

黄河下游引黄灌区地下水重金属分布及健康风险评估

张妍^{1,2} 李发东^{1*} 欧阳竹¹ 赵广帅^{1,2} 李静¹ 柳强¹

(1. 中国科学院地理科学与资源研究所生态系统网络观测与模拟重点实验室, 北京 100101; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 为了解黄河下游引黄灌区地下水重金属污染水平, 在引黄灌区豫、鲁两省采集 59 个地下水样品, 定量分析了 11 种重金属元素 (Ba、Cd、Cr、Cu、Fe、Mn、Mo、Ni、Pb、Se 和 Zn) 的含量及空间分布特征, 应用健康风险评价模型评价了地下水中重金属污染所引起的健康风险。结果表明, 地下水中 Fe 和 Zn 的平均浓度较高, 分别为 $0.496 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.445 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。Fe、Mn、Se 和 Zn 出现超标现象, 超标率分别为: 27.12%、27.12%、15.25% 和 5.09%。采用 Inverse Distance Weighted 插值法得到了黄河下游引黄灌区地下水重金属含量的空间分布, 发现地下水中超标的重金属主要分布在武城县、范县、东阿县、禹城市和冠县等区域。健康风险评价表明, 非致癌物质通过饮水途径引起的健康风险高于皮肤暴露, 但致癌物质的皮肤暴露致癌风险高于饮水途径。饮水和皮肤暴露途径中, 致癌物质的个人年风险均以 Cr 最大, 分别是 Cd 的 7 倍和 28 倍, 但二者均低于最大可接受风险水平 ($5 \times 10^{-5} \text{ a}^{-1}$)。非致癌物质 (Ba、Cu、Fe、Mn、Mo、Ni、Pb、Se 和 Zn) 的饮用水健康风险集中在 $1.13 \times 10^{-9} \sim 6.06 \times 10^{-8} \text{ a}^{-1}$, 皮肤接触健康风险集中在 $1.73 \times 10^{-13} \sim 3.46 \times 10^{-10} \text{ a}^{-1}$, 均小于最大可接受风险水平。

关键词: 地下水; 重金属; 引黄灌区; 黄河下游; 风险评估

中图分类号: X523; X820.4 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)01-0121-08

Distribution and Health Risk Assessment of Heavy Metals of Groundwaters in the Irrigation District of the Lower Reaches of Yellow River

ZHANG Yan^{1,2}, LI Fa-dong¹, OUYANG Zhu¹, ZHAO Guang-shuai^{1,2}, LI Jing¹, LIU Qiang¹

(1. Key Laboratory of Ecosystem Network Observation and Modeling, Institute of Geographic Sciences and Natural Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: In order to investigate the contamination levels of groundwater in the irrigation districts of the lower reaches of Yellow River, fifty-nine groundwater samples collected from the irrigation districts of Henan and Shandong provinces, were analyzed. Health risks associated with eleven metals (Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Se and Zn) were assessed using water pollution index and USEPA health risk assessment model. The average concentrations of Fe with $0.496 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and Zn with $0.445 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ were higher than the concentrations of other heavy metals. Concentrations of Fe, Mn, Se and Zn exceeded the relevant standards and the over-standard rates by 27.12%, 27.12%, 15.25% and 5.09%, respectively. Inverse distance weighted method was applied to estimate the unobserved points and their distribution maps were obtained, which indicated that areas of over-standard heavy metals were Wucheng country, Fan country, Dong'e country, Yucheng city and Guan country. Health risks of ingestion of water for all non-carcinogenic metals are higher than those of dermal absorption, while health risks of ingestion of water for carcinogenic metals is lower than those of dermal absorption. Among the health risks caused by the carcinogenic metals in drinking water and dermal absorption, the highest risks associated with Cr, are seven times and twenty-eight times as that of Cd, respectively, but both were significantly lower than the maximum allowance levels recommended by ICRP ($5 \times 10^{-5} \text{ a}^{-1}$). The non-carcinogenic metal risks (Ba, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Se and Zn), ranging from 1.73×10^{-13} to $3.46 \times 10^{-10} \text{ a}^{-1}$ in dermal absorption and from 1.13×10^{-9} to $6.06 \times 10^{-8} \text{ a}^{-1}$ in drinking water, were much lower than the maximum allowance levels.

Key words: groundwater; heavy metal; irrigation district; lower reaches of Yellow River; risk assessment

黄河下游引黄灌区跨黄河、淮河、海河三大流域, 在黄河两岸沿河道走向呈带状分布, 涉及豫鲁两省沿黄的 18 个市(地) 80 个县(区), 土地总面积为 6.65 万 km^2 ^[1], 灌溉面积达 209.5 万 km^2 ^[2]。灌区水资源主要包括降水、当地地表水、地下水和引黄水。引黄水是黄河下游引黄灌区的重要水资源, 由于黄河水量减少和社会经济发展需水增加, 造成水资源短缺^[3,4]。当地地下水资源的开发缓解了这一问题。据统计, 1990~1995 年全灌区机电井总眼

数由 59 万眼增加到 69 万眼, 河南和山东机电井灌溉面积占总灌溉面积的比例分别为 80.4% 和 37.4%^[5]。地下水不仅是生态和地质环境不可缺少的要素, 也是对农作物生长和人类生活有直接影响的水资源的组成部分^[6,7]。因此, 掌握黄河下游引黄

收稿日期: 2012-03-08; 修订日期: 2012-06-11

基金项目: 中国科学院“百人计划”项目

作者简介: 张妍(1986~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为生态水文与水环境, E-mail: zhangyan-jingjiayi@126.com

* 通讯联系人, E-mail: lifadong@igsrr.ac.cn

灌区地下水质量分布特征和环境质量,是保障灌区农业安全生产和居民健康的重要依据。目前已有关于黄河下游引黄灌区地下水的监测多集中于 NO_3^- -N 污染^[8~13],对该灌区地下水重金属分布及健康风险至今还未见报道。近年来工农业的快速发展导致大量的污染物进入河流^[14],生活污水和未经处理的工矿废水含有大量重金属污染物,是目前黄河污染的主要来源之一^[15],各种重金属会随灌溉进入地下水而形成地下水环境污染^[16]。由于重金属具有不可降解和生物积累的特性^[17],重金属污染会对人体健康和生态安全造成威胁^[18,19]。如重金属 Cd 元素是致癌物质,进入人体后能够长时间滞留,研究表明,在生物体类的半衰期长达 20~40 a^[20]。Cu 和 Zn 是人体必须的微量元素,但是过量的摄入会对人体器官产生不良影响,干扰肝、肾和大脑等器

官的正常功能^[21]。

本研究通过调查黄河下游引黄灌区地下水中 11 种重金属 (Ba、Cd、Cr、Cu、Fe、Mn、Mo、Ni、Pb、Se 和 Zn) 的含量和分布特征,采用健康风险评估模型评估黄河下游引黄灌区地下水潜在的健康风险,旨在为保障黄河下游人类健康和加强引黄灌区水资源环境保护提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区为黄河下游引黄灌区(图 1),本研究区横跨黄淮海平原,西起沁河入黄口,东至黄河入海口,包括南北两侧直接引用黄河水灌溉的豫、鲁两省 17 市(地) 60 多个县(市、区),涉及总土地面积 500.2 万 hm^2 ,其中灌溉面积 343 万 hm^2 ,有效灌溉

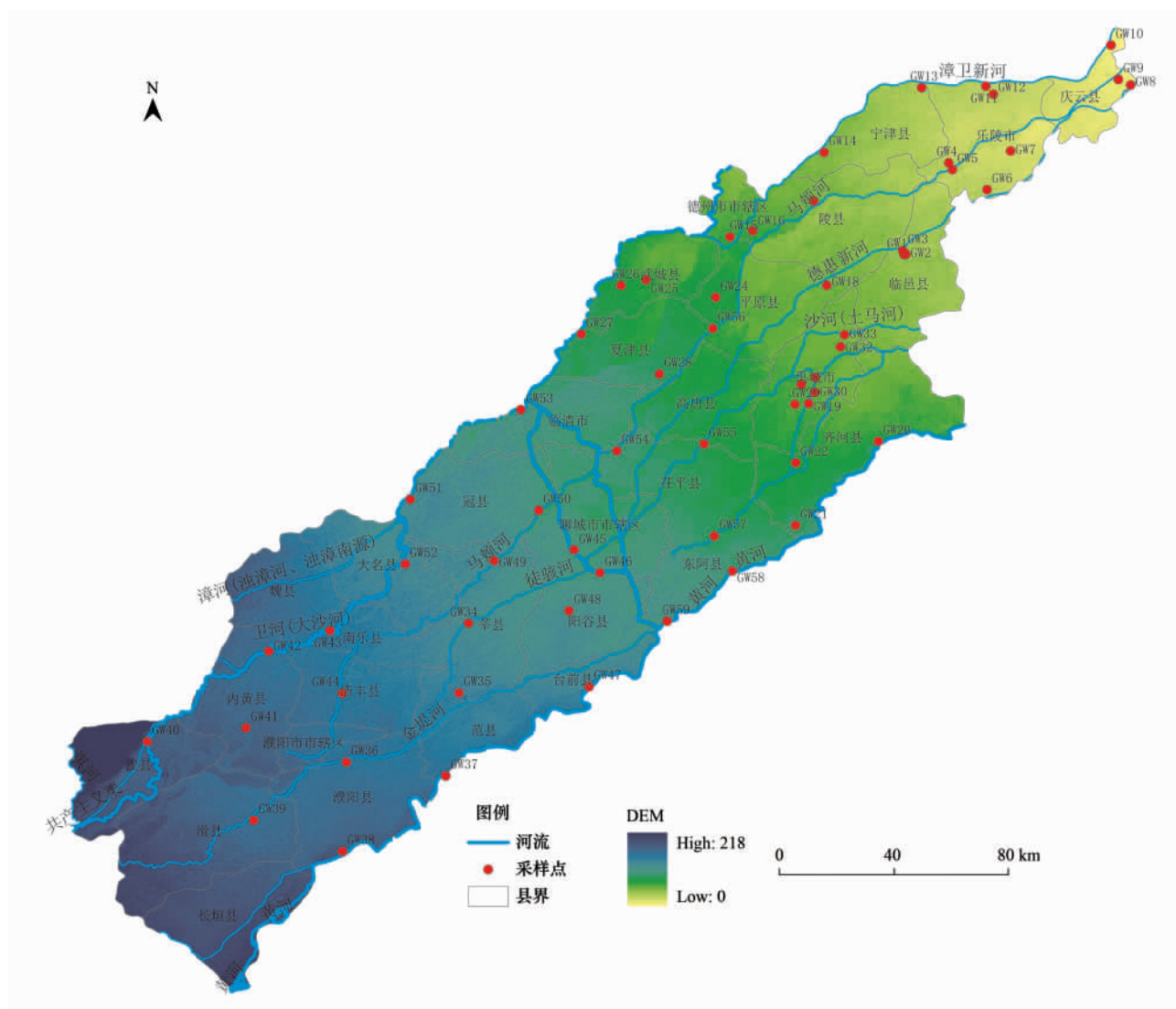


图 1 采样点分布示意

Fig. 1 Distribution of sampling sites

面积 223.4 万 hm^2 , 受益人口 5 271 万人^[22]. 灌区属暖温带半湿润大陆性季风气候区, 年平均气温 14°C , 全年无霜期 215 d, 日照时数年平均 2 260 h, 灌区年平均降雨量 639 mm, 因受季风的影响, 降雨量分布不均: 冬季雨雪稀少, 夏季降雨集中, 且多以暴雨出现, 使灌区表现易涝易旱, 旱涝交替、春旱夏涝又旱的气候特征^[3 23]. 研究区土地利用类型主要为农业区、居民区以及工业区, 引黄灌溉改善当地工农业生产条件、促进工农业生产、保证黄河下游地区粮食安全和沿黄城乡人民生活用水, 同时在构建和谐粮食安全生产体系中, 产生了巨大的社会效益和生态环境效益.

2000 ~ 2007 年, 灌区多年平均引水量 4.51 亿 m^3 , 引沙量 238.5 万 t, 引水含沙量 $5.29 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ^[2]. 人均拥有水量 593 m^3 , 约为全国人均拥有量的 23%, 耕地面积拥有水量只占全国平均水平的 18%^[24]. 根据地矿部门提供的地下水研究成果, 黄河下游引黄灌区地下水可开采资源总量为 109.2 亿 m^3 . 河南引黄灌区和山东引黄灌区地下水可开采资源量分别为 41.1 亿 m^3 和 68.1 亿 m^3 , 平均可开采模数分别为 $18.5 \text{ 万 m}^3\cdot(\text{km}^2\cdot\text{a})^{-1}$ 和 $17.9 \text{ 万 m}^3\cdot(\text{km}^2\cdot\text{a})^{-1}$ ^[5]. 河南全区地下水总开采量 32.5 亿 m^3 , 其中灌溉 25.8 亿 m^3 , 用于工业和生活为 4.64 亿 m^3 ; 山东全区地下水总开采量 28.6 亿 m^3 , 其中灌溉 24.8 亿 m^3 , 用于工业和生活为 3.8 亿 m^3 ^[5]. 本研究区地下水条件较好, 浅水层埋藏浅, 厚度大, 水量丰富, 浅层地下水随气候条件和人类活动而变化, 主要靠大气降雨入渗、黄河侧渗补给和渠道渗漏补给^[25 26].

1.2 样品的采集与分析

2010 年 4 月在黄河下游引黄灌区采集 59 个样点的地下水样品, 地下水均取自民用井, 用 0.45 μm 滤膜过滤, 现场测定 pH 和 EC. 每个样点包括一个原水样(2.5 L) 和一个加 HNO_3 (1:1) 酸化的水样(1 L 的塑料瓶), 样品送于中国科学院地理科学与资源研究所测定, 用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-OES) 检测 Ba、Cd、Cr、Cu、Fe、Mn、Mo、Ni、Pb、Se 和 Zn 共 11 种重金属含量, 执行标准为 GB/T 8538-95 和 DZ/T 0064-93.

1.3 数据处理

实验数据采用 ArcGIS 9.0 制作样点分布图和进行空间插值, 其余采用 SPSS 16.0 做描述性统计分析.

1.4 健康风险评估

1.4.1 暴露剂量的确定

水中重金属暴露途径主要有两种, 即饮水和皮肤接触^[27]. 暴露剂量的计算公式如式(1)和式(2):

$$\text{ADD}_{\text{ingestion}} = \frac{\text{CW} \times \text{IR} \times \text{EF} \times \text{ED}}{\text{BW} \times \text{AT}} \quad (1)$$

式中, $\text{ADD}_{\text{ingestion}}$ 为经饮用水暴露剂量 [$\text{mg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$]; CW 为水中污染物的平均浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); IR 为摄入率 ($\text{L}\cdot\text{d}^{-1}$); EF 为暴露频率 ($\text{d}\cdot\text{a}^{-1}$); ED 为暴露持续时间(a); BW 为人体质量(kg); AT 为平均时间(d).

$$\text{ADD}_{\text{dermal}} = \frac{\text{CW} \times \text{SA} \times \text{PC} \times \text{ET} \times \text{EF} \times \text{ED} \times \text{CF}}{\text{BW} \times \text{AT}} \quad (2)$$

式中, $\text{ADD}_{\text{dermal}}$ 为经皮肤暴露剂量 [$\text{mg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$]; SA 为皮肤接触表面积 (cm^2); PC 为化学物质皮肤渗透常数 ($\text{cm}\cdot\text{h}^{-1}$); ET 为暴露频率 ($\text{h}\cdot\text{d}^{-1}$); CF 为体积转换因子 ($\text{mL}\cdot\text{cm}^{-3}$).

1.4.2 健康风险评估

将地下水中检测到的污染物分为非致癌性物质 (Ba、Cu、Fe、Mn、Mo、Ni、Pb、Se 和 Zn) 和致癌性物质 (Cd 和 Cr) 两类, 健康风险评估模型计算公式分别为式(3)和式(4):

$$R = \frac{\text{ADD}}{\text{RfD}} \times 10^{-6} \quad (3)$$

式中 R 为发生某种特定有害健康效应而造成等效死亡的终身危险度; ADD 为非致癌污染物的日均暴露剂量 [$\text{mg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$]; RfD 为化学污染物的某种暴露途径下的参考剂量 [$\text{mg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$]; 10^{-6} 为与 RfD 相对应的假设可接受的危险度水平.

$$R = q \times \text{LADD} \quad (4)$$

式中 q 为致癌强度系数 [$\text{mg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$]; LADD 为致癌物质的日均暴露剂量 [$\text{mg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$].

本研究中化学物质皮肤渗透常数, 污染物致癌强度系数和各种暴露途径的参考剂量见美国 EPA 资料^[28 29], 详见表 1.

2 结果与讨论

2.1 地下水中 11 种重金属元素含量及其数理统计结果

引黄灌区地下水中 11 种重金属浓度统计结果见表 2. 其中 Zn 的浓度范围跨度较大, 为 0 ~ 22.21 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 最大值是地下水 Zn 标准值的 22 倍. 地下水中各种重金属平均浓度顺序为: $\text{Fe} > \text{Zn} > \text{Ba} > \text{Mn} > \text{Mo} > \text{Se} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cr} > \text{Cd}$, 其中 Fe 和 Zn 的浓度

表 1 健康风险评价模型参数 PC、q 和 RfD_i 值

Table 1 Values of PC, q_i and RfD_i of the health risk assessment model parameters

致癌物质	PC /cm·h ⁻¹	q /mg·(kg·d) ⁻¹	非致癌物质	PC /cm·h ⁻¹	皮肤暴露 RfD _i × 10 ⁻³ /mg·(kg·d) ⁻¹	饮用水暴露 RfD _i × 10 ⁻³ /mg·(kg·d) ⁻¹
Cd	0.001	6.1	Ba	0.000 004	14	200
Cr	0.002	41	Cu	0.000 6	12	40
			Fe	0.000 1	45	300
			Mn	0.000 1	0.8	46
			Mo	0.002	1.9	5
			Ni	0.000 1	5.4	20
			Pb	0.000 004	0.42	1.4
			Se	0.000 6	2.2	5
			Zn	0.000 6	60	300

表 2 引黄灌区地下水中重金属含量统计表

Table 2 Heavy metal concentrations of groundwater

元素	最大值 /mg·L ⁻¹	最小值 /mg·L ⁻¹	平均值 /mg·L ⁻¹	标准差 /mg·L ⁻¹	变异系数	标准值 ¹⁾ /mg·L ⁻¹	超标率 /%
Ba	0.738	0.001	0.150	0.108	71.7	1	0.00
Cd	0.002	0.000	0.001	0.001	92.3	0.01	0.00
Cr	0.018	0.000	0.001	0.003	448.3	0.05	0.00
Cu	0.016	0.000	0.001	0.003	231.2	1	0.00
Fe	8.239	0.000	0.496	1.502	303.1	0.3	27.12
Mn	0.872	0.000	0.099	0.177	179.5	0.1	27.12
Mo	0.025	0.000	0.006	0.005	84.2	0.1	0.00
Ni	0.021	0.000	0.002	0.003	147.2	0.05	0.00
Pb	0.008	0.000	0.001	0.002	250.3	0.05	0.00
Se	0.018	0.000	0.005	0.005	94.7	0.01	15.25
Zn	22.21	0.000	0.445	2.893	650.2	1	5.09

1) 中国地下水环境质量Ⅲ类标准 (GB/T 14848-9) 以人体健康基准值为依据,主要适用于生活饮用水水源及工、农业用水

分别为: 0.496 mg·L⁻¹和 0.445 mg·L⁻¹. 地下水中 Fe 元素平均浓度高于相应的标准值 (0.3 mg·L⁻¹), 而其他重金属元素的平均浓度均低于相应的标准值. 从变异系数来看, 地下水中各种重金属质量浓度 Cr、Cu、Fe、Mn、Ni、Pb 和 Zn 含量变异系数超过 100%, 重金属测定方法本身的变异系数在 10% 以内, 说明各采样点重金属含量存在较大差异.

对比中国地下水环境质量Ⅲ类标准, Ba、Cd、Cr、Cu、Mo、Ni 和 Pb 无超标现象, 而 Zn、Se、Fe、Mn 出现超标现象, Zn 和 Se 有少部分样点超标, 超标率分别为 5.09% 和 15.25%; Fe 和 Mn 的超标率最高, 均为 27.12%. 说明黄河下游引黄灌溉区 Fe 和 Mn 是主要污染物, 应引起重视. 原因主要有两个方面, 一是调查区第四纪沉积物中含有大量的铁锰结核, 经淋滤作用使其不断的溶解进入地下水, 导致部分地区地下水中铁锰含量较高. 另一方面是由于一些生产、生活污水进入地下水, 增强了土中的铁锰和地下水中一些组分的离子交换作用而使地下水中铁含量升高^[26].

2.2 重金属空间分布特征

从图 2 可以看出, 与地下水中 Fe 元素的国家标准值 (0.3 mg·L⁻¹) 调查相比, 本研究区约有 1/3 灌区地下水 Fe 污染超标. 从空间分布来看, 西南灌区 Fe 含量未超过国家标准值, 而东北灌区地下水 Fe 污染严重. 长期以来的大引大排灌溉方式, 极易导致农田退水携带大量污染物质进入水体环境. 青贮饲料废液也是造成地下水污染的另一种农业污染, 青贮饲料废液酸性很高, 会溶解土层中的 Fe 和 Mn, 进而进入地下水^[30]. Fe 含量超标的另一个原因是由于本身的地质条件造成的, 含水层介质组分、径流条件、上覆土层性质等因素对当地地下水铁含量也都起到了一定的作用^[31]. 长期摄入过多的铁, 或因不能及时排出体外而沉积于肝脏胰脏、心脏和皮肤, 可引起血色病、肝功能异常、心肌损伤、糖尿病脉粥样硬化、冠心病发生^[32].

本研究区 Mn 含量高的区域主要分布在宜惠河、马颊河、德惠新河、黄河等流经的区域, 是由于农民引用宜惠河、马夹河和德惠新河、黄河的污水进行灌溉所致^[33].

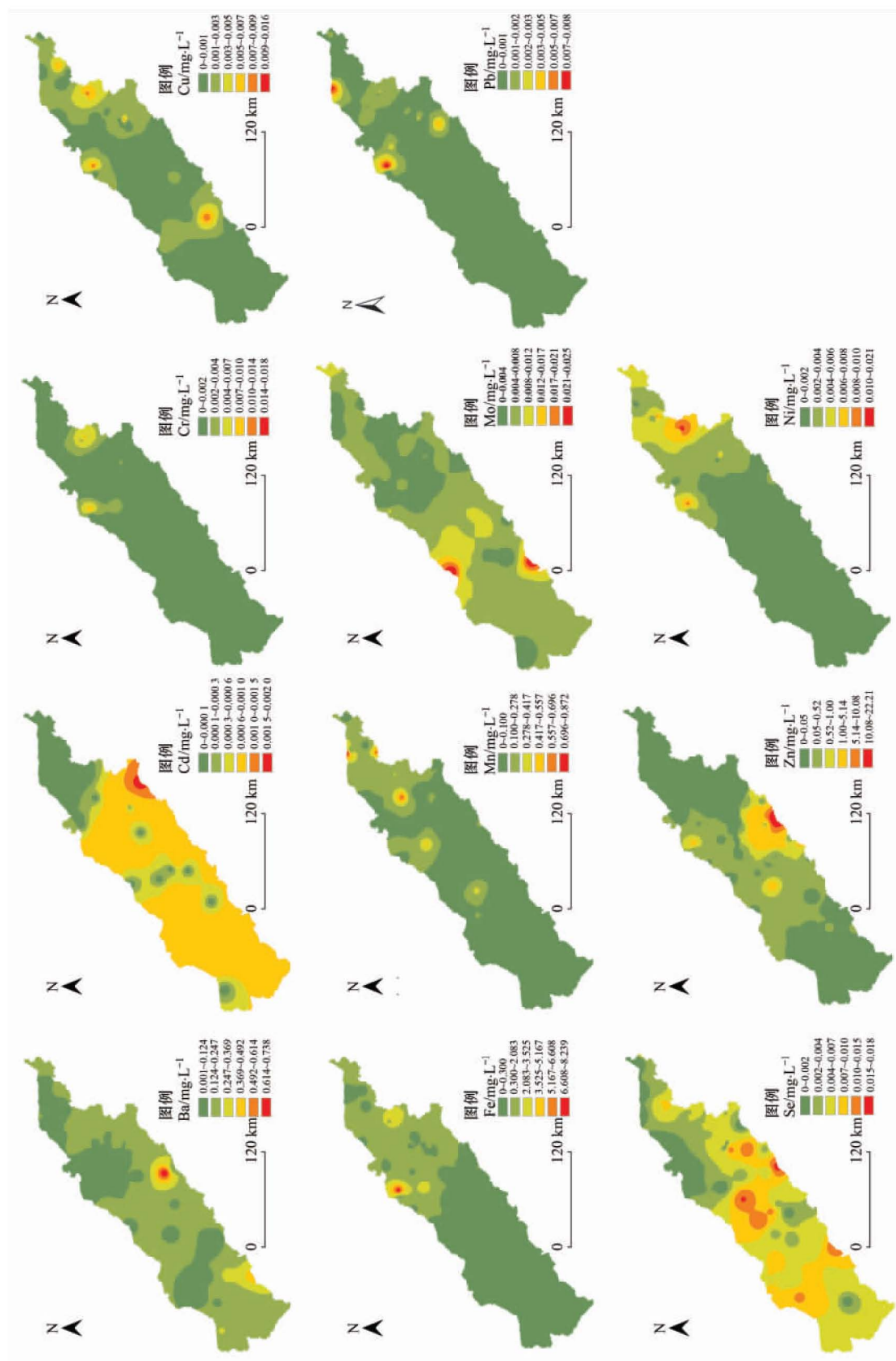


图2 黄河下游引黄灌区地下水中重金属含量空间分布示意

Fig. 2 Distribution of the heavy metal contents in groundwaters in the irrigation districts of the downstream of Yellow River

地下水中 Zn 元素的国家标准值是 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 从 Zn 元素的空间分布特征可以看出, Zn 元素超标的地区主要集中在东阿县、武城县和莘县。其中东阿县污染最为严重。这与前人的研究结果一致, 黄河口及其近岸水域水中 Zn 污染严重^[34]。随着灌区农业产业结构的调整, 灌区畜牧业养殖规模逐渐发展, 畜禽养殖量成倍增长, 在一些地区已经形成一定的畜牧养殖规模^[30]。规模化畜禽养殖中 Zn 广泛应用于饲料添加剂, 导致畜禽粪便含大量的 Zn, 施用畜禽粪便作为有机肥施于土壤中, 植物并不能完全吸收 Zn^[35], 过多的 Zn 在降水的带动下进入水体, 造成地下水污染。

地下水中 Se 元素的国家标准值是 $0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 调查区域污染严重的区域主要集中在范县、内黄县、茌平县、东阿县、齐河县、禹城市和冠县这几个区域。其中禹城市安仁镇 G308 引黄干渠周边有大型工厂排放富含重金属的污水, 导致周边地下水中重金属 Se 含量较高。东阿县、齐河县、范县和茌平县主要是引用黄河水灌溉, 可能是本区域黄河上游 Se 污染源的存在, 导致下游地区地下水中 Se 含量超标。内黄县和冠县引用卫河含大量 Se 的污水灌溉引起地下水中 Se 超标。

地下水中 Cr、Ni 和 Pb 的含量分布规律比较相似, 都没有超标样点。表现为从西南向东北方向增加的趋势。其最高含量区主要位于武城县和临邑县。这两个区域的灌溉水基本上都是来源于宜惠河和德惠新河的水。其中采样点 GW2 处于临邑县林子镇林子街长安汽车修理厂排放的大量含重金属的污水进入地下水。所以这两个区域 Cr、Ni 和 Pb 重金属元素含量均高于其他调查区域。地下水中 Mo 元素的最大含量值远小于标准值(最大值为 $0.025 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 标准值为 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。从空间分布来看, 最大值分布在冠县(GW51)和范县(GW37), 可能是受引黄河水和宜惠河水灌溉影响。地下水中 Cd 元

素的最大含量值远小于标准值(最大值为 $0.002 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 标准值为 $0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。从空间分布来看, 最大值分布在齐河县(GW20), 可能也是受引黄河水灌溉影响其含量。地下水中 Ba 含量高的地区主要集中在东阿县, 可能与引黄水灌溉有关。地下水中 Cu 元素的最大含量值远小于标准值(最大值为 $0.016 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 标准值为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。属于安全的范围, 是由于黄河水中 Cu 主要以残渣态吸附在沉积物中, 水中可利用态的浓度低, 对水体影响不大。因此引黄灌溉对地下水中 Cu 元素含量影响很小^[36], Cu 的最大值出现在临邑县(GW2), 可能是受周边修理厂污水排放的影响。

2.3 健康风险评价

根据健康风险评价模型和模型参数, 计算出黄河下游引黄灌区地下水中重金属通过饮水途径(表 3)和皮肤暴露(表 4)所引起的平均个人年风险。本研究中致癌物质 Cr 和 Cd 含量均未超过国家地下水标准值(表 2)。通过饮水途径所引起的各种非致癌物质健康危害均高于皮肤暴露引起的健康风险, 但饮水途径引起的致癌物质的致癌风险低于皮肤暴露。就饮水途径而言, 非致癌物质风险暴露中, Fe 暴露风险最大, 达到 $6.06 \times 10^{-8} \text{ a}^{-1}$, Cu 风险最小, 为 $1.13 \times 10^{-9} \text{ a}^{-1}$ 。非致癌物质的饮水途径健康危害的平均个人年风险顺序如下: $\text{Mn} > \text{Fe} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Mo} > \text{Se} > \text{Ba} > \text{Pb} > \text{Cu}$ 。通过皮肤接触, 非致癌物质风险暴露中, Mn 的暴露风险最大, 达到 $3.46 \times 10^{-10} \text{ a}^{-1}$, Cu 的暴露风险最小, 仅为 $1.73 \times 10^{-13} \text{ a}^{-1}$, 各种重金属皮肤接触暴露风险顺序为: $\text{Mn} > \text{Mo} > \text{Zn} > \text{Se} > \text{Fe} > \text{Ni} > \text{Ba} > \text{Pb} > \text{Cu}$ 。

饮水和皮肤暴露途径中, 致癌物质的个人年风险均以 Cr 最大, 分别是 Cd 的 7 倍和 28 倍; 但这两种重金属的致癌风险水平均低于 ICRP 推荐的最大可接受风险水平($5 \times 10^{-5} \text{ a}^{-1}$)。迄今为止, 中国虽有地下水环境质量标准, 但对于水中致癌物质的健

表 3 致癌物质和非致癌物质的饮水途径健康危害的平均个人年风险/ a^{-1}

Table 3 Health risk caused by the carcinogens and the noncarcinogens by the drinking water pathway/ a^{-1}

致癌物质		非致癌物质								
Cd	Cr	Ba	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Se	Zn
7.60×10^{-9}	5.26×10^{-8}	2.75×10^{-8}	1.13×10^{-9}	6.06×10^{-8}	7.88×10^{-8}	4.23×10^{-8}	4.35×10^{-8}	1.86×10^{-8}	3.60×10^{-8}	5.44×10^{-8}

表 4 致癌物质和非致癌物质的皮肤暴露健康危害的平均个人年风险/ a^{-1}

Table 4 Health risk caused by the carcinogens and the noncarcinogens by the dermal pathway/ a^{-1}

致癌物质		非致癌物质								
Cd	Cr	Ba	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Se	Zn
9.84×10^{-8}	2.72×10^{-6}	1.20×10^{-12}	1.73×10^{-13}	3.47×10^{-11}	3.46×10^{-10}	1.70×10^{-10}	1.23×10^{-12}	1.90×10^{-13}	3.75×10^{-11}	1.25×10^{-10}

康风险评价模式仍然需要套用 EPA 推荐的评价模型,该类评价模型受不同地区、居民的身高体重、饮水摄入率以及人均寿命等因素的影响。因此,本研究只是对黄河下游引黄灌区地下水做了初步的健康风险评估。未来的工作应该针对这些具体问题来改进中国各个区域内水环境健康风险。

根据表 3,通过饮水途径引起的非致癌物质(Ba、Cu、Fe、Mn、Mo、Ni、Pb、Se 和 Zn)的致癌风险均小于最大可接受风险水平。9 种非致癌物质所引起的健康危害的个人年风险集中在 $1.13 \times 10^{-9} \sim 7.88 \times 10^{-8} \text{ a}^{-1}$,每万人口中因饮用水水质的非致癌污染物而受到健康危害(或死亡)的人数不到 1 人,这表明在黄河下游引黄灌区井水中,非致癌物质(Ba、Cu、Fe、Mn、Mo、Ni、Pb、Se 和 Zn)通过饮水途径所引起的健康风险较小,不会对暴露人群构成明显的危害。对比两种暴露途径下,非致癌物质的健康风险发现,皮肤暴露的平均个人年风险比饮水暴露小 2~4 个数量级,也是非常安全的。

值得注意的是,本研究所测定的重金属污染物中,尽管通过饮水途径致癌物质和非致癌物质的健康风险系数近似,但通过皮肤暴露致癌物(Cd 和 Cr)对人体健康危害的个人年风险($2.72 \times 10^{-6} \sim 9.84 \times 10^{-8} \text{ a}^{-1}$)远超过非致癌物质的年风险($1.73 \times 10^{-13} \sim 3.46 \times 10^{-10} \text{ a}^{-1}$),其风险水平要高出 2~7 个数量级。另外,各种重金属对人体健康的危害并不是独立作用的,而是存在一定的内在关联,同时各种风险因子、环境、个人基因和生活方式之间的相互作用共同决定了健康风险的高低^[37],而目前尚没有统一的方法来对各种混合风险因子造成的健康风险进行评估。这也将是进一步研究的重点。

3 结论

(1) 地下水中各种重金属平均浓度顺序为: Fe > Zn > Ba > Mn > Mo > Se > Cu > Pb > Cr > Cd,其中 Fe 和 Zn 的浓度分别为: $0.496 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.445 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。地下水中 Fe 元素平均浓度高于相应的标准值($0.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),而其他重金属元素的平均浓度均低于相应的标准值。

(2) 根据中国地下水质量标准,只有 Zn、Se、Fe、Mn 出现超标现象,超标率分别为: 5.09%、15.25%、27.12%、27.12%。地下水中超标的重金属主要分布在武城县、范县、东阿县、禹城市和冠县等区域。

(3) 健康风险评价表明,非致癌物质通过饮水

途径引起的健康风险高于皮肤暴露,但致癌物质的皮肤暴露致癌风险高于饮水途径。饮水和皮肤暴露途径中,致癌物质的个人年风险均以 Cr 最大,分别是 Cd 的 7 倍和 28 倍,但二者均低于最大可接受风险水平($5 \times 10^{-5} \text{ a}^{-1}$)。非致癌物质(Ba、Cu、Fe、Mn、Mo、Ni、Pb、Se 和 Zn)的饮用水健康风险集中在 $1.13 \times 10^{-9} \sim 6.06 \times 10^{-8} \text{ a}^{-1}$,皮肤接触健康风险集中在 $1.73 \times 10^{-13} \sim 3.46 \times 10^{-10} \text{ a}^{-1}$,均小于最大可接受风险水平。

致谢:感谢吴向东、呼剑峰、张芳和蔡文静等在采样和实验方面提供的帮助,感谢郭庆军老师课题组 Mark 对本文英文摘要的润色。

参考文献:

- [1] 刘蕾,罗毅. 不同灌溉条件对黄河下游引黄灌区作物水分关系的影响[J]. 灌溉排水学报,2011,30(1): 5-10.
- [2] 胡健,孙蓬蓬,戴清,等. 小浪底水库运用对下游引黄灌区的影响[J]. 节水灌溉,2010,(3): 26-29.
- [3] Li F D, Pan G Y, Tang C Y, et al. Recharge source and hydrogeochemical evolution of shallow groundwater in a complex alluvial fan system, southwest of North China Plain [J]. Environmental Geology, 2008, 55(5): 1109-1122.
- [4] Fu G B, Chen S L, Liu C M, et al. Hydro-climatic trends of the Yellow River basin for the last 50 years [J]. Climatic Change, 2004, 65(1): 149-178.
- [5] 侯传河,肖素君,侯玉玲. 黄河下游引黄灌区水资源及利用特点分析[J]. 灌溉排水,2000,19(3): 62-65.
- [6] Kalf F R P, Woolley D R. Applicability and methodology of determining sustainable yield in groundwater systems [J]. Hydrogeology Journal, 2005, 13(1): 295-312.
- [7] Zhang L, Kennedy C. Determination of sustainable yield in urban groundwater systems: Beijing, China [J]. Journal of Hydrologic Engineering, 2006, 11(1): 21-29.
- [8] Xia X H, Zhou J S, Yang Z F. Nitrogen contamination in the Yellow River basin of China [J]. Journal of Environmental Quality, 2002, 31(3): 917-925.
- [9] Chen J Y, Tang C Y, Sakura Y, et al. Nitrate pollution from agriculture in different hydrogeological zones of the regional groundwater flow system in the North China Plain [J]. Hydrogeology Journal, 2005, 13(3): 481-492.
- [10] Chen J Y, Taniguchi M, Liu G Q, et al. Nitrate pollution of groundwater in the Yellow River delta, China [J]. Hydrogeology Journal, 2007, 15(8): 1605-1614.
- [11] Ju X T, Kou C L, Zhang F S, et al. Nitrogen balance and groundwater nitrate contamination: comparison among three intensive cropping systems on the North China Plain [J]. Environmental Pollution, 2006, 143(1): 117-125.
- [12] Tao Y, Wei M, Ongley E, et al. Long-term variations and causal factors in nitrogen and phosphorus transport in the Yellow River, China [J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2010, 86(3): 345-351.

- [13] 吴向东,李发东,郭建青,等. 黄河下游引黄灌区主要河系硝态氮及铵态氮安全评价[J]. 水资源与水工程学报, 2011, 22(4): 114-117.
- [14] Kaushik A, Kansal A, Meena S, *et al.* Heavy metal contamination of river Yamuna, Haryana, India: assessment by metal enrichment factor of the sediments [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 164(1): 265-270.
- [15] 周海红,张志杰. 关中清灌区农田生态系统污染现状研究[J]. 环境污染与防治, 2001, 23(6): 309-328.
- [16] Rattan R K, Datta S P, Chhonkar P K, *et al.* Long-term impact of irrigation with sewage effluents on heavy metal content in soils, crops and groundwater—a case study [J]. Agriculture, Ecosystems and Environment, 2005, 109(3-4): 310-322.
- [17] Diagonanolin V, Farhang M, Ghazi-Khansari M, *et al.* Heavy metals (Ni, Cr, Cu) in the Karoon waterway river, Iran [J]. Toxicology Letter, 2004, 151(1): 63-67.
- [18] Rai P K. Heavy metal pollution in aquatic ecosystems and its phytoremediation using wetland plants: an ecosustainable approach [J]. International Journal of Phytoremediation, 2008, 10(2): 133-160.
- [19] Azevedo J S, Serafim A, Company R, *et al.* Biomarkers of exposure to metal contamination and lipid peroxidation in the benthic fish *Cathorops spixii* from two estuaries in South America, Brazil [J]. Ecotoxicology, 2009, 18(8): 1001-1010.
- [20] 滕德智,何作顺. 铊镉毒性研究进展[J]. 微量元素与健康研究, 2012, 29(1): 51-53.
- [21] López-Alonso M, Benedito J L, Miranda M, *et al.* The effect of pig farming on copper and zinc accumulation in cattle in Galicia (north-western Spain) [J]. The Veterinary Journal, 2000, 160(3): 259-266.
- [22] 周振民. 黄河下游引黄灌区农业生态环境脆弱性评价及对策[J]. 云南农业大学学报, 2007, 22(1): 127-137.
- [23] Li F D, Tang C Y, Zhang Q Y, *et al.* Surface water-groundwater interactions in a Yellow River alluvial fan [J]. IAHS-AISH Publication, 2008, 321(3-4): 189-196.
- [24] 潘延红,张重阳,李庆朝. 黄河下游引黄灌区节水灌溉必要性研究[J]. 人民黄河, 2010, 32(5): 64-65.
- [25] Liu J, Cao G L, Zheng C M. Sustainability of groundwater resources in the North China Plain [A]. In: Jones J A A. Sustaining groundwater resources: international year of planet earth [C]. Netherlands: Springer, 2011. 69-87.
- [26] 张岩,董维红,李满洲,等. 河南平原浅层地下水水化学分布特征及其污染成因分析[J]. 干旱区资源与环境, 2011, 25(5): 148-153.
- [27] Wu B, Zhao D Y, Jia H Y, *et al.* Preliminary risk assessment of trace metal pollution in surface water from Yangtze River in Nanjing section, China [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2009, 82(4): 400-409.
- [28] States Environmental Protection Agency (EPA). Available information on assessment exposure from pesticides in food—A user's guide [S]. U. S. Environmental Protection Agency, Office of Pesticide Programs, 2000.
- [29] EPA, Risk-based concentration table [S]. <http://www.epa.gov/reg3hwmd/risk/human/rbc/rbc1006.pdf>. 2006.
- [30] 孙娟,李强坤,胡亚伟. 农业非点源污染的现状与控制措施——以宁夏引黄灌区为例[J]. 农业环境与发展, 2009, 26(4): 54-58.
- [31] 黄冠星,孙继朝,荆继红,等. 珠江三角洲地区地下水铁的分布特征及其成因[J]. 中国地质, 2008, 35(3): 532-538.
- [32] 徐素萍. 微量元素铁与人体健康的关系[J]. 中国食物与营养, 2007, (12): 51-54.
- [33] Liu C B, Xu J, Liu C G, *et al.* Heavy metals in the surface sediments in Lanzhou reach of Yellow river, China [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2009, 82(1): 26-30.
- [34] 刘成,何耘,王兆印. 黄河口的水质、底质污染及其变化[J]. 中国环境监测, 2005, 21(3): 58-61.
- [35] 张妍,崔骁勇,罗维,等. 小白菜对猪粪中高 Cu 和 Zn 的富集与转运[J]. 环境科学, 2011, 32(5): 1482-1488.
- [36] 杨宏伟,焦小宝,王小丽. 黄河(清水河段)沉积物中重金属的存在形式[J]. 环境科学与技术, 2002, 25(3): 24-26.
- [37] Krishnan K, Paterson J, Williams D T. Health risk assessment of drinking water contaminants in Canada: the applicability of mixture risk assessment methods [J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 1997, 26(2): 179-187.