 3), 如西班牙 Almadén 汞矿区的污染土壤汞含量最大值接近 $9000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 美国 Alaska 汞矿区的污染土壤汞浓度最大值超过了 $5300 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 而我国贵州汞矿区污染土壤汞含量

最大值相对较低, 但也达到了 $790 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (表 3); 与之相比, 本研究场地的土壤汞含量的极大值达到了 $5120 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 明显高于贵州汞矿区的汞污染土壤, 仅稍微低于美国 Alaska 汞矿区的污染土壤汞含量。可见, 与大多数汞矿区的土壤汞污染类似, 涉汞企业场地内的土壤汞污染也不容忽视, 必须尽快采取措施加以控制, 否则会成为潜在的汞源 (Feng et al, 2005; Kocman et al, 2013)。

表 3 不同汞污染场地的土壤汞含量
Table 3 Total Hg concentrations in soil samples from different contaminated sites

研究区	土壤汞含量范围 (mg·kg ⁻¹)	文献来源
贵州汞矿区土壤	0.1~790	(仇广乐等, 2006)
西班牙 Almadén 汞矿	1.7~8889	(Higuera et al, 2003)
美国 Alaska 汞矿	0.03~5326	(Bailey et al, 2002)
本研究场地	0.194~5120	—

2.2 风险表征

风险表征指标中, 危害指数用于评价敏感人群受非致癌风险的可能性, 小于 1 时, 认为风险较小或可以忽略; 大于 1 则相反。致癌风险用于表征人群癌症发生的概率, 一般来说当其小于 1×10^{-6} 时, 表明致癌风险水平可以接受, 大于 1×10^{-6} , 则相反。根据公式 1 和 2 计算本场地在特定利用条件下 (居住用地) 土壤汞污染物对暴露人群的健康影响, 得到各个采样点土壤汞的危害指数如图 2 所示, 其中土壤汞含量的中位值和 95% 置信上限浓度值的计算结果如表 4 所示。因汞缺乏呼吸、皮肤接触和经口摄入等暴露途径的致癌斜率因子参数, 故未计算场地汞污染的致癌风险值。

健康风险评价结果显示, 本场地土壤汞的非致癌风险水平介于 0.04~1042.50, 其中土壤汞含量中位值所对应的危害指数已经达到了 1.20 (表 4), 超过可接受风险水平的土壤采样点有 7#、11#、14#~17#、19#~25#、29#~32#、34# 和 36# 等 19 个 (图 2), 占总数的 51.4%, 其主要分布在体温计生产的功能区、即体温计大楼和组装车间, 区域比较集中 (图 1); 此外, 95% 置信上限浓度值所对应的危害指数甚至达到了 110.30 (表 4), 所有土壤检测值所对应的危害指数超过 100 的采样点位有 4 个 (图 2), 而土壤汞浓度最大值所对应的危害指数超过了 1000, 达到了 1042.50。从暴露途径来看, 健康风险主要来自于两种暴露

途径: 经口摄入和呼吸吸入, 其中经口不慎摄入含汞污染土壤的危害贡献率大于 98%。由此获知, 该场地若作为居住用地进行再开发, 土壤汞污染物势必对场地上活动的人群 (特别是儿童) 造成严重的危害, 故应采取措施将非致癌风险降至可接受的风险水平。

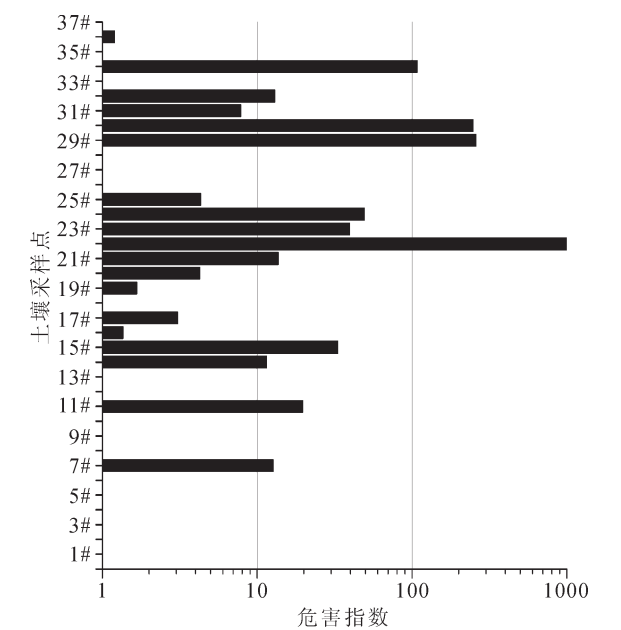


图 2 土壤采样点汞污染物的危害指数
(注: 指示危害指数大于 1 的土壤采样点)
Fig.2 The hazard index of different soil sampling points in contaminated site
(Note: it indicated hazard index of soil sampling points was greater than 1)

表 4 不同暴露途径的危害商计算结果 (中位值和 95% 置信上限值计算)
Table 4 Hazard quotient result of different exposure pathways
(median value and 95% confidence upper limit of soil Hg content calculated)

污染物	土壤汞含量的中位值				土壤汞含量 95% 置信上限浓度值			
	经口摄入	皮肤接触	呼吸摄入	危害指数	经口摄入	皮肤接触	呼吸摄入	危害指数
Hg	1.19	—	1.42E-02	1.20	109	—	1.30	110.30

3 结论及建议

(1) 分析体温计生产企业场地土壤汞浓度, 结果表明研究场地土壤汞含量介于 0.194~5120 mg·kg⁻¹,

其平均值为 249.287 mg·kg⁻¹, 中位值为 5.9 mg·kg⁻¹, 这说明研究场地土壤环境遭受到非常明显的汞污染。以 HJ/T 350-2007 为评价标准, 超 A 标限值的土壤样

品数有70.3%,超过B标的样品数为32.4%。

(2) 根据HJ 25.3-2014开展健康风险评价,结果表明场地汞污染土壤的危害指数介于0.04~1042.50,土壤汞含量中位值所对应的危害指数超过了可接受的风险水平,超风险水平的土壤采样点有51.4%,而且土壤汞含量95%置信区间上限值所对应的危害指数达到了110.30,最大值对应的危害指数甚至达到了1042.50;健康风险主要暴露途径是经口不慎摄入含汞污染土壤,其贡献率超过了98%。可见,在特定的土地利用方式下研究场地的土壤汞污染物对潜在敏感受体(儿童)会造成严重的健康威胁,故该场地作为居住用地进行再开发前,必须进行治理修复使之降低至可以接受的风险水平。

参考文献

- 戴智慧,冯新斌,张超,等. 2012. 万山汞矿区表层土壤汞迁移[J]. *生态学杂志*, 31(8): 2103–2111. [Dai Z H, Feng X B, Zhang C, et al. 2012. Surface soil mercury translocation in Wanshan mercury mining area of Southwest China [J]. *Chinese Journal of Ecology*, 31(8): 2103–2111.]
- 冯新斌,仇广乐,付学吾,等. 2009. 环境汞污染[J]. *化学进展*, 21(2–3): 436–457. [Feng X B, Qiu G L, Fu X W, et al. 2009. Mercury pollution in the environment [J]. *Progress In Chemistry*, 21(2–3): 436–457.]
- 李永华,杨林生,李海蓉,等. 2007. 湘黔汞矿区土壤汞的化学形态及污染特征[J]. *环境科学*, 28(3): 654–658. [Li Y H, Yang L S, Li H R, et al. 2007. Chemical speciation and pollution characteristics of soil mercury in mercury deposit area of Western Hunan-Eastern Guizhou Province [J]. *Environmental Science*, 28(3): 654–658.]
- 刘芳,王书肖,吴清茹,等. 2013. 大型炼锌厂周边土壤及蔬菜的汞污染评价及来源分析[J]. *环境科学*, 34(2): 712–717. [Liu F, Wang S X, Wu Q R, et al. 2013. Evaluation and source analysis of the mercury pollution in soils and vegetables around a large-scale zinc smelting plant [J]. *Environmental Science*, 34(2): 712–717.]
- 仇广乐,冯新斌,王少锋,等. 2006. 贵州汞矿矿区不同位置土壤中总汞和甲基汞污染特征的研究[J]. *环境科学*, 27(3): 3550–3555. [Qiu G L, Feng X B, Wang S F, et al. 2006. Total mercury and methylmercury in soils collected from Guizhou Hg-mined areas [J]. *Environmental Science*, 27(3): 3550–3555.]
- 王燕,李盛慧,文静,等. 2010. 某体温计厂附近土壤汞含量及影响因素研究[J]. *安徽农业科学*, 38(1): 283–285, 288. [Wang Y, Li S H, Wen J, et al. 2010. Study on the soil mercury content and its influential factors near a thermometer factory [J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 38(1): 283–285, 288.]
- 杨海,李平,仇广乐,等. 2009. 世界汞矿地区汞污染研究进展[J]. *地球与环境*, 37(1): 80–85. [Yang H, Li P, Qiu G L, et al. 2009. Mercury pollution in mercury mining areas throughout the world: An overview [J]. *Earth and Environment*, 37(1): 80–85.]
- 郑冬梅,王起超,郑娜,等. 2007. 锌冶炼-氯碱生产复合污染区土壤汞的空间分布[J]. *土壤通报*, 38(2): 361–364. [Zheng D M, Wang Q C, Zheng N, et al. 2007. The spatial distribution of soil mercury in the area suffering combined pollution by zinc smelting and chlor-alkali production [J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 38(2): 361–364.]
- Anthony C, Steven E L, Eric M P, et al. 1997. Methyl Mercury Contamination and emission to the atmosphere from soil amended with municipal sewage sludge [J]. *Journal of Environmental Quality*, 26(6): 1650–1655.
- Bailey E A, Gray J E, Theodorakos P M. 2002. Mercury in vegetation and soils at abandoned mercury mines in southwestern Alaska, USA [J]. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 2: 275–285.
- De Oliveira S M B, Melfi A J, Fostier A H, et al. 2001. Soils as an important sink for mercury in the Amazon [J]. *Water Air and Soil Pollution*, 126(3–4): 321–337.
- Feng X B, Wang S F, Qiu G L, et al. 2005. Total gaseous mercury emissions from soil in Guiyang, Guizhou, China [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 110(D14): D14306, doi:10.1029/2004JD005643.
- Harada M. 1995. Minamata disease: Methylmercury poisoning in Japan caused by environmental-pollution [J]. *Critical Reviews in Toxicology*, 25(1): 1–24.
- Higueras P, Oyarzun R, Biester H, et al. 2003. A first insight into mercury distribution and speciation in soils from the Almadén mining district, Spain [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 80(1): 95–104.