

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2016.11.2016040701

许大毛, 张家泉, 占长林 等. 有色金属冶炼厂周边地表水和农业土壤中重金属污染特征与评价[J]. 环境化学, 2016, 35(11): 2305-2314.
XU Damao, ZHANG Jiaquan, ZHAN Changlin, et al. Pollution characteristics and health risk assessment of heavy metals in surface water and agricultural soil around the Nonferrous Metal Smeltery[J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(11): 2305-2314.

有色金属冶炼厂周边地表水和农业土壤中 重金属污染特征与评价*

许大毛^{1,2,3} 张家泉^{1**} 占长林¹ 张 丽¹ 张丽莉¹ 肖文胜¹

(1. 湖北理工学院环境科学与工程学院, 矿区环境污染控制与修复湖北省重点实验室, 黄石, 435003;
2. 中国科学院广州地球化学研究所有机国家重点实验室和广东省环境资源利用与保护重点实验室,
广州, 510640; 3. 中国科学院大学, 北京, 100049)

摘 要 于 2014 年 11 月对黄石市大冶有色冶炼厂周边地表水和农业土壤分别采集 15 和 18 个样品, 并用火焰原子吸收分光光度法分析 6 种重金属含量(Cr、Ni、Cd、Cu、Pb、Zn), 探讨周边地表水和农业土壤中重金属污染特征, 并进行健康风险评价. 结果表明, Cr、Ni、Cd、Cu、Pb、Zn 的平均含量分别为 4.76、70.27、10.63、63.11、59.86、90.65 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (地表水); 52.12、45.54、81.34、781.76、303.69、403.23 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (农业土壤), 且变异系数较大, 污染分布较不均匀; 环境中重金属污染来源主要受冶炼厂冶炼生产活动影响, 自然环境因素和其本身的理化特征主导含量空间分布; 主成分 1 解释了冶炼厂周边环境重金属主要的污染来源, 即主要受有色金属冶炼活动的影响; 致癌风险主要来自 Cr, 而 Pb 非致癌风险相对较高.

关键词 有色冶炼厂, 地表水, 农业土壤, 污染特征, 健康风险评价.

Pollution characteristics and health risk assessment of heavy metals in surface water and agricultural soil around the Nonferrous Metal Smeltery

XU Damao^{1,2,3} ZHANG Jiaquan^{1**} ZHAN Changlin¹ ZHANG Li¹
ZHANG Lili¹ XIAO Wensheng¹

(1. Hubei Key Laboratory of Mine Environmental Pollution Control and Remediation, School of Environmental Science and Engineering, Hubei Polytechnic University, Huangshi, 435003, China; 2. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, 510640, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China)

Abstract: To investigate the pollution characteristics and health risk of heavy metals in surface water and agricultural soil around the Daye Nonferrous Smeltery, 15 surface water samples and 18 agricultural soil samples were collected in the studying area in November 2014. The

2016 年 4 月 7 日收稿(Received: April 7, 2016).

* 湖北省科技支撑计划(对外科技合作类)(2014BHE0030), 湖北理工学院优秀青年科技创新团队资助计划项目(13xtz07), 湖北理工学院科学研究项目(16xjz05Q)和湖北省大学生创新创业训练计划(201410920031)资助.

Supported by the Hubei Key Technology Support Program (Foreign Scientific and Technological) (2014BHE0030), the Outstanding Youth Science and Technology Innovation Team Projects of Hubei Polytechnic University (13xtz07), The Science Research Project of Hubei Polytechnic University (16xjz05Q) and Training Program of Innovation and Entrepreneurship for Undergraduates of Hubei Province (201410920031).

** 通讯联系人, Tel: 18271636369, E-mail: jiaquanzh@163.com

Corresponding author, Tel: 18271636369, E-mail: jiaquanzh@163.com

concentrations of six heavy metals (Cr, Ni, Cd, Cu, Pb, Zn) were determined by flame atomic absorption spectrometry (FAAS). The results showed that the average contents of Cr, Ni, Cd, Cu, Pb, Zn in surface water and agricultural soil were 4.76, 70.27, 10.63, 63.11, 59.86, 90.65 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ and 52.12, 45.54, 81.34, 781.76, 303.69, 403.23 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, respectively. Variation coefficients of heavy metals were high, and the spatial distributions of heavy metals were uneven. Pollution source of heavy metals were primarily affected by smelting production activities, natural environmental factors and physicochemical characteristics. The principal component 1 was influenced by nonferrous metals smelting activities, indicating the pollution sources access of heavy metals around the Daye Nonferrous Smeltery. The cancer risk primarily came from Cr, and the noncancer risk of Pb was relatively serious.

Keywords: nonferrous smeltery, surface water, agricultural soil, pollution characteristics, health risk assessment.

矿产开采、有色冶炼、冶金加工等工业活动产生的重金属是一类毒性强、难降解、易积累,对环境可造成的潜在风险的重要污染物,已受到广泛关注^[1-3].重金属污染物通过各种途径进入到环境中,导致冶炼厂周边的环境受到重金属污染^[4-6],如通过污水灌溉、雨水淋洗渗滤和大气沉降等途径进入土壤^[7-8],而农业土壤中的重金属通过土壤-植物食物链进入农产品^[9],或经雨水等的淋洗作用进入地表水、地下水影响饮用水质量安全,从而对处于最高营养级人类造成一定程度的健康危害.

大冶有色冶炼厂位于长江中下游多金属成矿带代表性工矿城市-黄石市,已有半个世纪的冶炼史,为国家社会发展作出了应有的贡献,而曾经的开放式生产模式,也使有色金属冶炼过程中大量“三废”未经处理直接排放,致使周边地表水和农业土壤中重金属含量异常,引发了众多重金属环境污染和生态环境破坏问题^[10-11].与此同时,通过饮用地下水、地表水以及经手-口摄入、呼吸吸入和皮肤接触土壤颗粒物等暴露途径摄入的重金属会对公众的身体健康造成潜在健康风险.当前,国内外学者对冶炼厂周边环境重金属污染程度、分布特征及其来源均有所关注^[7,12-13],但同时关于有色金属冶炼厂周边地表水和农业土壤中重金属对周边人群暴露风险评价尚缺乏研究.

本研究在有色冶炼厂周边地表水和农业土壤中的重金属污染特征研究的基础上,运用环境健康风险评估模型,估算其健康危害发生的概率^[14]及定量描述对其周边人群造成的健康危害的程度^[15],以形成有色金属冶炼环境污染防治基础数据和背景资料,旨在为政府部门污染治理以及居民健康防护提供科学依据,具有重要的理论价值和现实意义.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 样品采集

于2014年11月,以大冶有色冶炼厂为中心,在其周边居民区内分别采集地表水(W1—W15)和农业土壤(S1—S18)样品.依据实际调查情况,确保相同点位在一定的面积(5—10 m^2)范围内,同时避免选取有污染源的采样点,采样点位如图1所示.采集其周边的水塘、排水沟的地表水样于聚乙烯塑料瓶中,并立即低温保存.采集农业土壤时,在每个样点5 m^2 范围内采集4份表层土壤(0—20 cm)样品,混合均匀后用密封袋保存.

1.2 样品处理、分析及质量控制

水样处理前均严格按标准进行保存,经王水加热消解后测定其重金属含量.将采集到的土壤样品在自然通风的条件下风干,清除杂物,过100目尼龙筛后,采用酸溶法($\text{HCl}-\text{HNO}_3-\text{HF}-\text{HClO}_4$)加热消解后,用火焰原子吸收分光光度计(美国Varian AA240)分析样品中Cr、Ni、Cd、Cu、Pb、Zn含量.本研究实验进行严格的质量控制,实验过程中使用的酸纯度以及药品均为优级纯,每个样品均平行测定3次,相对误差在 $\pm 5\%$ 以内,并取平均值.为验证方法的准确性,选用国家土壤成分分析标准物质(GSS—3, GSS—5)进行回收率分析,各元素回收率在84%—116%之间.

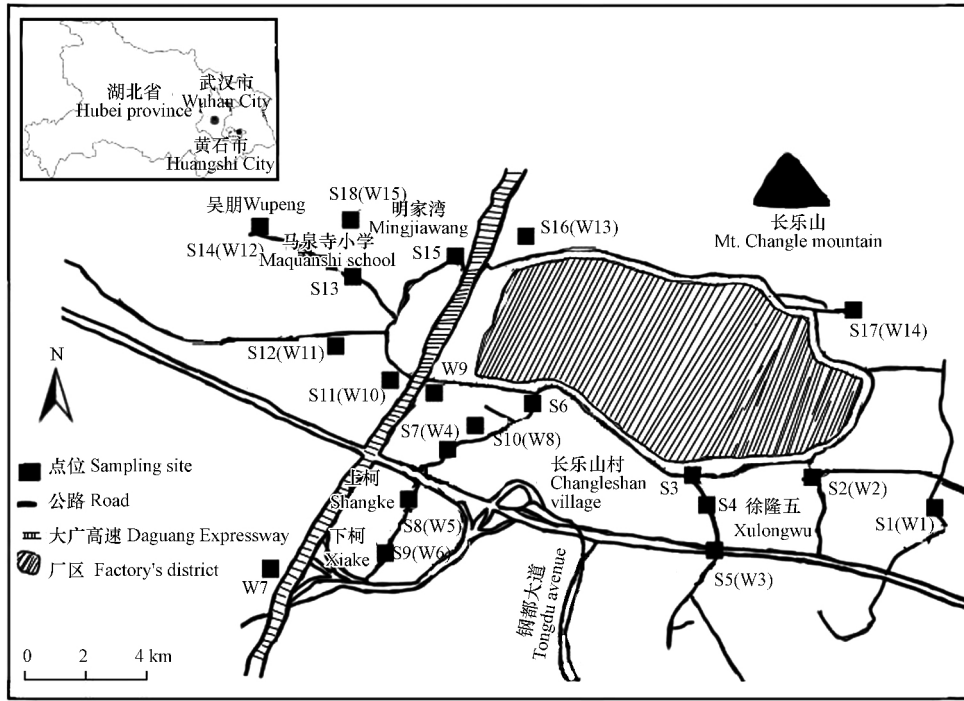


图 1 采样点位置图

Fig.1 Location of sampling sites

1.3 健康风险评价模型

(1) 水环境健康风险评价

主要考虑通过饮用途径的化学致癌物和非致癌物两类物质进入成人和儿童体内所导致的致癌和非致癌健康风险^[16], 计算公式分别为^[17].

$$R_c = \sum R_{ci} = \sum [1.0 - \exp(-D_i \times Q_i)] / 76.5$$

$$R_n = \sum R_{ni} = \sum [(D_i/RfD_i) \times 10^{-6}] / 76.5$$

式中 R_{ci} 为化学致癌物质 i 通过饮用水途径产生的年平均健康风险 (a^{-1}); R_{ni} 为非致癌物质通过饮用水途径产生的年平均健康风险 (a^{-1}); D_i 为 ($D_i = A_i \times C_i / BW$) 为毒性物质 i 通过饮用途径的单位体重日均暴露剂量 ($mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$); A_i 为平均饮水量 ($L \cdot d^{-1}$); 儿童每日平均饮水为 $0.7 L \cdot d^{-1}$; 成人每日平均饮水量为 $1.0 L \cdot d^{-1}$; C_i 为水体中各污染物质的实测浓度 ($mg \cdot L^{-1}$); BW 为人体体重 (kg); 儿童人均体重为 $15.9 kg$, 成人人均体重为 $56.8 kg$ ^[18]; Q_i 为化学致癌物质 i 通过饮用水途径产生的致癌强度系数 ($kg \cdot d^{-1} \cdot mg^{-1}$); 76.5 指黄石市“十二五”期间人均期望寿命 (a)^[19]; RfD_i 为非致癌物质 i 通过饮用水途径摄入的参考剂量 ($mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$).

(2) 土壤健康风险评价

土壤环境健康风险评价主要包括致癌和非致癌风险, 现阶段研究认为, 污染物进入人体主要通过 3 种暴露途径: ①经口直接摄入②皮肤表面接触③经呼吸系统吸入. 由于现阶段仅能获取经口呼吸吸入途径的 SF 值, 因此仅考虑由这一途径导致的致癌风险^[20]. 计算公式分别为^[18]:

$$R_c = C_i \times PI_{ac} \times SF_i$$

$$HI = \sum HQ = HQ_o + HQ_d + HQ_i = C_i / SAF \times (OI_{nc} / RfD_o + DC_{nc} / RfD_d + PI_{nc} / RfD_i)$$

式中 R_c 为土壤中单一污染物经口呼吸途径的致癌风险 (无量纲); C_i 为土壤表层单一污染物的浓度 ($mg \cdot kg^{-1}$); SF_i 为吸入土壤颗粒物致癌斜率因子 ($mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$); HQ 为单一污染物的危害商 (无量纲); HQ_o 、 HQ_d 、 HQ_i 分别为经口摄入、皮肤接触和吸入土壤颗粒物单一污染物的危害商 (无量纲); HI 为单一污染物多暴露途径的总非致癌风险指数 (无量纲); SAF 是暴露于土壤的参考剂量分配比例 (无量纲), SAF 为 0.20 ; OI 、 DC 、 PI 分别为经口摄入、皮肤接触和吸入土壤颗粒物单一污染物暴露量 ($mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$),

OI_{nc} 、 DC_{nc} 、 $PI_{nc(ac)}$ 分别为 1.206×10^{-5} 、 2.953×10^{-8} 、 3.689×10^{-8} (7.516×10^{-9})^[18]; RfD_o 、 RfD_d 、 RfD_i 分别为经口摄入、皮肤接触和吸入土壤颗粒物单一污染物参考剂量 ($mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$)。

1.4 环境健康风险评价模型参数

依据国际癌症研究机构 (IARC) 和世界卫生组织 (WHO) 共同编制全面评价化学物质致癌性可靠程度的分类系统可知, 本研究中 Ni、Cu、Pb、Zn 具有慢性非致癌风险, Cr 和 Cd 具有致癌风险^[20], 本研究健康风险评价参数^[21-23] 见表 1。

表 1 重金属健康风险评价风险参考剂量 (RfD)、毒性系数 (Q_i) 和斜率系数 (SF)
Table 1 Reference dose (RfD), toxic coefficient (Q_i), and the slope coefficient (SF)
of health risk assessment of different heavy metals

介质 Medium		Cr	Ni	Cd	Cu	Pb	Zn
地表水 Surface water	RfD_i		2.00×10^{-3}		5.00×10^{-3}	1.4×10^{-3}	0.3
	Q_i	41		6.1			
农业土壤 Agricultural soil	RfD_o		2.0×10^{-2}		4.00×10^{-2}	3.50×10^{-3}	3.00×10^{-2}
	RfD_d		2.06×10^{-2}		1.20×10^{-2}	5.25×10^{-4}	6.00×10^{-2}
	RfD_i		5.40×10^{-3}		4.02×10^{-2}	3.52×10^{-3}	3.00×10^{-2}
	SF_i	42		6.3			

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 重金属含量水平特征

有色金属冶炼厂周边地表水及农业土壤重金属污染含量特征 (范围、均值、标准差和变异系数) 如表 2 所示。地表水和农业土壤中重金属含量平均值排序分别为 $Zn (90.65 \mu g \cdot L^{-1}) > Ni (70.27 \mu g \cdot L^{-1}) > Cu (63.11 \mu g \cdot L^{-1}) > Pb (59.86 \mu g \cdot L^{-1}) > Cd (10.63 \mu g \cdot L^{-1}) > Cr (4.76 \mu g \cdot L^{-1})$; $Cu (781.76 mg \cdot kg^{-1}) > Zn (403.23 mg \cdot kg^{-1}) > Pb (303.69 mg \cdot kg^{-1}) > Cd (81.34 mg \cdot kg^{-1}) > Cr (52.12 mg \cdot kg^{-1}) > Ni (45.54 mg \cdot kg^{-1})$ 。研究表明, 三里七湖作为有色冶炼厂污水排放主要湖泊, 水体已受到 Ni、Zn、Cu、Cd 等有色金属严重污染^[24]。

表 2 重金属元素基本统计参数
Table 2 Basic parameters for heavy metals

介质 Medium		Cr	Ni	Cd	Cu	Pb	Zn
地表水 Surface water	范围 Range / ($\mu g \cdot L^{-1}$)	1.82—10.81	1.65—956.3	2.44—34.23	1.82—183.5	19.79—131	6.65—278.44
	平均值 Mean / ($\mu g \cdot L^{-1}$)	4.76	70.27	10.63	63.11	59.86	90.65
	标准差 Standard deviation	7.32	20.13	11.19	85.75	96.55	83.17
	变异系数 Variable coefficient	1.54	0.29	1.05	1.09	1.61	0.92
农业土壤 Agricultural soil	范围 / ($mg \cdot kg^{-1}$)	0.07—140.99	13.53—304.7	0.14—1233.19	4.92—2414	6.81—1272.95	40.25—1229.2
	平均值 / ($mg \cdot kg^{-1}$)	52.12	45.54	81.34	781.76	303.69	403.23
	标准差 Standard deviation	76.65	30.36	22.98	797.71	255.2	415.7
	变异系数 Variable coefficient	1.47	0.67	0.28	1.02	0.84	1.03
	湖北省土壤背景值 Soil background values of Hubei provinces / ($mg \cdot kg^{-1}$)	86.0±36.2	37.30±14.98	0.17±0.19	30.70±14.05	26.70±7.86	83.60±36.5

农业土壤中除 Cr 外, 其它元素平均含量均高于湖北省农业土壤背景值^[25], 尤其 Cd、Cu 平均含量是背景值的 478.47 倍和 25.46 倍, 且均远高于龙安华^[26]、曹雪莹^[27] 等研究的冶炼厂区农业土壤的重金属含量。说明大冶有色冶炼厂周边地表水和农业土壤均明显受到有色冶炼生产过程污染物排放影响, 同时与冶炼厂周边物流、交通活动以及有色化工、机电产品加工等工业污染在一定程度上有着密切联系。从变异系数看, 以重金属 Cr、Cu、Pb、Zn 的变异系数最大, 表明有色冶炼厂周边环境中 Cr、Cu、Pb、Zn 分布

波动性大, 受到有色金属冶炼生产活动影响较为显著。

2.2 重金属污染分布特征

由图 2 中地表水重金属含量分布图(图 2a 和图 2b) 可知, Cu、Pb、Zn 含量较高, 其空间分布规律一致, 说明其地球化学行为及污染来源相似, 并可能发生协同作用。W3 点靠近有色冶炼厂污水排放口, 主要污染元素含量均相对较高, 尤其是 Ni, 在 W3 点的含量高达 $956.3 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 可能是有色重金属冶炼废水排放的原因; Cd 和 Cu、Pb 和 Zn 含量的最高值分别均出现在 W4、W6, 该点位附近有建筑材料、新能源等行业以及来往机动车辆等; 通过大气降尘、酸性降水等形式, 这些污染源排放的大量有毒有害物质进入水体, 加之有色金属冶炼过程中排放少量 SO_2 等酸性气体, 使水体中部分重金属溶解性增强^[28]、活化及迁移-转化, 致使有色冶炼厂周边地表水中部分重金属和点位含量相对较高。由以有色冶炼厂为中心向四周地表水中各重金属含量逐渐减, 有色冶炼厂附近各重金属含量明显高于较远区域, 各重金属含量区域特点明显, 差异较大, 同时各重金属含量相对偏差较大, 说明重金属含量易受有色金属冶炼活动影响。

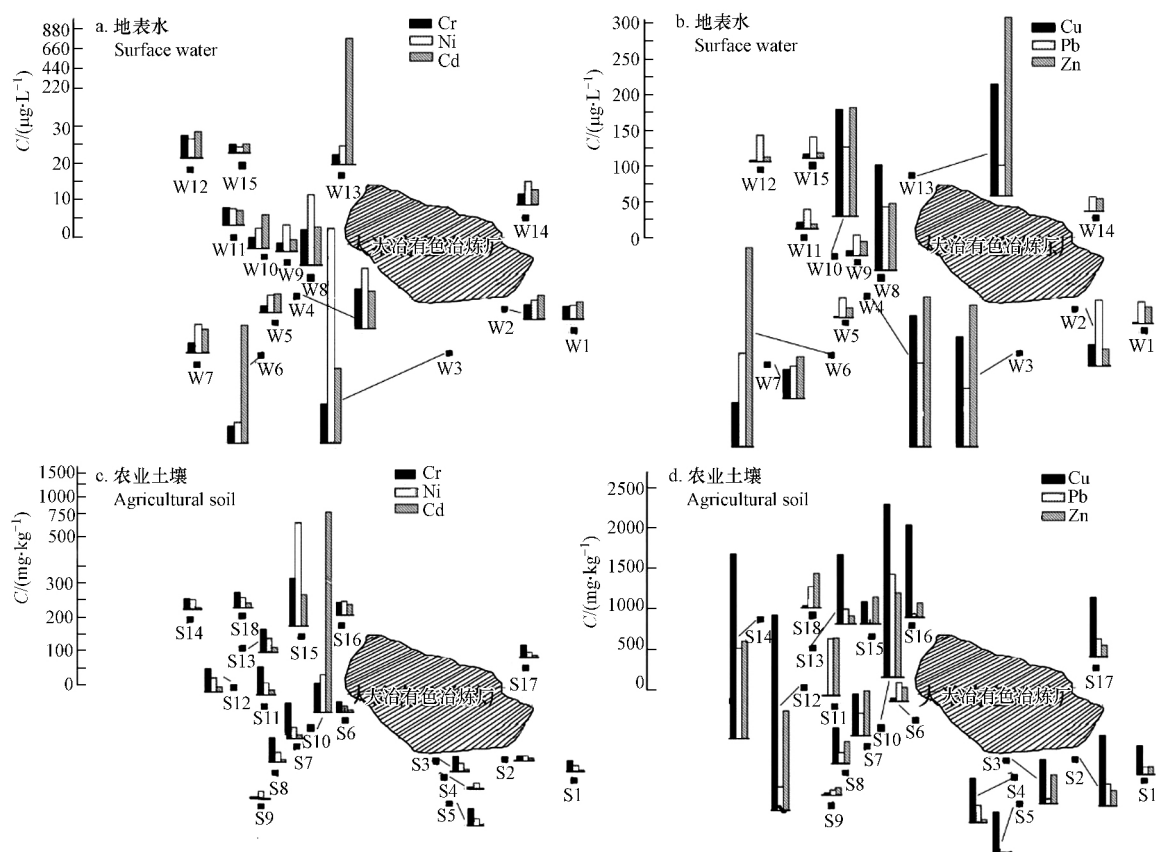


图 2 重金属元素污染分布图

Fig.2 Spatial distribution of the heavy metal contents

由图 2 中农业土壤重金属含量分布图(图 2c 和图 2d) 可知, 重金属含量没有呈现随冶炼厂距离增大而逐渐降低的现象, 重金属污染颗粒物有向西北部下风向迁移并逐步富集的趋势, 周边农业土壤中各重金属在冶炼厂西北方向含量普遍较高, 西南、东南方向含量次之, 表明有色冶炼环境中高含量重金属污染与有色金属冶炼活动所释放的含重金属颗粒物累积、沉降密切相关, 是自然因素和有色金属冶炼活动共同作用的结果。

由于有色冶炼厂北面是长乐山, 东南西三面均是农田, 气候属于典型季风气候, 夏季多东南风, 冬季多西北风, 处于境内主导风向上游, 因此, 有色金属冶炼过程中排放的废气、废水、废渣、粉尘等含有大量重金属污染物经过沉降、迁移、扩散, 导致重金属含量在夏季和冬季主导方向的下风向沉降量大于其他方位, 表明周边地表水、农业土壤中重金属含量空间分布很大程度上受控于自然环境条件, 与已有研究

报道一致^[29].与此同时,主要以大冶有色冶炼厂为污染源的重金属污染物在周边地表水和农业土壤等不同环境中通过地球化学行为(迁移、转化、富集、降解等)导致冶炼厂周边地表水和农业土壤一定范围内重金属含量的空间分布呈均一化特征,在大气颗粒物通过大气沉降与扩散共同作用下,最终造成重金属向地表水和农业土壤中迁移-转化并逐步富集.

2.3 重金属相关性及其来源分析

大冶有色冶炼厂周边地表水和农业土壤中重金属 Pearson 相关系数,如表 3 所示.由表 3 可以看出,同一环境中不同重金属元素之间具有较强的相关性,表明同一环境中重金属元素来源途径具有一致性.地表水中 Zn—Cd、Zn—Cu、Zn—Pb 之间呈极显著相关,相关系数分别高达 0.887、0.794、0.719,说明这些元素污染具有同源性.但 Ni 与其他元素相关性不强,结合图 2 及有色冶炼厂周边工业布局,可能是外源污染及自然背景共同的作用.农业土壤中除 Cd—Cr、Cd—Ni、Cd—Zn 之间呈正相关外,其他元素两两之间呈显著或极显著正相关,其中 Zn、Pb、Cu 元素两两之间具有显著或极显著正相关,推测污染主要受控于有色金属冶炼活动.

主成分分析是判别重金属来源的有效方法.从方差贡献率看,累积总贡献率分别为 59.95%(地表水)、67.62%(农业土壤).对冶炼厂周边环境重金属元素污染来源途径具有最大贡献的是主成分 1,被认为是最主要的污染源.主成分 1 主要包括 Zn、Pb、Cu、Cd,由表 2 和表 3 可知,它们之间的相关性较强且变异系数大,反映其污染与有色金属冶炼活动密切相关.大量重金属污染物主要来源途径是有色金属冶炼活动产生烟雾与扬尘的携带,直接导致周边环境这些重金属污染物来源途径很大程度上是一致性.依据文献结论,Zn 一部分受到工业生产影响,另一部分来源于含铅汽油的燃烧及汽车轮胎磨损产生的粉尘^[30];Pb 主要来自于冶炼厂及其周边工业的污染排放,其次来源于汽车燃料的燃烧、轮胎、建筑材料等^[31];Cd 和 Cu 是有色冶炼厂生产过程中排放的主要污染物,此外,一定量的 Cd 和 Cu 污染来源于交通源和农业源,包括机动车尾气及轮胎、发动机等机械磨损和施用农药、化学肥料等造成^[32-33];有色冶炼厂周边地区分布着有色物流、机械制造、有色化工厂、有色机电设备制造等配套产业,冶炼厂周边的地表水体已受到粉尘、大气降尘、酸雨等的污染,同时,因其产生大量的重金属污染物滞留在粉尘中,通过沉降与扩散作用,再加上土壤的理化性质,在其周边农业土壤中逐渐富集^[26],故可推断主成分 1 重金属含量主要与有色冶炼活动、工厂生产以及交通运输活动污染有关.

表 3 重金属在因子变量上的载荷量及其相关系数矩阵

Table 3 Loading scores and Pearson correlation coefficient of heavy metals to each component

介质 Medium		主成分 1 Principal component	Cr	Ni	Cd	Cu	Pb	Zn
地表水 Surface water	Cr	0.69	1	0.535*	0.19	0.634*	0.557*	0.40
	Ni	0.50		1	0.26	0.36	0.17	0.31
	Cd	0.76			1	0.556*	0.48	0.887**
	Cu	0.89				1	0.667**	0.794**
	Pb	0.81					1	0.719**
	Zn	0.92						1
	贡献率 Contribution rate/%		59.95					
农业土壤 Agricultural soil	Cr	0.82	1	0.723**	0.28	0.533*	0.661**	0.776**
	Ni	0.84		1	0.30	0.620**	0.748**	0.683**
	Cd	0.63			1	0.477*	0.709**	0.45
	Cu	0.80				1	0.583*	0.729**
	Pb	0.90					1	0.753**
	Zn	0.90						1
	贡献率 Contribution rate/%		67.62					

注: **表示在 0.1 水平(双侧)上显著相关(极显著相关); *表示在 0.05 水平(双侧)上显著相关(显著相关).

2.4 重金属健康风险评价

基于环境健康风险评价模型及参数,计算出地表水所测指标通过饮用途径由化学致癌物(Cr、Cd)

和非致癌物(Ni、Cu、Pb、Zn) 所致健康危害产生的个人年健康风险计算结果见表 4. 土壤中化学致癌物(Cr、Cd) 仅以经呼吸系统吸入途径产生致癌风险(R_c) , 非致癌物(Ni、Cu、Zn、Pb) 计算出单一污染物经过 3 种暴露途径下的 HI , 具体见表 4.

表 4 重金属非致癌风险和致癌风险

Table 4 Carcinogenic and non-carcinogenic risk of heavy metals

健康风险 Health risks	元素 Elements	人群 People	地表水 Surface water/a ⁻¹		农田土壤 Agricultural soil	
			平均值 Mean	范围 Range	平均值 Mean	范围 Range
致癌风险 Cancer risk	Cr	成人 Adult	4.49×10 ⁻⁵	1.72×10 ⁻⁵ —1.02×10 ⁻⁴	1.61×10 ⁻⁵	2.16×10 ⁻⁸ —4.35×10 ⁻⁵
		儿童 Children	1.12×10 ⁻⁵	4.29×10 ⁻⁵ —2.53×10 ⁻⁴		
	Cd	成人 Adult	1.49×10 ⁻⁵	3.42×10 ⁻⁶ —4.80×10 ⁻⁵	3.85×10 ⁻⁶	6.63×10 ⁻⁹ —5.84×10 ⁻⁵
		儿童 Children	3.72×10 ⁻⁵	8.56×10 ⁻⁶ —1.20×10 ⁻⁴		
	R_c	成人 Adult	5.98×10 ⁻⁵	2.43×10 ⁻⁵ —1.28×10 ⁻⁴		
		儿童 Children	1.49×10 ⁻⁴	6.07×10 ⁻⁵ —3.19×10 ⁻⁴		
非致癌风险 Non-cancer risk	Ni	成人 Adult	6.19×10 ⁻⁷	1.45×10 ⁻⁸ —8.42×10 ⁻⁶	0.14	0.04—0.93
		儿童 Children	1.55×10 ⁻⁶	3.63×10 ⁻⁸ —2.11×10 ⁻⁵		
	Cu	成人 Adult	2.22×10 ⁻⁷	6.41×10 ⁻⁹ —6.46×10 ⁻⁷	1.19	0.01—3.68
		儿童 Children	5.56×10 ⁻⁷	1.60×10 ⁻⁸ —1.62×10 ⁻⁶		
	Pb	成人 Adult	7.53×10 ⁻⁷	2.49×10 ⁻⁷ —1.65×10 ⁻⁶	5.33	0.12—22.36
		儿童 Children	1.88×10 ⁻⁶	6.22×10 ⁻⁷ —4.12×10 ⁻⁶		
	Zn	成人 Adult	5.32×10 ⁻⁹	3.90×10 ⁻¹⁰ —1.63×10 ⁻⁸	0.81	0.08—2.48
		儿童 Children	1.33×10 ⁻⁸	9.76×10 ⁻¹⁰ —4.09×10 ⁻⁸		
R_n	成人 Adult	1.60×10 ⁻⁶	3.06×10 ⁻⁷ —1.00×10 ⁻⁵			
	儿童 Children	4.00×10 ⁻⁶	7.65×10 ⁻⁷ —2.50×10 ⁻⁵			

由表 4(地表水) 可以看出, 儿童是比成人更加敏感的风险受体, 更易于受到重金属污染的威胁, 说明儿童受到潜在健康风险更大. 致癌物通过饮用途径对成人和儿童所致的健康风险范围分别 1.72×10⁻⁵—1.02×10⁻⁴ a⁻¹、4.29×10⁻⁵—2.53×10⁻⁴ a⁻¹(Cr); 3.42×10⁻⁶—4.80×10⁻⁵ a⁻¹、8.56×10⁻⁶—1.20×10⁻⁴ a⁻¹(Cd); Cr 和 Cd 通过饮用途径对成人和儿童所致的产生的平均致癌风险均低于国际辐射防护委员会(ICRP) 推荐的最大可接受风险水平(5.0×10⁻⁵ a⁻¹)^[34-35], 但均高于瑞典环保局、荷兰建设和环境部以及英国皇家协会推荐的最大可接受风险水平(1.0×10⁻⁶ a⁻¹) 1 个数量级^[36], Cr 是化学致癌物中健康风险较大重金属, 应作为风险决策管理的优先控制对象. 非致癌物通过饮用途径对暴露人群(成人和儿童) 所致的健康风险范围分别为 1.45×10⁻⁸—2.11×10⁻⁵ a⁻¹(Ni)、6.41×10⁻⁹—1.62×10⁻⁶ a⁻¹(Cu)、2.49×10⁻⁷—4.12×10⁻⁶ a⁻¹(Pb)、3.90×10⁻¹⁰—4.09×10⁻⁸ a⁻¹(Zn), 均低于国际辐射防护委员会(ICRP) 推荐的最大可接受风险水平(5.0×10⁻⁵ a⁻¹), 不会对暴露人群构成明显的危害. 非致癌物通过饮用途径对成人和儿童所致的非致癌风险平均值排序均 Pb>Ni>Cu>Zn, 说明非致癌物 Pb 对暴露人群所引起的健康风险相对较高. 已有研究报道中, 非致癌物中 Pb 和 Cu 所致健康风险值较大^[36], 与本研究相比有些差异, 这可能与模型参数取值、特定地域和不同含水层、重金属含量水平以及污染源不同等诸多因素有关. 有色冶炼厂周边地表水中重金属类化学物质的总的健康风险范围为 2.43×10⁻⁵—3.19×10⁻⁴(R_c)、3.06×10⁻⁷—2.50×10⁻⁵(R_n) , 可见, 致癌化学物质对暴露人群的健康风险远大于非致癌化学物质, 这与其他研究结果一致^[37-38].

土壤健康风险评价结果显示(表 4), 非致癌物的 HI 平均值排序为 Pb(0.12—22.36) >Cu(0.01—3.68) >Zn(0.08—2.48) >Ni(0.04—0.93). 其中, Pb 的 HI 值最大, 其次是 Cu, 分别是美国 EPA 规定的标准限值 1.00 的 1.19 和 5.33 倍^[39]; 而 Zn 的 HI 值接近 1; 表明有色金属冶炼活动及周边工业生产活动已导致 Pb、Cu 和 Zn 在农业土壤中累积, 对周边居民存在一定的潜在健康风险. HI 最小的是 Ni, 其 HI 值为 0.14, 健康风险较小, 甚至可以忽略. 致癌类重金属通过经口呼吸吸入途径对暴露人群所致的致癌风险分别为 2.16×10⁻⁸—4.35×10⁻⁵(Cr)、6.63×10⁻⁹—5.84×10⁻⁵(Cd), 其平均致癌风险均高于中国环保部推荐的致癌风险水平(1×10⁻⁶) 上限; 说明有色冶炼厂周边农业土壤中重金属(Cr 和 Cd) 会对暴露人群造成一定程度的健康危害.

3 结论(Conclusion)

(1) 有色冶炼厂周边地表水和农业土壤中重金属受有色金属冶炼活动影响较大,各重金属元素的空间分布特征虽然差异较大,但各元素呈均一化分布,是有色金属冶炼活动长期影响的结果。

(2) 重金属元素之间均有较强的相关性,主成分 1 中载荷较高的是 Zn、Pb、Cu、Cd,主要与有色冶炼活动、周边工业生产以及交通运输活动污染有关。

(3) 健康风险评价结果表明: 1) 致癌风险: 地表水中化学致癌物 Cr、Cd 所致健康风险值数量级在 10^{-6} — $10^{-5} a^{-1}$ 之间,健康风险值最大的是 Cr,但低于国际辐射防护委员会(ICRP) 推荐的最大可接受风险水平($5.0 \times 10^{-5} a^{-1}$),其应作为风险决策管理的优先控制对象。农业土壤中致癌风险主要来自 Cr,应适当加以防范。2) 非致癌风险: 地表水中 Ni、Cu、Pb、Zn 均低于国际辐射防护委员会(ICRP) 推荐的最大可接受风险水平($5.0 \times 10^{-5} a^{-1}$),不会对暴露人群构成明显的危害; 农业土壤中非致癌物所引起的健康风险大小为 $Pb > Cu > Zn > Ni$,非致癌物中 Pb 的健康风险相对较高。

致谢: 感谢田倩、王亚良、邓志群、袁攀、王浩泉等同学在实验过程中给予的支持和帮助。

参考文献(References)

- [1] BERHARD A Z, CHE F I, MIKE J M, et al. Heavy metals in soils and crops in southeast Asia. Peninsular Malaysia[J]. Environmental Geochemistry and Health, 2004, 26: 343-357.
- [2] MAPANDA F, MANGWAYANA E N, NYAMANGARA, et al. Uptake of heavy metals by vegetables irrigated using wastewater and the subsequent risks in Harare, Zimbabwe [J]. Physics Chemistry of the Earth, 2007, 32: 1399-1405.
- [3] 杜维, 李爱民, 鲁敏, 等. 长江武汉段水质重金属健康风险初步评价[J]. 环境科学与技术, 2014, 37(S2): 535-539.
DU W, LI A M, LU M, et al. Preliminary health risk assessment of heavy metals in the Yangtze River of Wuhan Area[J]. Environmental Science and Technology, 2014, 37(S2): 535-539(in Chinese).
- [4] 许毅涛, 李成学, 陈建军, 等. 铅锌冶炼厂周边农田土壤、苕子与芥菜的重金属污染特征[J]. 安全与环境学报, 2015, 15(5): 347-351.
XU Y T, LI C X, CHEN J J, et al. Pollution characteristics of heavy metals in soils, green manures and wild vegetables around a lead-zinc smelter[J]. Journal of Safety and Environment, 2015, 15(5): 347-351(in Chinese).
- [5] 周小勇, 雷梅, 杨军, 等. 某铅冶炼厂对周边土壤质量和人体健康的影响[J]. 环境科学, 2013, 34(9): 3675-3678.
ZHOU X Y, LEI M, YANG J, et al. Effect of lead on soil quality and human health around a lead smeltery[J]. Environmental Science, 2013, 34(9): 3675-3678(in Chinese).
- [6] LI X D, THORNTON I. Chemical partitioning of trace and major elements in soils contaminated by mining and smelting activities[J]. Applied Geochemistry, 2001, 16: 1693-1706.
- [7] 张素娟, 肖玲, 关帅朋, 等. 蓝田冶蓝田冶炼厂周边农田土壤重金属复合污染分析评价[J]. 干旱地区农业研究, 2009, 27(5): 265-270.
ZHANG S J, XIAO L, et al. Analysis of ecoclimate factors affecting cherry yield during planting in Tianshui of Gansu Province[J]. Journal of Agricultural Research in Arid Land, 2009, 27(5): 265-270(in Chinese).
- [8] TANG S R, WIKE B M, HUANG C Y. The uptake of copper by plants dominantly growing on coppermining spoils alongthe Yangzi River, the People's Republic of China[J]. Plant and Soil, 1999, 209: 225-232.
- [9] 凌其聪, 严森, 鲍征宇. 大型冶炼厂重金属环境污染特征及其生态效应[J]. 中国环境科学, 2006, 26(5): 603-608.
LING Q C, YAN S, BAO Z Y, et al. The environmental pollution character and its ecological effect of a large scale smelter[J]. China Environmental Science, 2006, 26(5): 603-608(in Chinese).
- [10] 刘勇, 王成军, 刘华, 等. 铅锌冶炼厂周边重金属的空间分布及生态风险评价[J]. 环境工程学报, 2015, 9(1): 477-484.
LIU Y, WANG C J, LIU H, et al. Spatial distribution and ecological risk assessment of heavy metals in soil around a lead and zinc smelter [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, 9(1): 477-484(in Chinese).
- [11] 王斐, 黄益宗, 王小玲, 等. 江西某铜矿冶炼厂周边土壤重金属生态风险评价[J]. 环境化学, 2014, 33(7): 1066-1074.
WANG F, HUANG Y Z, WANG X L, et al. Ecological risk assessment of heavy metals in surrounding soils of a copper smelting plant in Jiangxi Province[J]. Environment Chemistry, 2014, 33(7): 1066-1074(in Chinese).
- [12] CUI S, ZHOU Q X, CHAO L. Potential hyper accumulation of Pb, Zn, Cu and Cd in enduring plants distributed in an old smeltery, northeast China[J]. Environmental Geology, 2007, 51(6): 1043-1048.
- [13] LIAO G L, LIAO D X, LI Q M. Heavy metals contamination characteristics in soil of different mining activity zones [J]. Transactions of

- Nonferrous Metals Society of China, 2008, 18(1): 207-211.
- [14] 苏伟,刘景双,李芳. 第二松花江干流重金属污染物健康风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(6): 1611-1615.
SU W, LIU J S, LI F. Assessment on health risk of heavy metals in the second Songhua River[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2006, 25(6): 1611-1615(in Chinese) .
- [15] 许川,陈济安,舒为群. 川藏沿线兵站饮用水源水中重金属污染物健康风险评价[J]. 解放军预防医学杂志, 2008, 26(5): 321-324.
XU C, CHEN Y A, SU W Q. Preliminary health risk assessment of heavy metals in drinking water from affiliated army services stations along Sichuan-Tibet highway[J]. Journal of Preventive Medicine of Chinese People's Liberation Army, 2008, 26(5): 321-324(in Chinese) .
- [16] 张莉,祁士华,瞿程凯,等. 福建九龙江流域重金属分布来源及健康风险评价[J]. 中国环境科学, 2014, 34(8): 2133-2139.
ZHANG L, QI S H, QU C K, et al. Distribution, source and health risk assessment of heavy metals in the water of Jiulong River, Fujian [J]. China Environmental Science, 2014, 34(8): 2133-2139(in Chinese) .
- [17] 王若师,许秋瑾,张娴,等. 东江流域典型乡镇饮用水源地重金属污染健康风险评价[J]. 环境科学, 2012, 33(9): 3083-3088.
WANG R S, XU Q J, ZHANG X, et al. Health risk assessment of heavy metals in typical township water sources in Dongjiang River Basin [J]. Environmental Science, 2012, 33(9): 3083-3088(in Chinese) .
- [18] 环境保护部. HJ 25.3-2014 污染场地风险评估技术导则[S]. 北京: 中国环境出版社, 2014.
Mistry of Environmental Protection of The Peoples' Republic of China. HJ 25.3-2014 Technical guidelines for risk assessment of contaminated sites[S]. China Environmental Science Press, Beijing, 2014 (in Chinese) .
- [19] 黄石市人民政府. 关于黄石市经济社会发展第十二个五年规划主要目标和措施的报告[R]. 湖北: 黄石市政府工作报告, 2007.
The municipal people's government of Huangshi. The major objectives and measures report on the twelfth five-year plan of Huangshi City economic and social development [R]. Hubei province: Huangshi City government Work Report, 2007 (in Chinese) .
- [20] FERREIRA-BAPTISTA L, MIGUEL E D. Geochemistry and risk assessment of street dust in Luanda, Angola: A tropical urban environment [J]. Atmospheric Environment, 2005, 39(25): 4501-4512.
- [21] LU X, YANG X, WANG L. Spatial analysis and hazard assessment of mercury in soil around the coal-fired power plant: A case study from the City of Baoji, China [J]. Environmental Geology, 2008, 53: 1381-1389.
- [22] US Environmental Protection Agency. Superfund public health evaluation manual[R]. Washington DC: Office of Research and Development US.EPA, EPA/540/1-86/060, 1986.
- [23] US Environmental Protection Agency. Soil screening guidance: Technical background document [R]. Washington: Office of Solid Waste and Emergency Response, US Environmental Protection Agency, 1996. (EPA /540 /R-95 /128) .
- [24] 毛欣,陈旭,李长安,等. 大冶城市湖泊表层水体中重金属的分布特征及其来源[J]. 安全与环境工程, 2013, 20(5): 33-37.
MAO X, CHEN X, LI C A, et al. Distribution of heavy metals elements in surface water from three lakes in Daye City [J]. Safety and Environmental Engineering, 2013, 20(5): 33-37(in Chinese) .
- [25] 魏复盛,陈静生,吴燕玉. 中国土壤元素背景值[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990.
WEI F S, CHEN J S, WU Y Y. CNEMC(China National Environmental Monitoring Center) . The backgrounds of soil environment in China [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1990(in Chinese) .
- [26] 龙安华,刘建军,倪才英,等. 贵溪冶炼厂周边农田土壤重金属污染特性及评价[J]. 土壤通报, 2006, 37(6): 1212-1217.
LONG A H, LIU J J, NI C Y, et al. Assessment on the characteristic of heavy metals contaminated farm land soil around Guixi Smeltery Jiangxi Province [J]. Chinese Journal of Soil Science, 2006, 37(6): 1212-1217(in Chinese) .
- [27] 曹雪莹,张莎娜,谭长银,等. 中南大型有色金属冶炼厂周边农业土壤重金属污染特征研究[J]. 土壤, 2015, 47(1): 94-99.
CAO X Y, ZHANG S N, TANG C Y, et al. Heavy metal contamination characteristics in soils around a nonferrous metal smelter in central southern China [J]. Soils, 2015, 47(1): 94-99(in Chinese) .
- [28] 解淑艳,王瑞斌,郑皓皓. 2005-2011 年全国酸雨状况分析[J]. 环境监测与预警, 2012, 4(5): 33-37.
XIE S Y, WANG R B, ZHENG H H. Analysis on the acid rain from 2005 to 2011 in China [J]. Environmental Monitoring and Forewarning, 2012, 4(5): 33-37(in Chinese) .
- [29] 任春辉,卢新卫,陈灿灿,等. 宝鸡长青镇铅锌冶炼厂周围灰尘中重金属的空间分布及污染评价[J]. 环境科学学报, 2012, 32(3): 706-712.
REN C H, LU X W, CHEN C C, et al. Contamination assessment and spatial distribution of heavy metals in dust surrounding the Changqing town lead-zinc smelting plant in Baoji [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2012, 32(3): 706-712(in Chinese) .
- [30] PAGOTTO C, REMY N, LEGRET M, et al. Heavy metal pollution of road dust and roadside soil near a major rural highway [J]. Environmental Technology, 2001, 22(3): 307-319.
- [31] 方文稳,张丽,叶生霞,等. 安庆市降尘重金属的污染评价与健康风险评价[J]. 中国环境科学, 2015, 35(12): 3795-3803.
FANG W W, ZHANG L, YE S X, et al. Pollution evaluation and health risk assessment of heavy metals from atmospheric deposition in Anqing [J]. China Environmental Science, 2015, 35(12): 3795-3803(in Chinese) .
- [32] 穆叶赛尔·吐地,吉力办·阿布都外力,姜逢清. 天山北坡土壤重金属含量的分布特征及其来源解释[J]. 中国生态农业学报, 2013, 21(7): 883-890.

- MUYESSAR T D ,JI L L A B D W L ,JIANG F Q. Distribution characteristics of soil heavy metal content in northern slope of Tianshan Mountains and its source explanation[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture* ,2013 ,21(7) : 883-890(in Chinese) .
- [33] GRAY C W ,MCLAREN R G ,Roberts A H C ,et al. The effect of long-term phosphatic fertilizer applications on the amounts and forms of cadmium in soils under pasture in New Zealand[J]. *Nutrient Cycling in Agroeco-systems* ,1999 ,54: 267-277.
- [34] HOPE B K. A review of models for estimating terrestrial ecological receptor exposure to chemical contaminants[J]. *Chemosphere* ,1995 ,30 (12) : 2267-2287.
- [35] SPINA F ,IOPPOLO G ,SALOMONE R ,et al. Human and environmental impact assessment for a soybean biodiesel production process through the integration of LCA and RA ,Pathways to environmental sustainability [J]. Springer ,2014: 117-126.
- [36] 温海威,吕聪,王天野,等. 沈阳地区农村地下饮用水中重金属健康风险评价[J]. *中国农学通报* ,2012 ,28(23) : 242-247.
WEN H W ,LV C ,WANG T Y ,et al. Health risk assessment of heavy metal in rural drinking groundwater in Shenyang , China [J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin* 2012 ,28(23) : 242-247(in Chinese) .
- [37] 倪彬,王洪波,李旭东,等. 湖泊饮用水源地水环境健康风险评价[J]. *环境科学研究* ,2010 ,23(1) : 74-79.
NI B ,WANG H B ,LI X D ,et al. Water environmental health risk assessment in lake sources of drinking water [J]. *Research of Environmental Sciences* ,2010 ,23(1) : 74-79(in Chinese) .
- [38] 孙超,陈振楼,张翠,等. 上海市主要饮用水源地水重金属健康风险初步评价[J]. *环境科学研究* ,2010 ,22(1) : 60-65.
SUN C ,CHEN Z L ,ZHANG C ,et al. Health risk assessment of heavy metals in drinking water sources in Shanghai ,China [J]. *Research of Environmental Sciences* ,2010 ,22(1) : 60-65(in Chinese) .
- [39] 李如忠,潘成荣,陈婧,等. 铜陵市区表土与灰尘重金属污染健康风险评估[J]. *中国环境科学* ,2012 ,32(12) : 2261-2270.
LI R Z ,PAN C R ,CHEN J ,et al. Heavy metal contamination and health risk assessment for urban topsoil and dust in Tongling City [J]. *China Environmental Science* ,2012 ,32(12) : 2261-2270(in Chinese) .