

重庆某化工厂污染土壤的环境毒理学分析

蒲贵兵, 吕波, 尹洪军 (重庆市市政设计研究院, 重庆 400020)

摘要 以重庆某化工厂污染土壤为研究对象, 测定其成分, 分析环境毒理学, 考察其环境毒理行为。结果表明: 污染土壤中含有烃类、氯及重金属等污染物质。在当前的评估指标下, 该污染土壤应仅视为有毒, 但不含各类致癌物质, 不具有诱变风险, 对性繁殖能力、生育能力及人体发育、母乳喂养没有任何影响, 对目标器官不具有特定毒性, 没有急性毒性风险, 没有皮肤腐蚀性或皮肤刺激性风险, 所以不会造成眼溃疡, 对皮肤和呼吸道没有致敏性。污染土壤的环境危险风险为慢性毒性 2 类。污染土壤毒性较小, 所以可以对其进行较好的资源化开发利用。

关键词 化工厂; 污染土壤; 环境毒理学; 资源化

中图分类号 S157 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2013)09-03835-05

Environmental Toxicology Analysis of Contaminated Soil in A Certain Chemical Plant in Chongqing

PU Gui-bing et al (Chongqing Municipal Engineering Design and Research Institute, Chongqing 400020)

Abstract With a chemical plant polluted soil in Chongqing as the study object, through determination of its components and environmental toxicology analysis, the environmental toxicology behavior was examined. The results showed that there are some pollutants such as organic compound chlorine and heavy metals. In the current evaluation indicators, the contaminated soils should be only considered as noxious, because there are no carcinogenic product, no mutagen product, no having effect on sexual reproduction and fertility or human body development, no having risk on or through human breast feeding, no having risk of specific toxicity on target organs (STOT), no having risk of acute toxicity, no having risk of skin corrosion or skin irritation, no having risk of the contaminated soil eyes lesions, and no sensitizing for skin, breath, and so on. Moreover, the environment hazard risks of are rated chronic toxicity category 2. Therefore, there is a little toxicity of the contaminated soil, which can be a good resource for their development and utilization.

Key words Chemical plant; Contaminated soil; Environmental toxicology; Resource

重庆作为一个老工业城市, 因历史上的粗放型生产, 部分工业企业给土壤造成不同程度的污染。随着本地产业结构调整, 环境保护意识的不断加强, 重庆市在进行城市规划和工业企业规划中, 一批污染严重、存在较大安全隐患的企业已被关闭或迁离重庆主城区(“十一五”期间重庆将有 100 家企业实现异地搬迁), 但其遗留的部分场地达不到建设用地的环境质量要求, 因此需对这些不合格的遗留工业用地进行污染修复。重庆某化工厂位于重庆市江北区地区(距市中心约 6 km), 是国内最大规模的氯碱生产厂之一。主要产品有烧碱、氯气、盐酸、氯苯系列、甲烷氯化物、氟里昂、山梨醇、味精、杀虫剂等。2004 年, 化工厂发生爆炸事故, 工厂停产。该地块经中国环科院三期评估, 确定为需要进行修复的土壤。污染土壤的总量约为 31 000 m³。

土壤污染问题是目前环境科学、农业地质、沉积地质学、生态地球化学、应用化学等领域的重点研究问题之一。污染土壤的合理修复技术成为当前的研究热点^[1-11]。而污染物对人体健康的影响及其机理的正确认识是合理修复技术选择的关键。因此, 污染土壤的环境毒理学分析就成为一个重要的课题。笔者以化工厂污染土壤为研究对象, 通过污染物可能对人体健康产生的影响进行分析, 旨在为合理的土壤修复技术的选择提供依据, 以进一步推动循环经济的发展。

1 材料与方法

1.1 样品的采集 原料取自重庆某化工厂污染土壤。取样时, 综合考虑污染土壤的地貌与均质性(在场地荒废的几年

内可能发生过坍塌的位置不能选择作为取样点)、工业场地的位置(该位置的土壤中存在高浓度污染物)以及实际的地貌情况(从土层中间、表层取样), 共选取 13 份土壤样品, 其中 5 份是污染浸润非常严重的样品(样品 1~5)。对土样进行深入的分析, 以获取土壤的实际成分。每份样品测定 3 次, 取平均值。

1.2 指标测定与方法 均化、分散和干燥(125 ℃)样品后, 采用 X 射线荧光分析法对重要氧化物进行分析。采用火焰光度法, 对 K₂O 和 Na₂O 进行碱类分析。产品在热量计中进行矿化处理, 之后采用电位滴定法测定氯含量。采用电感耦合等离子体质谱仪测试方法(ICP), 测定 1~5 混合样品的重金属浓度。采用干燥分析法测定含水量。然而, 干燥时, 将蒸馏出一种有机含氯化物, 因此无法采用普通分析法测定其水分含量, 误差相对较高, 平均为 17.5%。

2 结果与分析

2.1 污染土壤特征 样品测定结果见表 1。样品中, As 10.09 mg/kg, Pb 238.41 mg/kg, Sn 34.05 mg/kg, Ba 435.08 mg/kg, Cr 48.24 mg/kg, Cu 25.86 mg/kg, Ta 2.71 mg/kg, V 54.68 mg/kg, Zn 72.58 mg/kg, Mn 358.40 mg/kg, Ni 24.98 mg/kg, Hg 0.27 mg/kg, 总氯 0.440%。污染土壤里可能需要处理的主要污染物有有机化合物、重金属、氯等。

浓度超过中华人民共和国环境保护部 A 级和 B 级限值的有机化合物有 CCl₄、CHCl₃、C₂Cl₄、C₂H₂Cl₂、C₂HCl₃、C₂HCl₅、C₂Cl₆、C₂H₂Cl₄、C₄Cl₆、C₆H₆、C₆HCl₅、C₆H₅Cl、C₆Cl₆、C₆H₆Cl₆、C₆H₃Cl₃、C₆H₅Cl、C₆H₄Cl₂、C₂₁H₂₄O₃、多环芳香烃等。重金属污染有 Ni、Pb、As、Cd、Sb、Cr、Ni、Cu、Pb、Zn 等。氯是已经识别出的污染物, 包括有机氯和矿物性氯, 其中有机氯是挥发性物质的一部分。样品 1~5 气味最为浓重。

作者简介 蒲贵兵(1981-), 男, 四川泸州人, 工程师, 硕士, 从事环境污染控制与资源化方面的研究, E-mail: pgu4188@163.com。

收稿日期 2013-03-19

表 1 主要氧化物和碱类成分							%
编号	主要土壤成分					碱类	
	Si	Al	Fe	Ca	Mg	K ₂ O	Na ₂ O
1	76.77	11.53	4.38	2.68	1.23	2.15	1.88
2	77.82	12.90	4.20	2.02	1.09	2.84	1.52
3	75.77	9.83	11.47	2.90	0.46	1.96	1.12
4	—	—	—	—	—	—	—
5	61.04	14.97	7.77	1.91	2.88	2.98	1.06
6	50.59	10.75	18.16	5.29	1.60	2.98	1.06
7	53.64	9.03	9.90	10.37	1.61	1.64	1.06
8	56.80	12.58	6.70	6.66	2.29	2.32	1.26
9	64.77	13.19	5.02	4.14	2.54	2.85	1.81
10	58.78	15.24	7.49	2.38	3.37	3.26	0.67
11	65.63	14.52	6.36	2.10	2.62	2.87	1.41
12	53.94	10.81	7.07	6.02	1.78	1.87	1.25
13	61.32	13.83	5.96	3.87	2.93	2.63	1.92
平均值	63.07	12.43	7.87	4.20	2.03	2.53	1.34

表 2 卫生、安全和环保计划						
CAS 号	产品	危害	危害分类	标签	备注	土壤中的最大浓度//mg/kg
71-43-2	苯	可燃,液体 2	H225	GHS0		0.08
		致癌性. 1A	H350	2		
		致突变性. 1B	H340	GHS0		
		STOT RE 1	H372	8		
		吸入毒性. 1	(* *)	GHS0		
		眼睛刺激. 2	H304	7		
75-09-2	二氯甲烷	皮肤刺激. 2	H319	危险		62.4
			H315			
		致癌性. 2	H351	GHS0		
				8		
67-66-3	三氯甲烷			警告		249.2
		致癌性. 2	H351	GHS0	(*)	
		急性毒性. 4 (*)	H302	7	STOT RE 2;	
		STOT RE 2 (*)	H373	GHS0	H373 :C ≥5%	
		STOT RE 2 (*)	(* *)	8		
		皮肤刺激. 2	H373	警告		
56-23-5	四氯化碳		(* *)			2 698.8
		致癌性 Carcinogen. 2	H351	GHS0	(*)	
			H331	6	STOT RE 1;	
		急性毒性. 3 (*)	H311	GHS0	H372 :C ≥1%	
		急性毒性. 3 (*)	H301	8	STOT RE 2;	
		急性毒性. 3 (*)	H372	危险	H373 :0,2% ≤C <1%	
		STOT RE 1	(* *)			
		慢性水体侵害 3	H412			
75-34-3	1,1-二氯乙烷	臭氧 (在欧洲)	EUH059(在欧洲)			13.8
		可燃,液体. 2	H225	GHS02	(*)	
		急性毒性. 4 (*)	H302	GHS07		
		眼睛刺激. 2	H319	危险		
		STOT SE 3	H335			
		慢性水体侵害 3	H412			
107-06-2	1,2-二氯乙烷	可燃,液体. 2	H225	GHS02		3.68
		致癌性. 1B	H350	GHS08		
		急性毒性. 4 (*)	H302	GHS07		
		眼睛刺激. 2	H319	危险		
		STOT SE 3	H335			
		皮肤刺激. 2	H315			
79-34-5	1,1,2,2-四氯乙烷	急性毒性. 2 (*)	H330	GHS06		11.6
		急性毒性. 1	H310	GHS09		124.0

接下表

2.2 健康和环境风险评估 大多数挥发和半挥发有机物以及重金属物质等被吸入一定量以后是有毒的。根据中国环科院做出的三期现场风险评估报告,土壤中挥发和半挥发有机污染物的浓度大多在 1% 以下。但是,有的污染物即使在较低的浓度下也是有毒的,因此在整个操作过程包括卸货、取样、处理、内部运输和处置中都必须制定严格的卫生、安全和环保制度和流程。卫生、安全和环保计划都将建立在健康和环保的化学品风险评估的基础上,见表 2。

2.3 污染土壤健康风险评估
2.3.1 致癌风险。污染土壤混合物致癌风险分类及评估见表 3。由此可知,污染土壤未含有各类致癌物质。
2.3.2 诱变风险。风险分类及评估与致癌物质列表中的相同。污染土壤不具有诱变风险。

续表 2

CAS 号	产品	危害	危害分类	标签	备注	土壤中的最大 浓度//mg/kg
540-59-0 [1]	1,2 - 二氯乙烯; [1]	慢性水体侵害 2	H411	危险		
156-59-2 [2]	顺式 - 二氯乙烯;	易燃,液体. 2	H225	GHS02	(*)	1.26
156-60-5 [3]	[2]反式 - 二氯乙烯 [3]	急性毒性. 4 (*)	H332	GHS07		
79-01-6	三氯乙烯	慢性水体侵害 3	H412	危险		
		致癌性. 1B	H350	GHS08		86.4
		致突变性. 2	H341	GHS07		
		眼睛刺激. 2	H319	危险		
		皮肤刺激. 2	H315			
		STOT SE 3	H336			
108-90-7	氯苯	慢性水体侵害 3	H412			
		易燃性,液体. 3	H226	GHS02	(*)	4.8
		急性毒性. 4 (*)	H332			
		慢性水体侵害 2	H411	GHS07		
				GHS09		
				警告		
95-50-1	1,2 - 二氯苯	急性毒性. 4 (*)	H302	GHS07	(*)	4.8
		眼睛刺激. 2	H319			
		STOT SE 3	H335	GHS09		
		皮肤刺激. 2	H315			
		慢性水体侵害 1	H400	警告		
		慢性水体侵害 1	H410			
106-46-7	1,4 - 二氯苯	致癌性. 2	H351	GHS08		35.1
		眼睛刺激. 2	H319	GHS09		
		急性水体侵害 1	H400	警告		
		慢性水体侵害 1	H410			
58-89-9	林丹、六六六	急性毒性. 3 (*)	H301	GHS06		3 075.0
		急性毒性. 4 (*)	H332	GHS08		
		急性毒性. 4 (*)	H312	GHS09		
		STOT RE 2 (*)	H373	危险		
		Lact.	(* *)			
		急性水体侵害 1	H362			
		慢性水体侵害 1	H400			
			H410			
76-44-8	DDT	致癌性. 2	H351	GHS06		6.0
		急性毒性. 3 (*)	H311	GHS08		
		急性毒性. 3 (*)	H301	GHS09		
		STOT RE 2 (*)	H373	危险		
		急性水体侵害 1	(* *)			
		慢性水体侵害 1	H400			
			H410			
1024-57-3	环氧七氯	致癌性. 2	H351	GHS06		
		急性毒性. 3 (*)	H301	GHS08		
		STOT RE 2 (*)	H373	GHS09		
		急性水体侵害 1	(* *)	危险		
		慢性水体侵害 1	H400			
			H410			
76-44-8	七氯	致癌性. 2	H351	GHS06		213.3
		急性毒性. 3 (*)	H311	GHS08		
		STOT RE 1	H301	GHS09		
		急性水体侵害 1	H373	危险		
		慢性水体侵害 1	(* *)			
			H400			
			H410			
118-74-1	六氯苯	致癌性. 1B	H350	GHS08		336.2
		STOT RE 1	H372	GHS09		

接下表

续表 2						
CAS 号	产品	危害	危害分类	标签	备注	土壤中的最大浓度//mg/kg
541-73-1	1,3 - 二氯苯	急性水体侵害 1	(* *)	危险		34.0
		慢性水体侵害 1	H400			
			H410			
		急性毒性. 4 (*)	H302	GHS07		
608-93-5	五氯苯	慢性水体侵害 2	H411	GHS09		3 434.9
				警告		
		易燃性. Sol. 1	H228	GHS02		
		急性毒性. 4 (*)	H302	GHS07		
108-95-2	苯酚、石炭酸	急性水体侵害 1	H400	GHS09		642.6
		慢性水体侵害 1	H410	危险		
		致突变性. 2	H341	GHS06	(*)	
		急性毒性. 3 (*)	H331	GHS08 GHS05	腐蚀皮肤. 1B;	
		急性毒性. 3 (*)	H311		H314; C ≥ 3%	
		急性毒性. 3 (*)	H301	危险	皮肤刺激性. 2;	
		STOT RE 2 (*)	H373		H315; 1% ≤ C <	
		腐蚀皮肤. 1B	(* * *)		3%	
67-72-1	六氯乙烷		H314		眼睛刺激. 2; H319;	18 510.0
					1% ≤ C < 3%	
127-18-4	四氯乙烯	致癌性. 2	H351	GHS08		1 933.8
		慢性水体侵害 2	H411	GHS09		
87-68-3	六氯丁二烯				警告	6 098.4
87-86-5	五氯酚					2.4
		致癌性. 2	H351	GHS06		
		急性毒性. 2 (*)	H330	GHS08		
		急性毒性. 3 (*)	H311	GHS09		
		急性毒性. 3 (*)	H301	危险		
		眼睛刺激. 2	H319			
		STOT SE 3	H335			
		皮肤刺激. 2	H315			
		急性水体侵害 1	H400			
		慢性水体侵害 1	H410			

注:GHS. 全球化学品统一分类和标签制度;STOT. 对目标器官的特定的急性毒性,* 即化合物的急性毒物;H xxx. 字母编码,后 3 位数字表明每一类的危害程度;GHS 0x. 每一个危险分类后跟 0 + 1 位数字和警告;Dng. 危险;Lact. 可能对母乳喂养有影响。

表 3 污染土壤混合物致癌风险分类		%
化合物分类	确定混合物风险分类的浓度限值(土壤 - 化学成分)	
	致癌物 - 分类 1A	致癌物 - 分类 1B 致癌物 - 分类 2
致癌物 - 分类 1A	≥0.1	
致癌物 - 分类 1B		≥0.1
致癌物 - 分类 2		≥1.0

表 4 污染土壤对人类生殖产生的毒性				%
化合物类别	浓度范围,确定(土壤 - 化学成分)混合物的风险类别			
	对人类生殖能力产	对人类生殖能力	对人类生殖能力	对母乳喂养或通过母乳
	生毒性(1A 类)	产生毒性(1B 类)	产生毒性(2 类)	喂养产生影响
对人类生殖能力产生毒性(1A 类)	≥0.3			
对人类生殖能力产生毒性(1B 类)		≥0.3		
对人类生殖能力产生毒性(2 类)			≥3.0	
对母乳喂养或通过母乳喂养产生影响				≥0.3

2.3.4 对于目标器官产生的特定毒性 - 隔离接触和重复接触。污染土壤对目标器官产生的特定毒性见表 5。由此可知,污染土壤不具有 STOT 风险。

2.3.3 对人类生殖产生的毒性。污染土壤对性繁殖能力以及生育能力或人体发育或母乳喂养的影响见表 4。研究表明,污染土壤对性繁殖能力、生育能力或人体发育没有任何影响。污染土壤对母乳喂养没有任何影响,也不会通过母乳喂养产生任何影响。

2.3.5 急性毒性。急性毒性风险评价针对急性口服毒性、急性皮肤毒性以及急性吸入毒性。当浓度大于 1% 时,摄入的混合物中的化合物毒性被视为急性毒性。研究表明,污染

土壤没有急性毒性风险。

表5 污染土壤对目标器官产生的毒性

化合物类别	浓度范围,确定(土壤-化学成分)	
	混合物的风险类别	
	1类	2类
1类对于目标器官具有特定毒性	浓度≥10%	1.0%≤浓度<10.0%
1类对于某些器官具有特定毒性	浓度≥10.0%	

2.3.6 皮肤腐蚀性和皮肤刺激性。由表6可知,污染土壤没有皮肤腐蚀性或皮肤刺激性风险。

表6 具有皮肤腐蚀性或皮肤刺激性风险的混合物的浓度

pf 化合物分类类型汇总	浓度范围,确定(土壤-化学成分)混合物的风险类别	
	皮肤腐蚀性1类	皮肤刺激性2类
皮肤腐蚀性,风险类型1A、1B、1C	≥5%	≥1%,但<5%
皮肤刺激性,2类		≥10%
(10x 皮肤腐蚀性,类型1A、1B、1C)		≥10%
+ 皮肤刺激性,2类		

2.3.7 急性眼溃疡。由表7可知,污染土壤不会造成眼溃疡。

2.3.8 对皮肤和呼吸道具有致敏性的化合物浓度限值。由表8可知,污染土壤对皮肤和呼吸道没有致敏性。

表7 不适用无添加剂相关规定且对眼睛有害的混合物成分的浓度限值

成分	浓度//%	对眼睛有刺激性的混合物分类
酸类,pH≤2	≥1	1类
碱类,pH≥11.5	≥1	1类
其他腐蚀性成分(1类),	≥1	1类
适用无添加剂相关规定		
其他刺激性化合物(2类)	≥3	2类

表8 对皮肤和呼吸道具有致敏性的化合物浓度限值 %

成分类别	浓度范围,确定(土壤-化学成分)混合物的风险类别		
	皮肤致敏性		
	液态-固态-气态	液态-固态	气态
皮肤致敏性	≥0.1		
	≥1.0		
呼吸道致敏性	-	≥0.1	≥0.1

2.3.9 环境风险评估。按3个参数定义危险程度。鱼类毒性LC₅₀指接触96 h导致50%个体死亡的致死浓度(死亡率);无脊椎动物毒性EC₅₀指接触48 h导致50%个体出现麻痹症状的最大有效浓度的一半;藻类毒性CE₅₀指接触72或96 h导致50%个体终止光合作用的最大有效浓度的一半。根据污染土壤中污染物的相关浓度,环境危险风险将被定为慢性毒性2类。根据健康与环境化学品风险评估,确定天源污染土壤的危险标识(图1)。

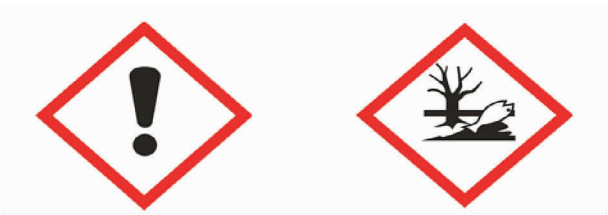


图1 天源污染土壤的危险标识

由此可知,该污染土壤毒性较小,可以对其较好的资源化利用。

3 结论

通过对重庆某化工厂污染土壤成分的测定及环境毒理学分析,发现污染土壤中含有烃类、氯及重金属等污染物质;在当前的评估指标下,该污染土壤应仅视为有毒,但未含有各类致癌物质,不具有诱变风险,对性繁殖能力、生育能力、人体发育、母乳喂养没有任何影响,对目标器官不具有特定毒性,没有急性毒性风险,没有皮肤腐蚀性或皮肤刺激性风险,不会造成眼溃疡,对皮肤和呼吸道没有致敏性。污染土壤的环境危险风险为慢性毒性2类。污染土壤毒性较小,可以对其较好的资源化利用。

参考文献

[1] SETIER J C,OUVRARD S,SCHWARTZ C,et al. Assessment of a bioremediation process for hydrocarbons polluted soil [C]//Society of Petroleum Engineers-9th International Conference on Health,Safety and Environment in Oil and Gas Exploration and Production 2008 - "In Search of Sustainable Excellence" 4. Nice France,2008:1875-1880.

[2] LEITGIB L,KAÁLMAÁN J,GRUIZ K. Comparison of bioassays by testing whole soil and their water extract from contaminated sites [J]. Chemosphere,200766(3):428-434.

[3] JONSSON S,PERSSON Y,FRANKKI S,et al. Comparison of Fenton's reagent and ozone oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons in aged contaminated soils[J]. Journal of Soils and Sediments,2006,6(4):208-214.

[4] HARTLEY W,LEPP N W. Effect of in situ soil amendments on arsenic uptake in successive harvests of ryegrass (*Lolium perenne* cv Elka) grown in amended As-polluted soils[J]. Environmental Pollution,2007,156(3):1030-1040.

[5] BEYERSMANN D. Environmental and human toxicology of nickel-A review [J]. Umweltmedizin in Forschung und Praxis,2006,11(1):39-49.

[6] RAGNALDSSON D,BERGLIND R,TYSKLIND M,et al. Environmental hazard screening of a metal-polluted site using pressurized liquid extraction and two in vitro bioassays[J]. Ambio,2007,36(6):494-501.

[7] REED L,BUCHNER V,TCHOUNWOU P B. Environmental toxicology and health effects associated with hexachlorobenzene exposure[J]. Reviews on Environmental Health,2007,22(3):213-243.

[8] CALACE N,CAMPISI T,IACONDINI A,et al. Metal-contaminated soil remediation by means of paper mill sludges addition;Chemical and ecotoxicological evaluation[J]. Environmental Pollution,2005,136(3):485-492.

[9] PÉREZ-SIRVENT C,GARCÍA-LORENZO M L,MARTÍNEZ-SÁNCHEZ M J,et al. Metal-contaminated soil remediation by using sludges of the marble industry;Toxicological evaluation [J]. Environment International,2007,33(4):502-504.

[10] FAN Y W,ZHOU Q X. Research advances on environmental behavior and ecological toxicology of BTEX[J]. Chinese Journal of Ecology,2008,27(4):632-638.

[11] HAMZEH M A,HASANZADEH R. Study of soil pollution in the Kerman Urban areas with trace toxic elements,using GIS-based approach [J]. Journal of Environmental Studies,2009,35(49):41-52.