

秦岭黑河水环境中重金属健康风险评价

蒋缠文 (渭南师范学院环境与生命科学学院陕西省河流湿地生态与环境重点实验室, 陕西渭南 714099)

摘要 为了解秦岭黑河水环境中重金属的污染水平, 根据采样条件沿秦岭黑河干流方向共设置 8 个采样点位, 对地表水和地下水中 6 种重金属 (As, Cr, Cu, Pb, Ni, Mn) 的含量进行测定, 并采用 US EPA 推荐的饮用水健康风险评价方法分别对水体中致癌物质 (As, Cr) 和非致癌物质 (Cu, Pb, Ni, Mn) 的健康风险进行评价。结果表明, 秦岭黑河流域水环境中重金属除 6 号采样点位地表水中的 Cr 元素 (风险值为 1.883×10^{-3}) 外, 其他采样点位各重元素金属对人体健康的年总风险值最大值为 3.78×10^{-6} , 远低于国际辐射防护委员会 (ICRP) 和美国环境保护局 (US EPA) 的推荐值 5×10^{-5} 、 1×10^{-4} , 表明研究区域水质良好, 但需重视个别点位的个别重金属超标现象。

关键词 秦岭黑河; 水环境; 重金属; 健康风险评价

中图分类号 X824 **文献标识码** A

文章编号 0517-6611(2019)22-0076-03

doi: 10.3969/j.issn.0517-6611.2019.22.024



开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):

Health Risk Assessment of Heavy Metals in Heihe River Basin, Qinling

JIANG Chan-wen (Key Laboratory on Ecology and Environment of River Wetland in Shaanxi Province, College of Environmental and Life Science, Weinan Normal University, Weinan, Shaanxi 714099)

Abstract To explore the pollution level of heavy metals in Heihe River basin, Qinling. The contents of As, Cr, Cu, Pb, Ni and Mn in surface water and underground water from eight sampling points of Heihe River were analyzed respectively. The health risk assessment model recommended by the US EPA was used to evaluate the health risk degree of carcinogens (As, Cr) and non-carcinogens (Cu, Pb, Ni, Mn). The results indicated that except the Cr in the surface water of the 6th sampling point (with a health risk value of 1.883×10^{-3}), the maximum value of the overall annual health risk for human health in other sampling points was 3.78×10^{-6} . The value was significantly lower than 5×10^{-5} and 1×10^{-4} recommended by the ICRP and the US EPA and showed that the water quality in Qinling mountain of Heihe River basin was good except for individual station which should be paid attentions.

Key words Heihe River basin, Qinling; Water environment; Heavy metal; Health risk assessment

自然和人类活动中排放的重金属一部分以气溶胶形式进入大气并通过大气环流和干、湿沉降等过程将重金属元素从源区输送到沉降区, 并进而影响沉降区域的生物地球化学特征、流域环境质量以及人类健康^[1-3]。因此, 河流水体中重金属的浓度和元素组配特征是诊断评价区域水环境和土壤环境质量等相关环境介质的重要参考^[2]。同时由于重金属元素对特定污染源的指示特征, 也是进行环境污染源解析和环境管理的重要依据^[4]。

秦岭黑河位于 $107^{\circ}43' \sim 108^{\circ}24'E$, $33^{\circ}42' \sim 34^{\circ}13'N$, 属于黄河二级支流, 发源于秦岭山脉太白山北麓 (海拔 3 650 m), 是黑河金盆水库的主要供水河流。黑河金盆水库承担了西安市 80% 的饮用水供给。因此, 黑河水质状况直接影响着周边地区人群的身体健康。由于秦岭黑河发源地远离局部污染源加之海拔较高, 目前对黑河水环境重金属含量特征的研究较少, 但相关研究表明重金属具有更大尺度范围内的长期输送沉降的特征, 例如瑞典研究表明大气降水中微量金属浓度随季节和地域具有明显的变化, 特别是与区域内金属冶炼、加工和生产有关^[5]。法国塞纳河流域研究表明大气降水中 Cd、Zn、Pb 和 Ni 浓度与煤炭和重质燃料的燃烧有关^[6]。贵阳市的研究表明大气降水中重金属浓度高于地表水, 且 Pb 浓度季节变化与日变化明显, 反映了燃煤和机动车排放的影响^[7]。可以看到的是, 部分重金属元素会进入大气, 并随大气降水影响沉降区的环境质量。

该研究对秦岭黑河水环境重金属含量进行测定, 并结合饮用水健康风险评价模型对其表层水体和地下水重金属的健康风险进行评价, 以期为进一步揭示黑河源头水质变化原因及秦岭黑河流域水体的科学管理提供依据。

1 材料与方法

1.1 研究区域概况 秦岭黑河干流全长 125.8 km, 该流域主要处于暖温带半湿润半干旱大陆性季风气候条件下, 年均气温和多年平均降水量分别为 $13.6^{\circ}C$ 和 810 mm, 且受季风影响丰水期主要集中在 7—10 月, 其降雨量占全年降雨量的 60% 以上, 径流量约占全年径流量的 65%。流域分水岭高差悬殊较大, 相对高差约为 3 280 m, 平均坡降 81.23%, 且支流较多密布于山区, 流域面积大于 10 km^2 的支流有 39 条, 其中一级支流 23 条, 二级支流 12 条。流域多年平均径流量约为 9.35 亿 m^3 ^[8], 是西安市主要的供水水源地。

1.2 样品采集和分析 于 2017 年 7 月从陈家河开始沿黑河干流进行样品采集, 用便携式 GPS 定位并记录其经纬度, 在 8 个采样点 (编号为 1~8) 共采集到 6 个河水表层水样, 3 个地下水样 (样点 2、5、7 采集到饮用井水, 样点 1~4、6、8 采集到表层水样), 样点如图 1 所示。采样前先将采样瓶用高纯水冲洗, 采集时再用河水冲洗, 采样后立即用 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤, 并将滤液加 HNO_3 (1 mol/L) 酸化至 $\text{pH} < 2$ 对重金属元素进行固定, 运回实验室置于 $4^{\circ}C$ 冰箱中储存待测, 重金属 As 采用原子荧光法, 重金属 Cu、Pb、Cr、Ni、Mn 采用原子吸收分光光度法, 各元素的检出限如下: 砷 $0.3 \mu\text{g/L}$, 铬 0.03 mg/L , 铅 0.2 mg/L , 锰 0.01 mg/L , 镍 0.05 mg/L , 铜 0.05 mg/L 。

1.3 水环境重金属健康风险评价模型 自 20 世纪 80 年代

基金项目 陕西省教育厅专项科学研究计划 (17JK0272)。

作者简介 蒋缠文 (1984—), 男, 宁夏盐池人, 讲师, 博士, 从事环境化学研究。

收稿日期 2019-06-04

开始,研究者开始对饮用水源地进行健康风险评估,旨在采用统一的危害指标来定量描述各种污染物对人体健康的危害,包括各类污染物的危害鉴别、污染物的剂量效应关系评价、人体暴露评价和健康风险表征 4 个步骤^[9-10]。

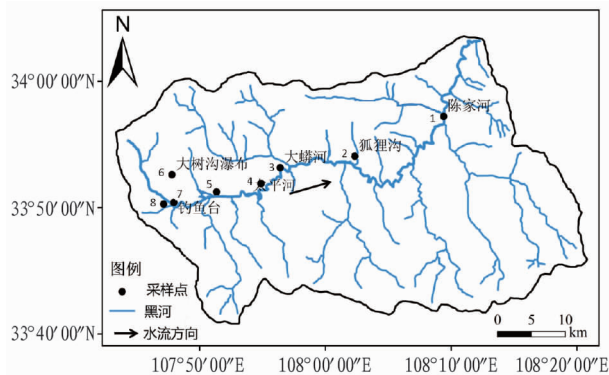


图 1 秦岭黑河采样示意

Fig.1 Sampling locations in Heihe River basin, Qinling

不同国家和组织对水环境健康风险评估的方法和数学模型并非完全相同,但原理基本一致^[11]。该研究采用美国环境保护局(US EPA)推荐的健康风险评估模型对秦岭黑河水环境重金属污染进行健康风险评估。该模型包括基因毒物质(致癌物质)评价模型和躯体毒物质(非致癌物质)评价模型,风险计算模型分别为式(1)~(2)。

$$R^c = \sum_{i=1}^k R_{ig}^c = \sum_{i=1}^k [1 - \exp(-D_{ig} q_{ig})] / 76.1 \quad (1)$$

$$R^n = \sum_{i=1}^l R_{ig}^n = \sum_{i=1}^l (D'_{ig} \times 10^{-6} / RfD'_{ig}) / 76.1 \quad (2)$$

式中, R_{ig}^c 为化学致癌物*i*(共*k*种化学致癌物质)经食入途径产生的平均个人致癌年风险; D_{ig} 为化学致癌物*i*经食入途径的单位体重日均暴露剂量[mg/(kg·d)]; q_{ig} 为化学致癌物*i*经食入途径致癌强度系数[mg/(kg·d)]; R_{ig}^n 为非化学致癌物*i*(共*l*种化学致癌物质)经食入途径产生的平均个人致癌年风险; D'_{ig} 为非化学致癌物*i*经食入途径的单位体重日均暴露剂量[mg/(kg·d)]; RfD'_{ig} 为非化学致癌物*i*的食入途径参考剂量[mg/(kg·d)];76.1为《2016世界卫生统计报告》统计的中国人均寿命(a)。

重金属通过居民饮用水途径对人体的日均暴露剂量 D_{ig} (D'_{ig})可按下式进行计算:

$$D_{ig} = D'_{ig} = 2.2 \times C_i / 70 \quad (3)$$

式中,2.2为成年人平均每日饮水量(L); C_i 为污染物*i*的浓度水平(mg/L);70为成年人平均体重(kg)。

由于对人体健康产生危害的因子较多,假定各类危害因子之间不存在拮抗或协同关系,则在该评价模型中,重金属通过饮用水途径对人体产生的总健康风险为各单独危害作用的累加,即为

$$R_{\text{总}} = R^c + R^n \quad (4)$$

2 结果与分析

2.1 含量特征 秦岭黑河水体中重金属含量(表1)显示,地表水体中,各采样点Ni的含量均低于方法检出限,Cu和Cr在地表水体中的含量只在6号站点高于检出限,其中Cu含

量达到II类地表水标准(GB3838—2002),Cr(六价)含量是V类水标准限值的1.2倍,需引起重视。3号和8号采样点Pb含量略高于方法检出限,1、3、8号采样点As含量为0.0006~0.0009 mg/L,远低于I类水标准值。在1、2、4号采样点,Mn含量为0.01~0.02 mg/L,远低于集中式饮用水源地标准限值的0.1 mg/L(GB3838—2002)。

受采样条件限制,此次研究仅在2、5、7号采样点附近采集到饮用井水样品,其含量显示(表2加粗数据),Pb、Cr、Ni含量在各采样点均低于方法检出限,Cu含量为0.06~0.07 mg/L,Mn含量为ND~0.02 mg/L,As含量为0.0003~0.0010 mg/L,均远低于《中华人民共和国国家标准生活饮用水卫生标准》(GB5749—2006)。

总体上,秦岭黑河地表水和地下水的重金属元素含量较低,仅在个别点位出现个别元素含量较高(例如6号站位的Cr),这可能与个别站位的人类活动有关。

表 1 采样点水体重金属元素含量

Table 1 Heavy metal contents of water body in sampling point mg/L

采样点 Sampling point	Cu	Pb	Cr	As	Ni	Mn
1	ND	ND	ND	0.0007	ND	0.02
2	ND/ 0.07	0.3/ ND	ND/ ND	ND/0.0013	ND/ ND	0.01/ 0.06
3	ND	0.2	ND	0.0009	ND	ND
4	ND	ND	ND	ND	ND	0.02
5	0.06	ND	ND	0.0010	ND	ND
6	0.06	ND	0.12	ND	ND	ND
7	0.06	ND	ND	0.0003	ND	0.02
8	ND	0.2	ND	0.0006	ND	ND

注:ND表示元素含量低于检测限,加粗数据代表采样点附近饮用井水的元素含量

Note:ND indicates that the element content is below the detection limit, and the bold data represents the elemental content of the drinking well water near the sampling point

2.2 重金属污染物健康风险 根据健康风险评估模型,通过表1中的数据结果以及表2中的模型参数,分别计算出秦岭黑河流域5种(Ni含量均低于检测线,可免于计算)重金属通过饮水途径对人体健康造成的平均个人风险及总风险(计算结果如表3所示)。由表3可知,秦岭黑河地表水和地下水体中,非致癌物质(Cu、Pb、Mn)健康风险值为 $5.90 \times 10^{-11} \sim 8.85 \times 10^{-8}$,如在8号采样点地表水中Pb的健康风险值为 5.90×10^{-8} ,即每年每1亿人口中大约有5.9人因饮用水中的Pb污染而造成身体健康问题或死亡。致癌物质Cr仅在6号采样点的地表水体中检测出,其致癌风险值为 1.883×10^{-3} 。致癌物质As的致癌风险值为 $1.86 \times 10^{-6} \sim 8.05 \times 10^{-6}$ 。参照部分机构推荐的最大可接受风险水平(美国环境保护署(US EPA) 1×10^{-4} ,国际辐射防护委员会(ICRP) 5×10^{-5} ,荷兰建设和环境部 1×10^{-6})可知,秦岭黑河非致癌物质(Cu、Pb、Mn)和致癌物质As的健康风险值在各采样点最大值为 3.78×10^{-6} ,远低于其推荐值,致癌物质Cr在6号采样点地表水体中的致癌风险值高于推荐值,需引起重视。

表2 模型参数 q_{ig} 与 RfD'_{ig} 值Table 2 The values of q_{ig} and RfD'_{ig} in the model

致癌物质 Carcinogens	q_{ig} mg/(kg·d)	资料来源 Source of data	非致癌物质 Non-carcinogens	RfD'_{ig} mg/(kg·d)	资料来源 Source of data
Cr	41	NJEPA	Cu	0.005	HEAST
As	15	IRIS	Pb	0.001 4	IRIS
			Mn	0.14	IRIS

表3 主要致癌物与非致癌物通过饮用水途径产生的生态风险

Table 3 Ecological risks of main carcinogens and non-carcinogens through drinking water

采样点 Sampling point	致癌物质 Carcinogens		非致癌物质 Non-carcinogens			总健康风险 Total health risk
	Cr	As	Cu	Pb	Mn	
1	—	4.34×10^{-6}	—	—	5.90×10^{-11}	4.34×10^{-6}
2	—/—	8.05×10^{-6}	5.78×10^{-9}	8.85×10^{-8} /—	2.95×10^{-11} / 1.77×10^{-10}	8.85×10^{-8} / 8.05×10^{-6}
3	—	5.57×10^{-6}	—	5.90×10^{-8}	—	5.63×10^{-6}
4	—	—	—	—	5.90×10^{-11}	5.90×10^{-11}
5	—	6.19×10^{-6}	4.96×10^{-9}	—	—	6.19×10^{-6}
6	1.883×10^{-3}	—	4.96×10^{-9}	—	—	1.883×10^{-3}
7	—	1.86×10^{-6}	4.96×10^{-9}	—	5.90×10^{-11}	1.86×10^{-6}
8	—	3.72×10^{-6}	—	5.90×10^{-8}	—	3.78×10^{-6}

注:—表示采样点该重金属元素含量低于检测限,粗体数据表示地下水数据

Note:—indicates that the content of the heavy metal element at the sampling point is lower than the detection limit, and the bold data indicates the groundwater data

3 结论与讨论

秦岭黑河流域的地表水水质(除6号采样点的Cr)基本上满足I类国家地表水质量标准,饮用井水中6种重金属含量均远低于《中华人民共和国国家标准生活饮用水卫生标准》。

重金属Cr含量仅在6号采样点的地表水体中超出方法检出限,且浓度较高,其健康风险值超出美国环境保护署(US EPA)最大可接受风险水平的10~20倍,这可能与局部的人类活动有关,需引起重视。秦岭黑河地表水(除6号点位的Cr)和饮用地下水的6种重金属健康风险值均远低于美国环境保护署(US EPA)的最大可接受风险水平,表明该区域总体水质良好。

通过对秦岭黑河地表水和饮用地下水中As、Cr、Cu、Pb、Ni、Mn这6种重金属进行含量测定和健康风险评价,需要指出的是,该研究结果仅说明采样点处的重金属含量状况,并不代表下游黑河水库及西安市各区县自来水公司取水点的重金属含量状况。

另外,该研究健康风险评价虽然采用国内外惯用的评价方法,但仍存在一定的不确定性,主要来自于:①该研究只在8个采样点位选取6种典型重金属元素进行分析;②除了考虑饮用水这一暴露途径外并没有考虑呼吸、食物摄入、皮肤接触等途径;③饮用水途径产生的风险与年龄、性别、个人生活习惯和从事的职业有关;④重金属含量的时间、季节、采样区域的不确定性。因此,对于秦岭黑河水体的健康风险评价

还需要进一步研究。接下来的工作应关注区域内重金属的来源以及浓度变更的机理,并进一步进行健康风险评价的不确定研究。

参考文献

- [1] ZHAN S F, PENG S T, LIU C G, et al. Spatial and temporal variations of heavy metals in surface sediments in Bohai Bay, North, China [J]. Bulletin of environmental contamination and toxicology, 2010, 84(4): 482-487.
- [2] SEGURA R, ARANCIBIA V, Z ÚÑIGA M C, et al. Distribution of copper, zinc, lead and cadmium concentrations in stream sediments from Mapocho River in Santiago, Chile [J]. Journal of geochemical exploration, 2006, 91(1/2/3): 71-80.
- [3] 蒋继文, 王晓艳. 沈水水库周边地下水重金属含量及风险评价 [J]. 干旱区资源与环境, 2018, 32(3): 100-105.
- [4] 贾振邦, 陈静生, 陶澎, 等. 鸭绿江(丹东段)重金属污染及潜在生态危害评价 [J]. 环境保护科学, 1993, 19(1): 24-31.
- [5] ROSS H B. Trace metals in precipitation in Sweden [J]. Water, air, and soil pollution, 1987, 36(3/4): 349-363.
- [6] MOTELAY-MASSEI A, OLLIVON D, TIPHAGNE K, et al. Atmospheric bulk deposition of trace metals to the Seine river Basin, France: Concentrations, sources and evolution from 1988 to 2001 in Paris [J]. Water, air, and soil pollution, 2005, 164(1/2/3/4): 119-135.
- [7] 胡健, 张国平, 刘从强. 贵阳市大气降水中的重金属特征 [J]. 矿物学报, 2005, 25(3): 257-262.
- [8] 杨寅群, 李怀恩, 杨方社. 基于数学模型的陕西黑河水源区植被过滤效果评估 [J]. 水科学进展, 2013, 24(1): 42-48.
- [9] 李丽娜. 上海市多介质环境中持久性毒害污染物的健康风险评价 [D]. 上海: 华东师范大学, 2007.
- [10] 万明, 张红波, 吴海. 常德市主要饮用水源重金属健康风险评价 [J]. 矿业工程研究, 2017(4): 73-78.
- [11] 梁云燕. 泉州市某水库型水源区重金属健康风险评价 [J]. 化学工程与装备, 2017(2): 277-280.