

氰化废水对人体健康风险评价

薛娟琴, 党龙涛, 李国平, 刘妮娜

(西安建筑科技大学冶金工程学院, 陕西 西安 710055)

摘要: 氰化物是剧毒物质, 长期接触会危害人体健康. 为使氰化废水对人体健康风险定量化, 通过非致癌健康风险评价的数学模式, 利用 Crystal Ball 计算软件对氰化废水进行人体健康风险评价, 模拟计算出人体健康终身风险均值为 1.2×10^{-4} , 年风险均值为 1.7×10^{-6} , 均超过了最大可接受水平. 为保证人体健康风险值低于可接受水平, 针对人体皮肤接触渗入和呼吸吸入两种方式, 基于风险来源可加性为基础, 得出皮肤渗入途径的浓度限值范围为 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ mg/L, 呼吸吸入途径的浓度限值为 $0.001 \sim 0.009$ mg/m³.

关键词: 氰化废水; 健康风险; 风险评价; 风险均值; 浓度限值

中图分类号: X828

文献标志码: A

文章编号: 1006-7930(2014)02-0287-05

人体健康风险评价是指评价暴露在潜在风险源的人群所受到的健康危害程度^[1]. 美国科学院对“人类健康风险评估”的定义为^[2]: 由于人类暴露在潜在的危害因子中, 之后出现危害健康的特征, 针对其中危害因子, 通过对受影响的特定人群的危害程度做出判断, 可以作为现有问题分析的参考依据.

目前, 风险评价经历了以下三个阶段^[2-3], 20 世纪 30 年代到 60 年代是第一阶段, 为风险评价的启蒙阶段, 此阶段的风险评价主要出在定性评价中, 主要采用的定性方法是毒物鉴定方法; 从 20 世纪 70 年代到 80 年代是第二阶段, 是不断补充发展风险评价的阶段, 现有的评价体系基础理论在这个阶段成形; 20 世纪 90 年代后是第三阶段, 风险评价的可持续发展成为了研究热点, 从开始只考虑某中污染物的单一作用, 到后来对不同污染物的复合作用进行研究探讨, 研究对象由个体到种群, 在发展到整个生态系统全方位的风险评价. Yong Chung^[4]等对韩国饮用水分配系统及主要六条河流中的多种污染物进行了研究, 该研究发现, 许多城市中的自来水中致癌物质越过 USEPA 最大可接受水平 10^{-5} . Kalavrouziotis 等^[5]分析评价了希腊一些城市污水再生利用和其应用在农田灌溉中的风险, 研究得出主要危害健康的风险因素是可再生水中大肠杆菌和重金属含量等. Munoz 等^[6]研究了西班牙的某污水厂的各级出水回收重用于灌溉农田时, 经过对出水中所潜在的风险源进行风险评价得出该污水厂的各级出水对人体不存在风险. 这些优秀的研究成果为我国风险评价工作的发展提供了理论依据.

我国风险评价起步较晚, 相对于发达国家不够完善^[7]. 初步探索包括环境污染机理、污染物迁移行为、受污染环境的修复等. 随后对环境风险评价的研究逐步深入, 高继军^[8]等以饮用水中的重金属离子浓度为研究对象, 评价重金属离子对人体的潜在风险, 在所调查研究的重金属离子中, 汞离子对人体健康的风险相对于其它重金属离子最大, 但处在安全范围内, 对人体无显著地危害. 仇付国^[9]等对某个再生水厂的出水进行研究, 对其出水重新用于与人非直接接触的环境下所产生的危害进行评价. 王静^[10]等通过对人体受多环芳香烃的危害程度进行评价, 研究得出: 焦化厂空气中多环芳香烃浓度对人体健康产生了一定的危害, 需要及时采取控制措施.

针对目前关于暴露在氰化废水环境中人群的潜在风险或风险, 目前尚无明确标准可依. 为此提出问题: 无显著危害人体健康时, 废水中及空气中的氰化物浓度限值为多少. 以暴露在氰化废水中的人为危害受体, 对危害因子的传播途径及危害程度做出定量化研究; 并通过计算, 得出其对人无风险时氰化废水及空气中的浓度限值; 从而以此为依据, 对可能产生的风险进行预防, 有利于防治事故的发生.

1 化学物质的健康风险评价

1.1 人体健康风险评价基础方法

迄今为止, 四步骤法的提出可作为众多人体健康风险评价方法的基本方法. 建立一个基本公认的方法,

收稿日期: 2013-10-14

修改稿日期: 2014-04-09

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51278407); 陕西省自然科学基金重点项目 (2012JZ7003); 陕西省教育厅产业化培育项目 (2013JC12)

作者简介: 薛娟琴 (1966-), 女, 教授, 博士生导师. 主要从事工业废水处理与资源化. E-mail: huagong1985@163.com

从而使不同的研究成果具有一定的可比性^[11]。四步骤法中风险识别、暴露评价、剂量-反应评价和风险表征四个阶段的顺序,可根据实际需要进行设定^[12]。美国国家科学院提出的四步骤法已经广泛的应用在一些危害因子通过水、空气、土壤等环境介质中传播,评价这些危害因子对人体健康造成的危害程度。以此方法的基本思想作为依据,对氰化物对人体健康风险的程度进行定量化描述。

1.2 氰化物的健康风险评价

氰化物属于非致癌物质,其最大可接受水平值可由一些权威机构给出的,其中荷兰建设环保部、瑞典环保部等给出的非致癌物质(本文为氰化物)对人体健康的最大可接受水平为 1×10^{-6} ^[13]。

2 氰化废水的人体健康风险评价

2.1 氰化物参考剂量的确定

根据 US EPA 中 Integrated Risk Information System (IRIS)所提供的数据,可知氰类对人体的 R_fD 为 $0.1 \text{ mg}/(\text{kg} \cdot \text{d})$;取暴露剂量为 $12 \text{ mg}/(\text{kg} \cdot \text{d})$ (该值是没有观察到哺乳动物的不良效应时氰化物安全暴露剂量),修正系数(MF)为 5,不确定系数(UF)为 100。

2.2 氰化物对人体健康风险评价体系的建立^[14]:

$$p = \frac{D}{R_fD} \times 10^{-6} \quad p_y = p / 70$$

式中: p 为氰化物对人体健康产生不良效应的终生风险值,单位为 1;

D 为氰化物对人体单位体重日平均暴露剂量, $\text{mg}/(\text{kg} \cdot \text{d})$;

R_fD 为氰化物的参考剂量(Reference Dose), $\text{mg}/(\text{kg} \cdot \text{d})$;

P_y 为氰化物对人体产生不良效应的年风险值。

上式以非致癌化学物质参考剂量为基准,以对哺乳动物无可观察的不利影响的氰化物暴露剂量为原始数据,作为健康风险评价定量化的转化依据。以对人体风险最大可接受水平为参考点,对造成的或者潜在的人体健康风险作出定量化的评述。

2.3 氰化废水人体健康风险计算

通过概率函数对氰化废水中不断变化的污染物进行描述,从而可以建立概率函数与暴露剂量之间的关系。有关报道中,废水中危害物含量的变化可以利用对数正态分布函数和正态分布函数进行描述^[13]。研究发现,描述废水中各种危害物在废水中的含量变化时,采用对数正态分布函数描述相对较好,理论依据是其含量变化是成比例的,而不是积累的^[14]。同时现有的一些研究也从侧面证明污染物在环境中的含量分布比较符合对数正态分布特性^[15]。

在以对哺乳动物无可观察的不利影响的氰化物暴露剂量下,采用概率统计和不确定性分析法中的蒙特卡罗(Monte Carlo)方法^[16],借助于 Crystal Ball 计算软件^[17],假设氰化物对人体安全暴露剂量 $12 \text{ mg}/(\text{kg} \cdot \text{d})$ 为正态分布,设定执行偏好即中间量变化,将氰化废水人体健康风险定义为输出栏来预测,设定模拟次数为 8 万次,最后执行模拟,则得出终生风险和年风险分布图及风险积累概率分布图,最后对结果进行分析。

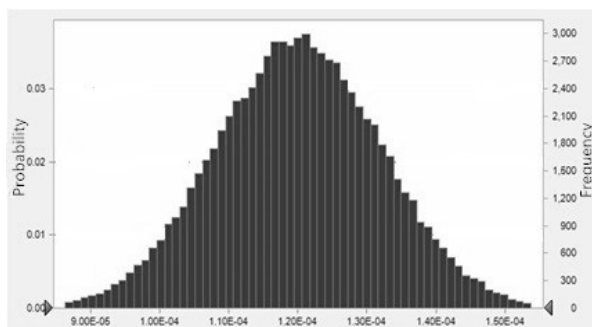


图 1 氰化废水终生健康风险分布
Fig.1 Distribution of lifetime health risk in cyanide wastewater

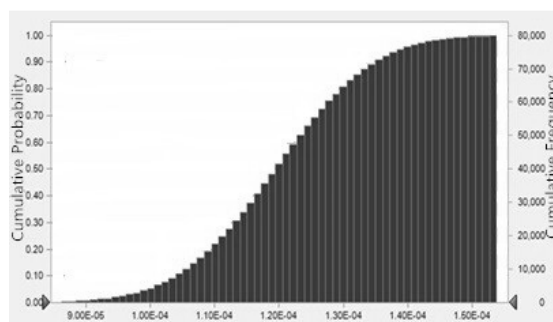


图 2 氰化废水终生健康风险累积概率分布
Fig.2 Accumulation of lifetime health risk in cyanide wastewater

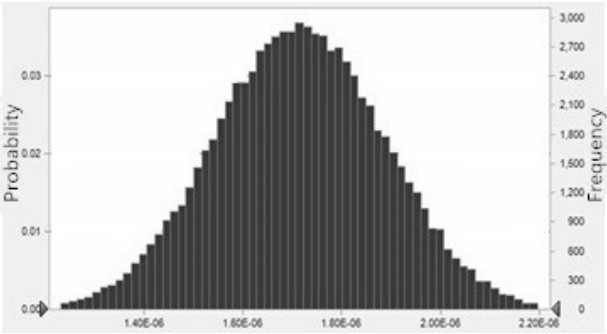


图 3 氰化废水年健康风险
Fig.3 Distribution of annual health risk in cyanide wastewater

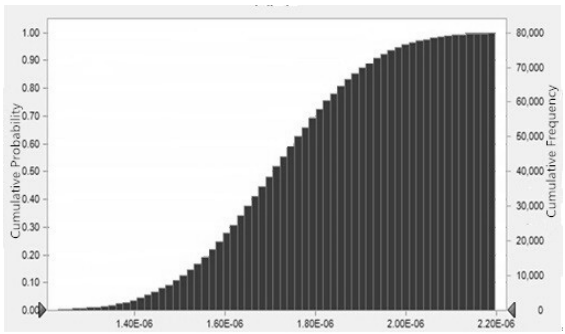


图 4 氰化废水年健康风险累积概率分布
Fig.4 Accumulation of annual health risk in cyanide wastewater

表 1 氰化废水健康风险计算结果

Tab.1 Quantile about lifetime health risk value and annual health risk value in cyanide wastewater

风险		终生风险值	年风险值
均值		1.20E-04	1.70 E-06
分 位 数 /%	0	7.07E-05	9.86E-07
	10	1.05E-04	1.49E-06
	20	1.10E-04	1.57E-06
	30	1.14E-04	1.62E-06
	40	1.17E-04	1.67E-06
	50	1.20E-04	1.71E-06
	60	1.23E-04	1.76E-06
	70	1.26E-04	1.80E-06
	80	1.30E-04	1.86E-06
	90	1.35E-04	1.94E-06
	100	1.70E-04	2.44E-06

由图 1、图 2、图 3、图 4 及表 1 可知，氰化废水对人体终生健康风险在 10^{-4} 数量级，个人年平均风险在 10^{-6} 数量级。其结果说明废水中氰化物对人体具有一定的风险。同时，假设暴露剂量为 $12 \text{ mg}/(\text{kg} \cdot \text{d})$ 应用于人体不成立。以氰化废水对人体健康无风险为前提，计算可知，氰化物暴露剂量在 $0.1 \text{ mg}/(\text{kg} \cdot \text{d})$ 时，假设的参考暴露剂量需除以安全因子 120。即氰化物对人体健康无显著危害时，氰化物的安全暴露剂量限值应以 $0.1 \text{ mg}/(\text{kg} \cdot \text{d})$ 为上限。

2.4 氰化废水环境浓度限值的计算

2.4.1 氰化废水环境浓度限值的计算

氰化物与人体直接接触方式有以下两种：方式之一在工作中与废水直接通过皮肤接触进入人体产生风险；方式之二是直接通过人体呼吸吸入空气中的氰化物进入人体产生风险。根据这两种途径从而对氰化物的浓度限值进行计算。

(1) 皮肤接触渗入方式过程废水中氰化物浓度的计算^[18]

$$C_1 = \frac{ADD_1 \times SA \times PC \times ET \times ED}{10^{-3} BW \times AT}$$

式中： C_1 为废水中氰化物的浓度， mg/L ；

ADD_1 为氰化物与皮肤直接接触方式的终生单位体重日平均暴露剂量， $\text{mg}/(\text{kg} \cdot \text{d})$ ；

PC 为氰化物与皮肤接触的参考系数，值为 $0.002 \text{ m}/\text{h}$ ；

SA 为表面皮肤与废水直接接触面积，只考虑手与水接触，值为 0.088 m^2 ；

ET 为现场调研取每日工作时间为 $0.15 \text{ h}/\text{d}$ ；

ED 为终生暴露天数，值为 $12\,775 \text{ d}$ ；

AT 为人平均寿命，值为 $25\,550 \text{ d}$ 。

BW 为亚洲人平均体重，值为 62.7 kg ；

(2) 呼吸方式过程中空气中氰化物浓度的计算

$$C_2 = \frac{ADD_2 \times IR \times ET \times ED}{BW \times AT}$$

式中: C_2 为氰化物在空气中的浓度, mg/m^3 ;
 ADD_2 为氰化物通过空气吸入方式的终生日平均暴露剂量, $\text{mg}/(\text{kg}\cdot\text{d})$;
 IR 为人体呼吸速率, $1.5\text{ m}^3/\text{h}$;
其他参数同 (1)。

2.4.2 氰化废水与人体两种接触方式下环境浓度限值计算

以氰化物的安全暴露剂量 $0.1\text{mg}/(\text{kg}\cdot\text{d})$ 为环境浓度限值条件, 通过人体健康风险来源的两个方式, 皮肤接触方式和呼吸方式, 根据风险来源的可加性, 将两种来源方式的风险相加, 当其累加值处于安全暴露剂量 $0.1\text{mg}/(\text{kg}\cdot\text{d})$ 之下, 可计算出无人体健康风险下浓度限值如表 2 所示。

从表 2 可知, 在安全暴露剂量为 $0.1\text{ mg}/(\text{kg}\cdot\text{d})$ 前提下, 以风险来源的可加性为条件, 对与皮肤直接接触方式和呼吸吸入方式以比例 0:1、1:9、2:8、3:7、4:6、5:5、6:4、7:3、8:2、9:1、1:0 进行计算, 分析结果可知, 通过皮肤接触方式的浓度限值为 $10^{-5}\sim10^{-6}\text{ mg}/\text{L}$, 通过呼吸吸入方式的浓度限值为 $0.001\sim0.009\text{ mg}/\text{m}^3$ 。其中呼吸吸入方式与皮肤渗入方式相比, 风险来源更多的是呼吸方式, 相同条件下, 为皮肤渗入途径的 100 倍。所以, 在现场时需要保持良好的通风性, 使得空气中的氰化物含量低于安全界限, 从而有利于工作人员的身体健

表 2 对人体健康无风险下浓度限值
Tab.2 Results of the threshold of the cyanide wastewater

比例	$ADD_1/\text{mg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$	$ADD_2/\text{mg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$	$C_1/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$C_2/\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$
0:1	0	0.1	0	9.569E-03
1:9	0.01	0.09	2.105E-06	8.612E-03
2:8	0.02	0.08	4.211E-06	7.656E-03
3:7	0.03	0.07	6.316E-06	6.699E-03
4:6	0.04	0.06	8.421E-06	5.742E-03
5:5	0.05	0.05	1.053E-05	4.785E-03
6:4	0.06	0.04	1.263E-05	3.828E-03
7:3	0.07	0.03	1.474E-05	2.871E-03
8:2	0.08	0.02	1.684E-05	1.914E-03
9:1	0.09	0.01	1.895E-05	9.570E-04
1:0	0.1	0	2.105E-05	0

3 结论

(1) 参考没有观察到哺乳动物的不良效应时氰化物安全暴露剂量 $12\text{ mg}/(\text{kg}\cdot\text{d})$, 借助软件进行模拟计算, 可知氰化废水对暴露其中人群的终生健康风险在 10^{-4} 数量级, 均值为 1.2×10^{-4} , 年平均风险在 10^{-6} 左右, 均值为 1.7×10^{-6} , 超出了最大可接受风险值, 会对人体健康产生一些不良效应。

(2) 氰化物安全暴露剂量应在以 $0.1\text{mg}/(\text{kg}\cdot\text{d})$ 为上限, 即在参考没有观察到哺乳动物的不良效应时氰化物安全暴露剂量, 当其需除以安全因子 120, 可以将其应用于人体的健康风险评价。

(3) 为保证氰化物对人体无不良效应时, 进行环境浓度限值的计算, 可以将风险来源分为皮肤接触渗入和呼吸吸入两个方式, 按比例计算可知, 与皮肤直接接触途径的浓度限值为 $10^{-5}\sim10^{-6}\text{ mg}/\text{L}$, 呼吸吸入途径的浓度限值为 $0.001\sim0.009\text{ mg}/\text{m}^3$ 。

(4) 氰化废水风险来源有皮肤直接接触和呼吸吸入两个途径, 其中呼吸吸入途径与皮肤渗入途径相比, 风险来源更多的是呼吸途径, 相同条件下, 为皮肤渗入途径的 100 倍。所以, 在现场工作时, 需要保持工作场地具有良好的通风性, 使得使得空气中的氰化物含量低于安全界限, 从而更有利于工作人员的身体健

参考文献 References

[1] 黄勇, 杨忠芳, 张连志, 等. 基于重金属的区域健康风险评价[J]. 现代地质, 2008, 22(6):990-997.
HUANG Zhong, YANG Zhongfang, ZHANG Lianzhi, et al. Regional health risk assessment on heavy metals in Chengdu economic region[J]. Geoscience, 2008, 22(6): 990-997.

- [2] 胡二邦. 环境风险评价实用技术、方法和案例[M]. 北京:中国环境科学出版社, 2009.
HU Erbang. Environmental risk assessment of practical technology, method and cases[M]. Beijing: Environmental Science Press in China, 2009.
- [3] Asian Development Bank. Dealing with uncertainty in environment impact assessment[M]. Manila: ADB Env, 1990.
- [4] CHUNG Yong, SHIN Dongchun, PARK Seongeun, et al. Risk assessment and management of drinking water pollutants in Korea Water[J]. Science & Technology, 1997, 36(12): 309-323.
- [5] KALAVROUZOTIS I K, ROBLLAS P, KOUKOULAKIS P H, et al. Effects of municipal reclaimed wastewater on the macro- and micro-elements status of soil and of Brassica oleracea var. Italica, and B-oleracea var. Gemmifera [J]. Agricultural Water Management, 2008, 95(4):419-426.
- [6] MUNOZ I, TOMAS N, MAS J, et al. Potential chemical and microbiological risks on human health from urban wastewater reuse in agriculture: Case study of wastewater effluents in Spain [J]. Journal of Environmental Science and Health Part B-pesticides Food Contaminants and Agricultural Wastes, 2010, 45(4):300-309.
- [7] YUAN Yechang, HE Fei, LI Yan, et al. A view of environmental risk assessment and the case discussion[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 36(6L): 455- 463.
- [8] 高继军, 张力平, 黄圣彪, 等. 北京市饮用水水源重金属污染物健康风险的初步评价[J]. 2004, 25(2):47-50.
GAO Jijun, ZHANG Liping, HUANG Shengbiao et al. Preliminary health risk assessment of heavy metals in drinking waters in Beijing[J]. 2004, 25(2): 47-50.
- [9] CHOU Fuguo, WANG Xiaochang. Risk assessment on health effects of viruses in reused wastewater in city[J]. Journal of Environment and Health, 2003, 20(4):197-199.
- [10] 王静, 朱利中, 沈学优. 某焦化厂空气中 PAHs 的污染现状及健康风险评价[J]. 环境科学, 2003, 24(1):135-138.
WANG Jing, ZHU Lizhong, SHEN Xueyou. PAHs pollution in air of coke plant and health risk assessment[J]. Environmental Science, 2003, 24(1): 135-138.
- [11] 胡雨前. 杭州市饮用水中三卤甲烷的健康风险评价研究[D]. 杭州:浙江大学, 2005.
HU Yuqian. Health risk assessment of the potable water with trihalomethane in Hangzhou [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2005.
- [12] 宁兴旺. 气田甲醇废水环境风险评价[D]. 西安:西安建筑科技大学, 2012.
NI Xingwang. Environmental risk assessment of wastewater with carbinol in natural gas field [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2012.
- [13] 王晨晨. 再生水中化学污染物的人体健康风险评价方法研究[D]. 天津:天津大学, 2010.
WANG Chenchen. Study on health risk assessment method of chemical contaminants in reclaimed water [D]. Tianjin: Tianjin University, 2010.
- [14] 仇付国. 城市污水再生利用健康风险评价理论与方法研究[D]. 西安:西安建筑科技大学, 2004.
CHOU Fuguo. A study on the theory and method of health risk assessment for wastewater reclamation and reuse [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2004.
- [15] 王丽娜. 城市污水再生用于地下水回灌及健康风险评价[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2006.
WANG Lina. Study on groundwater recharge with reclaimed municipal wastewater and health risk assessment[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2006.
- [16] 杨洋. 基于蒙特卡罗方法的苯职业暴露风险评价的研究[D]. 天津:南开大学, 2007.
YANG Yang. Study on exposure risk assessment of benzene based on Monte Carlo method[D]. Tianjin: Nankai University, 2007.
- [17] 马慧. Crystal Ball 仿真软件的探讨及其在微机上的应用[J]. 计算机系统应用, 2004(9):29-31.
MA Hui. Study and application of crystal ball simulation software on microcomputer[J]. Computer Systems & Applications, 2004(9): 29-31.
- [18] 何星海, 马世豪, 潘小川, 等. 再生水道路降尘化学污染物的健康风险评价研究[J]. 环境科学, 2007, 28(6):1290-1294.
HE Xinghai, MA Shihao, PAN Xiaochuan, et al. Research on the health risk assessment of chemical pollutants in reclaimed water used for streets watering[J]. Environmental science, 2007, 28(6): 1290-1294.

Assessment risk of cyanide wastewater to human health

XUE Juanqin, DANG Longtao, LI Guoping, LIU Nina

(School of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: AS a highly toxic substance, Cyanide presents more risk to human health in long-term exposure. To quantify the risk of the cyanide wastewater on human health, the average health risk value is acquired through the mathematical models of the non-carcinogenic health risk assessment and the Crystal Ball calculation software, which indicated the average health risk for life being 1.2×10^{-4} and the average health risk for year being 1.7×10^{-6} . These all exceed the maximum acceptable level. In order for the human health risk value to remain below the acceptable level, the human health risk value is derived through exposure dose from human body contact directly and the inhaled of the cyanide. Based on the risk sources additivity, the limitation of the cyanide concentration in the water is $10^{-5} \sim 10^{-6}$ mg/L and the cyanide steam concentration in the air remains at $0.001 \sim 0.009$ mg/m³.

Key words: cyanide wastewater; health risk; risk assessment; average risk; concentration limitation

(本文编辑 沈波)