

铅锌矿区及周边土壤铅、锌、镉、铜的污染健康风险评估

李静, 俞天明, 周洁, 谢正苗*

(杭州电子科技大学环境科学与工程系, 杭州 310018)

摘要: 从点、线、面 3 个角度利用指数和健康风险 2 个评价模型对东关镇铅锌矿区土壤中 Pb、Zn、Cd、Cu 的含量进行健康风险评估。结果表明, 点、线和面土壤中 Pb、Zn、Cd、Cu 的平均含量都表现为 $Pb \gg Zn \gg Cu \gg Cd$; 点和线土壤中 Pb、Zn、Cd、Cu 4 种元素的平均含量远远大于对应面中的含量, 其中以 Pb、Zn 含量最为明显; 土壤点、线、面中 Pb、Zn、Cd、Cu 4 种元素空间分布很不均匀; 土壤中重金属 Pb、Zn、Cd、Cu 含量所引起的成人与儿童平均个人风险均是 $Pb \gg Cd > Cu > Zn$; 儿童比成人更易受到土壤重金属含量的影响, 总的健康危害风险是成人的 3 倍左右; 东关镇全镇土壤中重金属 Pb、Zn、Cd、Cu 环境质量现状尚属安全, 但越靠近矿区重金属污染的土壤对周围居民人体健康的危害风险越大。

关键词: 土壤; 重金属; 人体健康; 风险评估

中图分类号: X53; X820.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)08-2327-04

Assessment of Health Risk for Mined Soils Based on Critical Thresholds for Lead, Zinc, Cadmium and Copper

LI Jing, YU Tian-ming, ZHOU Jie, XIE Zheng-miao

(Department of Environmental Science and Engineering, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Contents of heavy metals (Pb, Zn, Cd, Cu) in soils in terms of point, line and area around a lead/zinc mine in Dongguan town, Zhejiang, China, were investigated to evaluate environmental quality based on index and health risk assessment model for safety of soils-human. The order for average contents of Pb, Zn, Cd, Cu in terms of point, line and area were $Pb \gg Zn \gg Cu \gg Cd$. The contents of Pb, Zn, Cd, Cu in terms of point and line were much higher than that in terms of area, especially Pb and Zn contents. The distribution of soil heavy metals was asymmetric. The calculated critical threshold in soil for adult was higher than that for children. The average order of individual risk index for children and adult health was $Pb \gg Cd > Cu > Zn$. Children were more easily affected by soil heavy metals, for that hazard indexes for children were 3 times of adult health. The environmental quality of Dongguan town was mainly safe correspondingly. The heavy metal environmental quality in terms of point and line near a lead/zinc mine had higher hazard risk and might bring potential hazard to local residents.

Key words: soil; heavy metals; human health; risk assessment

20 世纪 50 年代以来, 中国矿产资源被大量开采, 加剧了对周边地表植被和水文条件的破坏和对大气、水体、土壤的污染, 而且, 这些污染源都具有扩散性, 所以有时候污染不仅仅只是一个点的问题, 而可能是一个面、一个区域的问题。其中, 尾矿库及其周边环境尤应值得重视^[1,2]。

矿区环境问题主要有工业粉尘、工业废水、尾矿砂堆积等, 而污染物类型则主要为重金属, 而且由于碱性灰尘沉降及工业废水的灌溉等造成 Pb、Zn、Cd、Cu 等多种重金属引起的复合污染, 导致植物中毒, 进而污染水稻谷物, 再通过食物链进入人体, 使人产生慢性中毒, 给人体健康带来潜在的危害^[3,4]。因此, 土壤重金属 Pb、Zn、Cd、Cu 含量越来越受到关注。目前, 尽管现行国家二级标准(GB 15618-1995)定义的极限值可以达到保障农业生产、维护人体健康的目的,

但未直接考虑土壤污染物对生态受体的毒理效应等, 不能够为某些特定的人群提供充分的保护^[5,6]。

因此, 本研究基于土壤 Pb、Zn、Cd、Cu 临界值对浙江省上虞市东关镇的土壤重金属污染进行评价, 利用东关镇居民对土壤中重金属含量的日慢性摄入量, 从点(铅锌矿山腰处 1~9 点)、线(距离该铅锌矿山脚处 0.1~1.5 km)、面(全镇 34 个行政村)3 个角度分别对土壤重金属 Pb、Zn、Cd、Cu 含量进行健康风险评估。

收稿日期: 2007-08-09; 修订日期: 2007-10-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(40771100); 国家自然科学基金重点项目(40432004); 杭州电子科技大学科研启动基金项目

作者简介: 李静(1979~), 女, 博士, 主要研究方向为土壤环境质量评价与 3S 技术, E-mail: joyousjj@hdu.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: zhmxie@sina.com

1 材料与方法

1.1 土壤样品的采集

供试土壤样品来自浙江省上虞市东关镇点(保二村某铅锌矿山腰处 1~9 点)、线(距离该铅锌矿山脚处 0.1~1.5 km)、面(全镇 34 个行政村).此铅锌矿开采已有 150 多年历史,现已废弃,野蛮开采使尾矿砂大量堆积在山腰处,经过长年累月的风化,约 800 hm² 土壤被铅锌矿区矿尾砂污染.土壤样品按常规标准法取样,采样深度为 0~20 cm.土壤样品经过前处理、风干、磨细过 100 目尼龙筛待用.

1.2 测定项目及方法

测定项目包括土壤中的全 Pb、Zn、Cd、Cu,重复 3 次,采用 HF-HClO₄-HNO₃ 消煮^[7],定容后的上清液用日本岛津 AA6800 原子吸收分光光度计测定,检测分析过程中重复样品合格率为 100%.文中数据经 SPSS 统计软件处理.

1.3 评价方法

1.3.1 指数污染评价模型

我国土壤重金属污染评价方法的选取中,一般采用污染指数法来评价土壤污染状况,包括单项污染指数法和综合污染指数法 2 种.现阶段土壤环境质量评价最常采用评价方法:

① 单项污染指数法(单因子指数法):

$$P_i = c_i / S_i$$

② 综合污染指数法(内梅罗综合污染指数法):

$$P_{\text{综}} = \{ [c_i / S_i]_{\text{max}}^2 + (c_i / S_i)_{\text{ave}}^2] / 2 \}^{1/2}$$

式中, P_i 为土壤中污染物 i 的环境质量指数; c_i 为污染物 i 的实测浓度(mg·kg⁻¹); S_i 为污染物 i 的评价标准(mg·kg⁻¹); $(c_i / S_i)_{\text{max}}$ 为土壤污染中污染指数最大值; $(c_i / S_i)_{\text{ave}}$ 为土壤污染中污染指数的平均值.

1.3.2 指数评价模型参数的选择

评价标准的制定是土壤污染评价的基础,现阶段国内的土壤环境质量评价最常采用标准为:① 可采用当地的背景值;② 可采用国家土壤环境质量标准(GB 15618-1995),见表 1.

对重金属污染评价方法有很多,这里采用中国绿色食品发展中心推荐的单项因子污染指数法和综合污染指数法进行现状评价^[8].

选用杭州市土壤自然背景值和结合评价点的土壤 pH 值的国家土壤环境质量二级标准(GB 15618-1995)作为评价标准^[8,9],对比说明杭州市蔬菜基地土壤重金属的环境质量状况,见表 1.

土壤分级标准:① 单项评价分级标准: $P_i > 1$ 表示污染; $P_i \leq 1$ 表示未污染;② 综合评价分级标准:见表 2.

表 1 国家土壤重金属环境质量标准/mg·kg⁻¹

Table 1 Evaluated standards of heavy metal concentrations in soil and vegetable environment/mg·kg ⁻¹					
项目	pH	全铅	全锌	全镉	全铜
国家二级标准	<6.50	250	200	0.30	50
浙江省土壤背景值	<6.50	24.5	84.8	0.20	19.8

表 2 土壤分级标准

Table 2 Soil quality grading based on pollution indices			
等级划分 ¹⁾	$P_{\text{综}}$	污染等级	污染水平
1	$P_{\text{综}} \leq 0.7$	安全	清洁
2	$0.7 < P_{\text{综}} \leq 1$	警戒级	尚清洁
3	$1 < P_{\text{综}} \leq 2$	轻污染	土壤轻污染作物开始受到污染
4	$2 < P_{\text{综}} \leq 3$	中污染	土壤作物均受中度污染
5	$P_{\text{综}} > 3$	重污染	土壤作物均受污染已相当严重

1)1、2 级适宜发展无公害食品生产

1.3.3 健康风险评价模型

所得到的分析数据按点、线、面分别计算 Pb、Zn、Cd、Cu 4 种重金属浓度的均值,并应用健康风险评价模型 CDI 进行定量评价.不同类型污染物通过土壤-人体后所引起的健康风险模型健康风险评价包括致癌物所引致健康危害的模型和非致癌物质所致健康危害的风险模型^[8,9].

$$CDI = \frac{(c \times IR \times CF \times FI \times EF \times ED)}{(BW \times AT \times 365)}$$

式中,CDI(chronic daily intake)表示日慢性摄取量,mg·(kg·d)⁻¹; c (concentration of contaminant in the environmental sample)表示(水,土壤,大气等)污染物浓度,mg·L⁻¹, mg·kg⁻¹, mg·m⁻³; IR (ingestion rate per unit time)表示摄取速率,mg·d⁻¹; CF (conversion factor)表示转换因子,10⁻⁶ kg·mg⁻¹; FI (fraction ingested from the site as a fraction of the total from all sources in range 0.0~1.0)表示摄取分数(范围 0.0~1.0),%; EF (exposure frequency)表示暴露频率,d·a⁻¹; ED (exposure duration)表示暴露时间,a; BW (body weight of the receptor)表示受体体重,kg; AT (averaging time)表示平均接触时间,a.

健康风险评价中,对风险结果进行定量表达有 2 种方式:对于致癌效应用风险度表示,即根据暴露水平的数据和特定化学物质的剂量-反应关系估算个体终生暴露所产生的癌症概率;非致癌效应以风险指数表示,即对暴露量与毒性(或标准)进行比较.

计算方式如下所示:

$$HQ = \frac{\text{intake or exposure}}{\text{reference dose}} = \frac{CDI}{RfD}$$
$$HI = CDI1/RfD1 + CDI2/RfD2 + CDI3/RfD3 + \cdots + CDIn/RfDi = \sum HQs$$
$$\text{Cancer Risk} = CDI \times SF$$

式中, HI(hazard Index)表示风险指数, %; HQ(hazard Quotient)表示风险度, %; RfD(reference dose)表示参考剂量, $\text{mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$; SF(slope factor)表示斜率因子, $(\text{kg} \cdot \text{d}) \cdot \text{mg}^{-1}$.

1.3.4 健康风险评价模型参数的选择

在健康风险评价中, 评价被重金属污染的土壤周围居民的健康风险时, 通常要考虑人体通过呼吸、接触摄取土壤中污染物途径, 并综合前人的研究成果和已有的研究材料^[8,9]及东关镇居民的实际情况, 确定适合当地的暴露评价参数, 见表 3.

表 3 健康风险评价模型暴露参数

Table 3 Exposure parameters of health risk assessment models			
暴露评价参数	成人参考值	儿童参考值	参考值
BW	70	16	
IR	100	200	
ED	30	10	
EF			300
FI			0.0 ~ 1.0
CF			10^{-6}
AT			70

根据国际癌症研究机构(IARC)和世界卫生组织(WHO)通过全面评价化学物质致癌性可靠程度而编制的分类系统, Cd 为化学致癌物, 其致癌强度斜率因子见表 4. 对于非致癌物质所致的健康风险, 参考剂量(RfD)是一个重要参数. 根据美国国家环保局(USEPA)推荐与评价有关的参考剂量值和斜率因子, 见表 4.

表 4 模型参数 RfD 和 SF 值

Table 4 Model parameters of RfD and SF value		
重金属	RfD/ $\text{mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$	SF/ $(\text{kg} \cdot \text{d}) \cdot \text{mg}^{-1}$
Cd	0.001(食物)/0.000 5(水)	6.1(水)
Pb	0.003 5	/
Zn	0.3	/
Cu	0.04	/

2 结果与讨论

2.1 土壤重金属的统计特征值

东关镇的点(铅锌矿三腰处 1 ~ 9 点)、线(距离该铅锌矿 0.1 ~ 1.5 km)、面(全镇 34 个行政村)土壤中 Pb、Zn、Cd、Cu 的平均含量见表 5.

从表 5 可知: 点(铅锌矿山腰处 1 ~ 9 点)、线(距离该铅锌矿 0.1 ~ 1.5 km)和面(全镇 34 个行政村)土壤 Pb、Zn、Cd、Cu 的平均含量表现为 Pb >> Zn >> Cu >> Cd; 点和线土壤中 Pb、Zn、Cd、Cu 4 种元素的平均含量远远大于面中的含量, 其中 Pb、Zn 含量最为明显, 点的 Pb、Zn 含量达到线的 3 ~ 4 倍左右, 达到面的 80 ~ 90 倍左右; 土壤点、线、面中 Pb、Zn、Cd、Cu 的平均含量的标准差都比较大, 说明 4 种元素空间分布很不均匀.

表 5 土壤点、线、面中 Pb、Zn、Cd、Cu 的平均含量/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

Table 5 Average concentrations of Pb, Zn, Cd and Cu in soils in terms of point, line and area/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$					
类型	pH	Pb	Zn	Cd	Cu
点	5.56 ± 0.18	$12\ 552 \pm 3\ 888$	839 ± 274	6.6 ± 2.4	151 ± 49
线	5.44 ± 0.17	$3\ 315 \pm 3\ 358$	274 ± 86	7.3 ± 3.5	89 ± 12.7
面	5.92 ± 0.61	141 ± 86	95 ± 38	2.6 ± 0.4	32 ± 13

2.2 土壤重金属指数污染评价

以浙江土壤背景值和国家二级标准(GB 15618-1995)(表 1)为评价标准的土壤重金属的污染指数的分布见表 6.

表 6 土壤点、线、面中 Pb、Zn、Cd、Cu 的环境质量评价

Table 6 Index of Environment Quality of Pb, Zn, Cd and Cu in soils in terms of point, line and area						
重金属	浙江省土壤背景值			国家二级标准		
	点	线	面	点	线	面
Pb	512	135	5.8	50	13	0.6
Zn	9.9	3.2	1.1	4.2	1.4	0.5
Cd	33	37	13	22	24	8.7
Cu	7.6	4.5	1.6	3	1.8	0.6
$P_{\text{综}}$	18.1	9.5	3.0	5.9	4.1	2.4

从评价结果可以看出, 单因子评价指数表明土壤中 Pb、Zn、Cd、Cu 的含量远超过浙江省土壤背景值和国家二级标准限值(但从面的角度来讲, Pb、Zn、Cu 含量未超过国家二级标准限值除外), 是被污染的; 综合评价指数说明土壤受到中-重污染等级, 土壤作物均受中度污染水平; 以这 2 种评价标准得出的评价结果均表现为: 单项污染指数与综合污染指数均是点 > 线 > 面, Pb > Cd > Cu > Zn. 由上可知: 说明矿山的开采活动与土壤表层 Pb、Zn、Cd、Cu 含量有很多关系, 距离该矿山越近, 受到的影响越大, 该铅锌矿对土壤中 Pb 与 Cd 含量比 Zn 和 Cu 影响要大; 线和面土壤中 Pb、Zn、Cd、Cu 为样品的平均含量, 由此综合平均后其含量下降, 也表明了矿区开采活动对土壤表层重金属含量的扩散影响.

2.3 土壤重金属健康风险评价

应用表 5 的数据结果,根据健康风险评价模型和模型参数,可以计算出土壤中重金属 Pb、Zn、Cd、Cu 可能引起的成人与儿童平均个人风险,其中 Cd

的风险仅以摄取食物的量产生的风险,未考虑通过水-人体的致癌风险(饮用水为清洁). 计算结果见表 7.

表 7 土壤点、线、面中 Pb、Zn、Cd、Cu 健康危害的平均个人年风险/a⁻¹

Table 7 Health hazard of individual person of Pb、Zn、Cd and Cu in soils in terms of point、line and area/a⁻¹

类型	成人					儿童				
	Pb	Zn	Cd	Cu	HI	Pb	Zn	Cd	Cu	HI
点	1.805	0.001	0.003	0.002	1.811	5.264	0.004	0.010	0.006	5.283
线	0.477	0.000	0.004	0.001	0.482	1.390	0.001	0.011	0.003	1.405
面	0.020	0.001	0.002	0.000	0.022	0.059	0.001	0.004	0.001	0.065

从表 7 可知:土壤中重金属 Pb、Zn、Cd、Cu 直接到人体所引起的成人与儿童平均个人风险均是 Pb >> Cd > Cu > Zn.对成人来说,以点分析土壤重金属对人体总的健康危害风险 > 1,会对人体健康产生威胁,以线、面分析土壤-人体总的健康危害风险属健康;对儿童来说,以点、线分析土壤重金属对人体总的健康危害风险 > 1,会对人体健康产生威胁,以面分析土壤-人体总的健康危害风险属健康;儿童比成人更易受到土壤重金属含量的影响,4 种元素的平均风险系数均大于成人,从点、线、面 3 个角度来说,儿童受到总的健康危害风险是成人的 3 倍左右.

3 结论

(1) 以浙江省土壤背景值和国家二级标准限值 2 种标准和单项评价与综合评价 2 种方法均得出土壤中 Pb、Zn、Cd、Cu 的含量是超标的,单项污染指数与综合污染指数均是点 > 线 > 面, Pb > Cd > Cu > Zn,除了以国标为评价标准的单项指数 Pb、Zn、Cu 超标;土壤重金属含量易受到矿山的开采活动的影响,与距离有很大的关系.

(2)点、线和面土壤 Pb、Zn、Cd、Cu 的平均含量表现为 Pb >> Zn >> Cu >> Cd;点和线土壤中 Pb、Zn、Cd、Cu 4 种元素的平均含量远远大于面中的含量,其中 Pb、Zn 含量最为明显;土壤点、线、面中 Pb、Zn、Cd、Cu 4 种元素空间分布很不均匀,平均含量的标准差都比较大.

(3)土壤中重金属 Pb、Zn、Cd、Cu 含量所引起的成人与儿童平均个人风险均是 Pb >> Cd > Cu > Zn;成人和儿童总的健康危害风险,点风险 > 1,面风险 < 1,儿童线总的健康危害风险 > 1;儿童比成人更易受到土壤重金属含量的影响,4 种元素的平均风险系数均大于成人,总的健康危害风险是成人的 3 倍左右.

(4) 越靠近矿区重金属污染的土壤对周围的居民的人体健康的健康危害风险越大.东关镇全镇土

壤中重金属 Pb、Zn、Cd、Cu 环境质量现状尚属安全,但靠近铅锌矿的点、线土壤 Pb、Zn、Cd、Cu 环境质量现状属污染水平,给人体健康带来潜在危害.

(5)本研究通过对距离铅锌矿的点、线,到工矿用地较多的东关镇 34 个行政村面 3 个角度,利用健康风险评价模型,评价了土壤-人体的健康风险,发现基于风险土壤重金属的环境质量评价更适宜对特定的污染场地土壤进行判断和识别,可以为当地居民的健康提供足够的保障,其风险评估的结果也更有指导意义.

参考文献:

[1] 黄铭洪, 骆永明. 矿区土地修复与生态恢复[J]. 土壤学报, 2003, 40(2): 161-169.

[2] Li J, Xie Z M, Xu J M, et al. Risk Assessment of Heavy Metals Contaminated Soil in the Vicinity of a Lead/Zinc Mine[J]. Journal of Environmental Science, 2005, 17(6): 881-885.

[3] 廖晓勇, 陈同斌, 武斌, 等. 典型矿业城市的土壤重金属分布特征与复合污染评价——以“镍都”金昌市为例[J]. 地理研究, 2006, 25(5): 843-852.

[4] 杜锁军. 国内外环境风险评价研究进展[J]. 环境科学与管理, 2006, 31(5): 193-194.

[5] 袁建新, 王云. 我国《土壤环境质量标准》现存问题与建议[J]. 中国环境监测, 2000, 16(5): 41-44.

[6] 王国庆, 骆永明, 宋静, 等. 土壤环境质量指导值与标准研究 I. 国际动态及中国的修订考虑[J]. 土壤学报, 2005, 42(4): 666-673.

[7] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业出版社, 1999. 305-336.

[8] Chon H T, Lee J S. Heavy metal contamination and human risk assessment around some abandoned Au-Ag and base metal mine sites in Korea [D]. Seoul: School of Civil, Urban and Geosystem Engineering Seoul National University, 2004. 151-744.

[9] Weislo E, Ioven D, Kucharski R, et al. Human health risk assessment case study: an abandoned metal smelter site in Poland [J]. Chemosphere, 2002, 47: 507-515.

[10] 王永杰, 贾东红, 孟庆宝, 等. 健康风险评价中的不确定性分析[J]. 环境工程, 2003, 21(6): 66-69.

[11] 王英英, 魏世强. 致癌物质的健康风险评价方法与评述[J]. 微量元素与健康研究, 2006, 23(5): 53-55.