

· 调查与评价 ·

云南会泽者海镇典型矿区场地重金属污染特征及健康风险评价

叶金利^{1,2}, 田路萍², 吴文卫^{2*}, 黄小凤¹

(1. 昆明理工大学环境科学与工程学院, 云南 昆明 650500;

2. 云南省环境科学研究院, 云南 昆明 650500)

摘要:选择云南会泽县者海镇矿区重金属污染场地,按不同暴露途径计算土壤中Pb、As、Cd、Zn、Cu、Cr、Hg等金属污染物的风险,并通过风险评价,分析场地内的健康风险水平。结果表明:所有暴露途径中Zn、Cu、Pb对人体健康的平均风险较小。在居住用地情景下,土壤中Cd的综合致癌风险为 2.6×10^{-5} ,As的综合致癌风险为 3.3×10^{-4} ,场地内As和Cd的污染对敏感受体健康的潜在危害较大。

关键词:重金属;污染特征;污染场地;健康风险评价;者海镇典型矿区

中图分类号:X820.4

文献标志码:B

文章编号:1006-2009(2019)03-0036-05

Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metal Pollution in Typical Mining Area in Zhehai, Huize County, Yunnan Province

YE Jin-li^{1,2}, TIAN Lu-ping², WU Wen-wei^{2*}, HUANG Xiao-feng¹

(1. Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science & Technology, Kunming, Yunnan 650500, China; 2. Yunnan Institute of Environmental Science, Kunming, Yunnan 650500, China)

Abstract: The risk of metal pollutants such as Pb, As, Cd, Zn, Cu, Cr, Hg in mining area of Zhehai Town, Huize County, Yunnan Province were calculated according to different exposure pathways. The health risk level was analyzed by risk assessment. The results showed that Zn, Cu and Pb had lower average risk to human health in all exposure pathways. In residential site, the comprehensive carcinogenic risk of Cd and As were 2.6×10^{-5} , 3.3×10^{-4} , respectively. As and Cd pollution in this site were potentially harmful to the health of sensitive receptors.

Key words: Heavy metals; Pollution characteristic; Contaminated site; Health risk assessment; Typical mining area in Zhehai

矿山开采在带来经济发展的同时也引起诸多环境问题,特别是重金属引起的土壤、地下水污染等问题^[1-2]。云南矿产资源丰富,铅锌矿储量居全国首位^[3-4]。云南会泽铅锌矿经过300多年的连续开采,使得重金属不断积累、富集,造成大面积土壤污染,导致周边地区植被破坏,人体健康受到威胁^[5-6]。目前,国内对于环境污染潜在风险的研究大多涉及城市水、大气环境风险,以及水域生态风险等领域的分析和评价^[7-11]。对于土壤污染风险评估理论和方法的研究较少^[12],特别是矿业开发过程中土壤潜在污染可能带来的生态环境风险、人群健康风险评价及管理方面的研究还相对薄弱。

今通过调查会泽铅锌矿区土壤、地下水及河流底泥重金属污染状况,并参考我国《污染场地风险评估技术导则》(HJ 25.3—2014)(以下简称《导则》)中规定的模型参数,采用RBCA风险评估模型对该矿区场地进行健康风险评价,以期为矿区污染场地的环境管理和后续利用提供借鉴。

收稿日期:2018-04-07;修订日期:2019-03-18

基金项目:水体污染控制与治理科技重大专项基金资助项目(2012ZX07102002)

作者简介:叶金利(1983—),男,云南陆良人,工程师,本科,主要从事环境工程咨询设计工作。

*通信作者:吴文卫 E-mail: 469308070@qq.com

1 材料与方法

1.1 研究区概况

会泽县者海镇坐落于 E26. 53° ~ E26. 58°, N103. 58° ~ N103. 64°, 区域面积约为 14 km²。有色金属产业历史悠久, 逐步形成了包括采矿、选矿、冶炼、资源综合利用在内的矿业产业链。区域内重金属固体废物总存量约 1 700 万 t, 包括酸浸渣、铅渣、中和渣、铜镉渣、污水处理产生的高锌渣、锗精矿蒸馏产生的锗残渣及火法冶炼系统产生的水淬渣等(不含污染表土), 内含 Pb、Zn、Cd、Cr、As、Cu 等元素。研究区主要河流水质基本为劣 V 类, 超标项目为 Cd、Zn, 地下水主要超标项目为 Zn、Mn、Cd; 用地类型以农田、居住用地及工商业用地为主。

1.2 采样点布设

按照《导则》中有关场地调查详细采样点布设要求, 对冶炼厂所在区域作重点调查, 在重度、中度污染区加密布点, 密度达到 100 m × 100 m。采样深度为表层土壤 0 m ~ 0.3 m、亚表层土壤 0.3 m ~ 0.6 m、深层土壤 0.6 m ~ 1.0 m, 共布设 226 个土壤采样点; 分别在老地方、新华、蚂色卡、黄泥沟和阿依卡自然村布设 5 个地下水采样点, 编号分别为 DXS1—DXS5; 在阿依卡河、筒槽河上游和两条河流下游交汇处的杨家村河布设 3 个底泥采样点, 编号分别为 DN1—DN3。

1.3 样品采集与分析

按照《导则》中规定进行样品采集与分析。采样过程中设定平行样, 样品测定过程中, 每 20 个样品设置 1 个质控样。将采集的样品装于专用容器中, 标明编号等采样信息, 并做好现场记录, 随后放入装有蓝冰的低温(4 ℃)保温箱中送至实验室。土壤及底泥样品风干, 研磨, 过 100 目筛后待测, 检测项目为 Pb、As、Cd、Zn、Cu、Cr、Hg。土壤及底泥样品用微波消解法 HNO₃ - HClO₄ - HF 进行预处理, 定容后取上清液, 用 ICP - MS (美国, PerkinElmer NexION 350X 型) 测定元素含量。地下水按照《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017) (以下简称《地下水》) 采集与分析, 检测项目为上述 7 个项目外加测 Mn。

1.4 健康风险评价方法

土壤污染的健康风险需分别计算致癌性风险和非致癌性风险^[4, 12]。风险评估采用美国的 RBCA 模型, 该模型是由美国 GSI 公司根据美国试验

与材料学会 (ASTM) “基于风险的矫正行动” (Risk-Based Corrective Action, RBCA) 准则开发, 可以实现污染场地的健康风险分析^[13-15], 还可以用来确定基于健康风险的土壤环境质量和修复目标值^[16-17]。场地污染物迁移采用 ASTM 模式计算, 土壤中每一种致癌物质风险通过经口摄入、皮肤接触、呼吸吸入等途径的摄入量与致癌风险斜率因子的乘积相加后得出。土壤中非致癌污染物的风险采用危害熵表述, 即不同途径污染物摄入量与毒理学参考剂量的比值之和。评价所需的场地特征参数、暴露因子参数主要来自《导则》的风险评估参数及推荐值, 毒理学参数主要选自美国国家环保署 (USEPA) 毒理学数据库。

污染土壤的风险计算方法如下:

(1) 直接摄入污染土壤的风险。

$$TR_{Ingest} = \frac{C_s \times EF \times ED \times IR_s \times RBAF}{BW \times AT_c} \times SF \quad (1)$$

$$THQ_{Ingest} = \frac{C_s \times EF \times ED \times IR_s \times RBAF}{BW \times AT_n \times RfD_o} \quad (2)$$

式中: TR_{Ingest}、THQ_{Ingest} 分别为直接摄入污染土壤的致癌风险和危害熵; C_s 为土壤中污染物质量比, mg/kg; EF 为暴露频率, d/a; ED 为暴露持续时间, a; IR_s 为土壤日摄入量, kg/d; RBAF 为生物有效性系数; BW 为体重, kg; AT_c 为致癌平均作用时间, a; AT_n 为非致癌平均作用时间, a; SF 为致癌风险斜率因子, [mg/(kg · d)]⁻¹; RfD_o 为口腔摄入慢性毒性参考剂量, [mg/(kg · d)]⁻¹。

(2) 皮肤接触风险。

$$TR_{Dermal} = \frac{C_s \times EF \times ED \times SA \times M \times RAF_d}{BW \times AT_c} \times SF \quad (3)$$

$$THQ_{Dermal} = \frac{C_s \times EF \times ED \times SA \times M \times RAF_d}{BW \times AT_n \times RfD_o} \quad (4)$$

式中: TR_{Dermal}、THQ_{Dermal} 分别为皮肤接触污染土壤的致癌风险和危害熵; SA 为接触污染土壤的皮肤面积, cm²; M 为皮肤对土壤的吸附系数, mg/cm²; RAF_d 为皮肤吸收系数。

(3) 通过呼吸系统吸入的风险。

通过呼吸吸入所导致的风险分为表层土壤和亚表层土壤, 亚表层土壤又分为室内和室外两种风险。

表层污染土壤的室外呼吸致癌风险和危害熵:

$$TR_{Inhal} = C_s \times EF \times ED \times URF \times (VF_{ss} + PEF) / AT_c \quad (5)$$

$$THQ_{Inhal} = \frac{C_s \times EF \times ED \times (VF_{ss} + PEF)}{AT_n \times RfC} \quad (6)$$

亚表层污染土壤的室外呼吸致癌风险和危害熵:

$$TR_{Inhal} = \frac{C_s \times EF \times ED \times URF \times VF_{samb}}{AT_c} \quad (7)$$

$$THQ_{Inhal} = \frac{C_s \times EF \times ED \times VF_{samb}}{AT_n \times RfC} \quad (8)$$

亚表层污染土壤的室内呼吸致癌风险和危害熵:

$$TR_{Inhal} = \frac{C_s \times EF \times ED \times URF \times VF_{secp}}{AT_c} \quad (9)$$

$$THQ_{Inhal} = \frac{C_s \times EF \times ED \times VF_{secp}}{AT_n \times RfC} \quad (10)$$

其中,土壤粉尘产生因子的推算:

$$PEF = \frac{P_e W}{U_{air} \delta_{air}} \times 10^3 \quad (11)$$

式中:TR_{Inhal}、THQ_{Inhal} 分别为呼吸吸入污染土

壤的致癌风险和危害熵;URF 为单位风险因子, (mg/m³)⁻¹;PEF 为土壤粉尘产生因子, mg/m³;VF_{ss} 为表土挥发到室外空气系数, mg/m³;VF_{samb} 为亚表层土挥发到室外空气系数, mg/m³;VF_{secp} 为亚表层土挥发到室内空气系数, mg/m³;RfC 为参考剂量, mg/m³;P_e 为土壤粉尘释放因子, g/cm²;W 为平行风向场地长度, m;U_{air} 为空气混合区的风速, m/s;δ_{air} 为室外空气混合区高度, m。

2 结果与讨论

2.1 调查区场地土壤重金属污染特征

场地土壤调查表明,土壤重金属污染集中于 1.0 m 以内的表面土层,深层土壤重金属污染程度普遍较低。表 1 为调查区土壤中元素检测结果及评价限值。由表 1 可知,场地土壤中所测的 7 种元素均有检出。其中 Zn、Hg、Cu、Cr 的相对标准偏差较小,污染物分布较均匀;Pb、As、Cd 的相对标准偏差较大,局部污染严重,这与元素性质、来源及加工工艺有关,7 种元素的空间变异从大到小为 Pb > Cd > As > Zn > Hg > Cu > Cr。7 种元素的偏度系数均 > 0,表明其在调查区内偏于正态分布。

表 1 调查区土壤中元素检测结果及评价限值

Table 1 Detection results and evaluation limits of elements in soil of the survey area

元素	范围 w/ (mg · kg ⁻¹)	中位值 w/ (mg · kg ⁻¹)	平均值 w/ (mg · kg ⁻¹)	相对标准 偏差/%	偏度 系数	土壤背景值 w/(mg · kg ⁻¹)	超标 率/%	风险管控 筛选值 w/ (mg · kg ⁻¹)	超标 率/%	土壤污染评 价参考值 w/(mg · kg ⁻¹)	超标 率/%		
Pb	22.0 ~ 49	694	185	982	4.3	9.55	69.34	77.4	90	61.3	530	27.9	
As	1.96 ~ 475	10.5	26.7	2.0	5.98	5.5	83.6	40	19.0	55	12.4		
Cd	0.04 ~ 262	2.23	14.6	2.7	4.69	0.26	74.8	0.3	67.7	12	25.7		
Zn	135 ~ 22	470	664	2	104	1.7	3.40	263.63	77.9	200	85.8	720	49.6
Cu	87.0 ~ 976	201	214	0.4	4.40	229.9	32.6	50	100	500	0.5		
Cr	59.5 ~ 140	95.5	95.6	0.2	0.28	89.61	61.4	150	0	380	0		
Hg	0.38 ~ 10.6	0.81	1.14	1.2	5.80	0.72	63.0	1.8	16.0	10	1.1		

调查区内土壤 pH 值在 4.6 ~ 6.9 范围内,土壤整体呈偏弱酸性;调查区属于重污染企业及周边、工业遗留或遗弃场地、工业园区及周边、采矿区及周边,故评价标准适用《全国土壤污染状况评价技术规定》(环发[2008]39号)(以下简称《技术规定》)中的重点区域土壤污染评价参考值,同时参考《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018)(以下简称《管控标准》)中的筛选值。土壤背景值为研究区上风向多

个非表层土壤的质量均值。

由表 1 可知,与《管控标准》相比,场地土壤中 As、Cr、Hg 除个别点位超标外,平均值均达标;Pb、Cd、Zn、Cu 的平均值均超标。Cu 的超标倍数为 3.28 倍,超标率达 100%,说明 Cu 在调查区内分布较均匀且普遍超标;Cd 超标率为 67.7%,超标倍数却为 47.7 倍,说明调查场地存在 Cd 高污染的集中分布区。与当地土壤背景值相比,除 Cu 外,其余元素的平均值均超过当地土壤背景值,且超标率

均 > 60% ,说明该调查区域存在多种重金属的复合污染。与《技术规定》相比,Pb、Cd、Zn 的平均值均超标; Cu、As、Cr、Hg 的平均值虽未超标,但除 Cr 外,均存在部分点位超标现象。总之,该调查区土壤受到多种元素的复合污染,Pb、As、Cd、Zn 污染较为突出。

2.2 调查区地下水重金属污染分析

地下水样品 DXS5 中 Zn、Mn、Cu、Pb、Cd 的质量浓度分别为 0.263 mg/L、9.97 mg/L、0.032 mg/L、0.033 mg/L、0.339 mg/L,其余元素均未检出; DXS2、DXS4 中 As 的质量浓度分别为 0.018 mg/L、0.016 mg/L,其余元素均未检出;其余采样点所测元素均未检出。依据《地下水》Ⅲ类标准评价,样品 DXS5 中 Mn 超标 98.7 倍、Cd 超标 66.8 倍,表明阿伊卡村地下水污染较为严重,应予以重视。

2.3 调查区底泥样品重金属污染分析

表 2 为底泥中元素检测结果。由表 2 可知,与《技术规定》相比,样品 DN2 中除 Zn 超标外,其余元素均达标;样品 DN1 和 DN3 中 As、Cd、Pb、Zn 均超标,其中 DN3 中 Cd、Zn 分别超标 19.7 倍、15.1 倍。阿依卡河上游流经大渣堆,重金属污染较为严重。综上所述,河流底泥样品重金属污染与调查区内土壤重金属污染表现出一致性,Pb、As、Cd、Zn 复合污染较为严重。

表 2 底泥中元素检测结果 mg/kg

样品编号	As	Cd	Cr	Pb	Hg	Zn	Cu
DN1	62.4	149	104	1 162	2.46	2 646	263
DN2	8.88	5.69	75.6	236	0.76	1 335	232
DN3	67.3	248	98.0	1 046	2.83	11 625	266

2.4 调查场地内关注污染物确定

调查场地面积较大,土地利用情况复杂,包括工商业用地、居住用地及农田、林地等,其中农田用地拟按照《管控标准》,其他用地类型以《场地土壤环境风险评价筛选值》(DB11/T 811—2011)(以下简称《筛选值》)为参照标准,来进一步确定场地内关注污染物。将土壤样品检测结果与《筛选值》中住宅用地和工业/商服用地的筛选值比较,确定调查场地内主要关注污染物为 Pb、As、Cd、Zn。

2.5 健康风险评估

场地健康风险评估中污染物迁移采用 ASTM 模式计算,由于缺少毒理数据,Pb 无法进行风险评估,考虑到 Cu 在调查区域内存在较重污染,增补 Cu 进行健康风险评估。评价所需的暴露因子参数主要来自《导则》,毒理学参数主要选自 USEPA 毒理学数据库。对居住用地、工商业用地及用地开发 3 种情景进行健康风险评估,结果见表 3。

表 3 调查区土壤污染健康风险评估结果

Table 3 Health risk assessment of soil pollution in the survey area

情景	元素	致癌风险					危害熵				
		经口摄入	皮肤接触	室外吸入	室内吸入	合计	经口摄入	皮肤接触	室外吸入	室内吸入	合计
居住用地	Zn						0.35	0.042			0.392
	Cd			9.9×10^{-6}	1.6×10^{-5}	2.6×10^{-5}	3.0	0.29			3.29
	As	2.9×10^{-4}	2.3×10^{-6}	1.5×10^{-5}	2.4×10^{-5}	3.3×10^{-4}	4.9	0.49			5.39
	Cu						0.14	0.006	0.031	0.05	0.227
工商业用地	Zn						0.037	0.01			0.047
	Cd			1.5×10^{-6}	9.9×10^{-6}	1.1×10^{-5}	0.31	0.071			0.381
	As	7.8×10^{-5}	1.8×10^{-5}	2.3×10^{-6}	1.5×10^{-5}	1.1×10^{-4}	0.52	0.12			0.64
	Cu						0.015	0.002	0.005	0.03	0.052
用地开发	Zn						0.025	0.007			0.032
	Cd						0.22	0.049			0.269
	As	3.4×10^{-6}	3.4×10^{-6}	9.0×10^{-8}		6.9×10^{-6}	0.36	0.083			0.443
	Cu						0.01	0.001			0.011

由表 3 可知,在居住用地和工商业用地情景下土壤中 Zn 和 Cu 的各个暴露途径累积非致癌危害熵均 < 1,场地内敏感受体健康处于可接受风险水平,在所有暴露途径中均无致癌风险。在居住用地

和工商业用地情景下,Cd、As 在各个暴露途径累积致癌风险均 > 10^{-5} ,说明其有致癌风险。在居住用地情景下,Cd、As 在各个暴露途径累积非致癌危害熵均 > 1,说明其有非致癌风险。在用地开发情

景下,建筑工人的致癌风险、非致癌危害熵比居住情景及工商业用地情景下敏感受体的风险小很多,可短期高强度的暴露仍有可能使其处于不可接受风险水平。因此,在用地开发过程中也要做好建筑工人的个人防护工作。

居住用地情景下,Zn的暴露途径为直接摄入和皮肤接触,且直接摄入途径贡献率在89%以上;Cu的暴露途径风险顺序为直接摄入>室内吸入>室外吸入>皮肤接触,且直接摄入途径贡献率在60%以上。Cd致癌风险各暴露途径风险顺序为室内吸入>室外吸入,室内吸入途径贡献率在61%以上;As致癌风险各个暴露途径顺序为直接摄入>室内吸入>室外吸入>皮肤接触,其中直接摄入途径贡献率为87%左右。

工商业用地情景下,Zn的暴露途径为直接摄入和皮肤接触,且直接摄入途径贡献率为78%左右;Cu的暴露途径风险顺序为室内吸入>直接摄入>室外吸入>皮肤接触,且室内吸入途径贡献率在57%左右。Cd致癌风险各暴露途径风险顺序为室内吸入>室外吸入,且室内吸入途径贡献率在90%左右;As致癌风险各个暴露途径顺序为直接摄入>皮肤接触>室内吸入>室外吸入,其中直接摄入途径贡献率为70%左右。

以上分析表明:该调查区域内部分土壤存在明确的健康风险,主要污染物有Pb、As、Cd,主要暴露途径包括直接摄入、皮肤接触、室外颗粒物吸入和室内颗粒物吸入。场地内As、Cd污染对敏感受体健康的潜在健康危害较大。

3 结论

(1) 调查场地土壤中元素Pb、As、Cd、Zn、Cu、Cr和Hg平均值分别为982 mg/kg、26.7 mg/kg、14.6 mg/kg、2104 mg/kg、214 mg/kg、95.6 mg/kg和1.14 mg/kg。场地内1.0 m以内的表面土层受到多种元素的复合污染。地下水、河流底泥及场地内土壤调查结果表现出一致性,关注污染物均为Pb、As、Cd、Zn。

(2) 健康风险评价结果表明,场地内所有暴露途径中Zn、Cu均无致癌风险,敏感受体健康处于可接受风险水平。土壤中Cd和As的暴露途径的累积致癌风险都比致癌目标风险水平高,累积非致癌危害熵均高于目标危害熵1。其中,Cd的室内颗粒物吸入暴露途径下的贡献率在60%以上,As

的直接摄入暴露途径下的贡献率在70%以上,场地内敏感受体健康处于不可接受风险水平。

[参考文献]

- [1] 何书海,林彰文,杨安富,等.海南昌江石碌钴铜矿尾矿库重金属污染环境现状调查[J].环境监测管理与技术,2012,24(3):41-46.
- [2] 王娟,胡斌,李东艳,等.焦作市中马村矿土壤重金属污染调查评价[J].环境监测管理与技术,2005,17(2):24-27.
- [3] 何帮萍,王从明.云南省金矿地质特征及找矿方向[J].世界有色金属,2017(2):239-240.
- [4] 刘小燕,陈棉彪,李良忠,等.云南会泽铅锌冶炼厂周边土壤重金属污染特征及健康风险评价[J].农业资源与环境学报,2016,33(3):221-229.
- [5] 杨牧青,康宏宇,刘源,等.云南会泽某铅锌冶炼厂周边土壤重金属污染特征与评价[J].山东农业科学,2017,49(4):72-77.
- [6] 房辉,曹敏.云南会泽废弃铅锌矿重金属污染评价[J].生态学杂志,2009,28(7):1277-1283.
- [7] 杨全锁,郑西来,许延营,等.青岛市黄岛区饮用水源健康风险评价[J].安全与环境学报,2008,8(2):83-86.
- [8] 刘成,王兆印,何耘,等.环渤海湾诸河口潜在生态风险评价[J].环境科学研究,2002,15(5):33-37.
- [9] 王丽萍,周晓蔚,黄小锋.饮用水源地健康风险评价[J].水资源保护,2008,24(4):14-17.
- [10] 邹卉,张斌,万正茂,等.苏州工业园区大气PM_{2.5}中主要重金属污染特征及其健康风险评价[J].环境监测管理与技术,2017,29(4):37-41.
- [11] 邵帅,邵秀权,夏锦梦,等.基于模糊综合模型的湿地沉积物重金属污染评价[J].环境监测管理与技术,2017,29(6):41-45.
- [12] 于云江,胡林凯,李定龙,等.某典型农业区农田土壤重金属污染的健康风险初步评价[J].环境与健康杂志,2010,27(8):693-696.
- [13] UK Environment Agency. Fact sheet for the RBCA tool kit for chemical release[EB/OL]. [2007-06-10]. <http://www.environment-agency.gov.uk>.
- [14] 王兰化,李明明,张莺,等.华北地区某蔬菜基地土壤重金属污染特征及健康风险评价[J].地球学报,2014,35(2):191-196.
- [15] 李飞,王晓钰,李雪.土壤重金属的健康风险评价及其参数不确定性的量化研究[J].湖南大学学报(自然科学版),2015,42(6):119-126.
- [16] CHANG S H, KUO C Y, WANG J W, et al. Comparison of RBCA and CalTOX for setting risk-based cleanup levels based on inhalation exposure[J]. Chemosphere, 2004, 56(4):359-367.
- [17] CASTRO-LARRAGOITIA J, KRAMAR U, PUCHELT H. 200 years of mining activities at La Paz/San Luis Potosí/Mexico—consequences for environment and geochemical exploration[J]. Journal of Geochemical Exploration, 1997, 58:81-91.