

The Application of CLEA Model in Accessing Health Risks of PAHs in Soil

Sihong Chao, Yanxue Jiang, Li Qiao, Hongbin Cao*

College of Resource Science and Technology, Beijing Normal University, Beijing 100875, China

CLEA 模型在土壤多环芳烃健康风险评价中的应用

晁思宏, 蒋艳雪, 乔莉, 曹红斌*

¹北京师范大学资源学院, 北京 100875, 中国

Abstract

The concentrations of PAHs in 29 soil samples in a little town in southern Jiangsu were detected. Based on these soil concentration data and parameters from existing studies for this area, we use contaminated land exposure assessment (CLEA) model developed by Environment Agency of United Kingdom to analyze the Average Daily Exposure (ADE) and subsequent health risks of the local residents for their exposure to PAHs in soil. The health risk assessment shows that oral and dermal contact to soil are the two main pathways for PAHs exposure. Compared to children and teenagers (0-16), the adults (16-65) have higher accumulative carcinogenic risk. However, the annual mean carcinogenic risk of the children is higher than adults. Generally speaking, women have a little higher carcinogenic risk than men. The health risks of all the groups exceed 10^{-6} , which need to be concerned.

Keywords: CLEA model, PAHs, Health risk assessment

摘要

本文以苏南某镇 29 个土壤样品中 16 种多环芳烃 (PAHs) 的浓度数据为基础, 采用英国环境保护署开发的污染场地暴露评估模型 (CLEA), 通过模型参数本地化, 计算了当地居民对土壤中多环芳烃的暴露量, 并进一步评价相应的健康风险。结果表明: 经口摄入和皮肤接触是健康风险较大的两种暴露途径,

成人(16-65)与少年儿童(0-16)相比, 累积致癌风险较大, 但儿童的年平均致癌风险高于成人, 女性的致癌风险高于男性。所有人群的致癌风险都超过了 10^{-6} , 应当引起关注。

关键词: CLEA 模型, 多环芳烃, 健康风险评价

1. 引言

多环芳烃 (PAHs) 是指由两个或两个以上苯环以稠环形式相连组成的一类有机污染物, 广泛存在于环境介质中。PAHs 主要来源于化石燃料、生物质等的不完全燃烧以及石油及其衍生品的挥发、泄漏等^[1]。其中, 由于 16 种多环芳烃包括萘(NAP)、二氢萘(ACE)、苊烯(ACY)、苊(FLO)、菲(PHE) 蒽(ANT)、荧蒽(FLA)、芘(PYR)、苯并[a]蒽(BaA)、屈(CHR)、苯并[b]荧蒽(BbF)、苯并[k]荧蒽(BkF)、苯并[a]芘(BaP)、二苯并[a,h]蒽(DahA)、茚并[1,2,3-cd]芘(IcdP) 和苯并[ghi] 芘(BghiP), 具有持久性、毒性和生物蓄积性, 美国环境保护署 (USEPA) 将其列为优先控制污染物^[2]。多环芳烃的健康风险评价通常是基于毒性当量法将 16 种多环芳烃的浓度等效为致癌的苯并[a]芘 (BaP) 的浓度并结合人体暴露途径计算得到其暴露量, 最后根据 BaP 的致癌斜率因子 (SF) 计算得到其终生致癌风险 (ILCR)。

土壤中多环芳烃对人体造成健康危害的主要途径^[3,4]包括经口摄入 (意外)、皮肤接触和吸入 (呼吸含有污染土壤的空气)。其中, 经口摄入是最主要的途径^[4]。但对于种植农作物的居民来说, 通过膳食摄入污染土壤生产出的农作物对其健康的影响也不容忽视。CLEA (Contaminated Land Exposure Assessment) 模型^[5]是英国环境保护署推荐用来进行污染场地评价以获取土壤指导限值 (Soil Guideline Values, SGVs)

*通讯作者: 201421190003@mail.bnu.edu.cn

的模型,暴露场景包括近地表人类活动和食用污染场地种植的农作物^[6]。虽然该模型自身并不计算污染物的健康风险,但由于其对目标人群在指定暴露场景下不同暴露途径的平均日暴露量(Average Daily Exposure, ADE)值的计算非常完善,所以也被用于污染物健康风险的计算^[7]。

本文利用CLEA模型,计算了当地居民通过经口摄入(包括直接食入土壤和食用当地农产品的间接食入)、皮肤接触以及吸入途径对土壤中PAHs的暴露,进而对其产生的致癌风险进行了评价,为评估当地PAHs的健康风险和CLEA在健康风险评估中的应用提供数据支持。

2. 材料与与方法

2.1. 研究区概况与采样

土壤样品采集地区为苏南地区某镇。该镇工业发达,主要产业包括生物医药、冶金机械、针织服装等。同时,全境内道路四通八达,随处可见各种集装箱货车、化工原料货车进而导致当地汽车尾气污染严重。在经济发展的过程中,当地企业的废气排放和机动车尾气排放均会造成多环芳烃在土壤中的累积,进而对当地居民的健康产生危害。

本文于2009年9月在研究区随机布设29个样点进行土壤样品采集。采样时先除去1-2 cm 枯枝落叶层,用土钻采集0-10 cm 的土壤层样品,将其放入密封袋中密封运输至实验室,低温避光保存。运回实验室后,将土壤样品平摊在白纸上,置于阴凉通风处,温度不高于15°C,自然风干,用镊子挑除石块、植物残体等物质之后进一步碾磨,样品过0.224 mm(70目)筛,用于土壤PAHs测定。

2.2. 多环芳烃测定方法及质量控制

用天平精确称取5.0g土壤样品于萃取管中,并加入5种回收率指示物(萘-d8、屈-d10、蒽-d10、苊-d12和芘-d12)的混合溶剂,进行微波提取;将提取液经0.45mm 玻璃纤维滤膜真空抽滤分离,转移到茄形瓶中,转换正己烷溶剂,用真空旋转蒸发仪在37°C 浓缩至1ml;将浓缩液过硅胶氧化铝层析柱,用正己烷淋洗后,用正己烷和丙酮(体积比1:1)的混合溶剂淋洗并浓缩至1ml,转换溶剂为正己烷后浓缩至1ml,加入内标物2-氟联苯、对三联苯。将浓缩液转

移至气相小瓶中,用气相色谱质谱联用仪(GC-MS)测定16种多环芳烃。

实验时每个样品都进行了3个平行样品的测定,样品的回收率在70%-120%之间。16种PAHs标准曲线的确定系数(R²)在0.989-0.999之间。

2.3. 基于CLEA模型的暴露评估

本文应用CLEA软件1.071版本进行数据分析。CLEA模型通过计算目标人群在不同暴露场景下的平均日暴露量(Average Daily Exposure, ADE)值,并与健康标准值(Health Criteria Values, HCV)进行比较推算出土壤标准限值。本文中只利用模型计算不同途径下的ADE值,计算公式如下:

$$ADE = \frac{(IR_{oral} \times EF_{oral} \times ED_{oral})}{BW \times LT} + \frac{(IR_{inh} \times EF_{inh} \times ED_{inh})}{BW \times LT} + \frac{(IR_{derm} \times EF_{derm} \times ED_{derm})}{BW \times LT} \quad (1)$$

其中, ADE为来源于土壤的某化学物质的人体平均日摄入量, mg/(kg·d); IR为化学物质的摄入量,单位 mg/d; EF为暴露频率,单位 d/y; ED为暴露时间,单位为 y; BW为体重,单位为 kg; LT为寿命75年。其中,下标 oral, inh, derm 分别代表经口摄入、吸入和皮肤接触途径。

2.4. 模型关键参数及取值

表1、2为模型相关参数取值。当地居住环境为房前屋后种植农作物,故设定的暴露场景为生产农产品的居住用地(Residence with produce);土壤质地为粉黏土(Silty clay loam);建筑物类型为接近当地房屋特征的小排房屋(Small terraced house);目标人群为年龄范围为0-75岁的男性和女性。CLEA模型将年龄分为18个等级:0-1、1-2、2-3、3-4、4-5、5-6、6-7、7-8、8-9、9-10、10-11、11-12、12-13、13-14、14-15、15-16、16-65、65-75岁,其中前16个等级为儿童阶段,16-65为成年工作阶段、65-75岁为退休阶段。经口摄入途径包括:土壤、灰尘直接经口摄入、自种农作物(富集土壤中的污染物)膳食摄取、农作物表面灰尘摄取。皮肤接触途径包括室内、室外土壤、灰尘皮肤接触;吸入途径包括室内、室外灰尘吸入以及室内、室外土壤挥发气态污染物吸入。表2中标注的相关参数参考了《中国居民营养与健康状况调查报告

Risk Analysis and Crisis Response in Big Data Era (RAC-16)

之十 2002 营养与健康状况数据集》中一类农村相关参数或《中国人群暴露参数手册（成人卷）》中江苏农村相关参数，其余均为模型默认值。由于篇幅限制，部分参数没有按 18 个年龄分级一一列出。

表 1 模型基本参数取值

取值	用地类型	建筑类型	土壤类型	有机质含量 (%)	pH	年龄范围
	居住用地（生产农产品）	小排房屋	粉质黏土	6	7	0-75

表 2 模型高级参数取值

	男					女				
	0-1	1-4	4-16	16-65	65-75	0-1	1-4	4-16	16-65	65-75
暴露频率 ¹ (d/y)	180	365	365	365	365	365	365	365	365	365
暴露频率 ² (d/y)	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365
室内暴露时间 (h/d)	23.0	23.0	19.0	19.1 ^[8]	23.0	23.0	19.0	19.7 ^[8]		
室外暴露时间 (h/d)	1.0	1.0	1.0	4.7 ^[8]	1.0	1.0	1.0	4.1 ^[8]		
土壤-皮肤黏附系数 (室内) (mg/ (cm ² ·day))	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
土壤-皮肤黏附系数 (室外) (mg/ (cm ² ·day))	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
土壤、灰尘摄取率 (g/d)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
体重 (kg)	6.9	参考文献 ^[9]	参考文献 ^[9]	参考文献 ^[8]	参考文献 ^[8]	5.6	参考文献 ^[9]	参考文献 ^[9]	参考文献 ^[8]	参考文献 ^[8]
身高 (m)	0.7	参考文献 ^[8]	参考文献 ^[8]	参考文献 ^[8]	参考文献 ^[8]	0.7	参考文献 ^[9]	参考文献 ^[9]	参考文献 ^[9]	参考文献 ^[9]
呼吸速率 (m ³ /d)	模型默认值		参考文献 ^[8]		参考文献 ^[8]		模型默认值		参考文献 ^[8]	
最大皮肤暴露比率 (室内) (m ² /m ²)	模型默认值					模型默认值				
最大皮肤暴露比率 (室外) (m ² /m ²)	模型默认值					模型默认值				

注：暴露频率¹是指土壤、灰尘直接经口摄入、自种农作物摄取、室内、室外土壤、灰尘皮肤接触途径的暴露频率；暴露频率²是指室内、室外土壤挥发气态污染物吸入途径的暴露频率。

2.5. 16 种 PAHs 的毒性当量计算

多环芳烃混合物的致癌毒性通常用 BaP 毒性当量法来表示，由公式 (2) 计算得到：

$$BEC = \sum_{i=1}^n C_i \times TEF_i \quad (2)$$

其中 C_i 是第 i 种 PAH 的浓度， TEF_i 是其对应的毒性当量因子。TEF 的取值在不同文献中有所不同。Nisbet 和 LaGoy [10] 提出了常见于危害废弃物场地的 17 种 PAHs 的 TEFs。尽管他们因为对部分 PAHs 的 TEFs 赋值缺乏致癌和遗传毒性的证据以及 DahA 的 TEF 值赋值过高而受到质疑，但其是现有研究中与美国环境保护部 (USEPA) [11] 的 TEF 最新赋值最为接近的。由于 USEPA 的研究结果还处于外审阶段，所以本文采用了 Nisbet 和 LaGoy 的 TEF 取值。

2.6. PAHs 致癌风险计算

人群由于对土壤中 PAHs 的暴露产生的终生致癌风险 (ILCR) 可由公式 (3) 计算：

$$ILCR = SF \times ADE \quad (3)$$

其中，SF 为 BaP 的致癌斜率因子^[12]， $7.3(\text{mg}/(\text{kg} \cdot \text{d}))^{-1}$ 。

3. 结果与讨论

3.1. 不同途径 ADE 值结果

将 29 个样点的 16 种多环芳烃的 BaP 当量浓度输入模型后得到不同途径下的 ADE 结果。表 3、表 4 分别为女性及男性通过不同途径对土壤中 PAHs 的 ADE 值，其中 0-16 岁、16-65 岁、65-75 岁分别为少年儿童阶段(0-16)、成人阶段(16-65)、退休阶段(65-75)

Risk Analysis and Crisis Response in Big Data Era (RAC-16)

的累积暴露量。三种暴露途径中，经口摄入的 ADE 值最大，吸入途径较其它两种途径相比，基本可以忽略不计，这一结果与其它文献^[6]的结果相似。3 个年龄阶段的累积 ADE 值结果排序为：成人阶段>儿童阶段>退休阶段；但如果考虑年平均 ADE 值，以女性为例，则顺序变为儿童阶段 (1.18×10^{-8})>成人阶段 (7.19×10^{-9})>退休阶段 (7.11×10^{-9})。儿童阶

段的年平均 ADE 值高于成人，是因为公式 (1) 里的 BW 体重取值较小，而其累积 ADE 值小于成人是因为累积时间 (16 年) 短导致的。所以，儿童阶段对多环芳烃的暴露较为敏感。退休阶段的年平均 ADE 值也低于成人阶段，这可能是由于其暴露时长 (与土壤接触的时间) 较低。在相同条件下，女性的 ADE 值略高于男性，可能是女性的体重低于男性导致的。

表 3 女性居民通过不同途径对土壤中 PAHs 的 ADE 值 (单位 mg/(kg·d))

途径 年龄	经口摄入		皮肤接触 (Dermal) (10^{-9})	吸入 (Inhalation) (10^{-11})	总 (10^{-8})
	经口直接摄入 (10^{-7})	膳食摄入 (10^{-9})			
0-16	1.06	11.5	71.0	31.5	18.8
	0.32-2.36	3.45-25.6	21.3-158	9.46-70.3	5.66-42.0
16-65	1.12	21.4	218	33.9	35.2
	0.34-2.51	6.44-47.8	59.9-487	10.2-75.6	10.6-78.6
65-75	0.23	4.38	43.7	6.92	7.11
	0.069-0.51	1.31-9.76	65.5-97.4	2.08-15.4	2.13-15.9
16-75	1.35	25.8	262	40.8	42.4
	0.41-3.02	7.75-57.6	13.1-584	12.3-91.0	12.7-94.4
0-75	2.41	37.3	333	72.3	61.2
	0.72-5.38	11.2-83.2	78.6-742	21.7-161	18.4-136

表 4 男性居民通过不同途径对土壤中 PAHs 的 ADE 值 (单位 mg/(kg·d))

途径 年龄	经口摄入		皮肤接触 (Dermal) (10^{-9})	吸入 (Inhalation) (10^{-11})	总 (10^{-8})
	经口直接摄入 (10^{-7})	膳食摄入 (10^{-9})			
0-16	1.01	11.5	69.8	31.5	18.2
	0.30-2.24	3.45-25.6	20.9-156	9.47-70.3	5.47-40.6
16-65	0.97	21.4	208	34.7	32.7
	0.29-2.16	6.44-47.8	62.5-464	10.4-77.4	9.81-72.9
65-75	0.20	4.38	42.1	7.08	6.63
	0.059-0.44	1.31-9.76	12.6-93.8	2.31-15.8	1.99-14.8
16-75	1.17	25.8	250	41.8	39.3
	0.35-2.60	7.75-57.6	75.1-558	12.5-93.2	11.8-87.7
0-75	2.17	37.3	320	73.3	57.5
	0.65-4.87	11.2-83.2	96.1-714	22.0-164	17.3-128

3.2. CLEA 健康风险评价

根据公式 (3)，由人体对土壤中 PAHs 的暴露量 ADE 值计算得到相应的致癌风险。总的来说，不同性别的所有年龄阶段的健康风险均超出了可接受的致

癌风险水平 (10^{-6})，应当引起重视。不同途径的健康风险 (图 1) 与 ADE 值的规律一致。经口摄入是土壤中多环芳烃对人类健康产生危害的最主要途径；人的一生中风险最高的年龄阶段是成人阶段，因为成人阶段的暴露时段最长；儿童是多环芳烃的敏感人群；女性的健康风险高于男性。

Risk Analysis and Crisis Response in Big Data Era (RAC-16)

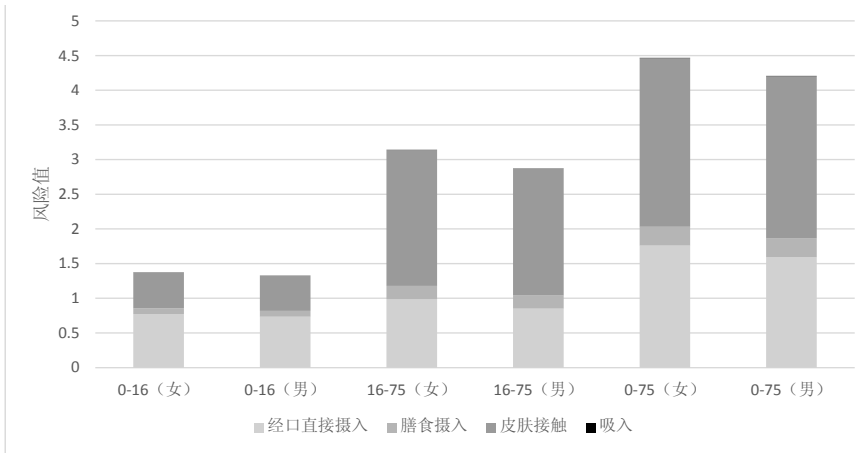


图 1 不同途径人体对多环芳烃暴露的健康风险 (10⁻⁶)

3.3. 不确定性分析

在应用 CLEA 模型时，由于缺少研究区相关数据无法将一些参数本地化，比如土壤性质参数 (pH、有机质含量)、建筑物具体参数、男性及女性不同年龄阶段的部分暴露参数、多环芳烃的富集转运系数等。这些会给风险分析带来一定的不确定性。另外模型无法对多个样本点的土壤浓度数据进行统计分析，仅用算数均值代表研究区的平均污染水平，也会损失很多有用信息。

4. 结论

本文利用 CLEA 模型对土壤中 PAHs 对人体的健康风险进行分析，结果表明，经口摄入和皮肤接触是危害人体健康的主要途径。该地区人群的健康风险值超过推荐的致癌风险水平 (10⁻⁶)，应当引起关注。其中，16-75 岁人群的致癌风险最高、女性致癌风险略高于男性。

Acknowledgements

This work was supported by the Key Technologies R&D Program for the 12th Five-Year Plan (No.

2012BAJ24B04) of the Ministry of Science and Technology of People's Republic of China.

致谢

本研究得到了国家科技部“十二五”科技支撑课题 (No. 2012BAJ24B04) 的资助。

参考文献

- [1] 张生银, 李双林, 董贺平, 等. 南黄海中部表层沉积物中多环芳烃分布特征及来源分析. 中国环境科学. 1263-1270. 2013.
- [2] USEPA. Appendix A to 40 CFR. Part 423- 126 Priority Pollutants. 2003.
- [3] M. Mari, J. Diaz-Ferrero, M. Schuhmacher, M. Nadal, J. L. Domingo. Health risks of environmental exposure to PCDD/Fs near a hazardous waste incinerator in catalonia, spain. Journal of Risk Analysis and Crisis Response. 2013, 3(2):77-87.
- [4] 姜林, 钟茂生, 张丹等. 污染场地土壤多环芳烃 (PAHs) 生物可利用浓度的健康风险评价方法, 生态环境学报. 1168-1175. 2011
- [5] Environment Agency. Updated technical background to the CLEA model. 2009
- [6] 夏凤英, 曹云者, 李政一等. 用 RBCA 和 CLEA 模型推导土壤中苯并[a]芘的标准值. 环境科学

- 研究. 1445-1451.2009.
- [7] 贾晓洋. 姜林. 夏天翔等. RBCA、CLEA 及 CalTOX 模型在苯并[a]芘污染场地健康风险评估中的应用比较. 生态毒理学报. 277-284.2012.
- [8] 环境保护部. 中国人群暴露参数手册 (成人卷), 中国环境出版社. 北京. 2013.
- [9] 金水高. 中国居民营养与健康状况调查报告之十 2002 营养与健康状况数据集. 人民卫生出版社. 北京. 2008.
- [10] I.C.T. Nisbet. P.K. LaGoy. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). Regul Toxicol Pharm, 1992, 290-300.
- [11] California EPA (California Environmental Protection Agency). No Significant Risk Levels (NSRLs) for the Proposition 65 carcinogens benzo[fluoranthene, benzo[j]fluoranthene, chrysene, dibenzo[a,h]pyrene, dibenzo[a,i]pyrene, and 5-methylchrysene by the oral route. Office of Environmental Health Hazard Assessment, Reproductive and Cancer Hazard Assessment Section. Oakland, CA. 2004.
- [12] USEPA. IRIS Toxicological Review of Benzo[a]pyrene (External Review Draft). 2014.