

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20201219001

杨璐, 石佳奇, 陈樯, 等. 从组分和性质角度谈污染地块中石油烃的人体健康风险评估[J]. 生态毒理学报, 2021, 16(1): 56-65

Yang L, Shi J Q, Chen Q, et al. Human health risk assessment of petroleum hydrocarbons in contaminated sites from the perspective of components and properties [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2021, 16(1): 56-65 (in Chinese)

# 从组分和性质角度谈污染地块中石油烃的人体健康风险评估

杨璐<sup>1,2</sup>, 石佳奇<sup>1,2</sup>, 陈樯<sup>1,2,\*</sup>, 龙涛<sup>1,2</sup>

1. 生态环境部南京环境科学研究所, 南京 210042

2. 国家环境保护土壤环境管理与污染控制重点实验室, 南京 210042

收稿日期: 2020-12-19 录用日期: 2021-02-28

**摘要:** 石油烃的人体健康风险评估是污染地块土壤污染风险评估过程中的最常见的问题之一, 其远比单一污染物的评估复杂和困难。但我国缺乏针对性的评估方法, 实际操作中存在较多误区。因此, 对于石油烃概念、性质的归纳总结以及对其健康风险评估方法的研究和探索, 具有重要的意义。本文介绍了石油烃的基本概念, 分析了不同馏分性质间的关系, 回顾并分析了其分析测试方法及人体健康风险评估方法的适用要求及优缺点, 提出了指示剂法与分馏法相结合采用典型样品馏分占比进行总体评估的工作方法, 进而针对我国当前面临的问题, 提出了后续的研究和发展建议。

**关键词:** 石油烃; 土壤; 慢性毒性; 人体健康风险; 风险评估方法

文章编号: 1673-5897(2021)1-056-10 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

## Human Health Risk Assessment of Petroleum Hydrocarbons in Contaminated Sites from the Perspective of Components and Properties

Yang Lu<sup>1,2</sup>, Shi Jiaqi<sup>1,2</sup>, Chen Qiang<sup>1,2,\*</sup>, Long Tao<sup>1,2</sup>

1. Nanjing Institute of Environmental Sciences, Ministry of Ecology and Environment, Nanjing 210042, China

2. State Environmental Protection Key Laboratory of Soil Environmental Management and Pollution Control, Nanjing 210042, China

Received 19 December 2020 accepted 28 February 2021

**Abstract:** Human health risk assessment of petroleum hydrocarbons is a common problem in the process of risk assessment of contaminated sites, and it is far more complicated and challenging than the assessment of single pollutants. Currently in China, specific assessment methods for petroleum hydrocarbons have not been established, and misunderstandings in the practice of risk assessment concerning this group of contaminants are common. Therefore, it is important to summarize the concepts and properties of petroleum hydrocarbons, and to study and explore their health risk assessment methods. This paper introduces the basic concepts of petroleum hydrocarbons, analyzes the relationship between the properties of different fractions, reviews and analyzes the applicable requirements, advantages and disadvantages of their analytical methods and human health risk assessment methods, proposes the working method of overall assessment by combining indicator method and fractionation method using typical sample fraction

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2018YFC1801100)

第一作者: 杨璐(1990—), 女, 博士, 研究方向为生态毒理学, E-mail: yanglu@nies.org

\* 通讯作者 (Corresponding author), E-mail: chenqiang@nies.org

percentages, and puts forward suggestions for further research and development based on the current challenges.

**Keywords:** petroleum hydrocarbons; soil; chronic toxicity; human health risk; risk assessment methods

石油烃是污染地块中最为常见的污染物之一<sup>[1]</sup>。根据已有的建设用地土壤污染状况调查结果,其在大部分省份均为检出率前 3 位的特征污染物。对于历史上曾经从事石油开采与加工、加油站、机械加工和化工等行业的地块,石油烃多会作为调查过程的主要关注污染物。因此,石油烃的人体健康风险评估是污染地块土壤污染风险评估过程中的常见问题。

然而,石油烃是一种成分占比不明确的混合物的总称,其中各成分的物理、化学和毒理学性质差异大<sup>[2]</sup>。因此,较单一污染物来说,对其开展风险评估也更为复杂和困难。我国现行的风险评估相关技术导则主要为《建设用地土壤污染风险评估技术导则》(HJ25.3—2019)<sup>[3]</sup>,也包括《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准》(GB36600—2018)<sup>[4]</sup>《工业企业场地环境调查评估与修复工作指南(试行)》<sup>[5]</sup>《建设用地土壤环境调查评估技术指南》<sup>[6]</sup>以及一些地方的标准规范<sup>[7]</sup>,这些技术导则、指南均是对于风险评估一般过程的规范和要求,既未明确石油烃评估时的毒性参数选择,也未明确混合物的评

估方法,对石油烃的风险评估缺乏针对性。这使得一些咨询单位对于石油烃基本概念理解和风险评估的实际操作都存在较多误区。因此,对石油烃开展概念、性质的归纳总结及研究和探索其健康风险评估方法,具有重要的意义。本文综述了建设用地土壤污染风险评估中涉及到的石油烃的概念、性质、分析测试方法及人体健康风险评估方法,并对其后续的研究和发展提出了一些建议。

## 1 石油烃的概念和性质 (Definition and properties of petroleum hydrocarbons)

石油烃是石油精馏获得的各种碳氢化合物的总称,除了石油相关企业中的石油原油与直接精馏产品外,其他工业场地中常见到的苯系物(benzene, toluene, ethylbenzene & xylene, BTEX)、石蜡油(白油、液体石蜡)、石脑油、汽油、煤油、柴油、重质燃料油、润滑油、石蜡和沥青等都属于石油烃<sup>[8]</sup>,在土壤污染状况调查中都会以不同碳数范围的石油烃形式呈现,这些常见物质的主要对应碳数范围如图 1 所示。

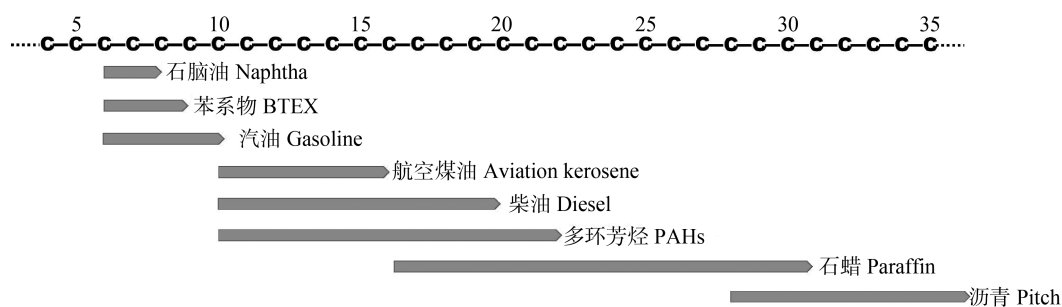


图 1 常见石油产品碳数范围

注: BTEX 表示苯系物, PAHs 表示多环芳烃。

Fig. 1 Common petroleum products and its' ranges of carbon numbers

Note: BTEX means benzene, toluene, ethylbenzene & xylene; PAHs means polycyclic aromatic hydrocarbons.

碳数和苯环结构是影响石油烃中不同化合物物理、化学、生物降解性和毒理学性质的 2 个主要因素。对于正构烷烃来说,沸点随碳数增加而升高,每多一个碳原子,沸点约上升 20 °C<sup>[9]</sup>。支链结构和环结构同样会影响其沸点,即在碳数接近的不同组分,存在高碳数的异构烷烃或芳香烃类沸点小于低碳数的正构烷烃<sup>[10]</sup>。不同的石油烃产品是通过石油分馏

获得的,沸点接近的组分通常会被混合在一起。对混合的石油烃进行研究的过程中,通常采用等效碳数(equivalent carbon number, EC)来代替实际碳数进行研究。EC 是基于正构烷烃的碳数-沸点拟合曲线上该物质沸点对应的碳数。根据是否存在苯环结构,可以将石油烃分为脂肪类和芳香类两大类。

在表 1 中列出了美国总石油烃工作组(Total Pe-

troleum Hydrocarbon Criteria Working Group, TPHC-WG)发布的石油烃馏分性质的摘要。蒸气压反映了其在土壤中的挥发性,可以看出,随着 EC 的上升,其在土壤中的挥发性下降;在相同的 EC 范围内,脂肪烃和芳香烃无显著差异。亨利常数反映了其水溶解相的挥发性,脂肪类的水相挥发性均显著大于芳香烃,且脂肪类的水相挥发性随 EC 的变化幅度很小,芳香烃的水相挥发性随 EC 的增加而降低。脂肪烃和芳香烃的溶解度随 EC 的增加而下降,相同 EC 情况下,芳香烃的溶解度大于脂肪烃,低 EC 的脂肪烃与高 EC 的芳香烃具有相似的溶解度。土壤有机碳-水分配系数(organic carbon-water partitioning coefficient,  $K_{oc}$ )反映了不同有机物在土壤中的吸附性,EC 越高,脂肪烃和芳香烃在土壤中的分配就越多;脂肪烃比芳香烃在 EC 增加时,  $K_{oc}$  上升更快。

不同组分石油烃的生物降解性对其具体结构更敏感。简单的脂肪烃最容易被降解,其次是带有烷基的苯与萘的同系物,支链结构、环状结构、多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)以及苯与萘都更难降解<sup>[12]</sup>。石油烃的降解主要通过微生物的羟化作用、脱氢作用和过氧化作用等方式,包括好氧降解和厌氧降解<sup>[13]</sup>。好氧降解比厌氧降解的速率更快,所需时间更短<sup>[14]</sup>。

石油烃中不同组分的毒理学性质具有巨大的差

异<sup>[15]</sup>。苯和苯并[a]芘均为国际癌症研究机构(International Agency for Research on Cancer, IARC)认定的1类致癌物,具有较强的致癌性,在饮用水中的许可浓度分别为  $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $0.01 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ <sup>[16]</sup>;而苯并[a]芘的同分异构体苯并[e]芘则无致癌性<sup>[17]</sup>。液体石蜡(白油)是石油烃中的一种安全的组分,被广泛地使用于食品、婴幼儿护肤品和医疗用品当中,甚至可直接口服作为通便药物使用,日允许摄入量达到  $90 \text{mL}\cdot\text{d}^{-1}$ <sup>[18]</sup>。

在物理、化学和生物作用下,石油烃不同组分的环境行为和归趋模式各异,不同组分的占比也会不断发生变化。由于存在这些性质差异,如果在石油烃的风险评估中使用统一的概化参数,必然会导致低估或高估其风险。

## 2 石油烃的分析方法 (Analytical methods of petroleum hydrocarbons)

对样品中石油烃的含量进行有效的定量分析是准确评估其风险的重要前提。需要注意的是,在不同的分析测试方法标准中使用了总石油烃(total petroleum hydrocarbon, TPH)、石油类和含油量等概念,其实质是相同的,仅仅是不同行业传统造成的名称不一致<sup>[19]</sup>。常用石油烃的测定方法包括重量法、红外分光光度法、紫外分光光度法、气相色谱法和气相色谱-质谱法等<sup>[20]</sup>。

表1 石油烃馏分性质<sup>[11]</sup>

Table 1 Properties of petroleum hydrocarbons fractions<sup>[11]</sup>

馏分 Fractions	蒸气压/Pa Vapor pressure/Pa	亨利常数/( $\text{cm}^3\cdot\text{cm}^{-3}$ ) Henry' slaw constants/( $\text{cm}^3\cdot\text{cm}^{-3}$ )	溶解度/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) Solubility/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$\log K_{oc}$
芳香烃 Aromatic				
EC5 ~ EC7	11 145.8	1.5	220	3
EC>7 ~ EC8	3 546.4	0.86	130	3.1
EC>8 ~ EC10	638.3	0.39	65	3.2
EC>10 ~ EC12	63.8	0.13	25	3.4
EC>12 ~ EC16	48.6	0.028	5.8	3.7
EC>16 ~ EC21	0.111	0.0025	0.65	4.2
EC>21 ~ EC35	0.000045	0.000017	0.0066	5.1
脂肪烃 Aliphatic				
EC5 ~ EC6	35 463.8	47	36	2.9
EC>6 ~ EC8	6 383.5	50	5.4	3.6
EC>8 ~ EC10	638.3	55	0.43	4.5
EC>10 ~ EC12	63.8	60	0.034	5.4
EC>12 ~ EC16	7.7	69	0.00076	6.7
EC>16 ~ EC35	0.111	85	0.000025	8.8

注:  $\log K_{oc}$  表示土壤有机碳-水分配系数( $K_{oc}$ )的常用对数; EC 表示等效碳数。

Note:  $\log K_{oc}$  means the Briggs logarithm of organic carbon-water partitioning coefficient; EC means equivalent carbon number.

国际上对于石油烃的分析方法有较为广泛的研究,国际标准化组织(ISO)和美国的多个机构与州立环保部门如美国环境保护局(United States Environmental Protection Agency, US EPA)<sup>[21-23]</sup>、TPHCWG<sup>[10]</sup>、德克萨斯州<sup>[24-25]</sup>、华盛顿州<sup>[26]</sup>和马赛诸塞州<sup>[27-29]</sup>都开发了相关的石油烃分析方法。其中,基于气相色谱和气相色谱-质谱的方法,如 TPHCWG 的方法和德克萨斯州的 TX 1005、TX 1006 方法等,不仅可以区分不同碳数(或等效碳数)段的含量,还借助硅胶净化等手段区分脂肪烃和芳香烃<sup>[30]</sup>。

在国家标准方法颁布前,我国污染地块的石油烃测试往往参照 US EPA 的分析测试方法进行,通常采用的包括 US EPA Methods 8260、US EPA Methods 8215 等方法<sup>[21-22]</sup>。在开展风险评估工作过程中,部分研究人员会根据工作需要,基于碳数或等效碳数进行细分,但较少对脂肪烃和芳香烃进行区分。2019 年,《土壤和沉积物 石油烃(C<sub>6</sub>-C<sub>9</sub>)的测定 吹扫捕集/气相色谱法》<sup>[31]</sup>和《土壤和沉积物 石油烃(C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>)的测定 气相色谱法》<sup>[32]</sup>颁布。这 2 项标准规定了土壤中石油烃(C<sub>6</sub>~C<sub>9</sub>)、石油烃(C<sub>10</sub>~C<sub>40</sub>)两段馏分含量的测定方法,一方面提高了我国土壤中石油烃测试方法的规范性,但另一方面,由于无法对碳数进一步分段和区分脂肪烃与芳香烃提供支持<sup>[33]</sup>,使得石油烃分段分析测试结果失去了法理支撑。基于红外分光光度法的土壤中石油烃(石油类)的测试方法标准在 2018 年与上述标准同期征求意见后,并未同期发布<sup>[34]</sup>。对于水体中的石油烃,红外分光光度法、紫外分光光度法和气相色谱法标准均已发布,基于荧光分光光度法、重量法的标准于 2018 年公开征求意见后,目前尚未发布<sup>[35]</sup>。

总体而言,没有一种现行的石油烃的分析测试方案能够准确测定定义上的石油烃总量,即使是把一些不同分析方法的结果进行相加或者相减。对比试验表明<sup>[19,36-37]</sup>,不同测试方法获得的 TPH 存在一定差异,但不同测试方法的检测结果不存在必然的大小关系,往往因样品而异。主要原因包括以下方面:(1)大部分石油烃分析方法无法覆盖等效碳数超过 40 的部分<sup>[38]</sup>;(2)一些极性较弱的非石油烃物质如某些动植物中的有机物等会被错误地计入石油烃的总量<sup>[9,39]</sup>,即使采取了硅胶净化等前处理手段,也无法彻底去除这些干扰物质;(3)采用气相色谱的方法检测石油烃的过程中,因等效碳数在 10 左右的石油烃处于挥发性有机物与半挥发性有机物的界限

上,通常会在碳数 10 附近将其进行分段后分别采用不同分析方法进行测试,而 2 种方法测得的石油烃会存在一定的重叠<sup>[9]</sup>。

### 3 石油烃的风险评估方法 (Risk assessment methods of petroleum hydrocarbons)

石油烃的人体健康风险评估方法可分为 3 类:指示剂法、整体法和分馏法<sup>[40]</sup>,而实际中会根据需求采取多种方法的组合。不同国家和地区对 3 类方法的使用情况如表 2 所示。

#### 3.1 指示剂法

指示剂法是采用指示化学品的风险来作为整个石油烃的风险,其基本假定是指示化学品的风险贡献率远高于其他组分。指示剂法是历史最久,也是使用最为广泛的石油烃风险评估方法。由于 BTEX 与 PAHs 的毒性较强,关注度较高,研究也较为充分,而且苯和部分 PAHs 具有致癌性,大部分采用指示剂法的国家和地区都选择 BTEX 和/或 PAHs 作为石油烃的指示化学品。甲基叔丁基醚(methyl tert-butyl ether, MTBE)和叔丁醇(tert-butanol, TBA)虽然不属于碳氢化合物,但是作为燃料油的常用添加剂,在美国西维吉尼亚州等少数地区也被作为石油烃风险评估的指示化学品<sup>[40]</sup>。该方法的不足之处显而易见。虽然指示化学品的毒性比其他组分更强,但该方法忽视了指示化学品在石油烃总质量中的占比。即当指示化学品在石油烃总质量中的占比较低时,仅计算指示化学品的风险会导致对于石油烃整体风险的低估。

2018 年,美国国际技术与监管委员会(Interstate Technology & Regulatory Council, ITRC)对于 44 个州共 53 个州政府监管项目的问卷调查表明,约有 1/3 的项目仅采用指示剂法支撑石油烃风险评估<sup>[40]</sup>。全球范围内,鉴于指示剂法固有的缺陷,目前单独使用该法的国家和地区相对较少。由表 2 可知,仅日本<sup>[41]</sup>和德国<sup>[42]</sup>单独使用指示剂法,其选择的指示化学品均为苯和苯并[a]芘。实际上,包括我国在内的绝大部分的国家和地区,大都将指示剂法作为重要组成部分,纳入石油烃土壤污染风险评估组合方法体系。例如,我国的《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准》(GB36600—2018)<sup>[41]</sup>将 5 种 BTEX 和 8 种 PAHs 列入基本项目,同时将石油烃(C<sub>10</sub>~C<sub>40</sub>)列入其他项目,考虑其整体毒性。

近年来针对指示剂法的风险评估研究重点关注指示化学品本身的精细化风险评估方法。蒸气入侵是苯系物最为主导的暴露途径<sup>[43]</sup>。传统的蒸气入侵



模型(即 J & E 模型)基于污染物沿一维垂向传递且达到稳态、无优势流通道、土壤性质均一、污染源浓度稳定不变、无生物降解的假设,模拟污染物蒸气穿过土壤和建筑底板间隙进入室内的过程。由于忽略了生物降解的影响,该模型在评估苯系物的风险时

被认为过度保守<sup>[44]</sup>。目前亟待阐明生物降解<sup>[45]</sup>、优先通道<sup>[46]</sup>和室内压力波动<sup>[47]</sup>对于苯系物蒸气入侵的影响。PAHs 的主要暴露途径为直接摄入污染土壤,因此针对 PAHs 风险评估的研究侧重其土壤生物有效性<sup>[48-50]</sup>。

表 2 不同国家和地区石油烃评估方法使用情况

Table 2 Use of petroleum hydrocarbon assessment methods in different countries and regions

国家和地区 Countries and regions	指示剂法 Indicator chemical approach	整体法 Whole product approach	分馏法 Fractionation approach	备注 Remark
美国环境保护局(US EPA) United States Environmental Protection Agency (US EPA)	○	○	○	仅有特定的燃料具有独立的筛选值和毒性参数 Only some fuels have independent screening values and toxicity parameters
德克萨斯州 Texas	○	×	○	制定了专门的馏分划分标准和测试方法 Specified approach to fractionation and analysis methods
美国 USA 马萨诸塞州 Massachusetts	○	×	○	制定了专门的馏分划分标准和测试方法 Specified approach to fractionation and analysis methods
西维吉尼亚州 West Virginia	○	○	×	2个管理计划,分别使用基于汽油、柴油等产品的整体方法和苯、苯并[a]芘、甲基叔丁基醚等的指示剂法 Two programs, whole product methods based on products such as gasoline and diesel was used in one and indicator methods for benzene, benzo[a]pyrene, methyl tert-butyl ether was used in the other
英国 UK	○	×	○	筛选标准中只考虑了指示剂,评估中建议采用分馏方法 Only the indicator was considered in the screening criteria, and fractionation was suggested in the assessment
加拿大 Canada	○	×	○	筛选标准中只考虑了指示剂,评估中建议采用分馏方法 Only the indicator was considered in the screening criteria, and fractionation was suggested in the assessment
新西兰 New Zealand	○	×	○	馏分不区分脂肪类和芳香类 No distinction between aliphatic and aromatic fractions
日本 Japan	○	×	×	苯作为指示剂 Benzene as indicator chemical
德国 Germany	○	×	×	苯并[a]芘作为指示剂 Benzo[a]pyrene as indicator chemical
荷兰 the Netherlands	○	○	×	矿物油的标准制定中考虑了各馏分风险 Risks of each fraction are considered in the standards for mineral oils
国家标准 National standard	○	×	○	只考虑了 C <sub>10</sub> ~ C <sub>40</sub> 馏分 Only C <sub>10</sub> ~ C <sub>40</sub> fractions were considered
中国 China 中国香港 Hong Kong, China	○	×	○	馏分不区分脂肪类和芳香类 No distinction between aliphatic and aromatic fractions
中国台湾 Taiwan, China	○	○	×	标准考虑了整体 TPH Whole TPH was considered in the standard

注:○表示使用该方法,×表示未使用;TPH表示总石油烃。

Note: ○ means the method is used, and × means it is not used; TPH stands for total petroleum hydrocarbon.

### 3.2 整体法

整体法是采用统一的毒性参数评估整个石油烃、原油或某一种石油分馏产品的风险。该方法的优点是计算过程简便易行,且分析测试难度较低。但是该法亦存在以下不足:(1)理论上该毒性参数仅仅适用于“新鲜”的产品,石油烃进入土壤后各种环境行为会改变其组分的比例,从而造成风险评估的不确定性随时间逐渐增加;(2)不同来源的原油或石油产品本身也存在成分差异,因此直接采用该方法进行风险评估的不确定性可能偏高。

ITRC 的调查显示,有 1/3 的项目采用整体法进行石油烃的风险评估<sup>[40]</sup>。部分国家会考虑其作为筛查性的标准,如荷兰<sup>[51]</sup>等一些欧盟国家;US EPA 也会为一些特殊的石油产品如 JP-4 航空煤油赋予毒性参数和筛选值<sup>[52]</sup>。值得说明的是,荷兰在对矿物油制定整体标准的过程中,实质上分别考虑了各馏分的风险<sup>[53]</sup>。中国台湾地区采用整体 TPH 作为石油烃的标准<sup>[54]</sup>。

### 3.3 分馏法

分馏法是将石油烃划分为多个馏分,然后对每种馏分单独进行评估的方法。分馏法考虑了指示剂化学品之外的组分带来的风险<sup>[40]</sup>,通常与指示剂法联合使用。该方法相较另外 2 种方法,评估的不确定性低,评估结果更接近实际风险,但该方法本身计算过程复杂,而且须匹配气相色谱-质谱仪测定石油烃组分,分析难度和成本都较高。

馏分的划分是分馏法的关键。理论上,馏分划分的越细,其评估的不确定性越低,相应的测试成本也会越高。对于如何平衡两者存在较大的争议<sup>[55]</sup>:TPHCWG 共划分了 13 种馏分<sup>[15]</sup>;美国马萨诸塞州采用了 8 种馏分的划分方法<sup>[27-29]</sup>;而 US EPA 所采用的区域筛选值(RSLs)制订了 6 种馏分的毒性参数和筛选值<sup>[52]</sup>;新西兰在不区分脂肪类和芳香类的情况下划分为了 3 种馏分<sup>[56]</sup>。英国推荐使用了 TPHCWG 和美国马萨诸塞州的划分方法<sup>[57]</sup>,但实际应用中,考虑其成本问题,对于是否区分脂肪类和芳香类存在争议<sup>[58]</sup>。ITRC 的调查显示美国使用分馏法的略少于项目总量的 1/3<sup>[40]</sup>。我国已发布的分析测试标准并未支撑对于脂肪类和芳香类的区分,馏分划分采用了碳数 10 作为分界线<sup>[31-32]</sup>,而筛选值中仅考虑了 C<sub>10</sub>~C<sub>40</sub> 段作为筛选标准<sup>[4]</sup>。不同国家和机构石油烃馏分划分情况如表 3 所示,综合以上可以看出:(1)是否区分脂肪类和芳香类是首要问题,其对

于不确定性和分析成本都有较大的影响;(2)考虑到分析测试方法的影响和挥发性的差异,等效碳数在 8~10 左右是一个普遍的划分界限;(3)另一个常见的划分界限是等效碳数在 15~16 附近;(4)毒性参数通常考虑上面提到的因素而划分为 6 种(TPHCWG 额外考虑了 EC>35 的脂肪烃,共 7 种),其细化的馏分划分也只是考虑了馏分间物理性质的不同,并未进一步区分毒性参数。

需要特别指出的是,分馏方法评估的石油烃风险,是在已经评估了指示剂风险之后的残余风险<sup>[40]</sup>,因此需要在馏分的分析结果中扣除指示剂的质量,从而避免风险被重复计算。《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准》(GB36600—2018)<sup>[4]</sup>制定过程中,并未给出 C<sub>6</sub>~C<sub>9</sub> 段石油烃的筛选值,也是基于以上考虑:该段石油烃主要风险来源为 BTEX,大部分已经作为指示剂进行了单独的定量评估。针对土壤中石油烃 C<sub>10</sub>~C<sub>40</sub> 段石油烃筛选值的制定,GB36600—2018<sup>[4]</sup>实际上采用了同样未区分脂肪类和芳香类的中国香港地区石油烃馏分 C<sub>10</sub>~C<sub>16</sub> 的毒性参数取值;而管制值由于考虑了馏分 C>16 部分的毒性较小,在计算值的基础上有所放宽。我国地下水标准中尚缺少石油烃的相关限值,另一方面,由于中国香港地区石油烃馏分 C<sub>10</sub>~C<sub>16</sub> 的毒性参数取值未考虑部分馏分存在的吸入毒性,在评估非饮用条件下地下水的健康风险时采用该参数会严重低估风险。

上海市于 2020 年 3 月 16 日发布的地区性指南中提出了我国首个采用分馏法进行评估的解决方案,并推荐了典型行业的石油烃(C<sub>10</sub>~C<sub>40</sub>)各碳段(馏分)分配比例<sup>[7]</sup>。该方案在解决目前分馏的测试方法成本过高且缺少法理支撑的问题上进行了有效的尝试,近期在长三角的一些项目中得到了一定程度的应用。但是,其本质是基于推荐分段比例的一种特殊的整体法,故仍存在推荐的馏分比例与实际地块内比例差异未知的问题,地块间馏分比例的不确定性可能会导致评估不确定性过大。因此,该做法仍然更适合在地块筛选阶段使用。

即使进行了馏分的划分,每一段馏分仍然是一种成分组成均不明确的复杂混合物。如何设置每段馏分的毒性参数和理化参数才能保证既不遗漏风险,也能尽量减少高估风险,仍有待进一步研究。TPHCWG 的做法是采用一种替代化合物的参数来作为相应馏分的毒性参数<sup>[15]</sup>,该做法被其他标准或

指南沿用,但学界对于替代化合物的选择仍存在广泛争议<sup>[52,58]</sup>。芳香类中短链的馏分通常使用的替代化合物为甲苯和萘<sup>[15,52,59]</sup>等,对于我国而言,其作为指示化学品已经进行了单独的评估,这种情况下如何选择替代化合物仍需要进一步的研究。

#### 4 展望 (Prospect)

总体而言,指示剂法是完整评估石油烃风险的必要组成部分。对于指示剂之外的残余风险,整体法和上海地方指南的做法都具有显著的成本优势,但也都存在不能准确反映实际风险的问题;分馏法理论上是更为科学准确的评估手段,但受限于认识水平和经济成本,全部采用该方法也并不合理,其他的方法仍有其发挥作用的空間。在疑似污染地块筛

选阶段,单独采用指示剂法或整体法通常足以满足初步评估需要。进入详细风险评估阶段,参考上海地方指南的思路采用不同馏分分段评估的基础上,通过采用少量典型样品进行馏分测试所确定的各馏分实际占比来代替推荐的各段比例,可以进一步降低评估的不确定性,是在有限成本情况下进行精确评估的推荐做法,但该方法仍然面临馏分分段尚无国标检测方法,检测结果目前缺少法理支撑的问题。

近年来随着土壤污染防治相关标准、规范和指南的发布,我国已经逐渐形成了污染地块石油烃的人体健康风险评估的方法体系。然而,我国实现精细化和本土化的石油烃风险评估,尚面临三方面问题:(1)亟需制定一套能够科学、有效和规范地支撑石油烃风险评估的定量测试方法;(2)需明确适合于

表3 不同国家和机构石油烃馏分划分情况

Table 3 Petroleum hydrocarbon fractions approach in different countries and institutions

国家 Countries	地区/机构 Regions/Institutions		馏分 Fraction
美国 USA	US EPA	脂肪类 Aliphatic	EC5 ~ EC8, EC > 8 ~ EC16, EC > 16 ~ EC35
		芳香类 Aromatic	EC6 ~ EC < 9, EC9 ~ EC < 22, EC > 22 ~ EC35
	美国总石油烃工作组 (THPCWG) Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group (THPCWG)	脂肪类 Aliphatic	EC > 5 ~ EC6, EC > 6 ~ EC8, EC > 8 ~ EC10, EC > 10 ~ EC12, EC > 12 ~ EC16, EC > 16 ~ EC21
		芳香类 Aromatic	EC > 5 ~ EC7, EC > 7 ~ EC8, EC > 8 ~ EC10, EC > 10 ~ EC12, EC > 12 ~ EC16, EC > 16 ~ EC21, EC > 21 ~ EC35
	德克萨斯州 Texas	脂肪类 Aliphatic	EC > 6 ~ EC8, EC > 8 ~ EC10, EC > 10 ~ EC12, EC > 12 ~ EC16, EC > 16 ~ EC21, EC > 21 ~ EC35
		芳香类 Aromatic	EC > 6 ~ EC8, EC > 8 ~ EC10, EC > 10 ~ EC12, EC > 12 ~ EC16, EC > 16 ~ EC21, EC > 21 ~ EC35
马萨诸塞州 Massachusetts	脂肪类 Aliphatic	VPH(C5 ~ C12), EPH(C9 ~ C36)	
	芳香类 Aromatic	BETX(C6 ~ C8),芳香类 Aromatic C9 ~ C10, PAHs, 芳香类 Aromatic C11 ~ C22	
英国 UK	推荐参考 THPCWG 或马萨诸塞州标准 References to THPCWG or Massachusetts standards are recommended		
加拿大 Canada	EC6 ~ C10, EC > 10 ~ C16, EC > 16 ~ C37, EC > 34		
新西兰 New Zealand	EC7 ~ EC9, EC10 ~ EC14, EC15 ~ EC36		
	国家标准 National standard	EC10 ~ EC40	
中国 China	上海市 Shanghai	脂肪类 Aliphatic	EC > 10 ~ EC12, EC > 12 ~ EC16, EC > 16 ~ EC21, EC > 21 ~ EC35
		芳香类 Aromatic	EC > 10 ~ EC12, EC > 12 ~ EC16, EC > 16 ~ EC21, EC > 21 ~ EC35
	中国香港 Hong Kong, China	EC6 ~ C8, EC9 ~ C16, EC17 ~ C35	

注:VPH 表示挥发性石油烃,EPH 表示可萃取性石油烃。

Note: VPH means volatile petroleum hydrocarbons; EPH means extractable petroleum hydrocarbons.

我国的石油烃馏分划分标准及其配套的毒性参数;(3)研究制定我国的基于生物降解和生物有效性的对石油烃、BTEX 和 PAHs 进行精细化风险评估的技术规范。为支撑上述的工作需求,下一步研究需要突破以下关键问题:(1)能够区分脂肪烃和芳香烃、进行馏分划分的重现性好、成本低廉的石油烃测试方法;(2)阐明石油烃各馏分中典型成分的环境行为、归趋、本土化毒性参数和生物有效性;(3)通过开展经口摄入量、皮肤摄入量、土壤颗粒物吸入量和蒸气入侵模型影响因素研究,构建适合我国实际土地利用情景的暴露模型。

**通讯作者简介:**陈楠(1987—),男,硕士,助理研究员,主要研究方向为土壤污染人体健康风险评估。

#### 参考文献 (References):

- [1] 刘丹青. 我国污染场地土壤石油烃环境质量标准体系的现状与趋势[J]. 中国环境监测, 2020, 36(1): 138-146  
Liu D Q. Current situation and trend of petroleum hydrocarbon related standard system in contaminated site soils of China [J]. Environmental Monitoring in China, 2020, 36(1): 138-146 (in Chinese)
- [2] 黄雪洋. 污染场地地下水中石油烃的生物强化降解及风险管控研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2020: 1-2  
Huang X Y. Research on biodegradation and risk control of petroleum hydrocarbon in groundwater at a contaminated site [D]. Beijing: China University of Geosciences, 2020: 1-2 (in Chinese)
- [3] 中华人民共和国生态环境部. 建设用地土壤污染风险评估技术导则: HJ 25.3—2019[S]. 北京: 中国环境出版集团, 2020  
Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. Technical guidelines for risk assessment of soil contamination of land for construction: HJ 25.3—2019 [S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2020 (in Chinese)
- [4] 中华人民共和国生态环境部. 土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准: GB36600—2018[S]. 北京: 中国环境出版集团, 2019  
Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. Soil environmental quality risk control standard for soil contamination of development land: GB36600—2018 [S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2019 (in Chinese)
- [5] 中华人民共和国生态环境部. 工业企业场地环境调查评估与修复工作指南(试行)[S]. 北京: 中华人民共和国生态环境部, 2014
- [6] 中华人民共和国生态环境部. 建设用地土壤环境调查评估技术指南[S]. 北京: 中华人民共和国生态环境部, 2017
- [7] 上海市生态环境局. 沪环土[2020]62号 上海市建设用地土壤污染状况调查、风险评估、风险管控与修复方案编制、风险管控与修复效果评估工作的补充规定(试行)[S]. 上海: 上海市生态环境局, 2020
- [8] 陈捷. 石油烃组分在土壤和地下水环境中的分布规律与迁移特征研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2018: 3-5  
Chen J. Distribution and migration characteristics of petroleum hydrocarbon components in soil and groundwater environment [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2018: 3-5 (in Chinese)
- [9] Adeniji A O, Okoh O O, Okoh A I. Analytical methods for the determination of the distribution of total petroleum hydrocarbons in the water and sediment of aquatic systems: A review [J]. Journal of Chemistry, 2017, 2017: 1-13
- [10] Weisman W, Vorhees D. Human Health Risk-Based Evaluation of Petroleum Contaminated Site: Implementation of the Working Group Approach [M]. Amherst: Amherst Scientific Publishers, 1998: 27-28
- [11] Potter T L, Simmons K E. Total petroleum hydrocarbon criteria working group series: Volume 2: Composition of petroleum mixtures [R]. Amherst: Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series, 1998
- [12] Rojo F. Degradation of alkanes by bacteria [J]. Environmental Microbiology, 2009, 11(10): 2477-2490
- [13] 吴慧君, 宋权威, 郑瑾, 等. 微生物降解石油烃的功能基因研究进展[J]. 微生物学通报, 2020, 47(10): 3355-3368  
Wu H J, Song Q W, Zheng J, et al. Function genes in microorganisms capable of degrading petroleum hydrocarbon [J]. Microbiology China, 2020, 47(10): 3355-3368 (in Chinese)
- [14] Varjani S J. Microbial degradation of petroleum hydrocarbons [J]. Bioresource Technology, 2017, 223: 277-286
- [15] Edwards D A, Andriot M D, Amoruso M A, et al. Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series: Volume 4: Development of fraction specific reference doses (RfDs) and reference concentration (RfCs) for total petroleum hydrocarbons (TPH) [R]. Amherst: Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series, 1997
- [16] 中华人民共和国国家卫生健康委员会. 生活饮用水卫生标准: GB 5749—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007  
National Health Commission of the People's Republic of China. Standards for drinking water quality: GB 5749—



- 2006 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2007 (in Chinese)
- [17] 万云洋, 朱迎佳, 费佳佳, 等. 环境中的多环芳烃结构及其危害[J]. 油气田环境保护, 2017, 27(6): 23-26,56  
Wan Y Y, Zhu Y J, Fei J J, et al. The structure of polycyclic aromatic hydrocarbons and its danger in the environment [J]. Environmental Protection of Oil & Gas Fields, 2017, 27(6): 23-26,56 (in Chinese)
- [18] 陆凤翔, 杨玉. 临床实用药物手册[M]. 2版. 南京: 江苏科学技术出版社, 2002: 292
- [19] 古文革, 牡丹, 王桂菊. 油田采出水中含油量和外排水中石油类、石油烃的差异分析[J]. 油气田地面工程, 2018, 37(3): 89-92  
Gu W G, Du D, Wang G J. Differential analysis between oil content in oilfield produced water and petroleum and petroleum hydrocarbons in effluent [J]. Oil-Gas Field Surface Engineering, 2018, 37(3): 89-92 (in Chinese)
- [20] 杨慧娟. 土壤中石油烃分段测定方法及根际促生菌强化植物修复研究[D]. 南京: 南京师范大学, 2013: 3-5
- [21] United States Environmental Protection Agency (US EPA). SW-846 Test Method 8015C: Nonhalogenated Organics by Gas Chromatography [S]. Washington DC: US EPA, 2007
- [22] United States Environmental Protection Agency (US EPA). SW-846 Test Method 8260D: Volatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS) [S]. Washington DC: US EPA, 2018
- [23] United States Environmental Protection Agency (US EPA). SW-846 Test Method 8270E: Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS) [S]. Washington DC: US EPA, 2018
- [24] Texas Commission on Environmental Quality (TCEQ). Total Petroleum Hydrocarbons TNRCC Method 1005 [S]. Austin: TCEQ, 2001
- [25] Texas Commission on Environmental Quality (TCEQ). Draft TNRCC Method 1006 [S]. Austin: TCEQ, 2000
- [26] Washington State Department of Ecology. Analytical Methods for Petroleum Hydrocarbons. Publication No. ECY 97-602: 137. [S]. Lacey: Washington State Department of Ecology, 1997
- [27] Massachusetts Department of Environmental Protection (MassDEP). Method for the Determination of Extractable Petroleum Hydrocarbons (EPH) [S]. Boston: MassDEP, 2004
- [28] Massachusetts Department of Environmental Protection (MassDEP). Method for the Determination of Volatile Petroleum Hydrocarbons (VPH) by Gas Chromatography/Mass Spectrometry [S]. Boston: MassDEP, 2004
- [29] Massachusetts Department of Environmental Protection (MassDEP). Method for the Determination of Volatile Petroleum Hydrocarbons (VPH) by Gas Chromatography/Photoionization Detector/Flame Ionization Detector [S]. Boston: MassDEP, 2004
- [30] United States Environmental Protection Agency (US EPA). SW-846 Test Method 3630C: Silica Gel Cleanup [S]. Washington DC: US EPA, 2018
- [31] 中华人民共和国生态环境部. 土壤和沉积物 石油烃(C<sub>6</sub>-C<sub>9</sub>)的测定 吹扫捕集/气相色谱法: HJ 1020—2019 [S]. 北京: 中国环境出版集团, 2020  
Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. Soil and sediment—Determination of petroleum hydrocarbons (C<sub>6</sub>-C<sub>9</sub>)—Purge and trap/gas chromatography: HJ 1020—2019 [S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2020 (in Chinese)
- [32] 中华人民共和国生态环境部. 土壤和沉积物 石油烃(C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>)的测定 气相色谱法: HJ 1021—2019 [S]. 北京: 中国环境出版集团, 2020  
Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. Soil and sediment—Determination of petroleum hydrocarbons (C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>)—Gas chromatography: HJ 1021—2019 [S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2020 (in Chinese)
- [33] 李桂香, 高岩, 张青. 环境样品中石油烃的分类/分段检测技术[J]. 实验室研究与探索, 2016, 35(4): 30-33  
Li G X, Gao Y, Zhang Q. Testing technology of total petroleum hydrocarbon speciation/fractions in the environmental samples [J]. Research and Exploration in Laboratory, 2016, 35(4): 30-33 (in Chinese)
- [34] 中华人民共和国生态环境部. 关于征求《土壤 石油类的测定 红外光度法》等七项国家环境保护标准意见的函[EB/OL]. (2018-09-12) [2020-12-16]. [http://www.mee.gov.cn/gkml/sthjbgw/stbgth/201809/t20180921\\_626427.htm](http://www.mee.gov.cn/gkml/sthjbgw/stbgth/201809/t20180921_626427.htm).
- [35] 中华人民共和国生态环境部. 关于征求《水质 石油类的测定 紫外分光光度法(征求意见稿)》等三项国家环境保护标准意见的函[EB/OL]. (2018-05-30) [2020-12-16]. [http://www.mee.gov.cn/gkml/sthjbgw/stbgth/201806/t20180601\\_442260.htm](http://www.mee.gov.cn/gkml/sthjbgw/stbgth/201806/t20180601_442260.htm).
- [36] 谢楠, 徐佼佼. 水质中石油类(红外分光光度法)与石油烃(GC\_MS和GC\_FID)的检测结果比较[J]. 资源节约与环保, 2015(3): 93-94
- [37] 李晶晶, 白光明, 于瀛鑫. GC-MS法与红外分光光度法测定水中石油类含量的方法比对[J]. 黑龙江科技信息, 2017(4): 156-157
- [38] McMillen S J. Risk-Based Decision-Making for Assessing Petroleum Impacts at Exploration and Production Sites

- [M]. Washington DC: Department of Energy, 2001
- [39] Zemo D A. White paper: Analytical methods for total petroleum hydrocarbons (TPH) [R]. Washington DC: American Petroleum Institute (API), 2016
- [40] Interstate Technology and Regulatory Council (ITRC). TPH risk evaluation at petroleum-contaminated sites [R]. Washington DC: ITRC, 2018
- [41] にほん環境省. 環境庁告示第 46 号, 土壌の汚染に係る環境基準[S]. とうきよう: にほん環境省, 1991  
Ministry of the Environment of Japan. Environment Agency Notification No. 46, Environmental Standard for Soil Contamination [S]. Tokyo: Ministry of the Environment of Japan, 1991 (in Japanese)
- [42] Bundesregierung. BGBl. I S. 1554, Federal Soil Protection and Contaminated Sites Ordinance(BBodSchV) [S]. Berlin: The Federal Republic of Germany, 1999
- [43] Yao Y J, Verginelli I, Suuberg E M. A two-dimensional analytical model of petroleum vapor intrusion [J]. *Water Resources Research*, 2016, 52(2): 1528-1539
- [44] Yao Y J, Shen R, Pennell K G, et al. A review of vapor intrusion models [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(6): 2457-2470
- [45] Ma J, Lahvis M. Rationale for soil-gas sampling to improve vapor intrusion risk assessment in China [J]. *Groundwater Monitoring & Remediation*, 2020, 40: 12-13
- [46] Beckley L, McHugh T. A conceptual model for vapor intrusion from groundwater through sewer lines [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 698: 134283
- [47] Yao Y J, Xiao Y T, Luo J, et al. High-frequency fluctuations of indoor pressure: A potential driving force for vapor intrusion in urban areas [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 710: 136309
- [48] Idowu O, Kim Anh Tran T, Baker P, et al. Bioavailability of polycyclic aromatic compounds [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 736: 139574
- [49] Liu X L, Ji R, Shi Y, et al. Release of polycyclic aromatic hydrocarbons from biochar fine particles in simulated lung fluids: Implications for bioavailability and risks of airborne aromatics [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 655: 1159-1168
- [50] Gao P, da Silva E B, Townsend T, et al. Emerging PAHs in urban soils: Concentrations, bioaccessibility, and spatial distribution [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 670: 800-805
- [51] Ministry of Infrastructure and Water Management of the Netherlands. Soil Remediation Circular 2013 [S]. Bilthoven: Ministry of Infrastructure and Water Management of the Netherlands, 2013
- [52] United States Environmental Protection Agency (US EPA). Regional Screening Levels (RSLs) Risk Assessment [EB/OL]. [2020-12-16]. <https://www.epa.gov/risk/regional-screening-levels-rsls>.
- [53] National Institute for Public Health and the Environment (RIVM). A proposal for revised intervention values for petroleum hydrocarbons (mineral oil) on base of fractions of petroleum hydrocarbons. RIVM report 711701015 [R]. Bilthoven: RIVM, 1999
- [54] 中国台湾地区环境保护局. 土壤污染管制标准[S]. 台北: 中国台湾地区环境保护局, 2011
- [55] 曹云者, 施烈焰, 李丽和, 等. 石油烃污染场地环境风险评估与风险管理[J]. *生态毒理学报*, 2007, 2(3): 265-272  
Cao Y Z, Shi L Y, Li L H, et al. Petroleum hydrocarbons-contaminated sites and related risk-based management strategy [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2007, 2(3): 265-272 (in Chinese)
- [56] Ministry for the Environment of New Zealand. Guidelines for assessing and managing petroleum hydrocarbon contaminated sites in New Zealand. ME 1074. [S]. Wellington, New Zealand: Ministry for the Environment of New Zealand, 1997
- [57] Environment Agency. Principles for evaluating the human health risks for petroleum hydrocarbons in soils: A consultation paper [J]. R&D Technical Report, 2003: 1
- [58] Environment Agency of United Kingdom. Review of comments on: Environment Agency public consultation paper—Principles for evaluating the human health risks from petroleum hydrocarbons in soils. Science Report P5-080/TR2 [R]. Bristol: Environment Agency of United Kingdom, 2004
- [59] Twerdok L E. Development of toxicity criteria for petroleum hydrocarbon fractions in the Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group approach for risk-based management of total petroleum hydrocarbons in soil [J]. *Drug and Chemical Toxicology*, 1999, 22(1): 275-291 ◆