

基于风险和特定组分的石油烃污染土壤修复基准/标准研究方法进展与展望*

周启星, 滕涌

(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)

摘要: 目前我国还没有相关的修复标准来指导石油烃污染土壤的修复工作, 国外的研究方法对于我国石油烃污染土壤修复标准的制定具有方法学上的借鉴意义。本研究首先从污染土壤修复基准/标准的含义和石油烃的分类法两个方面, 简要阐述了石油烃污染土壤修复基准/标准的内涵; 然后介绍了国外污染土壤修复基准/标准的分级方法, 接着就风险评价及相关模型的运用以及其分析方法和指示物/替代物的研究进行了概述; 最后简要归纳了国外石油烃污染土壤修复基准/标准的总体研究方法, 并对今后的研究方向进行了展望。

关键词: 石油烃; 污染土壤; 修复基准; 清洁标准; 生态风险; 特定组分

中图分类号: X53 文献标志码: A 文章编号: 0529-6579 (2014) 05-0098-08

Advancement and Prospect on Researching Methodology of Risk-Based and Chemical-Specific Petroleum Hydrocarbons Remediation Criteria/Standards for Contaminated Soils

ZHOU Qixing, TENG Yong

(Key Laboratory of Pollution Processes and Environmental Criteria at Ministry of Education// Tianjin Key Laboratory of Environmental Remediation and Pollution Control// College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: There are no relevant remediation standards to conduct the work for remediation of petroleum hydrocarbon contaminated soils in China. Thus, the researching methods for derivation and enactment of remediation criteria and standards for hydrocarbon contaminated soils in foreign countries are of significance for methodological references. In this work, the connotation of remediation criteria/standards for petroleum contaminated soils was briefly expounded from two aspects, namely, the meaning of the remediation criteria/standards and the classification method of petroleum hydrocarbons. Then, the tiered methods from foreign countries were introduced, followed by the summarization of application of risk assessment and their relevant models, the research about the analytical methods and the indicators/surrogates. At last, the general researching methods of remediation criteria/standards for petroleum contaminated soils were concisely concluded, and the further research in this direction was prospected.

Key words: petroleum hydrocarbon; contaminated soil; remediation criteria; cleanup standard; ecological risk; chemical-specific

* 收稿日期: 2014-03-24

基金项目: NSFC-广东联合基金重点资助项目 (U1133006); 国家 863 重大课题资助项目 (2013AA06A205)

作者简介: 周启星 (1963 年生), 男; 研究方向: 污染生态学、生态地学、环境基准和污染环境修复等; E-mail: Zhouqx@nankai.edu.cn

石油是世界能源的主要支柱之一，它的需求量和消费量在不断增加，开发强度也在不断增大。然而，在油田的勘探、开采以及油品的储存、运输与使用过程中，土壤受到了严重的石油污染^[1-3]。各种修复技术在蓬勃发展^[2]，而污染土壤修复基准/标准的研究却远远落后于修复技术的研究，致使我国至今还没有相应的污染土壤修复标准来指导修复工作，这已成为我国修复工程实施效果评定的瓶颈^[4-5]。美国、加拿大、澳大利亚等一些国家，针对石油烃污染土壤，已经从国家层面上系统地开展了相关工作，并且已经发布了相关的修复标准^[2]。如美国新罕布什尔州在1989年，基于总石油烃（TPH），使用淋溶可能性分析的方法制定了石油烃污染土壤的修复目标，虽然也考虑了TPH中的苯系物（BTEX，包括苯、甲苯、乙苯和二甲苯）组分，但是也是基于BTEX的总量来制定挥发性有机物（VOC）的水平。随着研究的深入以及考虑到管理等多方面相关的限制性因素，1995年，又颁布实施基于风险的针对特定组分的土壤清洁指导值^[6]。至今，美国大部分州已经分别制定了TPH中苯、甲苯、乙苯和二甲苯的修复标准^[7]。总的来看，国外石油烃修复基准/标准的研究是在从TPH向特定组分、从保守估算的广泛性修复标准，向基于风险的特定场地的修复标准不断深入。风险评价在修复标准的制定中占有越来越重要的地位，替代物和指示化合物的研究方法也在推动着修复标准的不断完善。这一研究趋势，对于我国石油烃污染土壤修复基准的研究方向和修复标准的制定，均具有极其重要的指导意义。

1 污染土壤修复基准/标准内涵及石油烃分类方法

西班牙学者 Fernández 等（2006）把环境基准（Environmental criteria）大体上分成3个等级^[8]：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 targets），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，一般大于屏蔽值。这是污染土壤修复基准值研究的一种提法。

早在2003年，周启星就在我国率先开展了污

染土壤修复基准的研究。他指出^[9-10]，污染土壤修复基准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允许水平。污染土壤修复标准，则是在综合考虑技术清洁水平、环境背景水平、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^[11-12]，以达到污染修复与治理，消减污染的目的^[9,13]，污染土壤修复基准是为污染土壤修复标准的制定提供基础数据和科学依据。

石油烃的分类方法直接关系到石油烃污染土壤修复基准/标准的研究和制定方向。因此，石油烃的定义和分类具有极其关键的实践意义。当然，也有些国家或地区等从指示化合物和替代物研究方法的角度来进行探讨。总的来看，石油烃主要有两种定义方法，一种是基于石油烃的物质成分，另一种是基于不同碳原子的范围。从石油烃的物质成分来看，石油烃是由烷烃（直链或支链）、环烷烃、芳香烃和更加复杂的化学物质如沥青质等组成的混合物^[14]。美国俄克拉荷马州环境质量部（DEQ）则将TPH定义为C₆-C₃₅碳原子范围的混合物。美国国家总石油烃标准工作组在制定TPH标准时，认为应该将TPH分为脂肪族化合物和芳香族化合物这两大主要类别，然后将每类再进一步细分成不同的馏分^[15]。从表1、2也可看出^[16-17]，脂肪族和芳香族化合物的不同碳原子范围的物理和化学性质存在着很多差异。总之，国外在研究和制定石油烃修复基准/标准时，没有一个统一的划分方法，而是将这几种分类方法单独或结合起来应用。而且，对于不同国家，它们在碳数范围的划分上也会有所不同。事实上，这些分类方法也是不能完全分离开来的，如汽油中通常含有C₄-C₁₂的烷烃、C₄-C₇的烯烃和水溶性的单环芳烃（如BTEX）和添加剂；中间馏出物柴油、喷气燃油等，通常含有C₁₀-C₂₄的烷烃、单环芳烃、微溶的多环芳烃（PAHs，如萘等）、一些金属和选择性添加剂；残留物中则通常含有C₂₀-C₇₈的烷烃、不溶性的PAHs和金属（如镍、各和铅等）^[18]。也正因为如此，各个国家甚至同一个国家不同地区（如州或省）的石油烃修复标准都会有所不同。

表 1 TPH 中脂肪族和芳香族馏分的物理参数

Table 1 Physical parameters for TPH aliphatic and aromatic fractions

TPH	等价碳馏分	$\lg [S_w / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})]$	蒸气压/Pa	亨利系数/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3})$	$\lg K_{oc}$
脂肪族	$C_5 - C_6$	1.56	3.6×10^4	47	2.9
	$C_{>6} - C_8$	0.73	6.5×10^3	50	3.6
	$C_{>8} - C_{10}$	-0.36	6.5×10^2	55	4.5
	$C_{>10} - C_{12}$	-1.46	6.5×10^1	60	5.4
	$C_{>12} - C_{16}$	-3.12	7.8×10^0	69	6.7
	$C_{>16} - C_{35}$	-5.60	1.1×10^{-1}	85	8.8
芳香族	$C_5 - C_7$	2.34	1.1×10^4	1.5	3.0
	$C_{>7} - C_8$	2.11	3.6×10^3	8.6×10^{-1}	3.1
	$C_{>8} - C_{10}$	1.81	6.5×10^2	3.9×10^{-1}	3.2
	$C_{>10} - C_{12}$	1.40	6.5×10^1	1.3×10^{-1}	3.4
	$C_{>12} - C_{16}$	0.76	5.0×10^0	2.8×10^{-2}	3.7
	$C_{>16} - C_{21}$	-0.19	1.1×10^{-1}	2.5×10^{-3}	4.2
	$C_{>21} - C_{35}$	-2.18	4.5×10^{-5}	1.7×10^{-5}	5.1

表 2 不同碳数范围的基本性质

Table 2 The basic properties of various carbon ranges

碳数	性质
< 10	高挥发,可溶解,可迁移,易于生物降解
10 ~ 16	挥发性,溶解度低,不易移动,易于生物降解
16 ~ 34	不挥发,有限的溶解度,比 $C_{10} - C_{16}$ 较难于生物降解
> 34	不挥发,有限的溶解度,不易于生物降解

在划分石油烃修复标准的碳数时,一些机构按照环境归趋、行为和毒性的相似性来划分^[19]。如美国俄克拉荷马州 DEQ 将 TPH 划分为三个范围:①汽油范围 (GRO), $C_6 - C_{10}$; ②柴油范围 (DRO), $C_{11} - C_{28}$; ③润滑油范围, $> C_{28} - C_{35}$ 。这些范围中毒性较高的组分是基于毒性来确立土壤清洁水平的,而毒性较低的则是基于美学价值或其迁移性来制定。因此,组分的迁移性和各自烃类范围的相关毒性是该州制定不同土地利用类型的石油烃清洁水平所主要考虑的因素^[20]。加拿大环境部长理事会 (CCME) 在 2001 年,基于相似沸点制定了加拿大土壤中石油烃的广泛标准 (Canada-Wide Standards for Petroleum Hydrocarbons in Soil), 后来又对其进行了一些修正^[16]。它将石油烃划分为 4 个等价碳数 (ECN) 范围:①F1, $C_6 - C_{10}$, 其亚组分分别为芳香族化合物 ($C_{>7} - C_8$, $C_{>8} - C_{10}$, $\text{ECN} \leq 8$, 系苯和甲苯)、脂肪族化合物 ($C_6 - C_8$, $C_{>8} - C_{10}$); ②F2, $> C_{10} - C_{16}$, 亚组分分别为芳香族化合物 ($C_{>10} - C_{12}$, $C_{>12} - C_{16}$)、脂肪族化合物 ($C_{>10} - C_{12}$, $C_{>12} - C_{16}$); ③F3, $> C_{16} - C_{34}$, 亚组分分别为芳香族化合物 ($C_{>16} - C_{21}$, $C_{>21} - C_{34}$)、脂肪族化合物 ($C_{>16} - C_{21}$, $C_{>21} -$

C_{34}); ④F4, $> C_{34}$, 亚组分分别为芳香族化合物 ($C_{>34}$) 和脂肪族化合物 ($C_{>34}$)。并且,假设脂肪族化合物与芳香族化合物的比为 4:1。澳大利亚则将石油烃组分分为挥发性 (GRO) 和半挥发 (DRO) 或不挥发性物质。通常情况下, DRO 的范围,从 $C_{10} - C_{12}$ 开始,到 $C_{24} - C_{28}$ 结束^[17]。也有没有使用等价碳数来制定的,如加拿大爱德华王子岛分别制定的是 BTEX 和汽油、2 号柴油、6 号油 (修正的 TPH) 的浓度水平。在美国加利福尼亚州,则是按照汽油的总石油烃 (TPHG) 和选择的目标成分来制定清洁水平的^[21]。佐治亚州的石油烃清洁水平也只包括 BTEX 和 TPH 等特定组分^[22]。

石油烃在环境中会发生挥发、氧化、吸附/解吸 (平衡和非平衡)、离子化、共溶解、沉淀/溶解等多种生物和非生物过程,使得其原有组成和量都会发生改变,影响其归趋和迁移速率^[18,23-24]。因此,自然衰减也是石油烃污染土壤修复基准/标准研究与制定需要考虑的一个重要方面^[25]。然而,一些物质,如 BTEX 等污染物的毒性和迁移性较大,这既充分利用了土壤的自净能力,但同时也增大了石油烃污染土壤修复基准研究的难度和复杂性。

2 国外石油烃污染土壤修复基准/标准分级

加拿大政府考虑农业、居住/公园、商业和工业用地这 4 种土地利用类型,基于人体健康和生态安全制定了 3 级石油烃广泛标准 (PHC CWS) 用于石油烃污染土壤修复^[16]。三级标准对环境和人

体健康保护程度都是相同的，但是所涉及到的特定土壤的信息量是不同的，一级标准是广泛性标准，使用的一些比较保守的参数，适用范围广；二级标准是基于特定场地的标准，是通过使用一些特定场地参数对一级标准进行校正后得到的；三级标准是运用特定场地的生态或人体健康风险评价来确定的。

加拿大各省的分级与 PHC CWS 也不完全一致。如加拿大爱德华王子岛则分两级，其中的一级浓度水平，考虑的是居住用地和商业用地两种土地利用下，针对地下水的不同用途（作为饮用水和非饮用水）的两种土壤质地（粗粒土和细粒土）制定的石油烃污染土壤浓度水平，它是一种基于风险的浓度水平。二级分得更细，在一级划分基础上又进一步分为室内空气、土壤摄入和土壤渗滤这 3 种暴露途径下的浓度水平^[26]。其中，细颗粒土壤指超过 50% 质量的颗粒的 $D_{50} < 75 \mu\text{m}$ 的土壤。相应地，粗颗粒土壤指的则是超过 50% 质量的颗粒的 $D_{50} > 75 \mu\text{m}$ 的土壤。其中，PHC CWS 基于生态受体直接接触途径的一级指导值主要是基于新鲜石油烃的毒性试验，但是在推导其中 F3 碳数范围的值时，也使用了风化石油烃的数据，一级指导值是广泛适用于风化的和新鲜的石油烃污染土壤的；二级/三级则主要是通过特定土壤或场地的生态毒理试验和化

学分析，并且考虑风化对毒性的影响。涉及的生态受体包括植物、土壤无脊椎动物、土壤微生物、初级消费者（野生生物、牲畜）以及二级、三级和四级消费者。在一些较大的概念模型中，还考虑了对附近地表水体以及水生生物的影响，但是仅考虑居住/公园用地、商业和工业用地这两大类土地利用。在基于人体健康来制定基准时，则分别考虑了农业用地、居住/公园用地、商业用地和工业用地等 4 种土地利用类型，以及土壤接触、土壤摄入、地下水/地表水、蒸汽吸入、农产品、肉和奶、土壤/粉尘异地迁移等多种暴露途径^[27]。

美国新罕布什尔州制定了原油污染土壤的广泛清洁指导值（表 3）^[6]。俄克拉荷马州 TPH 清洁水平也分为广泛性、特定场地和定量风险评价三级修复标准（表 4）^[20]。但是，俄克拉荷马的这种清洁水平仅考虑居住用地和工业用地 2 种土地利用类型。其中，广泛性清洁水平是使用 TX 1005 分析方法基于总的石油烃制定的，特定场地的清洁水平则是基于三类烃范围 [GRO ($C_6 - C_{10}$)、DRO ($C_{11} - C_{28}$) 和润滑油 ($> C_{28}$)] 制定的。此外，还考虑了土壤的不同深度，对 2 尺以上和超过 2 尺深的土壤分别进行制定，并且在推导的过程中使用的一些特定土壤或场地的参数。

表 3 原油污染土壤的广泛清洁指导值^[6] (mg/kg)

Table 3 Generic cleanup guidelines of virgin petroleum-contaminated soils

污染物	土壤清洁指导值	暴露途径	污染物	土壤清洁指导值	暴露途径
萘	0.66	直接暴露	苯并(b)荧蒽	0.66	直接暴露
苯	0.20	直接暴露	苯并(k)荧蒽	0.66	直接暴露
苯并(a)蒽	0.66	直接暴露	屈	0.66	直接暴露
苯并(a)芘	0.66	直接暴露	二苯并(a,h)蒽	0.66	直接暴露
1,2-二氯乙烷	0.04	地下水暴露	MTBE	0.60	地下水暴露
乙苯	75	地下水暴露	萘	3	地下水暴露
荧蒽	0.66	直接暴露	2-甲基萘	0.66	直接暴露
茚并(1,2,3-cd)芘	0.66	直接暴露	甲苯	75	地下水暴露
异丙基苯	23	地下水暴露	二甲苯(总)	750	地下水暴露
TPH	10000		苯并(g,h,i)芘		
总的非致癌 PAHs	7800	直接暴露	芴		
萘烯			菲		
蒽			芘		

表 4 俄克拉荷马州广泛性和特场地地 TPH 清洁水平^[20]
Table 4 The generic and site-specific TPH cleanup levels of Oklahoma

TPH 清洁水平	土地利用类型	石油烃分类	TPH/(mg · kg ⁻¹)	
			地下水	土壤
一级广泛性	居住用地	/	1.0	50.0
	工业用地	/	1.0	500.0
特定场地	居住用地	GRO(C ₆ - C ₁₀)	1.0	50.0 (< 2 尺土壤)
		DRO(C ₁₁ - C ₂₈) 润滑油 (> C ₂₈)		500.0 (> 2 尺土壤)
	工业用地	GRO(C ₆ - C ₁₀)	1.0	500.0
		DRO(C ₁₁ - C ₂₈) 润滑油 (> C ₂₈)		2500.0 5000.0

美国华盛顿州则制定了 A、B、C 类污染土壤清洁水平。其中,方法 A 的石油混合物清洁水平研究的物质是假设的,而在制定方法 B 和方法 C 的石油混合物清洁水平时,是对污染介质或污染源进行特定场地分析,以场地或土壤中存在的污染物作为研究对象来制定的^[15]。佐治亚州以前的清洁标准主要是基于城市的元素或污染物的背景值,后来制定的基于风险的默认的清洁标准是基于最差的场地条件,因此也是一种广泛性修复标准^[22]。

意大利制定的基于健康的目标清洁水平也分为 3 级。在第 1 级中,运用的是保守的或默认的假设;在第 2 和 3 级中,使用的是特定场地的信息和数据^[28]。

总之,国外石油烃污染土壤修复标准总体上来说,主要分为 3 级:①广泛性标准,运用的是一些比较保守的参数值,一般情况下,采用的是居住用地情景下儿童作为暴露人群的相关参数,它适用于所有场地,但是由于不同场地的土壤性质不同,因此达到统一的修复标准值,产生的修复后风险肯定也会有所差异,也有相关报道运用 SoilRisk 等模型来评估风险的差异性^[29];②基于特定场地的修复标准,需要一些特定场地的参数来对一级标准进行修正,很多国家都确定了本国的优先修复场地和优先污染物名单,这对于从国家层面上来开展相关的修复基准/标准研究和制定工作都是极其重要的;③风险评价方法确定的修复标准,在污染土壤修复基准研究中,主要是基于生态系统和人体健康风险两大类,同时也有考虑土壤中污染物对地下水的污染和影响。

3 基于风险和特定组分的方法

3.1 基于风险的修复基准/标准

基于风险的修复基准/标准是基于真实的土地

利用而不是不现实的最大暴露假设(如居住暴露情景),它反映了污染物对人体或生态受体产生的真实的或潜在的风险。基于风险与非基于风险的修复基准/标准值有时会相差几倍,甚至几个数量级。如佐治亚州之前的 TPH 清洁水平是基于城市区域的背景值为 100 mg/kg^[22],而基于风险的 TPH 则为 500 mg/kg。这充分发挥了土壤的纳污和自净能力,从而节约了一定的修复成本。俄克拉荷马州 DEQ 还专门制定了一个“使用风险决策来进行场地清洁”(Site Cleanup Using Risk-Based Decision Making)的文件来指导修复工作^[20]。对于石油烃污染场地,主要考虑的是石油烃中芳香族化合物的馏分的风险,其中包括高毒性的苯,致癌性 PAHs 化合物,非致癌的甲苯、乙苯、二甲苯,萘和其他非致癌 PAHs。因此,它们也是石油烃污染土壤修复基准值研究的重点^[6]。

在进行风险评价时,需要确定污染的范围和程度,了解污染物的物理和化学特征及迁移途径,识别潜在的受体,明确其各种暴露途径,估算受体潜在的暴露水平,最终确定污染物的可接受的暴露水平。其中,暴露评价和毒性评估是风险评价中最为关键的部分。土地利用类型、暴露途径、潜在的暴露人群、各种暴露参数(如暴露频率等)、污染物的性质(迁移和归趋)以及场地特征都会最终影响修复基准值的大小。

1993 年,美国加利福尼亚环保局建立了多介质暴露模型 CalTOX 来推导土壤清洁水平,这个模型包括多介质迁移和转化模型以及暴露情景模型^[30]。美国测试和材料学会(ASTM)制定了基于风险的校正行动(RBCA),这是一种保护人体健康的分级和分析型框架。它分为三级评估:在第一级评估中,是用简化的综合介质迁移公式来制定保守的基于风险的筛选水平;在第二级评估中,运用

一些特定场地的暴露和景观参数来制定特定场地的目标水平；在第三级评估中，则是将概率分析和暴露评价整合到一系列复杂的迁移模型中来制定清洁目标^[31]。在修复基准值的推导过程中，涉及到了多种暴露模型，而且对于不同的土地利用类型或者不同的受体等所采用的具体推导模型和相关参数也不是完全相同，在国外的一些修复基准/标准的导则中也有相关的介绍。总之，国外在推导基于健康风险的修复基准值时，主要考虑吸入（与颗粒物结合的污染物、蒸汽）、摄入（土壤、地下水和/或地表水）和皮肤接触这三种暴露途径。一般情况下，需要单独计算每种暴露途径的修复基准值。但也有一些州，结合几种暴露途径来考虑或主要考虑几种主要的暴露途径，如当吸入和摄入是主要的暴露途径时，可以把摄入和吸入暴露途径的暴露标准作为清洁标准。对于那些没有制定暴露标准的污染物质，可以用暴露情景和毒理数据来计算或应用其他介质已有的或用加利福尼亚文制定的应用行动水平（AAL）法等来计算^[32-33]。此外，对于不同类型的污染物质，所使用的毒性指标和要求的目标风险也是不同的。对于致癌性物质，需要斜率因子等毒性参数，规定的终生额外癌症风险主要在 $10^{-6} \sim 10^{-4}$ 这个范围；而对于非致癌物质，使用的毒性参数为参考剂量或参考浓度，要求危险指数不能超过1，并且对于单一污染和复合污染情况，修复基准值的计算方法也会有一些变化。

Pascoe等^[34]使用一种基于风险的、特定场地的水文地质模型来制定美国普吉特海湾海岸沿线的工业场地的亚表层土壤中污染物的清洁水平。考虑到该场地的地下水不能作为饮用水，而可能渗透到地下水后，然后随着地下水迁移到海湾对海洋生物和人类产生影响。因此，在该模型中，以海水水质标准来反推亚表层土壤中PCBs、PAHs和TPH的修复目标。Korfiatis和Talimcioglu^[35]采用IMPACT模型来辅助推导土壤清洁水平。IMPACT模型考虑的也是土壤-地下水暴露途径，但与前一模型不同的是，它的目的是要保护地下水，是用地下水水质标准来反推出饱气带中污染土壤的清洁水平。

3.2 特定组分的石油烃修复基准/标准

美国很多州最初都是从TPH修复基准开始研究的，并且也制定了相应的修复标准。如华盛顿州、俄勒冈州和加利福尼亚州，之前只制定了广泛的TPH的修复标准^[7]。但是，随着修复工作的进行和研究的不断深入，发现仅制定TPH修复标准

是不够的，它主要存在以下问题^[6]：①不同场地即使含有相同量的TPH，但是其所含组份也不一定完全相同，每种组分都具有其相应的毒性和迁移性，势必造成TPH的毒性也会有所差异；②石油烃中的一些化学组分，如BTEX，会随着时间发生降解，使其量和质都会发生变化，从而改变了初始混合物中的组成、迁移性和毒性；③不同的场地，具有不同的场地条件，如土壤类型、水分和养分等，都会使得相同物质在不同场地的生物可利用性等发生变化。因此，在制定特定场地污染土壤的修复标准时，有必要针对石油烃中的一些特定组分来分别制定^[36]。目前，华盛顿州污染土壤的清洁水平中既设定了TPH的总浓度，也分别制定了其中特定组分的清洁水平，如苯、甲苯、乙苯和二甲苯^[15]。1989年，密歇根州也公布了特定组分清洁标准的清单，对于工业和商业用地，其污染土壤清洁标准较为宽松。德克萨斯州和大多数其他州也制定了工业/商业和居住用地的特定组分的标准^[37]。

在制定特定组分的清洁标准时，除了研究角度的不同导致了各国各州或各省制定的标准值不一致，分析和检测方法也是一个主要原因。为了使各自国家内各州或不同省份制定的修复标准尽量达到统一，各国都发布了一些标准方法。如PHC CWS中规定运用吹扫捕集（Purge and trap procedures）和GC-FID方法检测F1 PHC，通过索氏提取（Soxhlet procedure）、过硅胶柱和GC-FID方法检测C₅₀范围内的F2-F4 PHC，对于C₅₀以上的石油烃则用重量法或伸展层析检测^[19]。美国俄克拉荷马州也规定了土壤中GRO的分析方法有TX1005和OK GRO（8020/8015 M），DRO方法为TX 1005和OK DRO（8000/8100 M），TX1005则作为污染土壤中润滑油的分析方法^[20]。

在分析特定组分的过程中，也在寻找TPH的指示物或替代物。McKenna等^[38]研究了JP-4喷气燃料的TPH标准的替代选择，在综合考虑了物质的归趋和迁移、毒性以及所关注的相关介质的管理标准后，最终选择苯作为JP-4的指示物。美国堪萨斯州将TPH按照不同碳数范围制定了基于风险的标准（RSK）^[39]。此外，还对汽油范围的有机物（GRO）和柴油范围的有机物（DRO）分别制定了二级基于风险的浓度（表5）。二级GRO RSK值是基于正己烷的物理、化学和毒理学性质制定的；二级DRO RSK值则是基于萘的物理、化学和毒理学性质制定。如果检测到污染场地中的TPH完全是GRO或DRO，则可以直接使用以下表中的

值做为修复标准。如果二者都有,则计算每种类型烃对应二级值的比,然后求和。如果和大于 1,则要进行修复。

表 5 基于风险的浓度

Table 5 The risk-based concentration mg/kg

TPH	居住用地		非居住用地	
	土壤	向地下水迁移	土壤	向地下水迁移
GRO	220	39	450	150
DRO	2 000	3 000	20 000	15 000

4 今后研究展望

石油烃的划分方法有多种。也因此导致不同国家和地区甚至各个州、各个省的研究角度会有所差异,制定出的标准框架也不完全一致。各国/各州/各省的石油烃污染土壤修复标准体系主要划分为以下 3 级:一级是广泛性的标准,二级是特定场地的标准,三级是基于风险评价而确定的标准。在修复基准/标准的研究和制定过程中,划分了不同的土地利用类型,考虑不同的暴露途径、暴露类型和各种暴露参数、特定场地条件,运用特定的分析方法,借助风险评价的工具,从而推算并制定出不同级别、不同种类的修复基准和标准。其研究过程,大多数都经历了一个从总的石油烃向特定组分,从保守的广泛的修复标准向基于风险的特定场地的修复标准发展的过程。

对于石油烃污染场地和土壤,我国应充分运用风险评价的工具,在 TPH 及其组分(如 BTEX 等)的生态毒理学、人体健康风险和迁移转化等研究的基础上,借鉴国外的修复基准推导和制定的方法,考虑经济和技术等因素,从而制定出符合我国实际的分级分类的污染土壤修复标准来指导石油烃污染场地的修复工作。

参考文献:

[1] 詹研. 中国土壤石油污染的危害及治理对策[J]. 环境污染与防治,2008,30(3):91-96.

[2] 周启星,宋玉芳. 污染土壤修复原理与方法[M]. 北京:科学出版社,2004.

[3] 周启星,罗义. 污染生态化学[M]. 北京:科学出版社,2011.

[4] 周启星,滕涌,展思辉,等. 土壤环境基准/标准研究需要解决的基础性问题[J]. 农业环境科学学报,2014,33(1):1-14.

[5] 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.

[6] LIPTAK J F, LOMBARDO G. The development of chemical-specific, risk-based soil cleanup guidelines results in timely and cost-effective remediation[J]. Journal of Soil Contamination, 1996, 5(1):1-12.

[7] MICHELSEN T C, BOYCE C P. Cleanup standards for petroleum hydrocarbons. Part 1. review of methods and recent development[J]. Journal of Soil Contamination, 1993,2(2):109-124.

[8] FERNÁNDEZ M D, VEGA M M, TARA ZONA 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.

[9] 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.

[10] 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.

[11] 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.

[12] 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.

[13] 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.

[14] ZHOU Q X, CAI Z, ZHANG Z N, et al. Ecological remediation of hydrocarbon contaminated soils with weedy plant[J]. Journal of Resources and Ecology, 2011,2(2):97-105.

[15] State of Washington. Calculation of method B and method C cleanup levels for petroleum mixtures[R]. State of Washington, Olympia, 2006.

[16] CCME. Canada-wide standard for petroleum hydrocarbons (PHC) in soil: scientific rationale. Supporting technical document[R]. CCME, 2008.

[17] SADLER R, CONNELL D. Analytical methods for the determination of total petroleum hydrocarbons in soil[J]. Proceedings of the Fifth National Workshop on the Assessment of Site Contamination,2003.

[18] ZEMO D A, BRUYA J E, GRAF T E. The application of petroleum hydrocarbon fingerprint characterization in site investigation and remediation[J]. Groundwater Monitoring & Remediation, 1995, 147-156.

[19] TURLE R, NASON T, MALLE H, et al. Development and implementation of the CCME reference method for the Canada-wide standard for petroleum hydrocarbons (PHC) in soil: a case study [J]. Anal Bioanal Chem, 2007, 387:957-964.

[20] Oklahoma DEG. Risk-based cleanup levels for total pe-

- roleum hydrocarbons(TPH). DEG fact sheet[R]. Oklahoma DEG,2010.
- [21] MILLS W B, JOHNSON K M, LIU S, et al. Multimedia risk-based soil cleanup at a gasoline-contaminated site using vapor extraction[J]. *Groundwater Monitoring & Remediation*,1996:168 – 178.
- [22] LEWIS L L. Calculation of risk-based threshold levels for soil using a one-dimensional analytical method[R]. In Proc. 1995 Petrol. Hydrocarb. Organ. Chem. Ground Water: Prevent. Detect. Remed.,Houston,TX, 1995:189 – 205.
- [23] Massachusetts Department of Environmental Protection. Interim final petroleum report: development of health-based alternative to the total petroleum hydrocarbon (TPH) parameter [R]. Massachusetts Department of Environmental Protection, Boston,1994.
- [24] KARGBO D M. Chemical contaminant reactions and assessment of soil cleanup levels for protection of groundwater[J]. *Environmental Geology*, 1994, 23:105 – 113.
- [25] BOWERS T S, GAUTHIER T D. Use of the output of a lead risk assessment model to establish soil lead cleanup levels [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 1994, 16(3/4): 191.
- [26] CCME. Environmental protection act. Petroleum hydrocarbon remediation regulation. Chapter E – 9. PEI [R]. CCME,2006.
- [27] 周启星,滕涌,林大松. 污染土壤修复基准值推导和确立的原则与方法[J]. *农业环境科学学报*,2013,32(2):205 – 214.
- [28] BONOMO L, CASERINI S, POZZI C, et al. Target cleanup levels at the site of a former manufactured gas plant in northern Italy: deterministic versus probabilistic results [J]. *Environ Sci Technol*, 2000, 34: 3843 – 3848.
- [29] LABIENIEC P A, DZOMBAK D A, SIEGRISF R L. Establishing and evaluating the risk implications of uniform soil remediation goals [J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*,1996,46(12): 1179 – 1184.
- [30] California EPA. CalTOX: A multimedia total exposure model for hazardous waste site[R]. Sacramento, CA, 1993.
- [31] CHANG S H,KUO C Y,WANG J W, et al. Comparison of RBCA and CalTOX for setting risk-based cleanup levels based on inhalation exposure [J]. *Chemosphere*, 2004, 56: 359 – 367.
- [32] HUGGINS C B V, MONEY R D. Risk assessment: A site-specific approach to establishing acceptable soil cleanup levels [J]. *Remediation Journal*, 1994.
- [33] LAGOY P K, HOPKINS L. Developing site-specific cleanup levels: practical considerations [J]. *Remediation Journal*, 1991, 1(2): 113 – 121
- [34] PASCOE G A, RILEY M J, FLOYD T A, 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.
- [35] KORFIATIS G P, TALIMCIOGLU N M. IMPACT: a model for calculation of soil cleanup levels [J]. *Remediation Journal*, 1994, 4(2): 175 – 188.
- [36] CERMAK J H, STEPHENSON G L, BIRKHOLZ D, et al. Toxicity of petroleum hydrocarbon distillates to soil organisms [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*,2010,29(12):2685 – 2694.
- [37] DOWNEY D C, BENSON L A, TAFFINDER S A. Trends in regulatory acceptance of risk-based cleanup goals and natural attenuation for site closure [J]. *Remediation Journal*, 1997.
- [38] MCKENNA E A, YOUNGREN S H, BAKER S R, et al. Evaluation of the total petroleum hydrocarbon(TPH) standard for JP – 4 jet fuel [J]. *Journal of Soil Contamination*,1995,4(4) : 355 – 406.
- [39] Bureau of Environmental Remediation Policy. Clean-up levels for total petroleum hydrocarbons [R]. Kansas, 2000.