

· 环境风险防控 ·

基于导则模型计算的污染地块挥发性有机物空气、土壤气限值研究

苏 燕¹⁻³, 程卫国¹⁻³, 李亚斌^{1,4}, 孙 野^{1,4}, 王 鑫¹⁻³, 郭传正¹⁻³, 侯海盟¹⁻³, 王 坚¹⁻³

1. 沈阳环境科学研究院, 沈阳 110167;
2. 国家环境保护危险废物处置工程技术(沈阳)中心, 沈阳 110167;
3. 辽宁省危险废物处置专业技术创新中心, 沈阳 110167;
4. 沈阳环科检测技术有限公司, 沈阳 110015)

摘要:我国主要采用风险评估导则模型模拟 VOCs 在污染地块土壤中的扩散迁移和进入室内外暴露点, 系统分析模型预测扩散后的气体浓度鲜有研究。文章基于导则模型, 研究了 31 种 VOCs 的空气允许浓度及对应的土壤气限值。模型计算结果表明, 呼吸暴露产生的人体健康风险达到可接受阈值时, VOCs 室内空气允许浓度为 $1.6 \times 10^{-5} \sim 25$ (居住用地) 和 $2.9 \times 10^{-5} \sim 60 \text{ mg/m}^3$ (工业用地), 部分 VOCs 室内空气允许浓度远低于室内空气质量标准。VOCs 的土壤气-室内空气衰减因子为 $1.9 \times 10^{-6} \sim 5.6 \times 10^{-5}$ (居住用地) 和 $8.4 \times 10^{-7} \sim 2.4 \times 10^{-5}$ (工业用地), 低于美国国家环境保护局 (US Environmental Protection Agency, EPA) 推荐值 3~4 个数量级; 31 种 VOCs 基于蒸气入侵的土壤气筛选值分别为 $1.3 \sim 5.7 \times 10^5$ (居住用地) 和 $5.8 \sim 3.0 \times 10^6 \text{ mg/m}^3$ (工业用地), 较 EPA 土壤气筛选值高约 3~4 个数量级, 大多数土壤气筛选值高于嗅阈值。研究结果可为 VOCs 污染地块土壤气筛选值的制定和使用提供参考。

关键词: 污染地块; 挥发性有机物; 风险评估; 蒸气入侵; 土壤气; 衰减系数; 嗅阈值

中图分类号: X53

文献标志码: A

DOI: [10.16803/j.cnki.issn.1004-6216.2022070052](https://doi.org/10.16803/j.cnki.issn.1004-6216.2022070052)

Study on acceptable levels of volatile organic compounds in air and soil gas in contaminated sites based on Guideline model

SU Yan¹⁻³, CHENG Weiguo¹⁻³, LI Yabin^{1,4}, SUN Ye^{1,4}, WANG Xin¹⁻³, GUO Chuanzheng¹⁻³,
HOU Haimeng¹⁻³, WANG Jian¹⁻³

1. Shenyang Academy of Environmental Sciences, Shenyang 110167, China; 2. National Environmental Engineering Technology Center for Hazardous Waste Treatment, Shenyang 110167, China; 3. Technology Innovation Center for Hazardous Waste Treatment of Liaoning Province, Shenyang 110167, China; 4. Shenyang Huanke Testing Technology Co., Ltd., Shenyang 110015, China)

Abstract: The diffusion and migration of volatile organic compounds (VOCs) in contaminated soil into indoor and outdoor exposure points were mostly simulated by the models recommended by the Risk Assessment Guideline of Contaminated Sites. However, few studies systematically analyzed the gas concentration predicted by the model. This study calculated the acceptable air concentrations of 31 VOCs and their corresponding screening levels for soil gas. The results showed the corresponding acceptable indoor air concentrations (AIACs) of VOCs were $1.6 \times 10^{-5} \sim 25 \text{ mg/m}^3$ under residential land use scenarios, and $2.9 \times 10^{-5} \sim 60 \text{ mg/m}^3$ under industrial land use scenarios. The AIACs of some VOCs were much lower than the Indoor Air Quality Standard. The soil gas to indoor air attenuation factors for the 31 VOCs were $1.9 \times 10^{-6} \sim 5.6 \times 10^{-5}$ (residential land use), and $8.4 \times 10^{-7} \sim 2.4 \times 10^{-5}$ (industrial land use), which were 3~4 orders of magnitude lower than the values recommended by the US EPA. The screening levels of soil gas considering vapor intrusion were $1.3 \sim 5.7 \times 10^5 \text{ mg/m}^3$ (residential land use) and $5.8 \sim 3.0 \times 10^6 \text{ mg/m}^3$ (industrial land use), which were 3~4 orders of magnitude higher than the US EPA's screening levels. Besides, most of the soil gas screening values derived by the models were over the odor thresholds of the corresponding VOCs. The results of this research could provide a reference for the derivation of soil gas screening levels and handling of soil gas testing results in VOCs-contaminated sites.

Keywords: contaminated sites; volatile organic compounds (VOCs); risk assessment; vapor intrusion; soil gas; attenuation factor; odor threshold

CLC number: X53

收稿日期: 2022-07-30

录用日期: 2022-08-26

基金项目: 国家重点研发计划(2019YFC1805600); 沈阳市中青年科技创新人才支撑计划(RC200435, RC210411)

作者简介: 苏 燕(1986—), 女, 博士、高级工程师。研究方向: 污染地块风险防控。E-mail: suyan@syhky.com

通信作者: 王 坚(1983—), 男, 博士、正高级工程师。研究方向: 污染地块风险防控。E-mail: wangjian@syhky.com

引用格式: 苏 燕, 程卫国, 李亚斌, 等. 基于导则模型计算的污染地块挥发性有机物空气、土壤气限值研究[J]. 环境保护科学, 2023, 49(3): 121-129.

挥发性有机污染物(volatile organic compounds, VOCs)是污染地块中常见的污染物,以单一或复合污染形式存在,在超过 50% 的污染地块中成为超标污染物^[1-2]。与重金属、半挥发性有机物等污染物相比,VOCs 易挥发、易迁移、且有异味^[3-4],导致其调查、评估、修复与风险管控的技术难度均更大,成为污染地块研究和管理的难点和重点。《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》^[5]规定的 45 个基本项目中有 27 种为 VOCs,许多国家也专门针对污染地块 VOCs 制定了调查评估与风险控制技术指南或导则^[6]。

对于 VOCs 来说,自土壤中挥发进入室内空气(有建筑物情景)^[7-8]、室外空气(绿地情景)^[9]并产生的呼吸暴露途径是最主要的人体暴露途径;而前者又称“蒸气入侵”,被广泛关注和研究^[10-12]。我国污染地块风险评估导则中推荐 J&E 模型(以下简称“导则模型”)对 VOCs 从土壤中挥发至土壤气、土壤气迁移、在暴露点混合等过程进行模拟^[13],但也存在不确定性。如导则模型在计算 VOCs 在土壤水、气和固三相间的分配中偏向保守,且忽略了 VOCs 向上迁移发生的吸附、生物降解等作用,导致模型预测值与实测值存在较大差异,因而研究者推荐采用 DED 模型、增加生物降解模型或直接测定土壤气的方式开展土壤 VOCs 的风险评估^[14-18]。

另一方面,除了 2015 年北京市发布了 15 种 VOCs 的土壤气筛选值外^[19],我国尚无全面的污染地块土壤气 VOCs 筛选值标准;且基于污染地块人体健康风险评估得到的空气允许值、土壤气 VOCs 筛选值与我国现行室内外环境空气质量标准、VOCs 异味控制标准及嗅阈值均不接轨,我国污染地块 VOCs 的风险评估技术体系尚有较大完善空间^[20]。

文章基于导则模型,推导不同用地情景下风险可接受阈值对应的空气 VOCs 允许浓度、土壤气衰减因子及土壤气 VOCs 筛选值,并与我国空气质量标准、EPA 相关筛选值、嗅阈值进行比较,以期对完善我国污染地块土壤 VOCs 风险评估技术体系提供参考。

1 研究方法

1.1 研究对象

本研究的研究对象为《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》^[5]及《建设用地土壤污染风险评估技术导则: HJ 25.3—2019》^[13]涉及的且可获得嗅阈值的污染地块常见 VOCs,共计 31 种,见表 1。VOCs 嗅阈值来自日本环境卫生中心相关研究^[21]及美国国家卫生研究院 PubChem 数据库^[22],EPA 居住用地和工商用地空气筛选值来自 EPA 区域筛选值^[23]。

表 1 本研究选取的 VOCs
Table 1 VOCs selected in the study

序号	中文名	CAS 编号	美国EPA居住用地空气筛选值/mg·m ⁻³	美国EPA工商用地空气筛选值/mg·m ⁻³	嗅阈值#/mg·m ⁻³
1	丙酮	67-64-1	3.2×10 ¹	1.4×10 ²	1.2×10 ² †
2	苯	71-43-2	3.6×10 ⁻⁴	1.6×10 ⁻³	8.6 †
3	甲苯	108-88-3	5.2	2.2×10 ¹	1.2 †
4	乙苯	100-41-4	1.1×10 ⁻³	4.9×10 ⁻³	7.4×10 ⁻¹ †
5	对二甲苯	106-42-3	1.0×10 ⁻¹	4.4×10 ⁻¹	2.5×10 ⁻¹ †
6	间二甲苯	108-38-3	1.0×10 ⁻¹	4.4×10 ⁻¹	1.8×10 ⁻¹ †
7	邻二甲苯	95-47-6	1.0×10 ⁻¹	4.4×10 ⁻¹	1.6 †
8	一溴二氯甲烷	75-27-4	7.6×10 ⁻⁵	3.3×10 ⁻⁴	1.7×10 ³ ‡
9	1,2-二溴甲烷	106-93-4	4.7×10 ⁻⁶	2.0×10 ⁻⁵	7.7×10 ¹ ‡
10	四氯化碳	56-23-5	4.7×10 ⁻⁴	2.0×10 ⁻³	2.9×10 ¹ †
11	氯苯	108-90-7	5.2×10 ⁻²	2.2×10 ⁻¹	9.8×10 ⁻¹ ‡
12	三氯甲烷	67-66-3	1.2×10 ⁻⁴	5.3×10 ⁻⁴	1.9×10 ¹ †

续表 1

序号	中文名	CAS 编号	美国EPA居住用地空气筛选值/ $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$	美国EPA工商用地空气筛选值/ $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$	嗅阈值/ $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$
13	氯甲烷	74-87-3	9.4×10^{-2}	3.9×10^{-1}	$2.1\times 10^1 \ddagger$
14	1,4-二氯苯	106-46-7	2.6×10^{-4}	1.1×10^{-3}	$7.2\times 10^{-1} \ddagger$
15	1,2-二氯苯	95-50-1	2.1×10^{-1}	8.8×10^{-1}	$1.8 \ddagger$
16	1,1-二氯乙烷	75-34-3	1.8×10^{-3}	7.7×10^{-3}	$4.8\times 10^2 \ddagger$
17	1,2-二氯乙烷	107-06-2	1.1×10^{-4}	4.7×10^{-4}	$2.4\times 10^1 \ddagger$
18	1,1-二氯乙烯	75-35-4	2.1×10^{-1}	8.8×10^{-1}	$2.0\times 10^3 \ddagger$
19	1,2-反式-二氯乙烯	156-60-5	4.2×10^{-2}	1.8×10^{-1}	$3.4\times 10^{-1} \ddagger$
20	二氯甲烷	75-09-2	1.0×10^{-1}	1.2	$5.6\times 10^2 \uparrow$
21	1,2-二氯丙烷	78-87-5	7.6×10^{-4}	3.3×10^{-3}	$1.3 \ddagger$
22	硝基苯	98-95-3	7.0×10^{-5}	3.1×10^{-4}	$2.4\times 10^{-2} \ddagger$
23	苯乙烯	100-42-5	1.0	4.4	$2.1\times 10^{-1} \ddagger$
24	1,1,2,2-四氯乙烷	79-34-5	4.8×10^{-5}	2.1×10^{-4}	$1.0\times 10^1 \ddagger$
25	四氯乙烯	127-18-4	1.1×10^{-2}	4.7×10^{-2}	$5.2 \uparrow$
26	三氯乙烯	79-01-6	4.8×10^{-4}	3.0×10^{-3}	$2.1\times 10^1 \uparrow$
27	氯乙烯	75-01-4	1.7×10^{-4}	2.8×10^{-3}	$2.6\times 10^1 \ddagger$
28	1,2,3-三氯丙烷	96-18-4	3.1×10^{-4}	1.3×10^{-3}	$6.0\times 10^2 \ddagger$
29	1,1,1-三氯乙烷	71-55-6	5.2	2.2×10^1	$8.7\times 10^1 \ddagger$
30	1,1,2-三氯乙烷	79-00-5	1.8×10^{-4}	7.7×10^{-4}	$2.7 \ddagger$
31	萘	91-20-3	8.3×10^{-5}	3.6×10^{-4}	$2.0\times 10^{-1} \ddagger$

注： \uparrow ，嗅阈值来自文献[21]； \ddagger ，嗅阈值来自文献[22]； $\#$ ，嗅阈值换算：嗅阈值 ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$) = 嗅阈值 (ppm) \times 分子量/24.5。

1.2 风险评估模型

土壤中 VOCs 迁移至室内空气存在以下几个过程：(1) VOCs 通过线性相分配从土壤或地下水中进入土壤空隙，即形成土壤气；(2) VOCs 在包气带中通过向上扩散至建筑物底板；(3) VOCs 通过扩散或对流通过建筑物地板裂隙等进入室内空间；(4) 与室内空气混合。类似的，土壤中 VOCs 迁移至室

外空气存在以下几个过程：(1) VOCs 通过线性相分配从土壤或地下水中进入土壤空隙，即形成土壤气；(2) VOCs 在包气带中通过向上扩散至近地表；(3) VOCs 与室外空气混合。

根据导则模型^[13]，土壤 VOCs 迁移至室外或室内环境引起的人体健康风险用如下公式表示，各参数含义见表 2。

表 2 模型参数

Table 2 Model parameters

参数符号	参数名称	单位	第一类用地取值	第二类用地取值
L_s	下层污染土壤层埋深	cm	50	50
A	污染源区面积	cm^2	16000000	16000000
ρ_b	土壤容重	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.5	1.5
P_w	土壤含水率	$\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	0.2	0.2
ρ_s	土壤颗粒密度	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2.65	2.65
U_{air}	混合区大气流速风速	$\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$	200	200
δ_{air}	混合区高度	cm	200	200
W	污染源区宽度	cm	4000	4000

续表 2

参数符号	参数名称	单位	第一类用地取值	第二类用地取值
r	地基裂隙中空气体积比	无量纲	0.26	0.26
θ_{wcrack}	地基裂隙中水体积比	无量纲	0.12	0.12
L_{crack}	室内地基厚度	cm	35	35
L_B	室内空间体积与气态污染物入渗面积之比	cm	220	300
ER	室内空气交换速率	次·d ⁻¹	12	20
η	地基和墙体裂隙表面积所占比例	无量纲	0.0005	0.0005
ED _a	成人暴露期	a	24	25
ED _c	儿童暴露期	a	6	—
EFI _a	成人室内暴露频率	d·a ⁻¹	262.5	187.5
EFI _c	儿童室内暴露频率	d·a ⁻¹	262.5	—
EFO _a	成人室外暴露频率	d·a ⁻¹	87.5	62.5
EFO _c	儿童室外暴露频率	d·a ⁻¹	87.5	—
BW _a	成人平均体重	kg	61.8	61.8
BW _c	儿童平均体重	kg	19.2	—
DAIR _a	成人每日空气呼吸量	m ³ ·d ⁻¹	14.5	14.5
DAIR _c	儿童每日空气呼吸量	m ³ ·d ⁻¹	7.5	—
SAF	暴露于土壤的参考剂量分配比例	无量纲	0.33	0.33
AT _{ca}	致癌效应平均时间	d	27740	27740
AT _{nc}	非致癌效应平均时间	d	2190	9125

1.2.1 吸入下层土壤 VOCs 迁移至室外引起的致癌风险和非致癌风险 吸入下层土壤 VOCs 迁移至室外引起的第一类用地(居住用地)情景下致癌

风险 R_{cout1} 、第一类用地情景下非致癌风险 R_{ncout1} 、第二类用地(工业用地)情景下致癌风险 R_{cout2} 、第二类用地非致癌风险 R_{ncout2} , 见式(1~4):

$$R_{\text{cout1}} = c_{\text{out}} \times \left(\frac{\text{DAIR}_c \times \text{EFO}_c \times \text{ED}_c}{\text{BW}_c \times \text{AT}_{\text{ca}}} + \frac{\text{DAIR}_a \times \text{EFO}_a \times \text{ED}_a}{\text{BW}_a \times \text{AT}_{\text{ca}}} \right) \times \text{SF}_i \quad (1)$$

$$R_{\text{ncout1}} = c_{\text{out}} \times \frac{\text{DAIR}_c \times \text{EFO}_c \times \text{ED}_c}{\text{BW}_c \times \text{AT}_{\text{nc}}} \times \frac{1}{\text{Rfd}_i \times \text{SAF}} \quad (2)$$

$$R_{\text{cout2}} = c_{\text{out}} \times \frac{\text{DAIR}_a \times \text{EFO}_a \times \text{ED}_a}{\text{BW}_a \times \text{AT}_{\text{ca}}} \times \text{SF}_i \quad (3)$$

$$R_{\text{ncout2}} = c_{\text{out}} \times \frac{\text{DAIR}_a \times \text{EFO}_a \times \text{ED}_a}{\text{BW}_a \times \text{AT}_{\text{nc}}} \times \frac{1}{\text{Rfd}_i \times \text{SAF}} \quad (4)$$

式中: c_{out} 为室外暴露点空气中 VOCs 浓度, mg·m⁻³; SF_i 为 VOCs 呼吸吸入致癌斜率因子, (kg·d)/mg⁻¹;

$$R_{\text{cin1}} = c_{\text{in}} \times \left(\frac{\text{DAIR}_c \times \text{EFO}_c \times \text{ED}_c}{\text{BW}_c \times \text{AT}_{\text{ca}}} + \frac{\text{DAIR}_a \times \text{EFO}_a \times \text{ED}_a}{\text{BW}_a \times \text{AT}_{\text{ca}}} \right) \times \text{SF}_i \quad (5)$$

$$R_{\text{ncin1}} = c_{\text{in}} \times \frac{\text{DAIR}_c \times \text{EFO}_c \times \text{ED}_c}{\text{BW}_c \times \text{AT}_{\text{nc}}} \times \frac{1}{\text{Rfd}_i \times \text{SAF}} \quad (6)$$

$$R_{\text{cin2}} = c_{\text{in}} \times \frac{\text{DAIR}_a \times \text{EFO}_a \times \text{ED}_a}{\text{BW}_a \times \text{AT}_{\text{ca}}} \times \text{SF}_i \quad (7)$$

Rfd_i 为 VOCs 呼吸吸入参考剂量, mg/(kg·d)。

1.2.2 吸入下层土壤 VOCs 迁移至室内引起的致癌风险和非致癌风险 吸入下层土壤 VOCs 迁移至室内引起的第一类用地(居住用地)情景下致癌风险 R_{cin1} 、第一类用地情景下非致癌风险 R_{ncin1} 、第二类用地(工业用地)情景下致癌风险 R_{cin2} 、第二类用地非致癌风险 R_{ncin2} , 见式(5~8):

$$R_{\text{ncin2}} = c_{\text{in}} \times \frac{\text{DAIR}_a \times \text{EFO}_a \times \text{ED}_a}{\text{BW}_a \times \text{AT}_{\text{nc}}} \times \frac{1}{\text{Rfd}_i \times \text{SAF}} \quad (8)$$

式中, c_{in} 为室内暴露点空气中 VOCs 浓度, mg/m³。

当单一暴露途径下, 通过式(1~8)计算致癌风险达到 10⁻⁶ 或非致癌风险(危害商)达到 1 时的室

内外空气 VOCs 浓度, 选取较小者作为室内外空气 VOCs 的允许浓度, 分别记为 c_{out-s1} 、 c_{out-s2} 、 c_{in-s1} 和 c_{in-s2} , 分别表示第一类用地情景下室外空气、第二类用地情景下室外空气、第一类用地情景下室内空气、第二类用地情景下室内空气的允许浓度, mg/m^3 。

1.2.3 土壤气与室外、室内暴露点空气浓度的关系 土壤气 VOCs 浓度与室外、室内暴露点空气 VOCs 浓度的关系, 见式(9~10):

$$c_{out} = c_{sg} \times VF_{out} \quad (9)$$

$$c_{in} = c_{sg} \times VF_{in} \quad (10)$$

式中: c_{sg} 为土壤气中 VOCs 浓度, mg/m^3 ; VF_{out} 、 VF_{in} 分别为 VOCs 从土壤气至室外空气、室内空气的衰减因子, 无量纲。

根据文献 [13], VF_{out} 、 VF_{in} , 见式(11~19):

$$VF_{out} = \frac{1}{\left(1 + \frac{DF_{oa} \times L_s}{D_s^{eff}}\right)} \quad (11)$$

$$VF_{in} = \frac{1}{\left(1 + \frac{D_s^{eff}}{DF_{ia} \times L_s} + \frac{D_s^{eff} \times L_{crack}}{D_{crack}^{eff} \times L_s \times \eta}\right)} \times \frac{DF_{ia}}{D_s^{eff}} \times L_s \quad (12)$$

$$D_s^{eff} = D_a \times \frac{\theta_{as}^{3.33}}{\theta^2} + D_w \times \frac{\theta_{ws}^{3.33}}{H' \times \theta^2} \quad (13)$$

$$\theta = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_s} \quad (14)$$

$$\theta_{ws} = \frac{\rho_b \times P_w}{\rho_w} \quad (15)$$

$$\theta_{as} = \theta - \theta_{ws} \quad (16)$$

$$D_{crack}^{eff} = D_a \times \frac{\theta_{acrack}^{3.33}}{(\theta_{acrack} + \theta_{wcrack})^2} + D_w \times \frac{\theta_{wcrack}^{3.33}}{H' \times (\theta_{acrack} + \theta_{wcrack})^2} \quad (17)$$

$$DF_{oa} = \frac{U_{air} \times W \times \delta_{air}}{A} \quad (18)$$

$$DF_{ia} = L_B \times ER \times \frac{1}{86400} \quad (19)$$

式中: D_s^{eff} 和 D_{crack}^{eff} 分别为土壤中、地基裂隙中气态污染物的有效扩散系数, cm^2/s ; D_a 和 D_w 分别为污染物在空气中、水中的扩散系数, cm^2/s ; H' 为无量纲亨利常数; θ 、 θ_{as} 和 θ_{ws} 分别为非饱和和土层土壤中总孔隙体积比、孔隙水体积比和空气体积比, 无量纲; ρ_w 为水密度 ($1 \text{ g}/\text{cm}^3$); DF_{oa} 、 DF_{ia} 为中间变量; 其他参数含义见表 2。

1.3 土壤气筛选值推导

不同情景下的土壤气筛选值, 见式(20~23):

$$c_{sg-out-s1} = c_{out-s1} / VF_{out-s1} \quad (20)$$

$$c_{sg-out-s2} = c_{out-s2} / VF_{out-s2} \quad (21)$$

$$c_{sg-in-s1} = c_{in-s1} / VF_{in-s1} \quad (22)$$

$$c_{sg-in-s2} = c_{in-s2} / VF_{in-s2} \quad (23)$$

式中: $c_{sg-out-s1}$ 、 $c_{sg-out-s2}$ 、 $c_{sg-in-s1}$ 、 $c_{sg-in-s2}$ 分别为第一类用地情景下室外空气、第二类用地情景下室外空气、第一类用地情景下室内空气、第二类用地情景下室内空气达到允许浓度时对应的土壤气筛选值, mg/m^3 , VF_{out-s1} 、 VF_{out-s2} 、 VF_{in-s1} 和 VF_{in-s2} 分别为第一类用地(下标为 s1)、第二类用地(下标为 s2)情景下土壤气-室外空气(下标为 out)和土壤气-室内空气(下标为 in)衰减因子。

1.4 模型参数

根据文献 [13], 主要模型参数及其取值见表 2。1,2-二氯苯的理化参数、毒性参数来自文献 [24], 其他污染物的理化参数、毒性参数来自文献 [13]。

1.5 参数敏感性分析

不同用地情景下、不同参数对于土壤气衰减因子 (VF_{out} 、 VF_{in}) 的影响采用参数的敏感性比例 (SR) 表征, 见式(24):

$$SR = \frac{X_2 - X_1}{X_1 \times 10\%} \times 100\% \quad (24)$$

式中: X_1 为按表 2 计算得到的土壤气衰减因子, X_2 为某一参数提高 10% 后计算得到的衰减因子。

1.6 数据处理

本研究计算和制图均采用 Microsoft Excel 2019 (OEM 版)。

2 结果与讨论

2.1 空气允许浓度

第一类用地和第二类用地情景下, VOCs 呼吸暴露产生的人体健康风险达到可接受阈值(致癌风险 10^{-6} 或者危害熵为 1)时, 计算得到的室内、室外空气允许浓度, 见图 1 和图 2。31 种 VOCs 的 c_{out-s1} 、 c_{in-s1} 、 c_{out-s2} 和 c_{in-s2} 分别为 $1.6 \times 10^{-5} \sim 25$ 、 $5.2 \times 10^{-6} \sim 8.5$ 、 $2.9 \times 10^{-5} \sim 60$ 和 $9.8 \times 10^{-6} \sim 20 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。不同 VOCs 允许浓度不同主要原因是毒性不同。

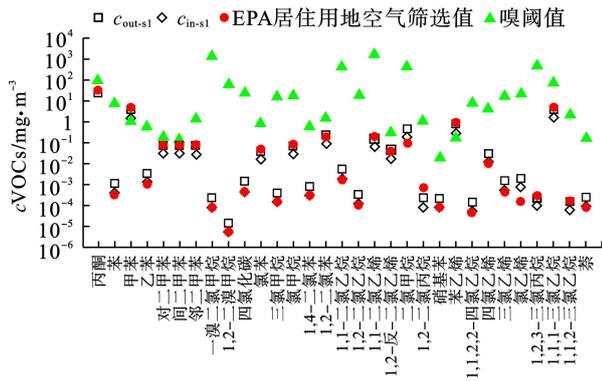


图 1 第一类用地情景下室外和室内空气 VOCs 允许浓度
Fig. 1 Permissible concentrations of VOCs in outdoor and indoor air under sensitive land use scenarios

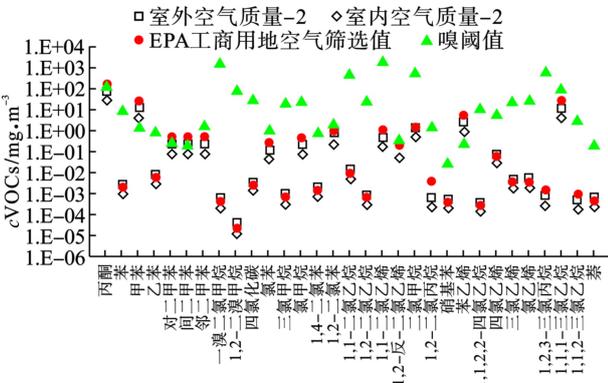


图 2 第二类用地情景下室外和室内空气 VOCs 允许浓度
Fig. 2 Permissible concentrations of VOCs in outdoor and indoor air under non-sensitive land use scenarios

2.2 土壤气衰减因子及土壤气筛选值

基于导则模型计算得到的 VOCs 土壤气衰减因子见图 3。由于参数取值一致，第一类用地和第二类用地情景下 VF_{out} 一致，31 种 VOCs 的衰减因子为 $6.4 \times 10^{-7} \sim 2.9 \times 10^{-6}$ ； VF_{in-s1} 为 $1.9 \times 10^{-6} \sim 5.6 \times 10^{-5}$ ， VF_{in-s2} 为 $8.4 \times 10^{-7} \sim 2.4 \times 10^{-5}$ 。对于同一种污染物， $VF_{out} < VF_{in-s2} < VF_{in-s1}$ 。

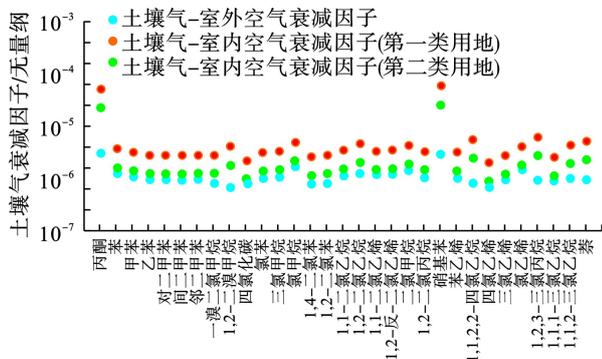


图 3 模型计算得到不同 VOCs 土壤气衰减因子
Fig. 3 The soil gas attenuation factors of different VOCs through model calculation

根据空气允许浓度、导则模型推导的土壤气衰减因子，计算不同用地类型蒸气入侵情景下土壤气筛选值，并与 EPA 土壤气筛选值、VOCs 嗅阈值进行比较，见图 4。其中美国 EPA 土壤气筛选值为区域筛选值列出的室内空气筛选值除以美国 EPA 推荐的衰减因子 0.03 得到。31 种 VOCs 的 $c_{sg-in-s1}$ 和 $c_{sg-in-s2}$ 范围分别为 $1.3 \sim 5.7 \times 10^5$ 和 $5.8 \sim 3.0 \times 10^6$ mg/m^3 。由于前述土壤气衰减因子的差异，基于导则模型推导的土壤气筛选值较 EPA 土壤气筛选值高约 3~4 个数量级。与 VOCs 嗅阈值相比，27 种 VOCs 的 $c_{sg-in-s1}$ 超过嗅阈值、28 种 VOCs 的 $c_{sg-in-s2}$ 超过嗅阈值，而仅有 10 种 EPA 土壤气筛选值超过对应嗅阈值。当仅仅考虑 VOCs 土壤进入室外空气产生的人体健康风险时，得到的土壤气筛选值更高， $c_{sg-out-s1}$ 和 $c_{sg-out-s2}$ 的范围分别为 $24 \sim 8.7 \times 10^6$ 和 $46 \sim 2.0 \times 10^7$ mg/m^3 ，见图 5。

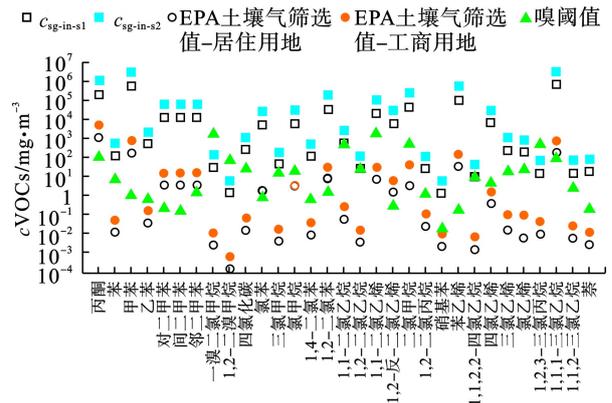


图 4 模型推导出的蒸气入侵情景下的土壤气筛选值
Fig. 4 The screening value of soil gas under the scenario of vapor intrusion through model deduction

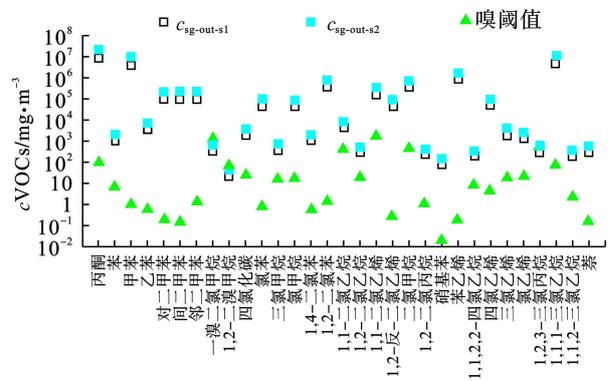


图 5 室外空气达到允许浓度时对应的土壤气筛选值
Fig. 5 The soil air screening value when the outdoor air reaches the allowable concentration

2.3 土壤气衰减因子参数敏感性分析

VF_{out} 、 VF_{in} 的参数敏感性分析结果，见图 6。由

式(11)和(18)可知, VF_{out} 与 A 成正比、与 U 、 δ_{air} 、 W 、 L_s 成反比, 因此上述指标的敏感性比例为 100% 和 -100%。 ρ_b 、 ρ_s 、 P_w 影响 D_s^{eff} , 且不同 VOCs 的影响不同, 总体上 ρ_b 或 P_w 升高、 VF_{out} 降低, ρ_s 升高、 VF_{out} 升高。 ρ_b 、 ρ_s 、 P_w 敏感性比例中位数分别为 -120%、1338%、-557%(31 种 VOCs), 见表 3。可见 ρ_s 、 P_w 对于 VF_{out} 是非常敏感的参数。对于 VF_{in} 来说, L_s 、 ρ_s 、 P_w 的敏感性比例绝对值小于 20%, 是敏感性较小的参数; L_B 、 ER 、 L_{crack} 敏感性比例约 -90%, η 的敏感性比例约 90%, 且这 4 个参数不同 VOCs 的敏感性接近; ρ_b 、 θ_{acrack} 、 θ_{wcrack} 的敏感性比例对于不同的 VOCs 不同, 中位数分别为 -120%、152%、-43%, 见表 4。

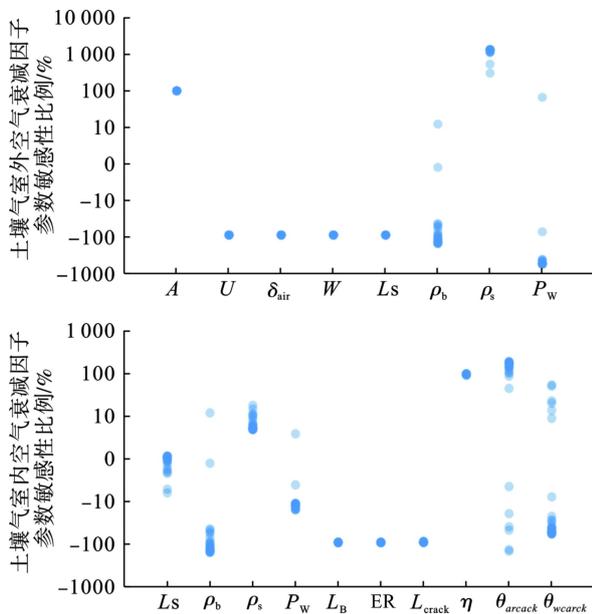


图 6 不同参数对土壤气衰减因子的影响

Fig. 6 Effects of different parameters on soil air attenuation factors

表 3 31 种 VOCs 土壤气-室外空气衰减因子参数敏感性比例统计

衰减因子	最小值	25%分位数	中位数	75%分位数	最大值
A	100	100	100	100	100
U	-91	-91	-91	-91	-91
δ_{air}	-91	-91	-91	-91	-91
W	-91	-91	-91	-91	-91
L_s	-91	-91	-91	-91	-91
ρ_b	-156	-142	-120	-87	12
ρ_s	307	1301	1338	1351	1357
P_w	-569	-565	-557	-535	66

表 4 31 种 VOCs 土壤气-室内空气衰减因子参数敏感性比例统计

衰减因子	最小值	25%分位数	中位数	75%分位数	最大值
L_s	-6	-1	-1	-1	-1
ρ_b	-156	-142	-120	-87	12
ρ_s	5	5	6	7	18
P_w	-16	-13	-12	-11	4
L_B	-91	-91	-91	-91	-91
ER	-91	-91	-91	-91	-91
L_{crack}	-90	-90	-90	-90	-86
η	93	99	99	99	99
θ_{acrack}	-145	89	152	180	195
θ_{wcrack}	-58	-53	-43	-22	55

3 讨论

3.1 空气允许浓度比较

本研究计算得到的 c_{in-s1} 、 c_{in-s2} 与美国 EPA 区域筛选值所列的居住用地、工业用地空气筛选值总体接近。主要因为我国风险评估模型与美国 RBCA 模型相近, 部分参数取值略有不同, 从而导致结果差别不大^[25]。与我国大气中 VOCs 浓度及相关标准比较, 计算得到的允许浓度偏于严格。苯的 c_{in-s1} 为 $0.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 远小于《室内空气质量标准: GB/T 18883—2002》的 $110 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 也小于 2020 年修订版(征求意见稿)的 $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。赵文静等^[26] 收集了全国各类场景 464 个室内苯浓度, 统计发现几何均值为 $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 并基于致癌风险 10^{-4} 的阈值推导室内苯限值为 $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$; 肖龙等^[27] 报道了 4 个国家级大气环境监测背景站夏季环境空气中苯的浓度为 $0.4 \sim 3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。可见基于导则模型推导出的苯的室内空气允许浓度较为保守。二甲苯、三氯乙烯和四氯乙烯的 c_{in-s1} 分别为 27.6 、 0.6 和 $11 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 也均远小于《室内空气质量标准》2020 年修订版(征求意见稿)的 200 、 6 和 $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。31 种 VOCs 中, 16 种的 $c_{in-s1} < 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 低于环境空气检测常规方法(采样量 2m^3)的测定下限($1.2 \sim 4.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$)^[28]。甲苯与上述 VOCs 的规律不同, c_{in-s1} 为 $1.4 \text{mg}/\text{m}^3$, 高于《室内空气质量标准: GB/T 18883—2002》规定的 $0.2 \text{mg}/\text{m}^3$; 原因是甲苯毒性相对较小, 导致以模型推导出的允许浓度较大。不同标准采用的风险评估模型、主要参数、可接受阈值不同, 造成不同标准对于同一种物质限值不同。

此外, 对比表 1 中 VOCs 的嗅阈值, 31 种 VOCs 中除了甲苯和苯乙烯外, 其他 29 种 VOCs 的

C_{out-s1} 、 C_{in-s1} 、 C_{out-s2} 和 C_{in-s2} 均低于对应的嗅阈值,表明根据导则模型开展风险评估时,若上述 29 种 VOCs 的土壤风险可接受时,在下层土壤中挥发出来的 VOCs 不会造成异味扰民问题。需要注意的是甲苯和苯乙烯,由于毒性较低,模型反算推导出的允许浓度较大;若以基于导则计算的空气允许浓度确定的土壤限值为修复目标时,可能引发异味问题。实际上,《土壤环境质量建设用土壤污染风险管控标准(试行):GB 36600—2018》确定甲苯和苯乙烯的筛选值和管制值时,也不是基于风险评估模型计算确定的,而是采用了这两种 VOCs 的土壤饱和浓度作为“封顶值”^[24,29]。

3.2 土壤气筛选值推导及其不确定性分析

由于捕捉 VOCs 污染区域能力更强、更准确反映 VOCs 扩散过程的呼吸暴露风险,土壤气监测在 VOCs 污染地块调查和评估中逐渐得到重视和应用^[17],但对于土壤气结果的使用与评价我国尚无相关技术规定。

美国的土壤气筛选值使用基于风险评估的室内 VOCs 允许浓度及土壤气衰减因子的经验数值计算得到。其原因美国污染地块的风险评估对象多为现状居住的居民^[30],可以通过实测建立土壤气—室内空气 VOCs 的关系;且美国建筑形式与底板结构与我国存在较大差别,更利于 VOCs 进入室内空间,因而实测得到的土壤气衰减因子相对更大。美国 EPA 构建了污染地块 VOCs 蒸气入侵监测数据库,统计结果表明,431 组底板下(sub-slab)土壤气衰减因子最小值为 2.5×10^{-5} 、中位数为 2.7×10^{-3} 、95% 分位数为 2.6×10^{-2} ,106 组建筑物周边土壤气衰减因子最小值为 5×10^{-6} 、中位数为 3.8×10^{-3} 、95% 分位数为 0.25。据此 EPA 推荐将 0.03 作为蒸气入侵风险评估筛选时初步土壤气的衰减因子^[31],较本研究得到的衰减因子高 3~4 个数量级。

我国污染地块的开发模式决定了风险评估主要是依靠模型预测未来潜在的风险,通过概化的模型及相对保守的参数计算潜在的暴露量及风险水平。钟茂生等^[32]通过模型计算了苯、甲苯、氯仿、1,1-二氯乙烯的土壤气-室内空气衰减因子,居住用地、工商用地分别为 $3.1 \times 10^{-4} \sim 3.7 \times 10^{-4}$ 和 $1.3 \times 10^{-4} \sim 1.5 \times 10^{-4}$;本研究推导的上述 VOCs 的 VF_{in-s1} 、 VF_{in-s2} 分别为 $3.0 \times 10^{-6} \sim 3.5 \times 10^{-6}$ 和 $1.3 \times 10^{-6} \sim 1.5 \times 10^{-6}$ 低于上述研究 2 个数量级。上述差异的原因在于两个研究采用的 θ 、 θ_{as} 、 θ_{ws} 、 θ_{crack} 、 θ_{wcrack} 和 L_{crack} 等

关键参数的取值不同。《土壤环境质量建设用土壤污染风险管控标准(试行):GB 36600—2018》编制时,在《污染地块土壤风险评估导则:HJ 25.3—2014》的基础上进行了部分修改,其中包括影响 VOCs 迁移扩散的部分参数,如 P_w 从 0.1 调为 0.2、 L_{crack} 从 15 调为 35 cm, η 从 0.01 调为 0.0005^[24],并写入了修订后的 HJ 25.3—2019 中^[13]。这些参数变化使 VOCs 的土壤风险筛选值提高了 1 个数量级,如苯从 0.064 提至 1 mg/kg(第一类用地筛选值,下同)、1,2-二氯乙烷从 0.019 提至 0.52 mg/kg、三氯甲烷从 0.022 提至 0.3 mg/kg^[5,33],避免了筛选值低于当时检测方法检出限的问题,并在一定程度上避免了过度修复。但由本研究结果可知,正是由于这些敏感性比例较大的关键参数的变化,使模型计算的土壤气衰减因子大幅降低。由于导则推算的室内空气允许浓度与 EPA 基本相近,而筛选因子低于 EPA 3~4 个数量级,导致计算推导的土壤气筛选值远远高于 EPA 筛选值甚至嗅阈值。

3.3 启示与展望

污染地块 VOCs 在较低浓度下就可能形成恶臭污染^[34],科学合理制定污染地块 VOCs 修复目标、土壤气筛选标准对于污染地块修复过程二次污染控制及未来再开发利用非常重要。本研究结果表明导则模型在暴露点 VOCs 浓度的允许限值上较为保守,部分 VOCs 允许浓度低于《室内空气质量标准》、甚至检测方法测定下限。但导则模型在土壤气-室内空气衰减因子的模拟方面则不够保守,模型计算的衰减因子低于 EPA 经验数值 3~4 个数量级;这使得土壤气浓度较高、明显存在异味时,通过模型计算得到的室内、室外呼吸暴露风险可能仍然可接受。因此,制定土壤气筛选值时或通过土壤气监测结果开展风险评估时,建议充分考虑模型计算的不确定性,加强我国土壤气-室内空气关系的实测研究,并基于嗅阈值进行调整修正。

4 结论

本研究基于导则模型,推导了不同用地情景下污染地块 VOCs 室内外空气允许浓度、土壤气衰减因子及土壤气筛选值,得到如下结论。

(1)第一类用地和第二类用地情景下,呼吸暴露产生的人体健康风险达到可接受阈值时,计算得到 31 种 VOCs 室内、室外空气允许浓度分别为 $1.6 \times 10^{-5} \sim 25$ 和 $5.2 \times 10^{-6} \sim 8.5$ mg/m³(第一类用地), $2.9 \times 10^{-5} \sim 60$ 和 $9.8 \times 10^{-6} \sim 20$ mg/m³(第二类用地),

除甲苯和苯乙烯外,其他 VOCs 空气允许浓度低于嗅阈值,部分 VOCs 室内空气允许浓度远低于室内空气质量标准。

(2) 31 种 VOCs 的土壤气-室内空气衰减因子为 $1.9 \times 10^{-6} \sim 5.6 \times 10^{-5}$ (第一类用地) 和 $8.4 \times 10^{-7} \sim 2.4 \times 10^{-5}$ (第二类用地), 低于美国 EPA 推荐值 3~4 个数量级; 影响土壤气衰减因子计算的敏感参数包括气象参数、污染源尺寸参数、土壤理化性质、建筑底板参数。

(3) 基于导则模型推导 31 种 VOCs 基于蒸气入侵的土壤气筛选值分别为 $1.3 \sim 5.7 \times 10^5$ (第一类用地) 和 $5.8 \sim 3.0 \times 10^6 \text{ mg/m}^3$ (第二类用地), 较美国 EPA 土壤气筛选值高约 3~4 个数量级, 大多数土壤气筛选值高于嗅阈值。

(4) 导则模型在暴露点浓度的允许限值上较为保守,但在土壤气-室内空气的衰减模拟方面不够保守,因而在制定土壤气筛选值时或通过土壤气监测结果开展风险评估时,建议充分考虑模型计算的不确定性,并基于嗅阈值进行调整修正。

参考文献

- 葛锋, 张转霞, 扶恒, 等. 我国有机污染场地现状分析及展望[J]. 土壤, 2021, 53(6): 1132 - 1141.
- 张文毓, 姜林, 钟茂生, 等. 挥发性有机物污染场地修复与风险控制技术[J]. 环境保护, 2021, 49(20): 27 - 33.
- 张施阳, 李青青, 杨洁. 挥发性有机污染土壤开挖异味风险评估及控制对策[J/OL]. [2022-07-2] 环境科学研究, DOI:10.13198/j.issn.1001-6929.2022.05.03.
- 马妍, 郑红光, 史怡, 等. 典型农药污染地块土壤中异味物质的筛查与分布特征研究[J]. 环境科学研究, 2022, 35(6): 1482 - 1489.
- 国家生态环境部, 国家市场监督管理总局. 土壤环境质量建设用地上土壤污染风险管控标准(试行): GB 36600-2018 [S/OL]. [2018-7-3]. https://www.mee.gov.cn/yw/gz/fgbz/bzwb/trhj/201807/t20180703_446027.shtml
- 马杰. 污染场地 VOCs 蒸气入侵风险评估与管控[M]. 北京: 科学出版社, 2020.
- 苏燕, 程卫国, 李亚斌, 等. 场地土壤有机氯污染物暴露途径贡献率分析[J]. 环境保护科学, 2019, 45(4): 106 - 113.
- 马杰. 我国挥发性有机污染地块调查评估中存在的问题及对策建议[J]. 环境工程学报, 2021, 15(1): 3 - 7.
- 张丽娜, 姜林, 钟茂生, 等. 基于用地规划的大型污染场地健康风险评估[J]. 环境科学研究, 2015, 28(5): 788 - 795.
- 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.
- MAN J, GUO Y, ZHOU Q, et al. Database examination, multivariate analysis, and machine learning: Predictions of vapor intrusion attenuation factors[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2022, 242(1): 113874.
- UNNITHAN A, BEKELE D, CHADALAVADA S, et al. Insights into vapour intrusion phenomena: Current outlook and preferential pathway scenario[J]. Science of the Total Environment, 2021, 796(20): 148885.
- 生态环境部. 建设用地上土壤污染风险评估技术导则: HJ 25.3-2019 [S/OL]. [2019-12-5]. [2019-12-5]. https://www.mee.gov.cn/yw/gz/fgbz/bzwb/trhj/201912/t20191224_749893.shtml. [2019-12-5].
- 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估[J]. 环境科学研究, 2018, 31(1): 170 - 178.
- MA J, JIANG J, LAHVIS M. Vapor intrusion management in China: Lessons learned from the United States[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(6): 3338 - 3339.
- VERGINELLI I, YAO Y. A review of recent vapor intrusion modeling work[J]. Groundwater Monitoring & Remediation, 2021, 41(7): 138 - 144.
- 马杰. 土壤气监测在污染地块调查评估中的优势、局限及解决思路[J]. 环境工程学报, 2021, 15(8): 2531 - 2535.
- 崇哲萍, 王月, 尧一骏. Johnson-Ettinger 蒸气入侵风险评估模型参数修正研究[J]. 生态毒理学报, 2022, 17(1): 185 - 190.
- 北京市市场监督管理局. 污染场地挥发性有机物调查与风险评估技术导则: DB11/T 1278-2015 [S/OL]. <http://bjtsbapi.hbjl.org.cn/file/2021/20210325/8789f1ee-6bc3-40f7-b4a9-8229f9236320.PDF>.
- 姜林, 梁亮, 钟茂生, 等. 复杂污染场地的风险管理挑战及应对[J]. 环境科学研究, 2021, 34(2): 458 - 467.
- YOSHIO NAGATA. Measurement of odor threshold by triangle odor bag method odor [EB/OL]. [2022-7-20]. <https://www.env.go.jp/en/air/odor/measure/index.html>.
- National Institutes of Health PubChem [DB/OL]. [2022-7-20]. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>.
- US EPA. Regional Screening Levels (RSLs) - Generic Tables [DB/OL]. [2021-5-6]. <https://www.epa.gov/risk/regional-screening-levels-rsls-generic-tables>.
- 生态环境部. 《土壤环境质量建设用地上土壤污染风险管控标准(试行)(征求意见稿)》编制说明 [EB/OL]. https://www.mee.gov.cn/gkml/hbb/bgth/201801/t20180124_430241.htm [2018-1-22].
- 王儒. RAG-C 及 RBCA 模型在污染地块风险评估中的应用比较——以石油烃(C10~C40)的分段评估为例[J]. 环境保护科学, 2022, 48(3): 126 - 131.
- 赵文静, 马雪璞, 阿依博塔·吐尔逊别克, 等. 基于中国人群暴露风险的室内苯健康限值推导 [J/OL]. [2022-07-20]. 中国环境科学. DOI:10.19674/j.cnki.issn1000-6923.20220616.018.
- 肖龙, 王帅, 周颖, 等. 中国典型背景站夏季 VOCs 污染特征及来源解析[J]. 中国环境科学, 2021, 41(5): 2014 - 2027.
- 环境保护部. 环境空气 挥发性有机物的测定 吸附管采样-热脱附/气相色谱-质谱法: HJ 644-2013 [S/OL]. https://www.mee.gov.cn/yw/gz/fgbz/bzwb/jcffbz/201302/t20130222_248384.shtml. [2013-2-17].
- US EPA. Regional Screening Levels (RSLs) - User's Guide [OL]. [2021-12-23] <https://www.epa.gov/risk/regional-screening-levels-rsls-users-guide>.
- 尧一骏. 我国污染场地治理与风险评估[J]. 环境保护, 2016, 44(20): 25 - 28.
- US EPA. Technical Guide for Assessing and Mitigating the Vapor Intrusion Pathway from Subsurface Vapor Sources to Indoor Air [R/OL]. [2015-06] <https://www.epa.gov/vaporintrusion/technical-guide-assessing-and-mitigating-vapor-intrusion-pathway-subsurface-vapor>.
- 钟茂生, 姜林, 贾晓洋, 等. 蒸气入侵暴露情景下土壤气筛选值推导与比较[J]. 环境科学研究, 2013, 26(9): 979 - 988.
- 环境保护部. 建设用地上土壤污染风险筛选指导值(二次征求意见稿). [2015-8-22]. <https://www.mee.gov.cn/gkml/hbb/bgth/201508/W020150821605911260736.pdf>.
- 张焱鑫, 孙佳薇, 席劲瑛, 等. 农药行业污染场地挥发性有机物释放能力及其评价方法研究[J]. 环境科学学报, 2022, 42(3): 450 - 456.