

湖北某氟化工企业土壤污染风险评估

孙燕^{1*}, 朱静²

¹湖北省固体废物与化学品污染防治中心, 湖北 武汉

²湖北省生态环境厅武汉生态环境监测中心, 湖北 武汉

收稿日期: 2023年12月1日; 录用日期: 2024年1月2日; 发布日期: 2024年1月9日

摘要

全氟辛烷磺酰基化合物的生产与使用中, 构成对生态环境的潜在威胁, 其相关研究已经成为环境科学热点。本文选取湖北省某全氟辛烷磺酰基化合物生产企业(简称为H化工)为研究对象, 开展土壤污染调查。基于熵值法对H化工氟污染风险进行量化表征, 确定H化工废水池旁、危废间存在全氟辛烷磺酰基化合物暴露的风险。

关键词

全氟辛烷磺酸盐, 化工企业, 风险评价, 氟污染

Risk Assessment of Soil Pollution in a Fluorine Chemical Enterprise in Hubei Province

Yan Sun^{1*}, Jing Zhu²

¹Hubei Solid Waste and Chemical Pollution Prevention Center, Wuhan Hubei

²Environmental Monitoring Center, Department of Ecology and Environment of Hubei Province, Wuhan Hubei

Received: Dec. 1st, 2023; accepted: Jan. 2nd, 2024; published: Jan. 9th, 2024

Abstract

Production and usage of perfluorooctane sulfonyl compounds pose a potential threat to the ecological environment, making it a hot topic in the field of environmental science. This paper selects a perfluorooctane sulfonyl compound production company in Hubei Province, referred to as "H Chemical", as the research subject and conducts a soil pollution investigation. Utilizing the entropy

*通讯作者。

文章引用: 孙燕, 朱静. 湖北某氟化工企业土壤污染风险评估[J]. 土壤科学, 2024, 12(1): 9-16.

DOI: 10.12677/hjss.2024.121002

method, the paper quantitatively characterizes the fluorine pollution risk associated with H Chemical and identifies the risk of perfluorooctane sulfonyl compound exposure in areas near H Chemical's wastewater pool and hazardous waste storage area.

Keywords

Perfluorooctane Sulfonate, Chemical Industry, Risk Assessment, Fluorine Contamination

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

全氟辛烷磺酰基化合物(Perfluorooctane Sulfonate, 缩写 PFOS)作为一种氟化有机物, 在工业生产和日常生活中具有广泛的应用。其独特的疏水和疏油性质使其在多个领域有着广泛的用途[1]。然而, PFOS 也被认为是最难降解的有机污染物之一, 因其在生态系统中的存在对人体健康构成巨大威胁, 因为它可以通过呼吸和食物链进入生物体内[2]。

PFOS 的大规模生产、不当使用和不当处理导致其在许多地表水体、海洋和土壤中被检测到。这引发了严重的环境和健康担忧[3]。本研究的主要焦点在于湖北某氟化工厂(以下简称 H 化工)周围地区 PFOS 土壤污染的调查以及相关的风险评估。

通过对化工厂环境风险的综合分析和表征, 本研究旨在危害识别的基础上, 分析特定土地利用方式下, 场地土壤中关注污染物的进入途径以及对敏感受体的危害情景。我们将确定关注污染物对敏感人群的潜在暴露途径, 计算敏感人群通过不同暴露途径获得的潜在暴露量。

2. 风险评估方法

2.1. 调查对象概况

H 化工是一家省级高新技术企业, 主要采用电化学氟化方法, 专业从事全氟烷烃类化工产品的开发、生产和销售。其有机氟系列产品年产量为 32 吨, 其中包括全氟辛基磺酰氟、全氟烷基磺酸、全氟烷基羧酸以及它们的衍生物。这些产品主要应用于石油开采、消防灭火、织物整理、纸张防水、医药、农药、胶片、电子、电镀、阻燃、锂电池生产、文物保护以及光刻胶等多个领域, 还出口到欧洲、美国、日本、韩国和台湾等国家和地区。

H 化工的设施包括办公楼、职工食堂、原料仓库、成品仓库、前处理(包括磺化、酰氯化、氟化等)车间、两个电解车间、精馏间(用于将电解产品精馏去除杂质)、冷冻机房、危险废物存储间、锅炉房、废水池等, 总占地面积为 19,000 m², 建筑面积为 25,020 m², 绿化面积为 5800 m²。该企业员工总数约为 60 人, 全年工作日为 278 天, 每天采用三班制工作, 每班工作时间为 7.5 小时。

2.2. 样品采集及预处理

2.2.1. 样品采集

取地表 0~10 cm 的表层土进行研究。为了使所选取的土壤样品更具有代表性, 在取样时采集企业内部七个采样点, H 化工所在的地级市(Y 市)选择不同方向不同距离的五个表层土壤采样点, 以及周边农村

地区, 选择不同方向不同距离的代表性敏感受体, 包括台子湾、刘许垵、炮竹湾、杨家湾、鸡公湾、虾爬湾, 共计十八个采样点。其中办公室旁绿地作为对照点, 采用分区布点采样混合的方式, 通过四分法混匀, 随后妥善放置待处理。

2.2.2. 土壤样品的预处理

样品采集后带回实验室进行风干, 在实验室将土样放置于风干盘中, 摊成 2~3 cm 的薄层, 适时地压碎、翻动, 拣出碎石、砂砾、植物残体等杂质。

在磨样室将风干的样品倒在有机玻璃板上, 用木锤敲打, 用木棒再次压碎, 拣出杂质, 混匀, 并用四分法取压碎样, 过孔径 0.25 mm (20 目) 尼龙筛。过筛后的样品全部置无色聚乙烯薄膜上, 并充分搅拌均匀, 再采用四分法取其两份, 一份交样品库存放, 另一份作样品的细磨用。粗磨样用于土壤 pH 的测定。

用于细磨的样品再用四分法分成两份, 一份研磨到全部通过孔径 0.25 mm (60 目) 筛, 用于土壤全氟量的分析; 另一份研磨到全部过孔径 0.15 mm (100 目) 筛, 用于土壤元素全量分析[4]。

2.2.3. 检测方法

选择离子选择电极法(HJ873-2017)来检测氟含量[5]。土壤中的水溶性氟化物通过水提取, 而总氟化物则通过碱熔融法提取。随后, 在提取液中加入总离子强度调节缓冲溶液, 并使用氟离子选择电极法来测定溶液中氟离子的浓度。氟离子活度的对数与电极电位呈线性关系。

2.3. 土壤途径暴露评估

由于本次评估的主要关注点是 PFOS, 它不具有挥发性。因此, 在评估中, 我们不考虑吸入室外空气中来自表层土壤的气态污染物、吸入室外空气中来自下层土壤的气态污染物、吸入室内空气来自下层土壤的气态污染物等 3 种暴露途径, 以及吸入室外空气中来自地下水的气态污染物、吸入空气中来自地下水的气态污染物等 2 种地下水污染物暴露途径。考虑到 H 化工及周边居民主要使用市政自来水, 因此不考虑饮用地下水的暴露途径。表 1 总结了 H 化工场地内 PFOS 污染的主要暴露途径。

Table 1. Primary exposure pathways of PFOS contamination at H chemical plant site

表 1. H 化工场地内 PFOS 污染的主要暴露途径

序号	暴露途径	暴露介质
1	经口摄入土壤	表层土壤
2	皮肤接触土壤	表层土壤
3	吸入土壤颗粒物	表层土壤

根据文献资料调研, 尚无充分证据表明 PFOS 与人类任何癌症之间存在关联[6]。因此, 本项目主要评估 H 化工内 PFOS 通过经口摄入土壤、皮肤接触土壤、吸入土壤颗粒物等暴露途径对人体造成的非致癌效应。并根据《建设用地土壤污染风险评估技术导则》(HJ25.3-2019)推荐的第二类用地, 建立以下的暴露模型[7]。

2.3.1. 经口摄入土壤途径暴露模型

经口摄入土壤途径暴露模型用于计算经口摄入土壤暴露途径的非致癌效应。在考虑第二类用地的非致癌效应时, 考虑了成人期的暴露危害。经口摄入土壤途径暴露模型的计算公式如下:

$$OISER_{nc} = \frac{OSIR_a \times ED_a \times EF_a \times ABS_o}{BW_a \times AT_{nc}} \times 10^{-6}$$

式中:

$OISER_{nc}$ 是指经口摄入土壤暴露量(非致癌效应), kg 土壤/(kg 体重·d);

$OSIR_a$ 是指成人每日摄入量, mg/d;

BW_a 是指成人平均体重, kg;

EF_a 是指成人暴露频率, d/yr;

ED_a 是指成人暴露周期, yr;

ABS_o 是指经口摄入吸收效率因子, 无量纲;

AT_{nc} 是指非致癌效应的平均时间, d。

2.3.2. 皮肤接触土壤途径暴露模型

皮肤接触土壤途径暴露模型用于计算皮肤接触土壤暴露途径的非致癌效应。在考虑第二类用地的非致癌效应时, 考虑了成人期的暴露危害。皮肤接触土壤途径土壤暴露量的模型计算公式如下:

$$DCSER_{nc} = \frac{SER_a \times SSAR_a \times EF_a \times ED_a \times E_v \times ABS_d}{BW_a \times AT_{nc}} \times 10^{-6}$$

式中:

$DCSER_{nc}$ 是指皮肤接触途径的土壤暴露量(非致癌效应), kg 土壤/(kg 体重·d);

SER_a 是指成人暴露皮肤所占面积比, 无量纲;

$SSAR_a$ 是指成人皮肤表面土壤粘附系数, $mg \cdot cm^{-2}$;

ABS_d 是指皮肤接触吸收效率因子, 无量纲, 取值为 0.1;

BW_a 是指成人平均体重, kg;

E_v 是指每日皮肤接触事件频率, 次/d;

2.3.3. 吸入土壤颗粒物途径暴露模型

吸入土壤颗粒物途径暴露模型用于计算吸入土壤颗粒物暴露途径的非致癌效应。在考虑第二类用地的非致癌效应时, 考虑了成人期的暴露危害。吸入土壤颗粒物途径暴露量模型计算公式如下:

$$PISER_{nc} = \frac{PM_{10} \times DAIR_a \times ED_a \times PAIF \times (fspo \times EFO_a + fspl \times EFI_a)}{BW_a \times AT_{nc}} \times 10^{-6}$$

式中:

$PISER_{nc}$ 是指吸入土壤颗粒物途径的土壤暴露量(非致癌效应), kg 土壤。

PM_{10} 是指空气中可吸入浮颗粒物含量, $mg \cdot m^{-3}$;

$DAIR_a$ 是指成人每日空气呼吸量, m^3/d ;

$PAIF$ 是指吸入土壤颗粒物在体内滞留比例, 无量纲;

$fspl$ 是指室内空气中来自土壤的颗粒物所占比例, 无量纲;

$fspo$ 是指室外空气中来自土壤的颗粒物所占比例, 无量纲;

EFI_a 是指成人的室内暴露频率, d/a;

EFO_a 是指成人的室外暴露频率, d/a。

暴露量计算所需的相关模型参数, 包括暴露频率、暴露时间、每日摄入量、人体相关参数, 主要取自我国《建设用地土壤污染风险评估技术导则》(HJ25.3-2019)。

2.4. 环境风险评估结果

由于欧美等多数发达国家均未设定建设用地或污染场地中全氟辛基磺酸及其盐类的指标限值, 缺乏

对于污染物毒性和理化性质参数进行污染土壤健康风险评估的相关规定。此外, 我国的污染场地相关评估标准, 包括《建设用地土壤污染状况调查技术导则》(HJ 25.1-2019)等, 目前也未考虑 PFOS 相关指标。同样, 我国的《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB15618-2018)、《土壤环境质量建设用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 36600-2018)、《地下水质量标准》(GB/T14848-2017)等, 也未明确规定 PFOS 相关指标的限值要求[8]。

为了保护容易受到污染物潜在有害影响的人群, 一些国家已研究并制定了 PFOS 的健康指导值, 即以健康为基础的指导值, 主要以每日可耐受摄入量(TDI)表示, 该值也可用于评估 PFOS 污染的场地调查评估等。多个国际机构或部门, 包括英国食品标准局、欧洲食品安全局、瑞典环境保护局、丹麦环境保护局、美国有毒物质和疾病登记署以及美国环境保护署等, 已经审议了 PFOS 毒理学研究结果, 得出的 PFOS 的健康指导值(HBGVs)范围在 0.00063-0.30 $\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{bw}/\text{d}$ 之间。

在本项目中, 我们进行了关于澳大利亚、欧盟、美国和丹麦等国家或地区公开发布的 PFOS 的每日容许摄入量的调研。各国公开发布的 PFOS 健康指导值具体见表 2 所示。

Table 2. PFOS health guidance values currently publicly released by various countries

表 2. 目前各国公开发布的 PFOS 健康指导值

研究机构	每日可耐受摄入量(TDI, ng/kg bw/day)
英国食品标准局(UK FSA, 2009)	300
美国环境保护署(US EPA, 2014)	20
丹麦环境署(2015)	30
美国有毒物质和疾病登记署(US ATSDR, 2015)	30
澳大利亚联邦卫生部(2017)	20
德国联邦风险评估研究所(BfR, 2019)	1.86 (TWI: 13)
欧洲食品安全局(EFSA, 2020)	0.63 (TWI: 4.4)

根据文献资料调研, 目前尚没有充分的证据表明 PFOS 与人类任何癌症之间存在关联。例如, 丹麦环境保护局在 2015 年关于全氟烷基化合物的评估报告中明确提到, PFOS 不具有致突变性和遗传毒性。美国环保局在 2014 年关于 PFOS 对人体健康的影响的报告中表示, 未发现 PFOS 暴露与癌症发病率呈正相关, 所有基因毒性研究试验均为阴性, 对职业人群和普通人群中进行的流行病学研究也不支持 PFOS 暴露会增加致癌性发病率。因此, 本项目的主要重点是评估湖北 H 化工内 PFOS 通过经口摄入土壤、皮肤接触土壤、吸入土壤颗粒物等暴露途径对人体造成的非致癌效应。

对于湖北 H 化工有限公司的场地风险评估, 我们主要在暴露评估和毒性评估的基础上, 采用熵值法进行风险表征, 即通过比较暴露量和每日容许摄入量的定量分析, 以判定湖北 H 化工有限公司企业内 PFOS 通过经口摄入土壤、皮肤接触土壤、吸入土壤颗粒物等暴露途径对人体健康造成的风险影响。

$$HQ = \frac{ADD}{TDI}$$

式中:

HQ 是指危害效应的健康风险表征比率, 无量纲;

ADD 是指 PFOS 的日均暴露量, $\text{mg kg}^{-1}\text{d}^{-1}$;

TDI 是指每日可耐受摄入量, $\text{mg kg}^{-1}\text{d}^{-1}$ 。

如果 $HQ \leq 1$, 表明未发现企业场地内 PFOS 暴露导致污染风险; 如果 $HQ > 1$, 表明企业场地内 PFOS 暴露可能导致一定的污染风险。

3. 氟污染调查结果

3.1. 测试实验结果

在本实验中, 我们采用了分区布点法, 基于现场调研结果, 选择了 H 化工有限公司场地内的主要环境风险点, 包括精馏车间、电解车间、废水池、危废间周边, 以及磺化车间, 采集了表层土壤样品。同时, 我们还在办公室旁的绿地采集了对照土样。厂区内表层土壤样品的测定结果如下, 厂区内表层土壤中 PFOS 浓度范围分布在 1.03~48.20 $\mu\text{g/g dw}$ 。H 化工厂区土壤样品 PFOS 测定结果见表 3。

Table 3. PFOS determination results in soil samples from the H chemical plant area

表 3. H 化工厂区土壤样品 PFOS 测定结果

样品名称	检出限(ng/g dw)	样品浓度($\mu\text{g/g dw}$)
磺化车间外	15	4.57
电解车间1外	15	5.77
电解车间2外	15	1.03
精馏车间外	15	8.09
废水池旁	15	48.20
危废间外	15	36.78
办公楼旁绿地	15	2.47

3.2. PFOS 暴露量计算

H 化工属于第二类用地, 我们计算了不同暴露途径导致的表层土壤中 PFOS 暴露量, 包括经口摄入土壤、皮肤接触土壤以及吸入土壤颗粒物。厂区内各采样点位上不同暴露途径的 PFOS 暴露量计算结果见表 4。

Table 4. Non-carcinogenic effect PFOS exposure levels ($\mu\text{g/kg bw-d}$) via different exposure pathways at sampling sites

表 4. 采样点位不同暴露途径非致癌效应 PFOS 暴露量($\mu\text{g/kg bw-d}$)

采样点位	经口摄入土壤	皮肤接触土壤	吸入土壤颗粒	总暴露量
磺化车间外	0.0053	0.0572	5.00×10^{-5}	0.0626
精馏车间外	0.0094	0.1014	8.86×10^{-5}	0.1109
废水池旁	0.0509	0.5464	0.0005	0.5978
危废间外	0.0400	0.4293	0.0004	0.4697
电解车间 1 外	0.0064	0.0687	0.0001	0.0751
电解车间 2 外	0.0012	0.0126	1.10×10^{-5}	0.0138
办公楼旁绿地(对照)	0.0027	0.0292	2.55×10^{-5}	0.0319

3.3. 周边环境检测

H 化工有限公司位于 Y 市边缘, 除西北方向是市区外, 其他周边地区均为农村。对于 Y 市, 我们选择了不同方向不同距离的五个表层土壤采样点。对于其他周边农村地区, 我们选择了不同方向不同距离的代表性敏感受体, 包括台子湾、刘许垵、炮竹湾、杨家湾、鸡公湾、虾爬湾, 分别采集了表层土壤和利用现有水井采集了地下水。实际样品测定结果如表 5 和表 6 所示, 从企业周边有限的环境样品检测数

据看, 表层土壤样品中 PFOS 浓度在 195~4428 mg/kg dw, 其中最高值 4428 mg/kg dw 出现在离企业最近的周边环境取样点位杨家湾点位, 地下水样品中未检出 PFOS。

Table 5. Results of surface soil sample analysis in the vicinity of the H chemical plant area

表 5. H 化工厂区周边表层土壤样品测定结果

样品名称	检出限($\mu\text{g/g dw}$)	样品平均浓度($\mu\text{g/g dw}$)
Y 市	15	1286
Y 市	15	534
Y 市	15	233
Y 市	15	426
Y 市	15	465
台子湾	15	286
刘许垵	15	329
炮竹湾	15	304
杨家湾	15	4428
鸡公湾	15	455
台子湾	15	195

Table 6. Test results of groundwater samples in the surroundings of the H chemical plant area

表 6. H 化工厂区周边地下水样品测定结果

样品名称	检出限(ng/L)	样品浓度($\mu\text{g/L}$)
台子湾	15	n.d.
刘许垵	15	n.d.
炮竹湾	15	n.d.
杨家湾	15	n.d.
鸡公湾	15	n.d.
虾爬湾	15	n.d.

3.4. 环境风险评估结果

基于不同点位暴露量计算结果, 参考国际上对 PFOS 不同管控限制要求, 计算风险表征比率结果如表 7 所示。

Table 7. Risk characterization ratios of PFOS exposure assessment at H chemical plant under different regulatory requirements

表 7. H 化工暴露评估在不同管控要求下的风险表征比率结果

不同管控要求 HQ 采样点位	一般严格 (英国)	非常严格 (澳大利亚)	极其严格 (欧盟)
磺化车间外	0.21	3.13	99.39
精馏车间外	0.37	5.55	176.05
废水池旁	1.99	29.89	948.85
危废间外	1.57	23.48	745.51
电解车间 1 外	0.25	3.76	119.22
电解车间 2 外	0.05	0.69	21.94
办公楼旁绿地	0.11	1.59	50.63

根据一般严格(英国)的管理控制水平作为毒性参照, 废水池旁、危废间外等采样点位的风险表征比率

(HQ)大于 1, 表明根据英国的管理控制水平, 废水池旁、危废间外等采样点位可能因 PFOS 暴露存在一定的风险, 而磺化车间外、精馏车间外、电解车间 1 外和办公楼旁绿地等采样点位没有发现因 PFOS 暴露导致的健康风险。

按照非常严格(澳大利亚)的管理控制水平作为毒性参照, 磺化车间外、精馏车间外、废水池旁、危废间外、电解车间 1 外和办公楼旁绿地等采样点位的风险表征比率(HQ)大于 1, 表明根据澳大利亚的管理控制水平, 磺化车间外、精馏车间外、废水池旁、危废间外、电解车间 1 外和办公楼旁绿地等采样点位存在一定的风险, 而电解车间 2 外的采样点位没有发现因 PFOS 暴露导致的健康风险。

根据极其严格(欧盟)的管理控制水平作为毒性参照, 磺化车间外、精馏车间外、废水池旁、危废间外、电解车间 1 外、电解车间 2 外和办公楼旁绿地等所有采样点位的风险表征比率(HQ)均大于 1, 表明根据欧盟的管理控制水平, 各采样点位均存在一定的风险因 PFOS 暴露。

综合考虑国际上当前对 PFOS 不同管控限制要求, 废水池旁、危废间外采样点位因 PFOS 暴露存在一定的风险。

参考文献

- [1] 吕刚, 王利兵, 刘军, 等. 全氟辛烷磺酰基化合物水生生态风险和人体健康风险评价[J]. 长江流域资源与环境, 2008(6): 904-908.
- [2] 张德勇, 许晓路. 全氟辛烷磺酰基化合物(PFOS)类有机污染物在生物体中的污染现状[J]. 生态毒理学报, 2010, 5(5): 639-646.
- [3] 斯东林, 刘呈波, 王君丽. 全氟辛烷磺酰基化合物污染对农业安全的影响概述[J]. 农业环境与发展, 2010, 27(4): 69-70.
- [4] 国家市场监督管理总局. 土壤质量 土壤理化分析样品的预处理: GB/T 42363-2023 [S]. 2023.
- [5] 李秋, 路星锋, 王曦婕, 等. 全国土壤状况详查工作中水溶性氟的测定技术方法改进与讨论[J]. 天津化工, 2021, 35(4): 44-45.
- [6] 熊围, 倪梦梅, 包汇慧, 等. 全氟辛酸和全氟辛烷磺酸的致癌性证据及机制研究进展[J]. 卫生研究, 2022, 51(2): 336-341.
- [7] 李宏伟. 污染场地风险评价的模型修正研究与应用[D]: [硕士学位论文]. 大连: 大连理工大学, 2015.
- [8] 代浩. 职业接触氟及其无机化合物生物限值修订研究[D]: [硕士学位论文]. 武汉: 武汉科技大学, 2015.