

污染土壤修复基准值推导和确立的原则与方法

周启星¹, 滕涌¹, 林大松²

(1.南开大学环境科学与工程学院, 环境污染过程与基准教育部重点实验室/天津市城市生态环境修复与污染防治重点实验室, 天津 300071; 2.农业部环境保护科研监测所, 农业部产地环境质量重点实验室/天津市产地环境与农产品安全重点实验室, 天津 300191)

摘要: 污染土壤修复标准是土壤环境标准体系中一个不可缺少的组成部分。为了响应污染土壤修复效果评定与污染应急事件处理的需求, 我国需要尽快制定符合自身实际情况的污染土壤修复标准来指导修复评定工作, 而污染土壤修复基准的确立可以为污染土壤修复标准的制定提供数据支持和科学依据。因此, 污染土壤修复基准的研究具有十分重要的实践意义。本文首先对污染土壤修复基准的内涵进行了简要的概述; 在此基础上, 以美国、加拿大、荷兰和丹麦这4个国家的研究进展为例, 详细阐述了它们对污染土壤修复基准值推导和确立的原则与方法。最后, 归纳了国外污染土壤修复基准值推导和确立的总体方法, 并且对我国污染土壤修复基准的研究进行了展望。

关键词: 修复基准; 污染土壤; 环境标准; 原则; 方法

中图分类号: X53 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2013)02-0205-10 doi:10.11654/jaes.2013.02.001

The Principles and Methods of Deriving and Determining Remediation Criteria for Contaminated Soils

ZHOU Qi-xing¹, TENG Yong¹, LIN Da-song²

(1.Key Laboratory of Pollution Processes and Environmental Criteria, Ministry of Education, Tianjin Key Laboratory of Environmental Remediation and Pollution Control, College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China; 2.Key Laboratory of Original Environmental Quality, Ministry of Agriculture, Tianjin Key Laboratory of Agro-Environment and Food Safety, Institute of Agro-environmental Protection, Ministry of Agriculture, Tianjin 300191, China)

Abstract: The remediation standard for contaminated soils is an indispensable part of the soil-environmental standard system. In response to the requirement of assessing the remediation efficiency of contaminated soils and handling emergency pollution incidents, the enactment of the remediation standards for contaminated soils based on the actual situation in China is urgently needed. Moreover, research on the remediation criteria for contaminated soils can provide with data support and scientific grounds for the enactment of remediation standards for contaminated soils. Thus, the development of the remediation criteria for contaminated soils is of great significance in practice. The connotation of the remediation criteria of contaminated soils was firstly explained in brief. Then, USA, Canada, the Netherland and Denmark were chosen as the typical examples, in particular, the principles of deriving the remediation criteria for contaminated soils were elaborated, and the method system of deriving and determining the remediation criteria for contaminated soils was summarized. In the end, future research on contaminated soil remediation criteria was prospected.

Keywords: remediation criteria; contaminated soil; environmental standard; principle; method

国外很多国家,如美国、加拿大、丹麦和荷兰等发达国家均从国家层面上系统开展了污染土壤修复基

准的研究^[1-4],并且已制定了相关的污染土壤修复标准。在我国,至今一直沿用的是《土壤环境质量标准》(GB 15618—1995)来指导土壤环保工作,污染土壤修复标准还是一块空白。而且,我国幅员辽阔,土壤类型众多,从北至南,自西向东,土壤环境差异很大,而这项标准没有体现这些差异性,显然适用性不强。同时,该土壤环境质量标准是以土壤背景值为基础的,然而,随着工农业生产的迅速发展,土壤已经受到了严重的污染,以此来评定修复效果和农业土壤是否可以

收稿日期:2012-12-18

基金项目:南开大学重大培育项目(65030051);中国工程院咨询项目;国家环保公益项目(201009032)

作者简介:周启星(1963—),男,博士,教授,博士生导师。长江学者特聘教授,国家杰出青年科学基金获得者。现任南开大学环境科学与工程学院院长。主要从事污染生态、环境基准和污染环境修复等方面的研究。E-mail: Zhouqx@nankai.edu.cn

改作非农业用地,是不科学的,也是不现实的^[5]。再说,我国目前制定的土壤环境质量标准,是在不曾全面系统地开展过相关基准值研究的基础上进行的,由此导致了我国的土壤环保工作一直处于“过保护”和“欠保护”的矛盾之中,进而严重影响了我国相关方面的经济与社会可持续发展^[6]。因此,进行全面系统的污染土壤修复基准研究势在必行。

1 污染土壤修复基准的内涵

西班牙学者 Fernández 等^[7]把环境基准(Environmental criteria)大体上分成3个等级:(1)屏蔽值(Screening value),表示能引起潜在生态功能失调时污染物的浓度水平;(2)清洁目标(Clean-up target),表示修复过程中有待达成的目标,一般是在修复所需的费用和生态效益之间进行平衡后所做出的决策,有时相当于屏蔽值;(3)应急值(Intervention value),表示立即需要采取清洁和控制措施的严重污染指示浓度。污染土壤修复基准值应当处于其中的屏蔽值和应急值之间,有时也相当于屏蔽值。这是污染土壤修复基准值研究的一种提法。2003年,周启星在我国率先开展了污染土壤修复基准的研究^[8]。他指出^[6,9],土壤环境基准不等同于土壤环境质量基准,土壤环境基准应该包括土壤环境质量基准和污染土壤修复基准两个方面。其中,土壤环境质量基准遵循土壤环境质量长期自身演变的规律,反映污染物或有害物质长期的胁迫和慢性的影响或作用,一般是指当土壤环境中某一有害物质的含量为一阈值范围时对人或者生物长期生活在其中不会发生不良或有害的影响;而污染土壤修复基准,反映土壤环境系统受到严重污染或发生突发事件后恢复其自然生态功能的过程中,污染物急性、亚急性毒性的危害与作用,一般是指当污染物超过一定阈值范围导致人或生物产生不良或有害的反应。因此,污染土壤修复基准和土壤环境质量基准是两个存在本质区别的概念。相应地,污染土壤修复基准对应的则是污染土壤修复标准,它是在综合考虑技术清洁水平、法规可调控清洁水平、污染物的选择、分析检测方法、修复标准的分类、对地下水的保护和生态毒理学评价方面等因素而制定的^[10-11],以达到污染修复与治理、消减污染的目的^[5,12]。

国外修复基准/标准研究与我国相比起步较早,美国早在1993年^[13]便建立了风险导向矫正行动RBCA和CalTOX法,来推导、建立土壤清洁水平,并且还开展了大量土壤修复标准制定的模型方法研究^[1,14-18]。加

拿大在1991年^[19]就发布了(污染)土壤临时修复标准,后又在1996年^[20]制定了土壤质量指导值(Canadian soil quality guidelines),这几年对土壤质量指导值又进行了修正,大部分替代了原有的土壤临时修复标准值。荷兰发布了“荷兰清单”(Dutch List),后来又制定了干涉值(Intervention value)来指导修复行动。丹麦也制定了污染土壤消减标准(Cut-off criteria)。国外这些进展,对于我国污染土壤修复基准的研究与建立具有其科学内涵和方法学上的借鉴意义。

我国过去把环境基准等同于环境质量基准,致使我国环境标准体系中只有环境质量标准,而忽视了污染环境修复标准的制定。特别是,影响了在国家层面上系统开展污染土壤修复基准的研究,致使我国至今这方面的工作还不多^[21-26]。

总的来说,污染土壤修复基准是土壤环境基准体系中的一部分,是污染土壤修复标准的数据基础和科学依据,是一个纯自然科学的概念。它是指土壤环境受到一定程度的污染后其生态系统结构和功能是否可以自行恢复的临界水平,它反映了急性污染或较为严重污染暴露条件下土壤生态系统中在种群或群落水平上50%~70%的生物物种或个数能够得到保护或者免受污染危害的土壤环境中污染物的最高水平^[5]。

2 确立污染土壤修复基准的原则

不同国家在确定污染土壤修复基准时推导的原则不同,甚至一个国家不同州的确定原则也会有差异(见表1)。

美国是一个联邦制国家,各州是以联邦标准为基础,来制定适合本州的污染土壤清洁标准。美国以保护人体健康为目的的初步修复目标^[27](PRGs),是联邦制定的一项清洁目标,但它仅集中于一般暴露途径,没有考虑 CERCLA/RCRA 场地遇到的所有暴露途径,并且只考虑对人体健康的风险,没有考虑对地下水和生态受体的影响。对于生态资源的保护,美国EPA在2003年^[28]颁布了基于生态风险的土壤生态筛选导则,后又进行了几次修订,但是基于生态的筛选值(Eco-SSL)不是修复标准值。一些州也根据自己州的一些特点而制定了各自的污染土壤修复标准,如纽约州的土壤清洁目标^[29](Soil Cleanup Objective)、新泽西州的土壤清洁标准^[30](Soil Cleanup Criteria)、华盛顿州的土壤清洁水平^[31](Soil Cleanup Level)等。新泽西州2004年出台的基于风险的《土壤修复标准》(Soil Remediation Standard)主要考虑人体健康风险和对地

表 1 一些国家确立污染土壤修复基准的原则^[7,33]

Table 1 Principles of determining the remediation criteria for contaminated soils in some countries^[7,33]

	美国			荷兰	加拿大	比利时	德国	丹麦	芬兰	瑞士
	纽约州	华盛顿州	新泽西州							
土地利用	Y	Y	Y	N	Y	Y	Y	N	Y	Y
生态系统	Y	Y	N	Y	Y	Y	N	N	Y	N
人体健康	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
地下水	Y	Y	Y	Y	Y	N	N	N	N	N

注:“Y”表示考虑,“N”表示未考虑。

下水的影响,分别计算居住用地和非居住用地下各种暴露途径的癌症和非癌症终点的标准值,取最小值为最终的修复标准;纽约州的土壤清洁目标(Soil Cleanup Objective)综合考虑了5种土地利用(非限制性用地、居住用地、受限制的居住用地、商业用地和工业用地)下的人体健康、生态受体和地下水三个方面。华盛顿州的土壤清洁水平基于非限制性用地和工业用地这两种土地利用类型,按照合理的最大暴露原则,对于非限制性用地,土壤清洁水平的制定按照儿童居住用地的暴露情景,对于工业用地主要基于成年工人的暴露情景。此外,Huggins等^[32]在CERCLA场地、RCRA地下储油罐场地以及前道路维修场特定场地中应用土壤-水分分配理论来确定亚表层土壤可接受的清洁水平。

加拿大环境部长理事会(CCME)制定了加拿大土壤质量指导值(CSQG),还发布了针对一些单一物质,如硒^[34]、铀^[35]等的土壤质量指导值文件。加拿大的一些省份,如纽芬兰省、拉布拉多省等,根据CSQG制定了各自的污染土壤修复基准^[23]。加拿大土壤质量指导值确立时考虑了两大方面:(1)保护生态环境,涉及的生态受体包括土壤无脊椎动物、植物、微生物、牲畜、陆生野生动物和捕食者,同时也考虑了风蚀和水蚀产生的污染迁移,还考虑了污染物可能对地下水和地表水体的影响;(2)保护人体健康,考虑了农业用地、居住/公园用地、商业用地和工业用地这4种土地利用类型下对人体健康的影响程度。

荷兰的干涉值是基于风险的一般性(非特定功能)标准,适用于污染场地修复、行动或评价。干涉值是针对居住用地(农产品10%用于消费)下对人类健康和生态系统产生潜在风险的基础上设定的,即人类毒理和生态毒理严重风险浓度SRC(原来也有称为土壤严重污染浓度SCC)共同决定最终干涉值的确定^[2,36],涉及的生态受体主要为植物和动物。

丹麦制定了11种毒性较大的污染物的消减标

准^[4]为土壤修复目标。这种消减标准主要是基于急性和慢性人体健康效应。

总的来说,各国的污染土壤修复标准制定的原则主要考虑以下几个方面:(1)以风险为导向的修复。无论是美国、加拿大,还是荷兰等西方发达国家,多数国家进行的都是风险主导的土壤修复;(2)划分土地利用类型。许多国家的土壤修复标准考虑了土壤过去的、当前的和将来的土地利用。总体上,主要划分为农业用地、商业用地、工业用地、保护地下水这四大类;(3)保护人体健康。每个国家的污染土壤修复标准都是以保护人体健康为核心的,甚至有些修复标准仅考虑人体健康效应,如丹麦的消减标准等;(4)保护生态受体。主要涉及到土壤植物/作物、土壤无脊椎动物、土壤微生物及其过程这几大类生态受体,有些国家还将土壤污染对地下水的污染效应考虑进来,如美国纽约州的土壤清洁目标,其他的一些国家则将地下水的保护以标准的形式单独制定,如丹麦的污染点下层地下水的质量标准。

3 污染土壤修复基准的研究与推算方法

3.1 美国

美国新泽西州、康乃迪克州、阿拉斯加州等多个州在制定污染土壤修复基准/标准时仅考虑人体健康保护,均没有涉及到生态系统的研究。但是,纽约州、华盛顿州等将生态系统的保护也考虑在内。考虑到我国污染土壤修复基准研究方法的系统性,以美国纽约州的土壤清洁目标(SCOs)的推导和制定方法(图1)为例进行概述。纽约州将土地利用类型分为5类:非限制性用地、居住用地、受限制的居住用地、商业用地和工业用地。SCOs是基于当前的或将来的这5类土地利用而制定的,它包括基于健康的SCO_{HH}和基于生态的ESCO两部分。其中,SCO_{HH}的推导要分别计算慢性、急性和刺激性接触皮炎这3种类型的5种暴露途径(摄入、吸入、皮肤吸收、铅暴露、复合途径)下不

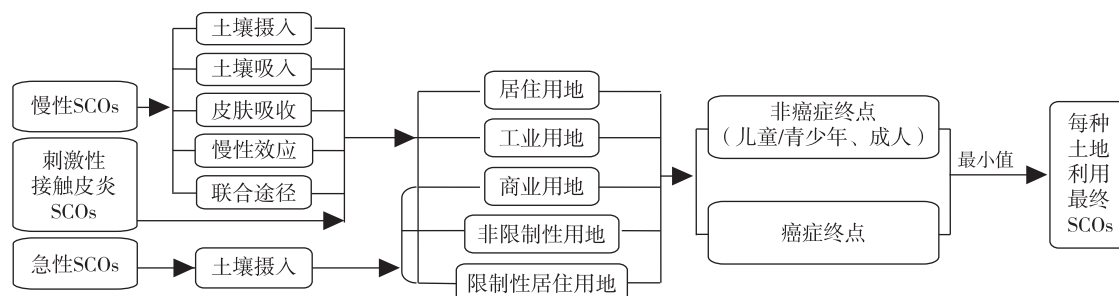


图1 美国纽约州基于人体健康的土壤清洁目标推导方法

Figure 1 The derivative method of the health-based SCOs in New York, USA

同土地利用的SCO,并且每种土地利用下又需分为非癌症终点(儿童/青少年和成人)和癌症终点两种情况,将计算得到的每种土地利用下的所有SCO的最小值作为该种土地利用的SCO_{HH}。ESCOs是基于生态资源的低水平风险而不是零风险水平,在推导时借鉴的是US EPA发布的Eco-SSLs中的一些模型方法,包括危险系数的计算模型、植物生物富集模型以及蚯蚓生物富集模型。最后,将健康、地下水、生态资源的SCO、纽约州优先污染物水平和土壤污染物的最大可接受浓度的最大值作为最终的SCO,高于这个浓度值则认为不可接受的污染。

3.1.1 SCO_{HH}的推导方法

对于每种SCO的推导,都有特定的公式进行计算。在慢性SCOs推导过程中,考虑了土壤摄入、土壤吸入、皮肤吸收这3种暴露途径,分别计算每种暴露途径下的各种土地利用情况,儿童(除工业用地外)或青少年(工业用地)与成人这两类暴露人群的SCO。在土壤吸入和皮肤吸收这两种途径下,非限制性用地、居住用地、限制性用地没有区分开来计算,商业用地和工业用地则需要分别考虑,并且对于吸入途径,还分别考虑了吸入的与颗粒物结合的污染物和挥发性污染物这两种情况。

通过比较分析发现,不同公式间的差别主要来源于两个方面:(1)不同的土地利用,它们的土壤摄入率、暴露频率、暴露持续时间等参数取值不同,如商业用地情况下,儿童非癌症终点的土壤摄入率从限制性居住用地下的17变为9;(2)对于不同的暴露人群,包括青少年与儿童、儿童与成人、青少年与成人,他们的土壤摄入率、体重、暴露频率等参数取值也是不同的。此外,还考虑了多种暴露途径下对SCO的影响。与其他物质相比,土壤铅的SCO的推导方法比较特殊,它是基于血铅浓度制定的,对于儿童受体,主要运用的是综合暴露摄取生物动力学模型(IEUBK),即使

得儿童血铅浓度不超过 $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的概率超过95%时土壤中的铅浓度,对于成年人这类暴露人群,使用的是成人铅法(ALM),即使得胎儿血铅水平不超过 $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的概率超过95%时土壤中的铅浓度,并且对于不同的土地利用类型,模型的参数取值也会发生变化,如在计算儿童商业用地的SCO时,用2.5进行校正,商业用地和工业用地需要对成人的摄入率(IR)和暴露频率(EF)参数值进行调整。急性SCOs仅考虑摄入暴露途径,并且只适用于非限制性、限制性居住用地和商业用地情况,刺激性接触皮炎SCOs则要考虑所有土地利用,但它们的计算不分别考虑癌症和非癌症终点。

3.1.2 ESCOs的推导方法

ESCOs选择植物、无脊椎动物、鸟类和哺乳动物这三种生态受体为研究对象,主要推导植物和蚯蚓直接暴露途径的风险阈值,以及鸟类和哺乳动物基于食物链的ESCO。因此,ESCOs的推导主要包括以下三方面的计算:(1)通过直接暴露对植物的毒性;(2)通过直接暴露对土壤无脊椎动物的毒性;(3)通过食物链(生物富集)对鸟类和哺乳动物的毒性。

植物和蚯蚓的风险阈值确定的方法包括两个方面:(1)进行文献检索,分别收集植物的生长或产量,蚯蚓致死、生长、繁殖或行为的EC₂₀为LOEC,如果得到的是LC₅₀,则除以5得到基于20%效应浓度的LOEC;(2)如果数据 ≥ 10 ,则将LOEC排序,以10%为截取点得到毒性基准,如果少于10项可用的研究,将LOEC的最低值作为风险阈值。如果没有相关的毒性数据,则需要进行毒性试验来确定风险阈值。使用简化的食物链生物富集模型来计算鸟类和哺乳动物的ESCOs。首先要确定三个参数:(1)要构建出简化的食物链;(2)要计算野生动物觅食的污染物浓度;(3)要确定污染物的毒性参考值(TRVs)。在构建简化的食物链时,要确定具体的生物种类,明确它们的生物特

征,包括体重、饮食组成(植物和蚯蚓的百分比)、每日配给量、食物摄入率和土壤摄入率。然后,采用 US EPA 发布的 Eco-SSLs 模型中的植物生物富集模型和蚯蚓生物富集模型来确定野生生物觅食的污染物的浓度,并且把 LOECs 作为 TRVs,再用 Eco-SSLs 模型中的危险系数计算模型来推导危险系数为 1 时土壤中污染物的浓度,即鸟类和哺乳动物的 ESCO。

当考虑对地下水的影响时,采用土壤-水分分配理论来共同确定土壤清洁目标。对于有机污染物,使用 K_{oc} 值;对于无机物质,采用 K_d 值,计算得到允许的土壤浓度后再乘以稀释衰减因子(DAF)即为基于地下水保护的 SCO。

3.2 加拿大

加拿大土壤质量指导值 CSQG 也包含两个组成部分,它们分别为保护人体健康的土壤质量指导值 SQG_{HH} 和保护生态物种的土壤质量指导值 SQG_E 。得到的每种土地利用(农业用地、居住/公园用地、商业用地和工业用地)的 SQG_{HH} 和 SQG_E 的最低值作为该种土地利用的最终土壤质量指导值 SQG_F ,在此基础上不断调整后即为综合性土壤质量指导值 CSQG。

3.2.1 SQG_{HH} 的推导方法

SQG_{HH} 的确定考虑的暴露途径有土壤的直接暴露(土壤摄入、皮肤接触和吸入颗粒物)、污染物从地下水向潜在饮用水水源的转运、污染物蒸气向建筑物的侵入、人类对污染食物的摄入以及风和水力侵蚀导致的异地迁移污染。相应地, SQG_{HH} 推导包括 SQG_{DH} (直接接触)、 SQG_{PW} (饮用水)、 SQG_{IAQ} (室内空气)、 SQG_{FI} (食物摄入)、 SQG_{OM-HH} (异地迁移)以及其他暴露途径的 SQG。 SQG_{DH} 的推导既要考虑阈值和非阈值两种物质类型,还要考虑吸入、摄入和皮肤接触是否具有相同的毒性机理。 SQG_{IAQ} 和 SQG_{FI} 在推导时也要考虑阈值和非阈值两种类型。其中, SQG_{FI} 考虑的是对农产品、肉和奶制品的摄入。 SQG_{PW} 是运用地下水模型来推导的。在模型计算中,把加拿大饮用水质量指导值作为最大可接受浓度。 SQG_{OM-HH} 的推导是基于农业土壤质量指导值 SQG_A 和背景浓度 BSC。 SQG 相关的计算公式见表 2,不同土地利用类型要考虑的暴露途径见表 3。最后,把每种土地利用的所有暴露途径的 SQG 的最小值作为该种土地利用的 SQG_{HH} 。

3.2.2 基于生态系统的 SQG_E

计算每种土地利用下各种暴露途径的 SQG,暴露途径涉及植物和无脊椎动物与土壤的直接接触、营养

和能量的循环过程、野生动物对污染食物和土壤的摄入以及污染物从地下水向潜在的牲畜水源和地表淡水水体的转运。因此,SQG 包括 SQG_{SC} (直接接触)、 SQG_{NEC} (营养和能量循环)、 SQG_I (摄入)、 SQG_{FL} (淡水生物)、 SQG_{LW} (牲畜用水)、 SQG_{IR} (灌溉用水)、 SQG_{OM-E} (异地迁移)和其他暴露途径的 SQG。不同土地利用要考虑的暴露途径见表 4。每种土地利用的所有暴露途径的 SQG 的最小值即为该种土地利用的 SQG_E 。

(1) SQG_{SC} 的推导方法。加拿大把土地利用分为两大类来分别推导计算,一类是农业和居住/公园用地,另一类是商业和工业用地。对于第一类土地利用, SQG_{SC} 的推导方法有 3 种,按照优先顺序,它们是:①证据权重法(Weight of Evidence),估算 $ESSD_{25}$ (估算的物种敏感性分布-25%),计算需要的毒性指标是 EC_{25} 和 IC_{25} ,取 25%为截取点,必要时再除以不确定因子;②LOEC 法,取 LOEC 的最小值,必要时再除以不确定因子;③半数效应法,取 LC_{50} 或 EC_{50} 的最小值,必要时也要除以不确定因子。不确定因子的取值范围在 1~5,取值标准见表 5。对于第二类土地利用,按照优先顺序有两种方法:①证据权重法,与前者不同的是,计算的是 $ESSD_{50}$,而且不需要除以不确定因子;②LOEC 法,在这里算的是 LOEC 的几何平均值,而且也不需要除以不确定因子。

(2) SQG_I 的推导方法。如果污染物不具有生物放大性,仅计算农业用地下初级消费者的 SQG_I ;如果污染物会通过食物链生物放大,则要计算农业用地和居住/公园用地下初级、次级和三级消费者的 SQG_I 。无论哪种土地利用类型和消费者,推导流程都是一致的,主要分为 7 步:①确定风险最大的物种;②计算 DTED(日阈效应剂量),即消费者的最低效应剂量除以不确定因子,其中最低效应剂量是基于 EC_{25} 的 LO(A)EL,不确定性因子取值范围在 1~5,取值标准见表 6;③确定体重,取物种体重的平均值;④确定 SIR(土壤摄入率)和 FIR(食物摄入率),SIF 等于 DMIR(可得的 DMIR 的几何平均值)乘以 PSI(DMIR 报道的可得的土壤摄入比的几何平均值),FIR 等于 DMIR 减去 SIR,如果没有 DMIR 信息,用哺乳动物和鸟类的异速生长方程来估算;⑤评价生物可利用性,计算生物可利用性因子(BF);⑥确定 BCF(初级消费者)、BAF(次级和三级消费者);⑦计算 SQG_C ,对于初级消费者,依据土壤暴露和食物暴露总和为 DTED 的 75%,可得到 SOG 的计算公式(见式 15),对于次级和三级消费者,还需要考虑觅食范围的比例校正因子

表 2 不同土壤暴露途径 SQG 的计算公式

Table 2 The computational formulas of SQG for different exposure pathways

暴露途径	计算公式	公式编号
土壤直接接触		
阈值物质		
毒性机理相同	$SQG_{DI} = \frac{(TDI-EDI) \times SAF \times BW}{[(AF_C \times SIR) + (AF_S \times SR) + (AF_I \times IR_s \times ET_2)] \times ET_1} + BSC$	(1)
毒性机理不同	$SQG_{DI-SI} = \frac{(TDI-EDI) \times SAF \times BW}{(AF_C \times SIR) \times ET_1} + BSC(\text{摄入})$	(2)
	$SQG_{DI-DC} = \frac{(TDI-EDI) \times SAF \times BW}{(AF_S \times SR) \times ET_1} + BSC(\text{皮肤接触})$	(3)
	$SQG_{DI-PI} = \frac{(TDI-EDI) \times SAF \times BW}{(AF_I \times IR_s) \times ET_1 \times ET_2} + BSC(\text{颗粒物吸入})$	(4)
	三者最小值定为 SQG_{DI}	
非阈值物质		
毒性机理相同	$SQG_{DI} = \frac{RSD \times BW}{[(AF_C \times SIR) + (AF_S \times SR) + (AF_I \times IR_s)] \times ET} + BSC$	(5)
毒性机理不同	$PSQG_{DI-SI} = \frac{RSD \times BW}{(AF_C \times SIR) \times ET} + BSC(\text{摄入})$	(6)
	$PSQG_{DI-DC} = \frac{RSD \times BW}{(AF_S \times SR) \times ET} + BSC(\text{皮肤接触})$	(7)
	$PSQG_{DI-PI} = \frac{RSD \times BW}{(AF_I \times IR_s) \times ET} + BSC(\text{颗粒物吸入})$	(8)
	三者最小值定为 SQG_{DI}	
饮用水	$SQG_{CW} = C_L \left\{ K_d + \left(\frac{\theta_w + H\theta_a}{\rho_b} \right) \right\}$	(9)
食物摄入		
阈值物质	$SQG_{FI} = \frac{(TDI-EDI) \times BW \times SAF}{(P_h \times P_C \times B_V) + (M_h \times M_C \times B_p \times SIP_C) + (MK_h \times MK_C \times B_m \times SIR_C)} + BSC$	(10)
非阈值物质	$SQG_{FI} = \frac{RSD \times BW}{(P_h \times P_C \times B_V) + (M_h \times M_C \times B_p \times SIP_C) + (MK_h \times MK_C \times B_m \times SIR_C)} + BSC$	(11)
异地迁移	$SQG_{OM} = 14.3 \times SQG_A - 13.3 \times BSC$	(12)
室内空气质量		
阈值物质	$SQG_{IAQ} = \frac{[(TC - C_a) \{ \theta_w + (K_{oc}) (f_{oc}) (\rho_b) + (H) (\theta_a) \} \times (SAF) (DF_i) (10^3 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1})]}{[(H) (\rho_b) (ET) (10^6 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-3})]} + BSC$	(13)
非阈值物质	$SQG_{IAQ} = \frac{[(RSC) \{ \theta_w + (K_{oc}) (f_{oc}) (\rho_b) + (H) (\theta_a) \} \times (DF_i) (10^3 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1})]}{[(H) (\rho_b) (ET) (10^6 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-3})]} + BSC$	(14)

注: *TDI 为容许的日摄入量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ BW} \cdot \text{d}^{-1}$;EDI 估算的日摄入量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$;RSD 为特定风险剂量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$;

SAF 为土壤分配因子;

BW 为体重, kg;

BSC 为土壤背景浓度, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;AF_C 为肠道相关吸收因子;AF_I 为肺相关吸收因子;AF_S 为皮肤相关吸收因子;SIR 为土壤摄入率, $\text{kg} \cdot \text{d}^{-1}$;IR_s 为土壤吸入, $\text{kg} \cdot \text{d}^{-1}$;SR 为土壤皮肤接触率, $\text{kg} \cdot \text{d}^{-1}$;

ET 为暴露期限, 非阈值物质为 1;

ET₁ 为暴露期限 1, 等于 7(每周的天数)×52(每年的周数);ET₂ 为暴露期限 2, 等于 24(每天的小时数);TC 为容许的浓度或参考浓度, $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$;C_a 为室内/室外空气背景浓度, $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$;θ_a 为气孔隙度; θ_w 为水孔隙度;

R 为气常数;

T 为年平均土壤温度;

DF_i 为土壤气体进入室内空气的稀释因子;C_L 为源允许的渗透浓度;P_h 为家种农产品的比例;P_c 为农产品的消费率, $\text{kg} \cdot \text{d}^{-1}$;B_v 为农产品的生物迁移系数, $\text{d} \cdot \text{kg}^{-1}$;M_h 为家产肉的比例;M_c 为肉消费率, $\text{kg} \cdot \text{d}^{-1}$;B_p 为肉的生物迁移系数, $\text{d} \cdot \text{kg}^{-1}$;SIR_C 为牛的土壤摄入率;MK_h 为家产奶的比例;MK_c 为乳制品的消费率, $\text{kg} \cdot \text{d}^{-1}$;B_m 为乳制品的生物迁移系数, $\text{d} \cdot \text{kg}^{-1}$;SQG_A 为农业用地的土壤质量指导值, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;FIR 为食物摄入率, $\text{kg dw food} \cdot \text{d}^{-1}$ 。

AF_{FR} 和食肉动物花费时间的校正因子 AF_Y, 通过计算 (式 16) 得到 SQG。取三种 SQG 的最小值作为 SQG_I。

$$SQG = \frac{0.75 \times DTED \times BW}{(SIR \times BF) + (FIR \times BCF)} \quad (15)$$

$$SQG = \frac{0.75 \times DTED \times BW}{[(SIR \times BF) + (FIR \times BCF)] \times AF_{FR} \times AF_Y} \quad (16)$$

(3) SQG_{NEC} 的推导方法。SQG_{NEC} 有 4 种推导方法:

①证据权重法; ②LOEC 外推法; ③半数效应法; ④修

表 3 用于不同土地利用 SQG_{HII} 推导的暴露途径
Table 3 The exposure pathways of SQG_{HII} for different land uses

暴露途径	农业用地	居住/公园用地	商业用地	工业用地
直接接触	√	√	√	√
饮用地下水	可溶解	可溶解	可溶解	可溶解
室内空气质量	挥发	挥发	挥发	挥发
农产品、肉和奶消费	生物放大 (最好全部考虑)	仅农产品	×	×
异地迁移	×	×	不挥发	不挥发

注:“√”表示考虑,“×”表示不考虑,汉字表示考虑的对象以及考虑需具有的性质。

表 4 用于不同土地利用 SQG_E 推导的暴露途径
Table 4 The exposure pathways of SQG_E for different land uses

暴露途径	农业用地	居住/公园用地	商业用地	工业用地
土壤接触	√	√	√	√
摄入				
初级消费者	√	生物放大	×	×
次级消费者	生物放大	生物放大	×	×
三级消费者	生物放大	生物放大	×	×
营养和能量循环	√	√	√	√
地下水				
淡水生物	可溶解	可溶解	可溶解	可溶解
灌溉用水	可溶解	×	×	×
牲畜用水	可溶解	×	×	×
异地迁移	×	×	不挥发	不挥发

注:“√”代表考虑,“×”代表不考虑,“生物放大”、“可溶解”和“不挥发”代表考虑需具有的性质。

正的 LOEC 法。与 SQG_{sc} 中描述的方法相同,只是这里使用的数据类型不同,主要使用的是硝化和固氮数据,但这方面数据不充分时,可以用碳循环和氮矿化

数据作为补充。对于农业用地和居住/公园用地,主要应用固氮和硝化数据按照证据权重法、LOEC 法和半数效应法来推导,商业用地和工业用地,则采用证据权重或 LOEC 法。同样,无论哪种土地利用,当以上两种数据不足时,采用修正的 LOEC 法或半数效应法来推导。其中,修正的 LOEC 法采用的是 LOEC 的几何平均值。

(4)SQG_{FL}、SQG_{LW} 和 SQG_{IR} 的推导方法。与 SQG_{PW} 一样,使用的是地下水模型,见式(9)。在计算 SQG_{FL} 时,不考虑向饱和区域的运输,也不计算无机物质,而是根据特定场地基础来评价。SQG_{LW} 和 SQG_{IR} 在模型计算中,将加拿大水质质量指导值中牲畜用水和灌溉水指导值作为允许的地下水浓度。如果没有牲畜用水指导值,可用牲畜的 DTED 乘以体重,再除以牲畜用水摄入量计算得到牲畜水阈值。

(5)SQG_{OM-E} 的推导方法。使用土壤损失方程和风侵蚀方程来估算土壤的迁移。商业或工业场地的侵蚀土壤迁移到接收土壤后,在特定时期内达到农业土

表 5 不确定因子的取值标准
Table 5 The judging criteria for uncertain factors

取值	标准
1	只有三项研究可用
2	超过三项研究可用,但是代表的分类组群少于三种
3	超过 50%的植物或土壤无脊椎动物毒性数据低于整合数据集的 25%的分布
4	使用短期研究来满足最少数据要求
5	超过 50%的数据是基于生物低可利用性条件的毒性研究

表 6 不确定因子取值标准
Table 6 The judging criteria for uncertain factors

取值	标准
1	效应剂量是“生物学显著”而不仅仅是与对照组具有统计学差异。因此,要求进行低于效应剂量的外推
2	效应剂量取自急性致死或亚致死研究
3	仅满足绝对的最少数据要求
4	少于三个分类组群可用于选择最低效应剂量
5	其他不确定性水平

壤指导值时侵蚀土壤中污染物的浓度即为 SQG_{OM-E} 。

3.3 荷兰

荷兰的干涉值是在综合性 $SRC^{[35,37]}$ 的基础上,考虑 TCB、GR 的建议和涉及的小组的意见,最终确定的值。无论是人类还是生态风险限制都是针对“标准土壤”(10%的有机质,25%的黏土和 pH 为 6)的。其中,人类严重风险浓度(SRC_{human})确定的关键是人类毒理最大可允许的风险水平(MPR),推导使用的模型是 CSOIL 模型,模型中涉及的暴露途径包括土壤摄入、消费作物和吸入室内空气。而危险浓度 HC_{50s} (50%的受试物种/过程可能产生不良效应的浓度)是生态毒理风险限值(SRC_{eco})确定的关键。最后,取 SRC_{human} 和 SRC_{eco} 的最低值作为综合性的 SRC。

3.3.1 SRC_{human} 的推导

$MPC_{human,soil}$ 推导分为以下几步:首先要确定最大允许风险水平,RIVM 使用物质的毒性数据计算出最大允许浓度(MPC_{human}),这个浓度为基于健康的最大适宜暴露水平,以空气的浓度或口服摄入量来表示,然后使用 CSOIL 模型将这个浓度转化成土壤中的浓度 $MPC_{human,soil}^{[38]}$ 。

3.3.2 SRC_{eco} 的推导

如果数据满足两个条件:(1)数据至少来自 4 种不同类别;(2)数据必须是对数正态分布,再将 NOEC 的几何平均值和 $L(E)C_{50}$ 除以 10 后的几何平均值的最低值作为 HC_{50} ,或者按照用最高优先级的方法来确定 HC_{50} 。优先级有两种确定方法:(1)按陆生毒理数据的数量;(2)按毒理数据的种类(优先顺序): $NOECs > EC_{50s} > LC_{50s}$,其中平衡分配的优先级最低。采用最高和较低优先级和几何平均值作为 HC_{50} 。大体推导过程见图 2。

3.4 丹麦

在欧洲国家中,丹麦是制定污染土壤修复标准比较早的国家,其将土壤标准分为四个部分。它们分别

是土壤质量标准、污染点土壤污染物的消减标准、污染点下层地下水的质量标准和污染点上的大气质量标准。丹麦国家环境保护局筛选出了 11 种毒性较大的污染物,建立了土壤污染的消减标准(见表 7)。它的推导和制定主要是依据人体急性和慢性健康效应。

表 7 丹麦土壤必要的污染消减标准
Table 7 Cut-off criteria for soil in Denmark

污染物	污染消减所需达到的水平($mg \cdot kg^{-1}$ 干重)
As	20 ^a
Cd	5 ^b
Cr	1000
Cu	500 ^a
Pb	400 ^b
Hg	3
Ni	30 ^a
Zn	1000
PAHs	15 ^b
B(a)P	1 ^b
联苯(a,h)蒽	1 ^b

注:a—基于急性健康效应;b—基于慢性健康效应。

4 结论与展望

西方发达国家投入大量的人力、物力和财力进行污染土壤修复基准的研究和相应标准的制定。总的来说,国外在推导和制定污染土壤修复基准和标准时以保护人体健康为核心,同时考虑对生态系统和地下水的影响。对于人体健康的保护,主要采用一些暴露模型来推导在不同土地利用(农业用地、居住用地、工业用地和商业用地等)下不同的暴露人群(儿童、青少年和成人等)通过各种暴露途径(吸入、摄入和皮肤接触等)对不同类型的污染物(致癌和非致癌)的暴露水平,然后取每种土地利用类型的相关计算结果的最小值作为该种土地利用下基于人体健康的污染土壤修复基准;对于生态系统的保护,将植物/作物、土壤无

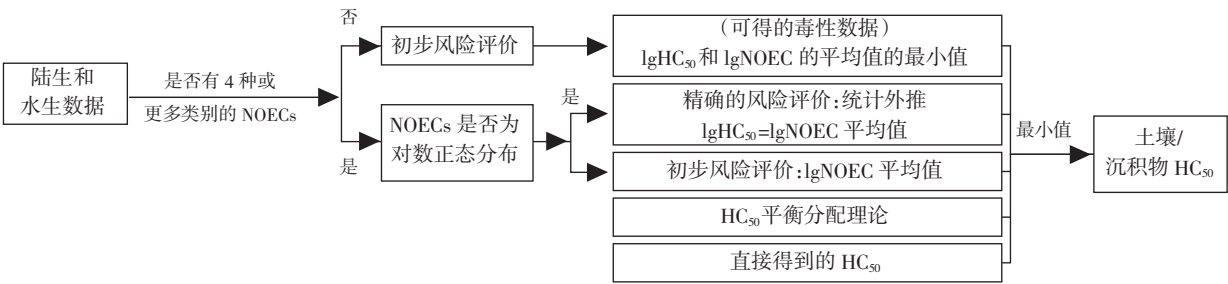


图 2 SRC_{eco} 推导示意图

Figure 2 Schematic of the SRC_{eco} derivation

脊椎动物和微生物等相关毒理数据进行统计分析后,采用物种敏感性分布法、评价因子法等来确定不同土地利用下不同保护程度的浓度水平,然后把每种土地利用类型相关的计算结果的最小值作为该种土地利用下基于生态的污染土壤修复基准;对于地下水的影响,则主要根据土壤-水分配模型来估算土壤中污染物的浓度水平。最后,综合每种土地利用类型的各种修复基准,将其中的最小值作为该种土地利用类型的污染土壤修复基准。国外污染土壤修复基准的大体推导过程见图3。

我国的环境保护与管理工作一直处于“充满矛盾、效果不佳”的运转状态,这种“欠保护”和“过保护”的矛盾严重影响了我国经济与社会的可持续发展^[6]。为了使环境保护工作和经济达到协调发展,应该在修订土壤环境质量标准的同时,借鉴国外污染土壤修复标准制定的方法,在国家层面上系统地开展与污染土壤修复基准有关的毒理学和推导方法学研究以及污染土壤修复标准建立的方法体系研究,以尽快制定出符合我国实际的污染土壤修复标准来指导污染土壤修复行动和耕地保护工作。

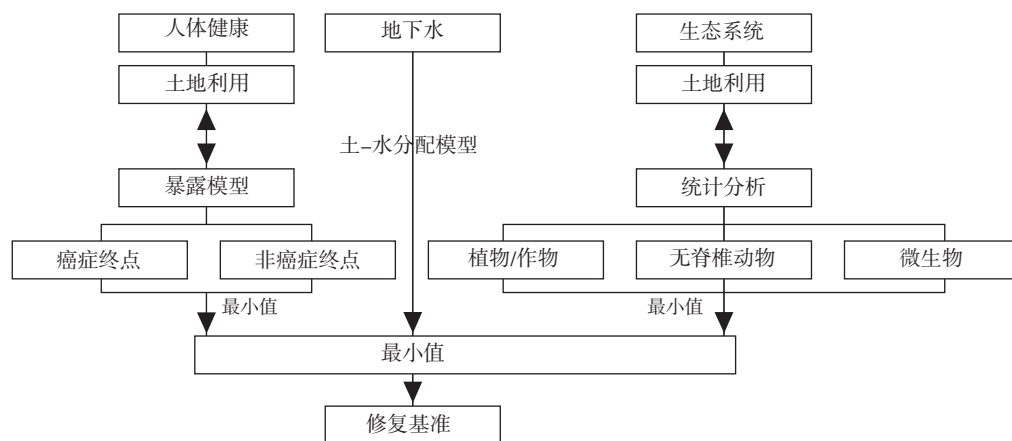


图3 国外污染土壤修复基准推导的一般流程

Figure 3 The general process of deriving the remediation criteria for contaminated soils in developed countries

参考文献:

- [1] Chang S H, Kuo C Y, Wang J W, et al. Comparison of RBCA and Cal-TOX for setting risk-based cleanup levels based on inhalation exposure [J]. *Chemosphere*, 2004, 54:359-367.
- [2] Frank A S. Risk-based assessment of soil and ground-water quality in the Netherlands: Standards and remediation urgency[J]. *Risk Analysis*, 1999, 6(19):1235-1249.
- [3] CCME. A protocol for the derivation of environmental and human health soil quality guidelines[R]. CCME, Winnipeg, 2006.
- [4] Danish Environmental Protection Agency. Guidelines on remediation of contaminated sites[R]. Danish Environmental Protection Agency, 2002.
- [5] 周启星. 污染土壤修复基准与标准进展及我国农业环保问题[J]. *农业环境科学学报*, 2010, 29(1):1-8.
ZHOU Qi-xing. Progresses in remediation criteria and standards for contaminated soils and agro-environmental protection in China: A review [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(1):1-8.
- [6] 周启星. 环境基准研究与环境标准制定进展及展望[J]. *生态与农村环境学报*, 2010, 26(1):1-8.
- [7] Fernández M D, Vega M M, Tarazona J V. Risk-based ecological soil quality criteria for the characterization of contaminated soils: Combination of chemical and biological tools[J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 366: 466-484.
- [8] Zhou Q X, Zhu Y M. Potential pollution and recommended critical levels of phosphorus in paddy soils of the southern Lake Tai area, China[J]. *Geoderma*, 2003, 115(1-2): 45-54.
- [9] 周启星, 安婧, 何康信. 我国土壤环境基准研究与展望[J]. *农业环境科学学报*, 2011, 30(1):1-6.
ZHOU Qi-xing, AN Jing, HE Kang-xin. Research and Prospect on soil-environmental criteria in China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(1):1-6.
- [10] 周启星. 污染土壤修复标准建立的方法体系研究 [J]. *应用生态学报*, 2004, 15(2): 316-320.
ZHOU Qi-xing. Methodology of enacting standards for remediation of contaminated soils[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2004, 15(2): 316-320.

- [11] 晁雷, 周启星, 陈苏. 建立污染土壤修复标准的探讨[J]. 应用生态学报, 2006, 17(2):331-334.
- CHAO Lei, ZHOU Qi-xing, CHEN Su. An approach to the establishment of remediation standards for contaminated soils[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2006, 17(2):331-334.
- [12] 周启星, 罗义, 祝凌燕. 环境基准值的科学研究与我国环境标准的修订[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(1):1-5.
- ZHOU Qi-xing, LUO Yi, ZHU Ling-yan. Scientific research on environmental benchmark values and revision of national environmental standards in China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(1):1-5.
- [13] California EPA. CalTOX: A multimedia total exposure model for hazardous waste site[R]. Sacramento, CA, 1993.
- [14] Chao S, Iraj J. A multilayered box model for calculating preliminary remediation goals in soil screening[J]. *Risk Analysis*, 2005, 25(2): 339-349.
- [15] Gary A, Pascoe M J, Riley T, et al. Use of a risk-based hydrogeologic model to set remedial goals for PCBs, PAHs, and TPH in soils during redevelopment of an industrial site[J]. *Environ Sci Technol*, 1998, 32: 813-820.
- [16] George P K, Nazmi M T. IMPACT: A model for calculation of soil cleanup levels[J]. *Remediation*, 1994: 175-188.
- [17] Chen W, Kan A, Newell C J. More realistic soil clean-up standards with dual-equilibrium desorption[J]. *Ground Water*, 2002, 40(2):153-164.
- [18] Connor J A, Bowers R L, Paquette S M, et al. Soil attenuation models for derivation of risk-based soil remediation standards[R]. Groundwater Services Inc, 1997.
- [19] CCME. Interim Canadian environmental quality criteria for contaminated sites[R]. CCME, Winnipeg, 1991.
- [20] CCME. A protocol for the derivation of environmental and human health soil quality guidelines[R]. CCME, Winnipeg, 1996.
- [21] 陈苏, 孙丽娜, 晁雷, 等. 基于土壤酶活性变化的铅污染土壤修复基准[J]. 生态环境学报, 2010, 19(7):1659-1662.
- CHEN Su, SUN Lina, CHAO Lei, et al., Probabilistic remediation criteria of contaminated soil for lead derived from soil enzyme activities [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2010, 19(7):1659-1662.
- [22] 晁雷, 周启星, 陈苏, 等. 基于小麦产品质量的土壤铅修复基准[J]. 生态科学, 2006, 25(6):554-557.
- CHAO Lei, ZHOU Qi-xing, CHEN Su, et al., Probabilistic remediation criteria of contaminated soil for Pb derived from quality standards in wheat [J]. *Ecologic Science*, 2006, 25(6):554-557.
- [23] 刘尧. 土壤 BTEX 污染的分子诊断及修复基准研究[D]. 天津:南开大学, 2011.
- LIU Yao. The Study of molecular diagnosis and remediation criteria for BTEX contaminated soils[D]. Tianjin: Nankai University, 2011.
- [24] 晁雷. 污染土壤修复基准建立的方法体系、案例研究与评价[D]. 沈阳: 中国科学院沈阳应用生态研究所, 2007.
- CHAO Lei. Methodology and case study of enacting benchmarks for remediation of contaminated soils and its effectivity assessment[D]. Shenyang: Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences.
- [25] 晁雷, 周启星, 陈苏. 污染土壤修复效果评定方法的研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2006, 7(4):7-11.
- CHAO Lei, ZHOU Qi-xing, CHEN Su. Research on evaluation methods for effectiveness of contaminated soil remediation[J]. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control*, 2006, 7(4):7-11.
- [26] 黄云凤, 高扬, 毛亮. Cd、Pb 单一及复合污染下土壤酶生态抑制效应及生态修复基准研究[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(11): 2258-2264.
- HUANG Yun-feng, GAO Yang, MAO Liang. The ecological inhibition effect of soil enzyme activity and ecological restoration baseline under Cd and Pb single and combined pollution[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(11):2258-2264.
- [27] US EPA. Users' guide and background technical document for usepa region 9's preliminary remediation goals (PRG) table[R]. US EPA.
- [28] US EPA. Executive summary. guidance for developing ecological soil screening levels (Eco-SSLs)[R]. OSWER Directive 92857-55, 2003.
- [29] NYS DEC. New York State brownfield cleanup objectives: Technical support document[R]. New York State Department of Environmental Conservation, 2006.
- [30] NJDEP. Guidance on the human health based and ecologically based soil remediation criteria for number 2 fuel oil and diesel fuel oil. 2008.
- [31] Washington State Department of Ecology. Soil cleanup levels for unrestricted land use Table 740-1[R]. Washington State Department of Ecology, 2004.
- [32] Huggins C B, Robert V, Money D. Risk assessment: A site-specific approach to establishing acceptable soil cleanup levels[J]. *Remediation*, 1994.
- [33] Provoost J, Cornelis C, Swartjes F. Comparison of soil clean-up standards for trace elements between countries: Why do they differ?[J]. *J Soils Sediments*, 2006, 6(3):173-181.
- [34] CCME. Canadian soil quality guidelines Selenium. Environmental and human health effects [R]. Scientific Criteria Document. CCME, Winnipeg, 2009.
- [35] CCME. Canadian soil quality guidelines for uranium: environmental and human health[R]. Scientific Supporting Document. CCME, 2007.
- [36] Lijzen J P A, Baars A J, Otte P F. Technical evaluation of the intervention values for soil/sediment and groundwater. Human and ecotoxicological risk assessment and derivation of risk limits for soil, aquatic, sediment and groundwater[R]. National Institute of Public Health and the Environment, 2001.
- [37] RIVM. Ecotoxicological serious risk concentrations for soil, sediment and (ground) water: updated proposals for first series of compounds[R]. Bilthoven, 2001.
- [38] Health Council of the Netherlands. Risks of soil contaminants for human health: soil-testing procedures, models, standards[R]. Health Council of the Netherlands, the Hague, 2004.