doi：10.11720/wtyht.2017.3.26
徐姗.黄骅地区水—土系统地球化学环境健康风险评估[J].物探与化探,2017,41(3):570-576.http://doi.org/10.11720/wtyht.2017.3.26
Xu S.Health risk assessment of geochemical environment in the water and soil system of Huanghua region[J].Geophysical and Geochemical Exploration,2017,41(3):570-576.http://doi.org/10.11720/wtyht.2017.3.26

黄骅地区水—土系统地球化学环境健康风险评估

徐　姗
(河北省地质调查院,河北 石家庄　050081)

摘 要：对黄骅地区土壤、粮食籽实(小麦、玉米)及饮用水中出现严重污染的元素进行风险分析和风险评估,划分风险管理分区并提出相应管理措施。笔者结合土壤、粮食籽实(小麦、玉米)及饮用水样品中超标元素,综合分析后选取 Cd、Cu、Hg、Pb、Zn、As、Ni、F、I、Se、Cr 共 11 种重点元素作为风险评估的指标,建立人体单位体重日均食用暴露剂量模型(*CDI*),并采用风险商值法进行风险等级划分,并将多种元素的风险区域合并叠加形成风险管理分区。结果显示,黄骅地区 11 个评估指标中 F 的风险系数 *HQ* 值全部大于 1,I 的 *HQ* 值大于 1 的样品占 52%,Pb 只有一个样品的 *HQ* 值大于 1,其他元素的 *HQ* 值全区均小于 1。水土综合高风险区主要出现在黄骅西南部常郭—旧城—羊二庄一带,次高风险区为北部齐家务、南排河,风险主要由地下水引起。

关键词：黄骅;地球化学;健康风险评估;风险商值法;风险分析;风险管理
中图分类号：P632　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1000-8918(2017)03-0570-07

0　引言

人类活动无时无刻不在影响着人类的生存环境,环境反过来也无不影响着人类生存[1]。与人类生存息息相关的环境主要包括土壤、地下水等,影响途径主要通过摄入(粮食、蔬菜、水果及饮用水等)进入人体,其中最重要的两种途径为食用植物籽实与饮用地下水。自 20 世纪 80 年代开始,国外学者将环境污染与人体健康联系起来,开展了健康风险评估(health risked assessment ,HRA)工作,将污染对人体产生健康危害的风险进行了定量描述[2]。我国的健康风险评估工作开始稍晚,最初应用于核工业等领域[3]。近几年,宋波[4]、徐清[5]、万译文[6]等学者对土壤和水环境的单一元素或污染物开展了健康风险评估,但由于缺少相关的研究资料和数据,对污染的联合健康效应评估研究较少[7]。

黄骅市[8]位于河北省东南部,处于“环渤海、环京津”的“双环”枢纽地带和东北亚经济圈的中心位置,是国家跨世纪工程——神华工程的龙头项目黄骅港所在地,总面积 1 544.7 km^2,拥有 65.8 km 的海岸线。黄骅市是全国海盐生产基地之一,地下蕴藏着丰富的石油、天然气等资源,是大港油田的主产区。

笔者利用黄骅地区多目标区域地球化学调查和多年地下水动态监测资料,结合黄骅市自然地理、地质环境条件和人类活动特点,以水—土系统元素为研究对象,通过建立水—土系统地球化学环境风险评估模型,对黄骅市进行水土地球化学风险评估,为黄骅市国土资源合理开发和利用、水土污染监控和防治提供支撑,为经济社会可持续发展提供依据。

1　采样及评价指标确定

1.1　样品采集与测试

表层土壤样品采样密度为 1 个点/4 km^2,采样点按网格均匀分布,采样深度 0~20 cm。土壤、大宗植物籽实采样点按照剖面和重点地段相结合的原则:剖面上兼顾不同土壤类型、不同土壤地球化学含量值分布区、不同大宗农作物生产区;采样密度大

收稿日期：2016-07-25
基金项目：中国地质调查局国家专项调查(1210821423)
作者简介：徐姗(1985-),女,工程师,硕士研究生,毕业于中国地质大学(武汉),主要研究方向为地球化学及水工环。Email:bob.0@163.com

万方数据

时,对于双季农作物产区分别在两季农作物成熟时各采集一组土壤样品和植物籽实样品,采样深度 0~20 cm。饮用水采样点主要设在有代表性的饮用水水源地,在元素含量高的地区适当增加采样数量,确保任何一个乡镇都至少有一个样品。在样品采集工作过程中,严格执行中国地质调查局和中国地质环境监测院制定的地质工作质量和项目质量管理的相关要求。最后,土壤样品与植物籽实样品配套采样各取 178 件(土壤和玉米配套样品各 88 件,土壤和小麦配套样品各 90 件),饮用水样品 20 件。

表层土壤样品共分析 As、B、Cd、CL、Co、Cr、Cu、F、Hg、I、Mn、Mo、N、Pb、S、Se、Sr、Ti、Zn、Si、Al、Fe、Mg、Ca、Na、K、Corg、TC、pH 共 29 项指标;大宗粮食作物籽实样品测试分析 Al、As、B、Ca、Cd、CL、Co、Cr、Cu、F、Fe、Hg、I、K、Mg、Mn、Mo、Na、Ni、Pb、S、Se、Si、Sr、Ti、Zn 共 26 项指标;饮用水样品测试分析 Ba、Na、Mg、Ca、Be、Co、Cr、Cu、Fe、Cd、Pb、Mn、Ni、Zn、Se、As、Hg、Mo、pH、HCO_3^-、NO_3^--N、NO_2^--N、NH_4^+-N、F^-、Cl^-、I^-、SO_4^{2-}、TDS 共 28 项指标。

土壤及大宗粮食籽实样品的测试分析都是在中国地质科学院地球物理地球化学勘探研究所实验测试中心进行,样品测试方法以 X 射线荧光光谱法(XRF)和电感耦合等离子光谱法(ICP)为主,以氢化物发生—原子荧光法(AF)、极谱法(POL)等为辅;饮用水样品的测试分析由水文地质环境地质研究所实验测试中心完成,测试方法以电感耦合等离子光谱法为主,辅以氢化物发生—原子荧光等 12 种配套方法。各项指标的测试方法得当,所有样品一级标准物质合格率和重复样合格率均为 100%。

1.2　风险评估指标的确定

本次研究通过对土壤、植物籽实和饮用水样品测试数据进行分析,统计其超标元素,以此为依据选择其中的重点元素作为风险评估的判定指标。

1) 黄骅土壤超标率统计。对采集的土壤样品进行分析,并与土壤环境质量标准(GB15618-1995)[9]相比较,发现土壤样品中均不存在超二级土壤质量标准的现象,只有 Cd、Pb 有超三级土壤质量标准现象(表 1)。

2) 黄骅籽实超标率统计。将所测玉米籽实中重金属含量与国家粮食卫生标准(GB 2762-2005)[10]作对比分析,玉米籽实中超标元素为 Cr、Pb,超标率分别为 1.14%、6.82%。小麦籽实中超标元素为 As、Cr、Pb,超标率分别为 12.22%、24.44%、1.11%。另外,玉米和小麦籽实中 F 含量全部超标,均超过界限值的 3 倍以上(表 2)。

表 1　黄骅市根系土壤样品超标率统计

元素	最小值 10^{-6}	最大值 10^{-6}	平均值 10^{-6}	超二级土壤质量标准百分率/%	超三级土壤质量标准百分率/%
As	6.65	19.88	12.68	0	
Cd	0.10	0.36	0.18	0	0.56
Cr	52.90	98.50	72.77	0	
Cu	13.06	38.81	24.35	0	
F	383.12	900.87	616.95		
Hg	0.01	0.15	0.03	0	
I	0.47	4.92	1.97		
Ni	18.31	46.19	30.52	0	
Pb	14.27	32.64	23.23	0	0.56
Se	0.12	0.40	0.22		
Zn	41.79	110.32	74.58	0	

表 2　黄骅市籽实样品超标率统计

小麦籽实样品(90 个)					玉米籽实样品(88 个)				
元素	最小值/10^{-6}	最大值/10^{-6}	平均值/10^{-6}	超标率/%	元素	最小值/10^{-6}	最大值/10^{-6}	平均值/10^{-6}	超标率/%
As	0.01	0.06	0.22	12.22	As	0.05	0.13	0.08	0
Cd	0.01	0.03	0.07	0	Cd	0.007	0.021	0.010	0
Cr	0.22	0.81	1.89	24.44	Cr	0.18	1.14	0.41	1.14
Cu	4.40	6.50	8.30	0	Cu	0.94	4.48	1.79	0
F	5.18	7.54	15.32	100	F	5.85	27.93	10.10	100
Hg	0.0008	0.0012	0.0017	0	Hg	0.0018	0.0040	0.0028	0
I	0.01	0.09	0.20		I	0.05	0.22	0.14	
Ni	0.13	0.24	0.56		Ni	0.15	0.49	0.25	
Pb	0.10	0.12	0.22	1.11	Pb	0.10	1.51	0.16	6.82
Se	0.02	0.05	0.08	0	Se	0.01	0.05	0.03	0
Zn	[illegible]	[illegible]	37.89	61.50	0	Zn	9.39	23.76	16.82	0

万方数据

3）黄骅地下水超标率统计。根据国家地下水质量标准（GB/T14848-1993）[11]，对黄骅市地下水样品进行统计。据表 3 数据分析可知，水中超标的指标有 F、I、Pb、Fe、Cd、pH、总硬度、硝酸盐、亚硝酸盐，其中超标比例最大的指标为 I 和 F，20 个采样点中有 16 个超标，超标比例高达 80%；重金属元素中 Fe、Pb 和 Cd 存在超标现象，且 Cd 和 Fe 的超标比例较大，分别达 60% 和 35%；其他指标中，pH 值超标比例 40%，总硬度及硝酸盐超标比例较小，20 个样品中仅一两个点超标。

表 3 黄骅饮用水中微量元素和重金属超标情况统计

水质指标	Pb	Fe	Cd	pH 值	总硬度	硝酸盐	亚硝酸盐	碘化物	氟化物
标准限值 ρ(B)/(mg/L)	0.01	0.3	0.005	6.5~8.5	450	10	0.02	0.2	1
最大值 ρ(B)/(mg/L)	0.042	1.688	0.017	8.62	746.7	76	0.06	0.65	4.5
超标个数	4	7	12	8	1	1	2	16	16

根据上述数据分析，土壤样品中的 Cd、Pb 存在超标现象，植物籽实中 As、Cr、Pb、F 存在超标现象，饮用水中 I、F、Cd、Pb 存在超标现象。综合各种因素，本次研究选取 Cd、Cu、Hg、Pb、Zn、As、Ni、F、I、Se、Cr 共 11 种重点元素作为风险评估的指标。

2 健康风险评估原理与工作方法

2.1 健康风险评估模型的建立

风险评估模型是对现实的抽象和简化，是识别污染物传输行为与风险的关键过程，是表示污染水土与人体暴露之间实际与潜在、直接与间接的相互关系[12-13]。根据黄骅地区的水—土环境特点及确定的风险评估指标，建立适合本地区的风险评估模型。

本次研究选取的风险评估指标进入人体的主要途径为食用植物籽实与饮用地下水，因此以污染物的日均饮用水暴露剂 CDI_s 和日均大宗粮食暴露剂量 CDI_1 为基础，建立人体单位体重日均食用暴露剂量模型 CDI。通过野外调查了解到黄骅地区人均每日饮食结构中 20%约为玉米，80%约为小麦，则

$$CDI = CDI_s + CDI_1,$$

$$CDI_s = C_s \times M_s \times K_s / BW,$$

$$CDI_1 = CDI_{1(玉米)} \times 20\% + CDI_{1(小麦)} \times 80\%$$

$$= \frac{C \times A_b \times IR_{玉米} \times K_1 \times EF \times ED}{365 \times AT \times BW} \times 20\% + \frac{C \times A_b \times IR_{小麦} \times K_1 \times EF \times ED}{365 \times AT \times BW} \times 80\%$$

其中：CDI_s 为人体单位体重某元素日均饮用水暴露剂；CDI 为人体单位体重某元素日均大宗粮食暴露剂量；C_s 为饮用水中的元素含量；M_s 为人体平均每天饮用水量，按 2 500 mL 计；K_s 为人体对饮用水中元素的吸收系数，阴离子 F 吸收率取 100%，阳离子 Cd、Hg、Pb 吸收率取 80%；BW 为人均体重，按 60 kg 计；C 为土壤中某元素的浓度；A_b 为某元素从土壤到农作物粮食的转换系数（见表 4）；IR 为人均对某种粮食（水稻、小麦、玉米）的日均饮食暴露量（kg/人·d），据调查，黄骅地区居民食用小麦约占全天饮食量的 80%，食用玉米约占 20%，按人均饮食暴露量 500 g 计，居民小麦暴露量约 0.4 kg/人·d，玉米暴露量约 0.1 kg/人·d；K_1 为人对粮食中某元素的吸收率（根据相关研究结果，采取就高不就低的原侧：阴离子元素（F、I）谷类吸收率取 80%，饮用水吸收率取 100%；阳离子（As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb、Se、Zn）谷类吸收率取 60%，饮用水吸收率取 80%）；EF 为暴露频率，计算中取 350 d；ED 为暴露持续时间，按 70 a 计算；AT 为人平均寿命，根据调查数据按人均寿命 73 岁计算。

需要指出的是，由于客观因素所限，无法获取覆盖整个黄骅地区的农作物籽实，因此需要通过建立某元素从土壤到农作物粮食的转换系数 A_b，利用黄骅全区的土壤数据反演农作物籽实中的元素含量。由于这些元素在土壤与作物中含量之间的线性关系不明显，本模型中采用了富集系数[14-15]作为其转换系数。

由于实际采样中是按乡镇区位布置地下水采样点位，因此地下水采样点与土壤采样点不是一一对应的，所以计算总 CDI 时无法完成饮用水与谷类 CDI 的直接相加。在 MapGIS 中进行空间克里格插值[16-17]操作，并对黄骅区域元素进行预测，得出区域均匀布点的预测值。此时谷类 CDI 和饮用水 CDI 的预测点位置和个数相对应，从而进行相加得到总 CDI。

表 4 黄骅地区小麦、玉米中各元素的转换系数（富集系数）

农作物	As	Cd	Cr	Cu	F	Hg	I	Ni	Pb	Se	Zn
小麦	0.0053	0.1621	0.0120	0.3024	0.0131	0.0473	0.0457	0.0088	0.0057	0.2465	0.5575
玉米	[illegible]	0.0605	0.0056	0.0736	0.0169	0.1166	0.0836	0.0083	0.0065	0.1269	0.2218

万方数据

2.2　风险系数的计算

本次研究采用风险商值法对黄骅地区水—土系统进行风险系数的计算,即通过暴露剂量与每日人均参考摄入剂量(RfD,10^{-6} · d)之比来计算,公式如下:

$$HQ=\frac{CDI}{RfD}$$

其中,根据 USEPA 标准[18]、FAO/WHO[19] 推荐制、《中国居民膳食指南》[20] 推荐的限定值综合考虑,参考剂量(RfD)取值采取取低不取高的原则(表 5)。

表 5　风险评估参考剂量(RfD)取值

元素	RfD/(10^{-6} · d)	备注
As	0.0021	来源于 FAO/WHO(1993)
Pb	0.00357	
Cd	0.001	
Hg	0.0007	
Ni	0.02	
Se	0.007	来源于《中国居民膳食指南》
Zn	0.62	
Cu	0.13	
F	0.05	
Cr	0.008	
I	0.017	

2.3　风险等级的划分

根据风险系数的大小将不同元素的风险等级进行了划分(表 6)。

表 6　风险等级划分

风险等级	HQ 值
风险很高	$HQ\geqslant1.2$
风险高	$1\leqslant HQ<1.2$
风险较高	$0.8\leqslant HQ<1$
风险中等	$0.5\leqslant HQ<0.8$
风险低	$HQ<0.5$

3　风险表征与风险管理

3.1　单要素风险表征

对黄骅地区 Cd、Cu、Hg、Pb、Zn、As、Ni、F、I、Se、Cr 共 11 种重点元素进行风险等级划分,并作出健康风险图用以表征该地区单元素的健康风险状况(图 1)。

根据 11 种重点元素的风险评估结果分析发现:黄骅地区 Cu、Zn、Ni、As、Se、Hg 等 6 种元素的风险很低,风险系数 HQ 值均小于 0.5;Cd 只在南排河以及常郭—旧城一带处于风险中等水平,在其他地区风险很低;Pb 除了在黄骅市一带风险系数中等,在南大港北部有零星高值区外,绝大部分地区风险都很低;Cr 在临港开发区和吕桥镇部分地区有中等风险,另外在整个示范区北部呈现散点状风险中值区,其余地区均为低风险区域;I 在滕庄子—黄骅市—临港—新村沿线为低风险区,HQ 值小于 1,南大港—南排河一带以及羊二庄回族乡一带的 HQ 值均在 1.2 以上,最高值可达到 1.79,风险很高;F 在整个黄骅地区 HQ 值均超过 1.2,最大值为 6.6,风险极大。

3.2　综合风险表征

通过对黄骅地区的 Cd、Cu、Hg、Pb、Zn、As、Ni、F、I、Se、Cr 共 11 种重点元素进行单要素风险评估研究,可以看出仅有 F、I、Pb 风险等级 HQ 值存在大于 0.8 的区域,Cd、Cr 风险等级 HQ 值存在超过 0.5 的区域,其余 Se、Hg、As、Ni、Cu、Zn 风险等级 HQ 值均小于 0.5。因此笔者主要选取 F、I、Pb、Cd、Cr 进行综合风险评估,利用不同的形状区分不同元素的风险分布状况,并进行空间叠加,得到黄骅地区综合水土地球化学环境健康风险评估等级分布(图 2)。

由图 2 可以看出,高风险区主要位于南大港—南排河一带以及羊二庄回族乡一带,其他区域综合风险较低。高风险区内的土壤样品各元素均不存在超二级土壤质量标准现象,地下水样品中 I 和 F 含量均超标,而籽实样品中 F 含量全部超标,说明 F 超标主要由地下水引起,由此可见高 F、I 地下水是黄骅地区风险的主要来源。

3.3　风险管理

由前文分析可知,黄骅地区风险主要源于高氟、碘地下水,在风险管理上应强化以下两条措施:

1) 食用无碘食用盐。居民食用碘盐应酌情而定,不一定全民补碘。如黄骅地区这样具高碘地下水的地区,不应再食用碘盐。若继续食用,无疑会雪上加霜。

2) 饮用低氟水。黄骅地区高氟地下水属自然成因,浅层地下水已不宜饮用,而深层地下水亦为高氟水,寻找新的低氟水源难度较大。因此,建议在这一区域内采取化学除氟措施,降低饮用水氟含量。

3) 控制重金属输入。虽然重金属风险不是很突出,但地下水中出现 Cd、Pb 超标现象,且 Cd 的超标比例较大,因此,要控制重金属元素输入,减少企业排污。

万方数据

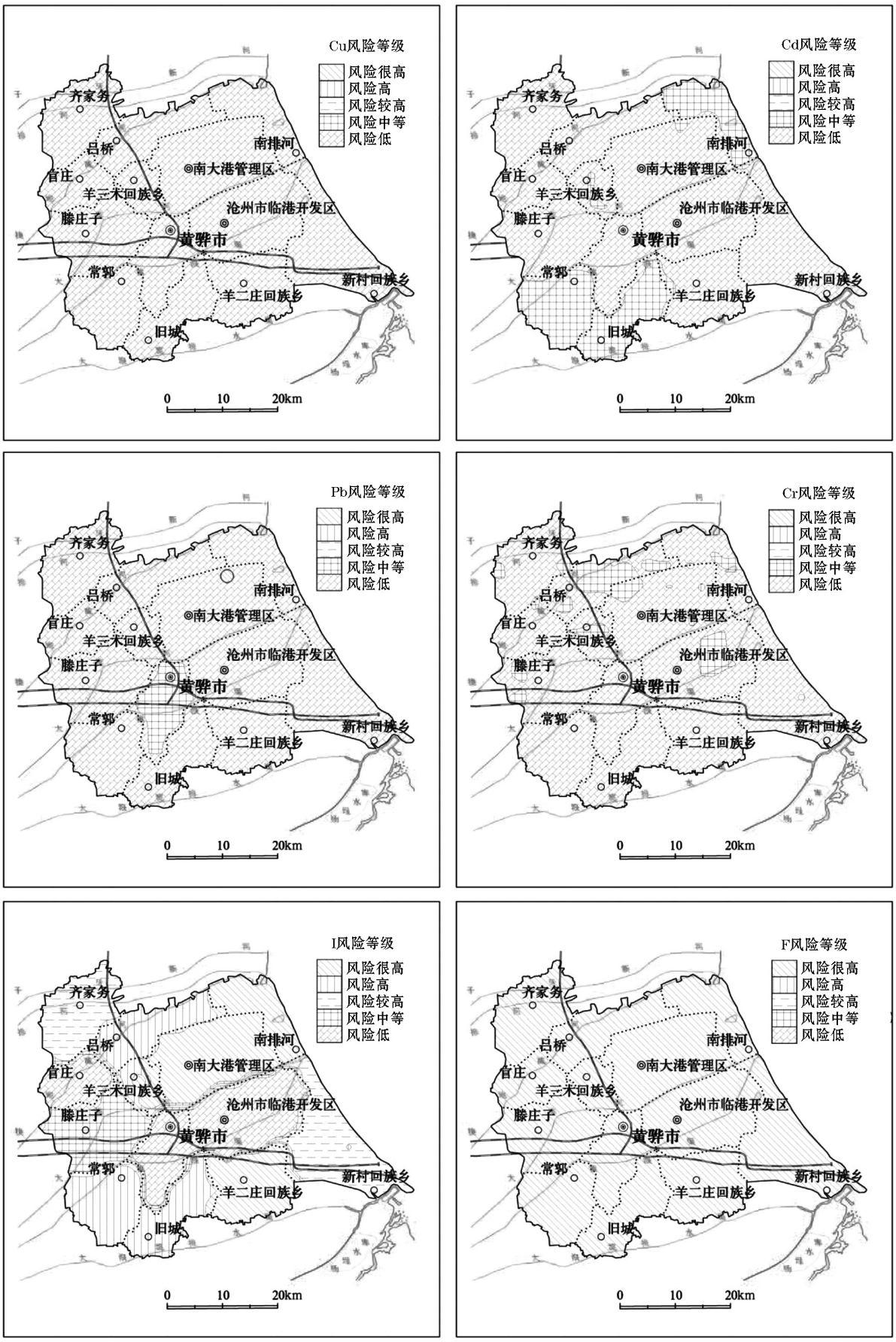
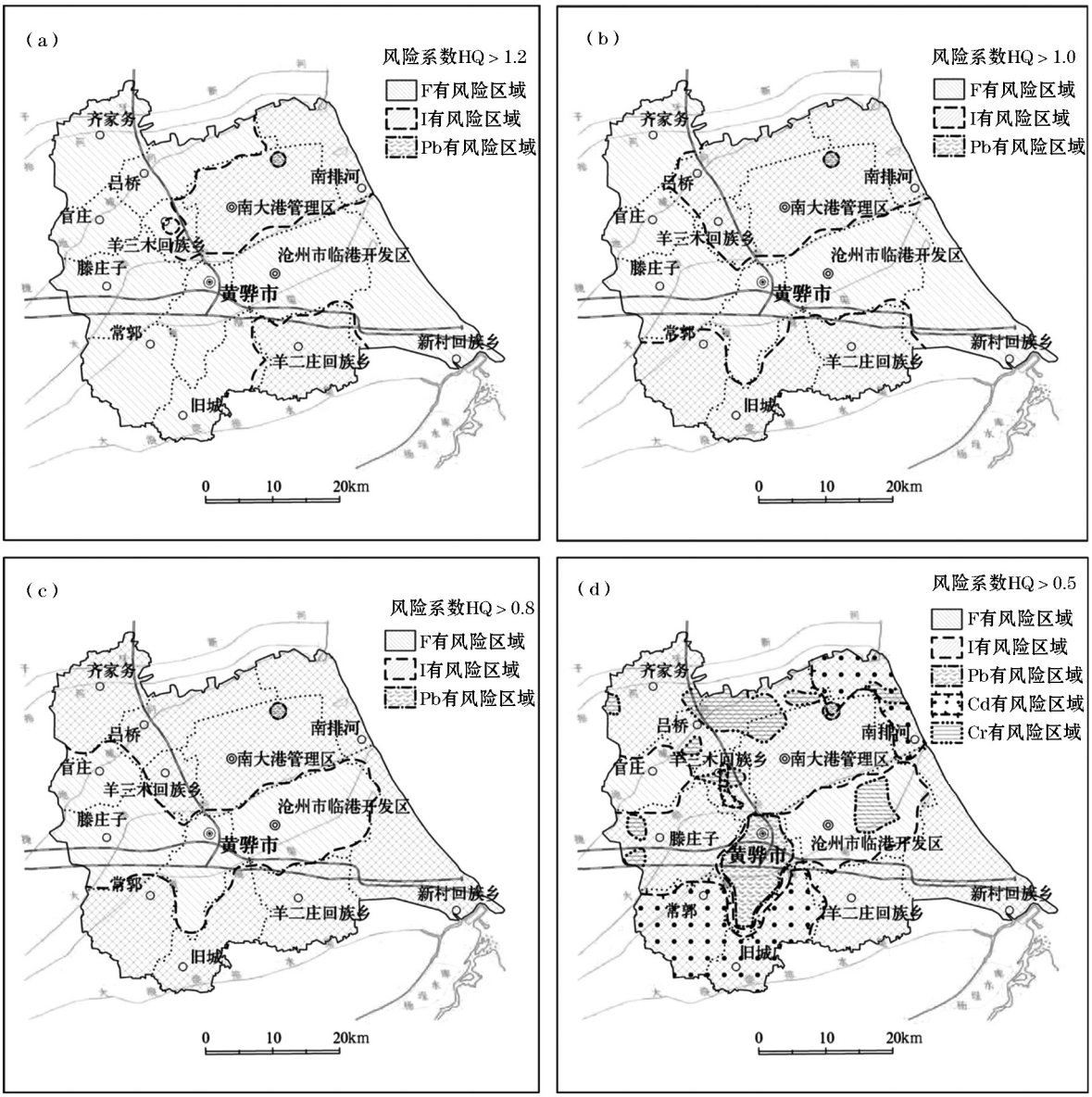


图 1　黄骅地区不同元素风险等级分布

万方数据



a—很高风险区;b—高风险区;c—较高风险区;d—中等风险区

图 2　黄骅地区综合水土地球化学环境健康风险评估

4　结论

利用多目标地球化学数据(土壤样品及植物籽实样品)和饮用水测试数据对水—土系统进行综合健康风险评估,取得了较理想的效果。黄骅地区水土综合高风险区主要出现在南大港—南排河一带以及羊二庄回族乡一带,风险系数均超过 1;地下水风险指标含量是控制风险 *HQ* 值分布的主要因素,黄骅市环境风险主要由地下水引起。

万方数据

参考文献:

[1]　方欣.环境危险因素健康效应风险评估研究进展[J].河南预防医学杂志,2007,18(2):145-146,154.

[2]　卢桂兰,韩梅,李发生.北京市通州污灌区土壤环境质量监测和蔬菜重金属污染状况研究[J].中国环境监测,2005,21(5):54-56,62.

[3]　沈彤,刘明月,贾来,等.长沙地区蔬菜重金属污染初探[J].湖南农业大学学报:自然科学版,2005,31(1):87-90.

[4]　宋波,陈同斌,郑袁明,等.北京市菜地土壤和蔬菜镉含量及其健康风险分析[J].环境科学学报,2006,26(8):1343-1353.

[5]　徐清,张立新,刘素红,等.表层土壤重金属污染及潜在生态风险评价——包头市不同功能区案例研究[J].自然灾害学报,2008,17(6):6-12.

[6] 万译文,康天放,周忠亮,等.北京官厅水库水体中挥发性有机物健康风险评价[J].环境科学研究,2009,22(2):150 - 154.
[7] 李梅,吴启堂,李锐,等.佛山市郊污灌菜地土壤和蔬菜的重金属污染状况与评价[J].华南农业大学学报,2009,30(2):19 - 21.
[8] 张僧元.清苑县志[M].北京:新华出版社,1993.
[9] 夏家淇, 蔡道基, 夏增禄, 等.GB 15618-1995 土壤环境质量标准[S].北京: 中国标准出版社, 2006
[10] 袁宝君, 郑云雁, 谢华民,等.GB 2715-2005 粮食卫生标准[S].北京: 中国标准出版社, 2005.
[11] 地址矿产部地质环境管理司.GB/T 14848-1993 地下水质量标准[S].北京: 中国标准出版社,1994.
[12] 王李伟.食品中化学污染物的风险评估及应用[J].上海预防医学杂志,2008,20(1):26 - 28.
[13] 刘发欣.区域土壤及农产品中重金属的人体健康风险评估[D].雅安:四川农业大学,2007.
[14] 张秀芝,鲍征宇,唐俊红.富集因子在环境地球化学重金属污染评价中的应用[J].地质科技情报,2006,25(1):65-72.
[15] 胡恭任,于瑞莲.应用地积累指数法和富集因子法评价 324 国道塘头段两侧土壤的重金属污染[J].中国矿业,2008,17(4):47-51.
[16] 赵良菊,肖洪浪,郭天文,等.甘肃省武威地区灌漠土微量元素的空间变异特征[J].土壤通报,2005,36(4):536 - 540.
[17] 施加春,刘杏梅,于春兰,等.浙北环太湖平原耕地土壤重金属的空间变异特征及其风险评价研究[J].土壤学报,2007,44(5):824 - 830.
[18] USEPA.Guidelines for exposure assessment[FRL-4129-5][R]. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency, 1992.
[19] FAO/WHO.Food safety risk analysis:A guide for national foodsafety authorities[M].Rome:FAO/WHO,2006.
[20] 中国营养学会.中国居民膳食指南[M]. 拉萨:西藏人民出版社,2008.

Health risk assessment of geochemical environment in the water and soil system of Huanghua region

XU Shan
(*Hebei Institute of Geological Survey*, *Shijiazhuang* 050081, *China*)

Abstract: To analyze and evaluate the risk of the serious pollution of the elements in soil, grain and water of Huanghua region, the authors delimited the risk management zoning and put forward the countermeasures. According to the elements that exceed the standards in soil, grain and water, the authors selected eleven primary elements as indicators, which were Cd, Cu, Hg, Pb, Zn, As, Ni, F, I, Se, and Cr. The exposure dose model based on daily human intake of unit weight (CDI) was developed, and the risk level was graded by risk quotient method. The risk management zoning was delimited by superimposing risk areas of indicators. The results show that the HQ values of F are all higher than 1 in eleven indicators. The HQ values of I that are higher than 1 reaches 52%. The HQ values of the elements are almost all smaller than 1 except for Pb: only one Pb sample has HQ value higher than 1. The comprehensive high-risk areas are located in the southwest of Huanghuain Changguo-Jiucheng-Yangerzhuang area, and the second high-risk areas are located in the north of Qijiawu and Nanpai River, with the risk caused by groundwater.

Key words: Huanghua;geochemistry;health risk assessment;risk quotient;risk analysis;risk management

(本文编辑:蒋实)

万方数据