



引文格式: 马海珍, 张振师, 李权, 等. 某化工厂土壤与地下水 Cr^{6+} 污染分布及健康风险[J]. 西北地质, 2024, 57(1): 73-82. DOI: 10.12401/j.nwg.2023101

Citation: MA Haizhen, ZHANG Zhenshi, LI Quan, et al. Distribution and Health Risk Assessment of Cr^{6+} in Soil and Groundwater of a Chemical Plant[J]. Northwestern Geology, 2024, 57(1): 73-82. DOI: 10.12401/j.nwg.2023101

某化工厂土壤与地下水 Cr^{6+} 污染分布及健康风险

马海珍, 张振师, 李权, 许林, 戈洋, 杨贞

(中国电建集团西北勘测设计研究院有限公司, 陕西 西安 710054)

摘要: 为掌握某化工厂 Cr^{6+} 污染状况及风险水平, 在研究区布设土壤与地下水采样点各 19 个, 测定 Cr^{6+} 含量, 分析污染特征与成因, 并开展健康风险评估。结果表明: 表层土壤 (0~0.5 m) Cr^{6+} 超标率为 42.11%, 其浓度随深度增加总体上降低, 但在地下水位附近 (15~20 m) 回升, 主要因长期淋溶作用使污染物向下迁移至含水层位富集。浅层地下水 Cr^{6+} 超标率为 73.68%, 深层地下水超标率为 37.50%。整体而言该区土壤和地下水 Cr^{6+} 污染形势不容乐观, 应开展水土协同治理。空间上表层土壤 Cr^{6+} 分布受人类活动影响, 与投产期厂内功能区的划分相关性较低。地下水 Cr^{6+} 受水动力场影响, 表现为西北高东南低, 污染羽中心向下游方向迁移。土壤致癌风险均值为 1.85×10^{-6} , 介于 10^{-6} ~ 10^{-4} , 风险中等, 应引起必要重视。非致癌风险低于 1, 无慢性毒害影响。经口摄入土壤为主要暴露途径。地下水致癌风险高达 10^{-2} 数量级, 远超过 10^{-4} , 风险不可接受。非致癌风险均值 51.62, 远大于 1, 极可能引发慢性毒害效应。另外需进一步考虑 Cr^{6+} 通过牛羊肉食物链进入人体的危害。

关键词: 重金属; 铬; 污染特征; 健康风险

中图分类号: P641.12; X523

文献标志码: A

文章编号: 1009-6248(2024)01-0073-10

Distribution and Health Risk Assessment of Cr^{6+} in Soil and Groundwater of a Chemical Plant

MA Haizhen, ZHANG Zhenshi, LI Quan, XU Lin, GE Yang, YANG Zhen

(Northwest Engineering Corporation Limited, Xi'an 710054, Shaanxi, China)

Abstract: In order to clarify the Cr^{6+} pollution status and risk level of a chemical plant, 19 soil and groundwater sampling points were laid in the study area, and the content of Cr^{6+} was measured, to analyze the pollution characteristics and causes, and to carry out health risk assessment. The results showed that the excess rate of Cr^{6+} in topsoil (0~0.5 m) was 42.11%. In general, the Cr^{6+} concentration in soil decreased with the increase of depth, but it rose up near the groundwater level (15~20 m), which was mainly due to the long-term leaching effect that the pollutants migrated down to the aquifer and enriched. The excess rate of Cr^{6+} in shallow and deep groundwater was 73.68% and 37.50%, respectively. Overall, the Cr^{6+} pollution is not optimistic, and comprehensive water-soil treatment should be carried out. At the spatial scale the distribution of Cr^{6+} in topsoil was affected by human

收稿日期: 2022-08-05; 修回日期: 2023-03-02; 责任编辑: 贾晓丹

基金项目: 2021 年度中央水污染防治专项项目 (第一批) 资助。

作者简介: 马海珍 (1994-), 女, 硕士, 主要从事土壤与地下水环境污染风险评估、预测及修复工作。E-mail: mhz547367@163.com。

activities, and had a low correlation with the division of functional zones. And under the influence of hydrodynamic field, Cr^{6+} in groundwater is higher in the northwest than the southeast, and the center of the pollution plume has migrated downstream. In addition, the mean value of soil carcinogenic risk is 1.85×10^{-6} , which is between 10^{-6} and 10^{-4} , and the risk is moderate, which should be paid more attention to. Soil non-carcinogenic risk is less than 1 and doesn't produce chronic toxic effects. Oral ingestion of soil was the main exposure route. The carcinogenic risk of groundwater is up to the order of 10^{-2} , much more than 10^{-4} , which is unacceptable. The average non-carcinogenic risk is 51.62, much higher than 1, which may cause chronic toxic effects. In addition, the health hazards caused by Cr^{6+} entering the human body through the beef and mutton food chain should be further studied.

Keywords: heavy metal; chromium; pollution characteristics; health risk assessment

随着工农业生产中广泛使用重金属铬及其化合物,土壤和地下水铬污染问题日渐突出,已成为人类面临的重要环境问题之一(王露艳等, 2022)。自然界中Cr主要以 Cr^{3+} 和 Cr^{6+} 的形式存在(李晶晶等, 2005)。 Cr^{6+} 的毒性和活性均比 Cr^{3+} 高,更易在自然界中迁移,造成环境污染(吴敦敖等, 1991; 郭媛媛, 2008),引发潜在的人体健康风险(Costa et al., 2006; 刘瑞平等, 2009; 彭叶棉等, 2020;),是优先控制污染物。

近年来,随着国家对重金属污染控制力度不断加强,重金属污染及风险等相关问题也倍受关注。学者们研究发现,区域尺度上重金属的分布特征与原生地质环境及土地利用类型相关,且其对人体健康的危害与污染程度、污染物毒害效应、受体类型等多种因素相关(顾小凡等, 2015; 高瑞忠等, 2018; 韩琳等, 2020; 高雅等, 2022)。而场地尺度上,土壤与地下水中重金属分布受人类活动与地质条件共同影响,且普遍存在一定的健康风险(徐腾等, 2020; 周文武等, 2020; 刘柱光等, 2021; 王蕊等, 2022; 余飞等, 2022)。目前,地质统计学插值分析法因成本较低、表征直观、精度较高等优点成为最常用的污染物分布研究方法,其中克里金插值法广泛应用于研究污染物的空间分布特征(高文武等, 2018; 蒋兴超等, 2023)。关于健康风险研究,学者们多采用美国环保局推荐的评价模型或《建设用地土壤污染风险评估技术导则》(HJ 25.3-2019)中的风险评估模型。

化工类污染源因污染程度重、危害大,导致周边土壤及地下水污染问题十分突出(Zeng et al., 2016; 刘伟江等, 2018)。因此,厘清其污染特征,科学评估风险水平,是污染治理和风险管控的前提与基础。鉴于此,笔者以西北地区某化工厂污染场地为研究对象,对土壤及地下水进行采样检测,采用克里金插值法分

析土壤和地下水重金属 Cr^{6+} 的空间变化规律及其影响因素,并开展人体健康风险评价,以期为该场地的水土环境治理提供指导依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区属于典型的高原半干旱大陆性气候,冬季寒冷多风,夏季干旱凉爽,昼夜温差较大。当地年均气温为 $0 \sim 3^\circ\text{C}$,年均降水为 $400 \sim 450 \text{ mm}$,蒸发量为 1580 mm 。研究区位于山前冲洪积平原上,地势较平坦,海拔为 $2935 \sim 3040 \text{ m}$ 。地层岩性可分为3层,第1层为杂填土层,深度约为 $0.5 \sim 1.6 \text{ m}$ 。第2层为粉土-细砂层,深度约为 $0.3 \sim 4.7 \text{ m}$ 。第3层为粗砂-圆砾层,深度约为 $1.7 \sim 46 \text{ m}$ (未穿透)。其中,第2层和第3层交替出现,且局部有缺失。该区地下水由东南流向西北,局部由东流向西,主要接受大气降水、河流入渗及基岩裂隙水侧向流入补给,排泄方式主要包括人工开采、溢出和蒸发。地下水埋深从冲洪积扇顶向扇缘逐渐变浅,最终在扇群前缘的低洼地带,溢出转化为地表水,并随河流汇入水库,该水库曾作为饮用水源,现改为农业用水源。

该化工厂于20世纪80年代末投产红矾钠,在投产的10年间,产生了大量高浓度含铬废水及铬渣,造成土壤及地下水 Cr^{6+} 严重污染。历史资料显示 Cr^{6+} 早已迁移至下游泉眼出露处,污染地表水系及水库,严重威胁到周边群众生产生活用水安全(白福高, 2017; 海北藏族自治州生态环境局, 2021)。因此,从21世纪初开始,对化工厂开展了多次局部防治工作,基本控制了地表污染源,但调查数据显示厂区内地下水 Cr^{6+} 浓度仍然较高,且不断向下游迁移,威胁着周边生

态环境安全,亟需进行彻底治理。

1.2 样品采集与测试

为摸清化工厂及周边水土环境 Cr⁶⁺污染现状,掌握其迁移转化规律,笔者依据 HJ 25.1-2019 和 HJ 25.2-2019 的监测点位布设原则,同时结合前期调查资料,考虑重污染区域、地下水流向、污染物扩散形式等因素,共布设 19 个土壤采样点和 19 个地下水采样点(包括 3 个出露泉),采样点位置见图 1。土壤垂向上层次的划分,原则上应采集 0~0.5 m 表层土壤样品,0.5 m 以下下层土壤样品应根据判断布点法采集。因此,本研究采集 0~0.5 m 的表层土壤,以及 0.5~2 m、2~4 m、4~6 m、6~8 m、8~10 m、10~15 m、15~20 m、20~25 m、25~30 m 和 30m~孔底的下层土壤样品。地下水采样位置布设可根据前期的监测结果确定,因研究区浅层地下水污染严重,因此,本研究通过设置浅-深对井,采集水位以下 0~5 m 的浅层地下水和水位以下 5~10 m 的深层地下水样品。土壤和地下水样品的

采集过程分别遵循《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166-2004)和《地下水环境监测技术规范》(HJ 164-2020),同时采集 10% 的平行样进行质控。土壤样品中 Cr⁶⁺采用火焰原子吸收分光光度法测定(HJ 1082-2019),地下水样品中 Cr⁶⁺采用紫外可见分光光度法测定(DZ/T 0064.17-202),测定过程中随机抽取 15% 试样进行加标回收测定,回收合格率均在 90% 以上。

1.3 评价方法

根据《建设用地土壤污染风险评估技术导则》(HJ 25.3-2019)(以下简称“导则”)中规定的第二类用地污染风险评估的原则、内容、程序、方法和技术,对研究区土壤及地下水环境中 Cr⁶⁺引起的成人健康风险进行评估。研究区 Cr⁶⁺主要的暴露途径是经口摄入、皮肤接触、吸入土壤颗粒和饮用地下水。根据“导则”内容,并结合美国环保局(US EPA)推荐的可接受风险值,当 HQ<1 时,不会对接触者的健康产生负面影响,反之可能会引发慢性毒害效应。当 CR<10⁻⁶ 时,认为



a.项目区位; b.厂区外采样点位; c.厂区内采样点位

图1 采样点位置图

Fig. 1 Location map of sampling points

无致癌风险;当 $10^{-6} < CR < 10^{-4}$ 时,认为致癌风险中等,可接受;当 $CR > 10^{-4}$ 时,认为致癌风险很高,不可接受 (Eziz et al., 2018; 马海珍, 2021)。

(1) 暴露评估模型

经口摄入土壤:

$$D_o = \frac{R_s \times ED \times EF \times ABS_o}{BW \times AT} \times 10^{-6} \quad (1)$$

皮肤接触土壤:

$$D_d = \frac{SAE \times SSAR \times ED \times EF \times E_v \times ABS_d}{BW \times AT} \times 10^{-6} \quad (2)$$

其中:

$$SAE = 239 \times H^{0.417} \times BW^{0.517} \times SER \quad (3)$$

吸入土壤颗粒:

$$D_p = \frac{PM_{10} \times R_a \times ED \times PIAF \times (fsp_o \times EF_o + fsp_i \times EF_i)}{BW \times AT} \times 10^{-6} \quad (4)$$

饮用地下水:

$$D_{wo} = \frac{R_w \times ED \times EF}{BW \times AT} \quad (5)$$

式中:

D_o 为经口摄入土壤暴露量, $kg/(kg \cdot d)$; ED 为暴露期, a ; EF 为暴露频率, d/a ;

BW 为平均体重, kg ; ABS_o 为经口摄入吸收效率因子, 无量纲; R_s 为每日摄入土量, mg/d ;

AT 为危害效应平均时间, d ; D_d 为皮肤接触途径的土壤暴露量, $kg/(kg \cdot d)$;

SAE 为暴露皮肤表面积, cm^2 ; $SSAR$ 为皮肤表面土壤粘附系数, mg/cm^2 ;

ABS_d 为皮肤接触吸收效率因子, 无量纲; E_v 为每日皮肤接触事件频率, $次/d$;

H 为平均身高, cm ; SER 为暴露皮肤所占面积比, 无量纲;

D_p 为吸入土壤颗粒物的土壤暴露量, $kg/(kg \cdot d)$; R_a 为每日空气呼吸量, m^3/d ;

PM_{10} 为空气中可吸入悬浮颗粒物含量, mg/m^3 ; $PIAF$ 为吸入土壤颗粒物在体内滞留比例, 无量纲; fsp_i , fsp_o 分别为室内和室外空气中来自土壤的颗粒物所占比例, 无量纲;

EF_i , EF_o 分别为室内和室外的暴露频率, d/a ;

D_{wo} 为饮用污染地下水对应的暴露量, $L/(kg \cdot d)$; R_w 为每日饮水量, L/d 。

(2) 健康风险评估模型

土壤中单一污染物致癌风险:

$$CR_{s-o/d/p} = D_{o/d/p} \times C_s \times SF_{o/d/p} \quad (6)$$

土壤中单一污染物危害商:

$$HQ_{s-o/d/p} = \frac{D_{o/d/p} \times C_s}{RfD_{o/d/p} \times SAF} \quad (7)$$

地下水中单一污染物致癌风险:

$$CR_w = D_{wo} \times C_w \times SF_o \quad (8)$$

地下水中单一污染物危害商:

$$HQ_w = \frac{D_{wo} \times C_w}{RfD_o \times WAF} \quad (9)$$

式中:

下标 o, d, p 分别为经口摄入、皮肤接触和呼吸吸入途径; CR_s 为土壤致癌风险, 无量纲;

C_s 为表层土壤中污染物浓度, mg/kg ; D 为暴露量, $kg/(kg \cdot d)$;

SF 为致癌斜率因子, $[mg/(kg \cdot d)]^{-1}$; HQ 为土壤的危害商, 无量纲;

RfD 为参考剂量, $mg/(kg \cdot d)$; SAF 为暴露于土壤的参考剂量分配系数, 无量纲;

CR_w 为地下水致癌风险, 无量纲; HQ_w 为地下水危害商, 无量纲;

WAF 为暴露于地下水的参考剂量分配系数, 无量纲。

(3) 评价模型的参数

皮肤接触和呼吸吸入的 SF 与 RfD 依据“导则”中的外推模型获取, 其他参数参考“导则”推荐值以及相关研究文献, 具体见表 1。

皮肤接触致癌斜率因子和参考剂量:

$$SF_d = \frac{SF_o}{ABS_{gi}} \quad (10)$$

$$RfD_d = RfD_o \times ABS_{gi} \quad (11)$$

呼吸吸入致癌斜率因子和参考剂量:

$$SF_p = \frac{IUR \times BW}{R_a} \quad (12)$$

$$RfD_p = \frac{RfC \times R_a}{BW} \quad (13)$$

式中:

IUR 为呼吸吸入单位致癌因子, m^3/mg ; RfC 为呼吸吸入参考浓度, mg/m^3 ;

ABS_{gi} 为消化道吸收效率因子, 无量纲。

1.4 数据处理

数据的基础计算与处理采用 Excel 软件完成, 统计分析采用 SPSS 20.0 软件完成, 对检测指标进行描述性统计特征分析, 基本作图采用 Graph 软件完成, 空间分布特征利用 ArcGIS10.7 完成。

表 1 健康风险评价模型相关参数表

Tab. 1 Parameters of health risk assessment model

类型	参数	单位	取值	数据来源
暴露量评估	ABS _d	/	0.001	王珊等, 2019
	R _s	mg/d	100	
	ED	a	25	
	EF	d/a	250	
	BW	kg	61.8	
	ABS _o	/	1	
	AT	d	致癌: 27 740; 非致癌: 9 125	
	SSAR	mg/cm ²	0.2	
	E _v	次/d	1	
	H	cm	161.5	《建设用地土壤污染风险评估技术导则》(HJ 25.3-2019)
	SER	/	0.18	
	PM ₁₀	mg/m ³	0.119	
	R _a	m ³ /d	14.5	
	PIAF	/	0.75	
	fsp _i	/	0.8	
	fsp _o	/	0.5	
	EF _i	d/a	187.5	
	R _w	L/d	1	
Efo	d/a	62.5		
SAE	cm ²	765.97	公式(3)计算	
毒性评估	IUR	m ³ /mg	0.12	
	RfC	mg/m ³	0.000 1	《建设用地土壤污染风险评估技术导则》(HJ 25.3-2019)
	ABS _{gi}	/	0.025	
风险评估	SF _o	[mg/(kg·d)] ⁻¹	0.5	王珊等, 2019
	SF _d	[mg/(kg·d)] ⁻¹	20	公式(10)和(12)计算
	SF _p	[mg/(kg·d)] ⁻¹	0.51	
	RfD _o	mg/(kg·d)	0.003	《建设用地土壤污染风险评估技术导则》(HJ 25.3-2019)
	RfD _d	mg/(kg·d)	7.50E-05	公式(11)和(13)计算
	RfD _p	mg/(kg·d)	2.35E-05	
	SAF	/	0.5	《建设用地土壤污染风险评估技术导则》(HJ 25.3-2019)
WAF	/	0.5	《建设用地土壤污染风险评估技术导则》(HJ 25.3-2019)	

2 结果与讨论

2.1 土壤及地下水 Cr⁶⁺的浓度统计特征

2.1.1 土壤 Cr⁶⁺浓度统计特征

为研究化工厂土壤 Cr⁶⁺污染特征,分析测试了不同层位土壤中 Cr⁶⁺的浓度,其浓度统计特征见表 2。不同层位中 Cr⁶⁺的含量均值从高到低依次为:0~0.5 m>15.0~20.0 m>0.5~2.0 m>20.0~25.0 m>10.0~

15.0 m>2.0~4.0 m>6.0~8.0 m>8.0~10.0 m>25.0~30.0 m>4.0~6.0 m>30.0 m~孔底。其中,0~0.5 m 表层土壤中有 42.11% 的土壤样品 Cr⁶⁺超标。0.5~2.0 m 土层中 10.53% 的样品超标。10.0~15.0 m、15.0~20.0 m 和 20.0~25.0 m 土层中, Cr⁶⁺超标率分别为 10.53%、15.79% 和 15.79%。其他层位土壤 Cr⁶⁺均未超标。总体上,土壤 Cr⁶⁺浓度随深度的增加而降低,但在地下水埋深附近(15±3 m)出现回升现象,后继续降低。

表2 土壤 Cr⁶⁺污染浓度统计特征Tab. 2 Statistical characteristics of Cr⁶⁺ pollution concentration in soil

深度(m)	采样数(个)	最大值(mg/kg)	最小值(mg/kg)	平均值(mg/kg)	方差	C·V
0~0.5	19	37.60	0.00	9.56	11.80	1.24
0.5~2.0	19	27.50	0.00	2.39	6.19	2.58
2.0~4.0	19	5.50	0.00	0.81	1.60	1.97
4.0~6.0	19	1.20	0.00	0.17	0.40	2.32
6.0~8.0	19	4.00	0.00	0.62	1.42	2.31
8.0~10.0	19	4.20	0.00	0.39	1.04	2.62
10.0~15.0	19	16.10	0.00	2.00	3.83	1.92
15.0~20.0	19	20.70	0.00	3.95	5.86	1.48
20.0~25.0	19	12.50	0.00	2.01	3.60	1.80
25.0~30.0	16	2.00	0.00	0.18	0.52	2.85
30.0~孔底	19	1.60	0.00	0.08	0.36	4.24

注：超标率计算以《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准》(GB36600-2018)中第二类用地 Cr⁶⁺风险筛选值(5.7 mg/kg)为依据。

变异系数(Coefficient of variation, C·V)可反应污染物浓度数据的离散程度。研究区不同层位土壤中 Cr⁶⁺浓度的 C·V 均大于 1, 表明同一层位的各个采样点 Cr⁶⁺浓度存在较大差异, 可见其含量受空间影响非常大, 存在人类活动的干扰, 这与投产期厂内功能区的划分, 以及后期开展的多次调查研究、修复治理等人类活动密切相关。

2.1.2 地下水 Cr⁶⁺浓度统计特征

地下水 Cr⁶⁺含量统计特征见表 3。浅层地下水中 Cr⁶⁺含量最高 49.90 mg/L, 超标点位占 73.68%。深层地下水 Cr⁶⁺浓度最高 1.48 mg/L, 超标点位占 37.50%。相比浅层地下水, 深层地下水 Cr⁶⁺污染较轻, 但总体上地下水 Cr⁶⁺污染形势不容乐观。深、浅层地下水的变异系数均大于 1, 反映出受人为因素影响较大。

表3 地下水 Cr⁶⁺污染浓度统计特征(mg/kg)Tab. 3 Statistical characteristics of Cr⁶⁺ pollution concentration in groundwater (mg/kg)

取样位置	采样数	Max	Min	Ave	SD	C·V
浅层	19	49.90	0.00	6.58	11.29	1.71
深层	8	1.48	0.00	0.25	0.48	1.95

注：超标率计算以《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017) III类标准 Cr⁶⁺限值(0.05 mg/L)为依据。

2.2 土壤及地下水 Cr⁶⁺空间分布特征

2.2.1 土壤 Cr⁶⁺空间分布特征

采用克里金插值法分析厂区表层土壤中 Cr⁶⁺的空间分布(图 2)。空间尺度上, 表层土壤 Cr⁶⁺含量最高

点为 S4, 浓度为 37.6 mg/kg, 其次为 S6, 浓度为 33.9 mg/kg, 位于化工厂原浸出车间及其东侧。与历史资料(2009)该点位最高值(7732.7 mg/kg)相比, 降低了近 200 多倍(海北藏族自治州生态环境局, 2021)。这主要是因为从 2008 年开始, 对化工厂严重污染的土壤开展了多次不同规模的修复治理工作, 基本控制了污染源, 大幅度降低了土壤中 Cr⁶⁺的浓度。表层土壤 Cr⁶⁺浓度较高的点为 S19 和 S1, 浓度分别为 30.9 mg/kg 和 20.8 mg/kg, 分别位于化工厂西部的边界处和铬渣堆场的南侧。整体而言, 厂区表层土壤 Cr⁶⁺的空间分布与投产期厂内功能区的划分相关性较低, 主要受后期多次土壤修复等人类活动因素的影响。

垂向上, 土壤中 Cr⁶⁺随深度的变化规律见图 3。0~5 m 土壤中 Cr⁶⁺含量随着深度的增加而快速降低至风险筛选值(5.7 mg/kg)以下。研究区土壤表层的杂填土下为约 3 m 厚的粉土/细砂层。相关研究表明土壤对 Cr⁶⁺阻滞系数与土壤颗粒的粒径大小呈反比(马海珍, 2021)。可见, 该场地土壤上层的粉土/细砂层可有效的吸附拦截 Cr⁶⁺, 阻滞其向下迁移, 这与其他学者的研究结论相符(Dilek et al., 2002; 廉晶晶, 2013)。在 13~15 m 深处, Cr⁶⁺浓度又开始回升, 并超过风险筛选值, 最高回升浓度达到 20.7 mg/kg (S12), 是风险筛选值的 3.63 倍。这主要与 Cr⁶⁺可溶性高, 容易淋溶下渗有关(郭媛媛, 2003; Kong et al., 2018)。研究区的地下水位埋深在 12~18 m, 地表污染物随着降雨入渗进入地层后, 经过长期的淋溶作用, 慢慢向下迁移至含水层中富集(史锐等, 2016), 导致土壤中 Cr⁶⁺浓度在

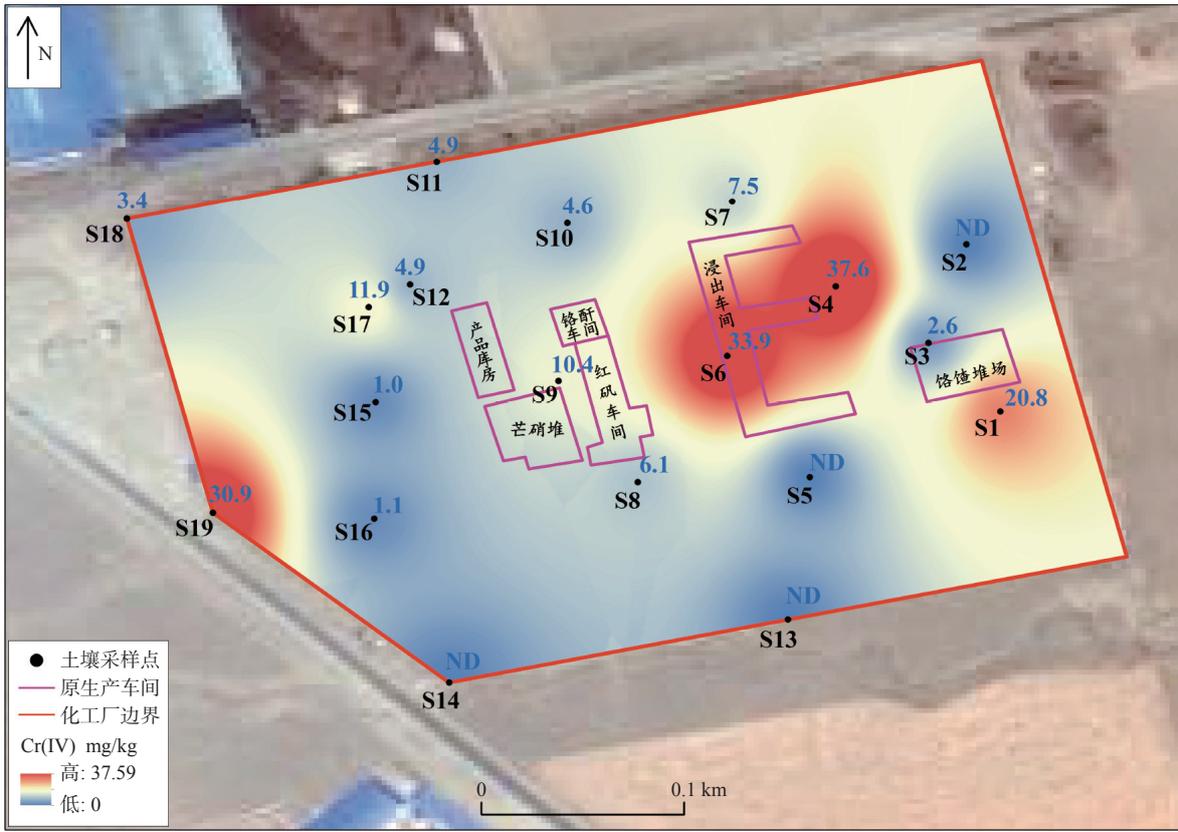


图2 表层土壤中 Cr⁶⁺的空间分布图

Fig. 2 Spatial distribution of Cr⁶⁺ in topsoil

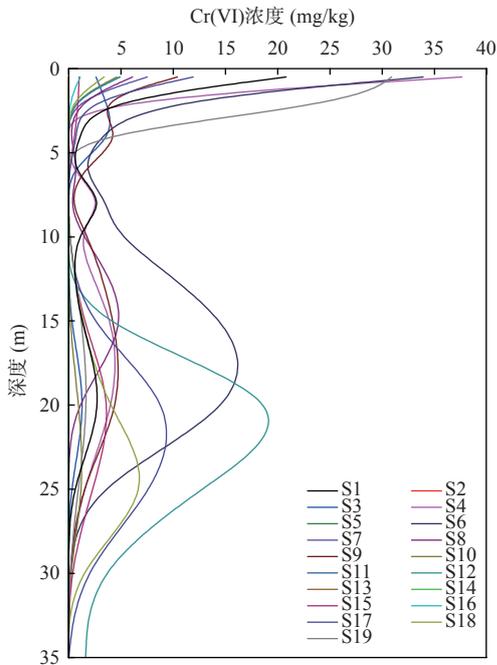


图3 土壤中 Cr⁶⁺随深度变化规律图

Fig. 3 Variation of Cr⁶⁺ in soil with depth

该层出现回升现象。25 m 以深的土壤中, Cr⁶⁺浓度随深度增加而降低, 到 35 m 深度左右, 除 S12 采样点的

浓度未降低至检测限以下, 其他点位均未检出 Cr⁶⁺。

2.2.2 地下水 Cr⁶⁺空间分布特征

从图 4 可知, 空间尺度上研究区西北部地下水 Cr⁶⁺浓度高, 东南部低。其中, 浓度最高点出现在地下水下游方向化工厂外的三叉路口处(49.9 mg/L), 厂区内原红矾车间和浸出车间附近区域地下水中浓度低于 5 mg/L。而根据历史资料, 2015 年 8 月该区地下水含量最高的区域位于厂区内原红矾车间和浸出车间中间, 浓度为 144 mg/L, 地下水下游方向化工厂外的三叉路口处浓度为 88 mg/L(海北藏族自治州生态环境局, 2021)。由此可见, 受地下水动力场的影响, Cr⁶⁺的污染羽中心向地下水下游方向发生迁移。同时, 在地下水流的稀释与扩散作用以及多次局部的修复治理下, 该区域的地下水中 Cr⁶⁺的浓度大幅度降低, 但仍远大于《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017)III 类标准中 Cr⁶⁺限值。

2.3 健康风险评价

表层土壤和浅层地下水 Cr⁶⁺的健康风险见表 4。土壤经 3 种暴露途径的致癌总风险范围为 0~7.291×10⁻⁶, 均值为 1.853×10⁻⁶, 介于 10⁻⁶~10⁻⁴, 认为致

图4 地下水中 Cr^{6+} 空间分布图Fig. 4 Spatial distribution of Cr^{6+} in groundwater表4 土壤及地下水重金属 Cr^{6+} 的健康风险表Tab. 4 Health risks of heavy metal Cr^{6+} in soil and groundwater

环境介质	暴露途径	致癌风险		非致癌风险	
		风险范围与均值	贡献率	风险范围与均值	贡献率
土壤	经口摄入	$0 \sim 6.854 \times 10^{-6}$	94.01%	$0 \sim 0.028$	72.80%
		1.742×10^{-6}		0.0071	
	皮肤接触	$0 \sim 4.200 \times 10^{-7}$	5.77%	$0 \sim 0.0017$	4.46%
		1.070×10^{-7}		0.0004	
	呼吸吸入	$0 \sim 1.668 \times 10^{-8}$	0.23%	$0 \sim 0.0085$	22.25%
		4.255×10^{-9}		0.0022	
3种途径健康总风险	$0 \sim 7.291 \times 10^{-6}$	100.00%	$0 \sim 0.0380$	100.00%	
	1.853×10^{-6}		0.0097		
地下水	饮用地下水	$0 \sim 9.096 \times 10^{-2}$	100.00%	$0 \sim 368.70$	100.00%
		1.274×10^{-2}		51.62	

癌风险中等。经口摄入途径对致癌风险贡献最多,占94.01%,其次为皮肤接触途径,这与王珊(王珊等, 2019)、方晴(方晴等, 2021)等人研究结论相符合。土壤经3种暴露途径的非致癌风险均远低于1,不会对接触者的健康产生慢性毒害影响。

地下水主要经过饮水途径进入人体,致癌风险平均水平达到 10^{-2} 数量级,最高为 9.096×10^{-2} ,远远超过

10^{-4} ,致癌风险很高,不可接受。非致癌风险均值为51.62,远大于1,极有可能引发慢性毒害效应,应高度重视。

地下水中 Cr^{6+} 的致癌风险约是土壤的7000倍,可见该场地的风险主要来源于地下水。但因暴露情景假设存在偏差,因此评估结果具有一定的不确定性。一方面,该污染场地周围居民饮用水为外源自来水,

直接饮用污染水源的可能性并不高,所以该评估风险相对偏高。另一方面,化工厂下游方向牧场散养的牛羊直接啃食牧场草,饮用下游出露的污染泉水和地表水,但因客观条件限制,无法采样检测牛羊肉中Cr⁶⁺的含量来评估通过食物链引起的人体健康风险,后续应进一步研究。

3 结论

(1)研究区表层土壤(0~0.5 m)Cr⁶⁺含量最高,平均浓度 9.56 mg/kg,超标率 42.11%;地下水位附近(15.0~20.0 m)次之,平均浓度 3.95 mg/kg,超标率 15.79%。浅层地下水中Cr⁶⁺含量最高为 49.90 mg/L,均值 6.58 mg/L,超标点位占 73.68%。深层地下水最高值 1.48 mg/L,均值 0.25 mg/L,37.50%点位超标。整体而言,研究区的土壤和地下水Cr⁶⁺污染形势不容乐观,应开展水土协同治理。

(2)表层土壤Cr⁶⁺空间分布与投产期厂内功能区划分的相关性较低,主要因厂区开展的多次土壤修复等人类活动的影响。垂向上土壤Cr⁶⁺随深度的增加先降低,在地下水位附近回升后继续降低,主要因长期的淋溶作用使污染物慢慢向下迁移至含水层中富集。地下水Cr⁶⁺在空间分布上表现为西北高东南低,污染羽中心向下游迁移,主要受地下水动力场的影响。因此,建议对厂区西北部Cr⁶⁺浓度较高的地下水采用抽出-处理方式治理,在地下水下游方向可布设原位反应带拦截,同时辅以长期衰减监测,加强治理效果。

(3)土壤经3种暴露途径的致癌风险均值为 1.85×10^{-6} ,介于 $10^{-6} \sim 10^{-4}$,认为致癌风险中等,应引起必要重视。土壤的非致癌风险低于1,不会对接触者的健康产生慢性毒害影响。地下水的致癌风险高达到 10^{-2} 数量级,远远超过 10^{-4} ,风险不可接受,必须杜绝饮用该污染地下水。非致癌风险均值为51.62,远大于1,很可能会引发慢性毒害效应,应高度重视。另外,还需进一步考虑该区域Cr⁶⁺通过牛羊肉食物链进入人体引起的健康危害。

参考文献(References):

白福高. 西北某铬污染场地地下水Cr(VI)污染的抽出处理数值模拟研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2017.
BAI Fugao. Study on Pumping Strategy for Cr(VI) Contaminated Groundwater of a Northwest of China Chromium Contaminated

site on Numerical Simulation[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2017.
方晴, 洗萍, 蒙政成. 基于蒙特卡罗模拟的农用地土壤健康风险评估[J]. 环境工程, 2021, 39(2): 147-152.
FANG Qing, XIAN Ping, MENG Zhengcheng. Environmental health risk assessment model of agricultural land based on Monte Carlo simulation and it's Application[J]. Environmental Engineering, 2021, 39(2): 147-152.
郭媛媛. 铬在地下含水层中的迁移转化特征[D]. 长春: 吉林大学, 2008.
GUO Yuanyuan. Characteristics of movement and transformation of chromium in underground aquifer[D]. Changchun: Jilin University, 2008.
顾小凡, 党学亚, 杨炳超, 等. 延安吴起县地下水中Cr⁶⁺分布规律及来源探讨[J]. 西北地质, 2015, 48(4): 190-203.
GU Xiaofan, DANG Xueya, YANG Bingchao, et al. The Distribution Regularity and Sources of Six-valence Chromium in Groundwater from Wuqi County, Yanan City[J]. *Northwestern Geology*, 2015, 48(4): 190-203.
高文武, 姜燕, 赵晋陵. 基于协同克里金插值法的土壤锰元素含量预测[J]. 地理与地理信息科学, 2018, 34(3): 119-124.
GAO Wenwu, JIANG Yan, ZHAO Jinling. Predicting and Mapping the Mn Content in Soil Based on Cokriging[J]. *Geography and Geo-Information Science*, 2018, 34(3): 119-124.
高瑞忠, 秦子元, 张生, 等. 吉兰泰盐湖盆地地下水Cr⁶⁺、As、Hg健康风险评估[J]. 中国环境科学, 2018, 38(6): 2353-2362.
GAO Ruizhong, QIN Ziyuan, ZHANG Sheng, et al. Health risk assessment of Cr⁶⁺, As and Hg in groundwater of Jilantai salt lake basin, China[J]. *China Environmental Science*, 2018, 38(6): 2353-2362.
高雅, 胡晨, 张春雷, 等. 安徽石台地区富硒土壤分布及硒的富集迁移规律探讨[J]. 西北地质, 2022, 55(2): 284-291.
GAO Ya, HU Chen, ZHANG Chunlei, et al. Study on the distribution of selenium-rich soil and the regularity of selenium enrichment-migration in Shitai area, Anhui, China[J]. *Northwestern Geology*, 2022, 55(2): 284-291.
韩琳, 徐夕博. 基于PMF模型及地统计的土壤重金属健康风险定量评价[J]. 环境科学, 2020, 41(11): 5114-5124.
HAN Lin, XU Xibo. Quantitative Evaluation of Human Health Risk of Heavy Metals in Soils Based on Positive Matrix Factorization Model and Geo-statistics[J]. *Environmental Science*, 2020, 41(11): 5114-5124.
蒋兴超, 许静, 李如意, 等. 广东省汕头市土壤铬的空间分布特征、来源解析及影响因素研究[J]. 地学前缘, 2023, 30(2): 514-525.
JIANG Xingchao, XU Jing, LI Ruyi, et al. Soil chromium in Shantou City, Guangdong Province: Spatial distribution characteristics, source apportionment and influencing factors[J]. *Earth Science Frontiers*, 2023, 30(2): 514-525.
李晶晶, 彭恩泽. 综述铬在土壤和植物中的赋存形式及迁移规律[J]. 工业安全与环保, 2005, 31(3): 31-33.
LI Jingjing, PENG Enze. Summarization on the existing from and

- transferring rules of chroming in soil[J]. *Industrial Safety and Environmental Protection*, 2005, 31(3): 31-33.
- 刘瑞平, 朱桦, 亢明仲, 等. 大荔县地下水环境质量评价及成因浅析[J]. *西北地质*, 2009, 42(2): 116-125.
- LIU Ruiping, ZHU Hua, KANG Mingzhong, et al. Assessment of water environment quality and pollution factors for DALI county[J]. *Northwestern Geology*, 2009, 42(2): 116-125.
- 廉晶晶, 罗泽娇, 靳孟贵. 某厂电镀车间场地土壤与地下水污染特征[J]. *地质科技情报*, 2013, 32(2): 150-155.
- LIAN Jingjing, LUO Zejiao, JIN Menggui. Contamination Characteristics of Soil and Groundwater in Electroplating Plant[J]. *Bulletin of Geological Science and Technology*, 2013, 32(2): 150-155.
- 刘伟江, 陈坚, 刘锐, 等. 郟城某化工厂周边地下水污染现状调查与评价[J]. *安全与环境工程*, 2018, 25(6): 67-75.
- LIU Weijiang, CHEN Jian, LIU Rui, et al. Investigation and evaluation of groundwater pollution around a chemical plant in Tancheng country[J]. *Safety and Environmental Engineering*, 2018, 25(6): 67-75.
- 刘柱光, 方樟, 丁小凡. 燃煤电厂贮灰场土壤重金属污染及健康风险评估[J]. *生态环境学报*, 2021, 30(9): 1916-1922.
- LIU Zhuguang, FANG Zhang, DING Xiaofan. Heavy metal pollution and health risk assessment of soil in ash yard of coal-fired power plant[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2021, 30(9): 1916-1922.
- 马海珍. 白洋淀流域平原区地下水环境健康风险评估及预测[D]. 西安: 长安大学, 2021.
- MA Haizhen. Health risk assessment and prediction of groundwater in plain area of Baiyangdian Basin[D]. Xi'an: Chang'an University, 2021.
- 彭叶棉, 杨阳, 侯素霞, 等. 外源六价铬在土壤中的有效性及其小麦毒性效应[J]. *生态环境学报*, 2020, 29(2): 369-377.
- PENG Yemian, YANG Yang, HOU Suxia, et al. The bio-availability of exogenous Cr(VI) in soils and its toxic effect on wheat[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2020, 29(2): 369-377.
- 青海省海北州海晏县地下水污染防治试点项目实施方案[R]. 海北藏族自治州生态环境局, 2021.
- 史锐, 岳荣, 张红. 有色金属采选冶基地周边土壤中重金属纵向分层研究[J]. *土壤通报*, 2016, 47(1): 186-191.
- SHI Rui, YUE Rong, ZHANG Hong. Research on Vertical Distribution of Heavy Metal in Soil around Non-ferrous Metal Industry Area[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2016, 47(1): 186-191.
- 吴敦敖, 鲁文毓. 铬在土壤-地下水系统中的污染研究[J]. *环境科学学报*, 1991, 11(3): 276-283.
- WU Dun'ao, LU Wenyu. Study on chromium contamination in soil-groundwater system[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 1991, 11(3): 276-283.
- 王珊, 魏海春. 2018年我国中东部局部地区农田土壤典型重金属健康风险评估[J]. *环境与健康杂志*, 2019, 36(9): 807-810.
- WANG Shan, WEI Haichun. Health risk assessment of typical heavy metals in farmland soils in parts of central and eastern China in 2018[J]. *Journal of Environment and Health*, 2019, 36(9): 807-810.
- 王露艳, 刘干斌, 周晔, 等. 电镀场地重金属铬污染土固化率及稳定性研究[J]. *水文地质工程地质*, 2022, 49(4): 183-189.
- WANG Luyan, LIU Ganbin, ZHOU Ye, et al. A study of the curing rate and stability of heavy metal chromium contaminated soil at electroplating sites[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2022, 49(4): 183-189.
- 王蕊, 陈楠, 张二喜. 基于总量与形态的矿区周边土壤重金属生态风险与健康风险评估[J]. *环境科学*, 2022, 43(3): 1546-1557.
- WANG Rui, CHEN Nan, ZHANG Erxi. Ecological and Health Risks Assessment Based on the Total Amount and Speciation of Heavy Metals in Soils Around Mining Areas[J]. *Environmental Science*, 2022, 43(3): 1546-1557.
- 徐腾, 南丰, 蒋晓锋, 等. 制革场地土壤和地下水中铬污染来源及污染特征研究进展[J]. *土壤学报*, 2020, 57(6): 1341-1352.
- XU Teng, NAN Feng, JIANG Xiaofeng, et al. Advances on Sources and Characteristics of Chromium Pollution in Soils and Groundwater of Tannery Sites[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2020, 57(6): 1341-1352.
- 余飞, 张永文, 严明书, 等. 重庆汞矿区耕地土壤和农作物重金属污染状况及健康风险评估[J]. *环境化学*, 2022, 41(2): 1-13.
- YU Fei, ZHANG Yongwen, YAN Mingshu, et al. Heavy metal pollution and human health risks assessment of soil and crops near the mercury ore in Chongqing[J]. *Environmental Chemistry*, 2022, 41(2): 1-13.
- 周文武, 陈冠益, 穷达卓玛, 等. 拉萨市垃圾填埋场地下水水质的居民健康风险评估[J]. *环境化学*, 2020, 39(6): 1513-1522.
- ZHOU Wenwu, CHEN Guanyi, QIONG Dazhuoma, et al. Health risk assessment of groundwater quality in Lhasa landfill[J]. *Environmental Chemistry*, 2020, 39(6): 1513-1522.
- Costa Max, Klein Catherine B. Toxicity and Carcinogenicity of Chromium Compounds in Humans[J]. *Critical Reviews in Toxicology*, 2006, 36(2): 155-163.
- Dilek G Turer, Barry J Maynard. Heavy metal contamination in highway soils: comparison of Corpus Christi, Texas and Cincinnati, Ohio shows organic matter is key to mobility[J]. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 2002, 4(4): 235-245.
- Eziz Mamattursun, Mohammad Anwar, Mamut Ajigul, et al. A human health risk assessment of heavy metals in agricultural soils of Yanqi Basin, Silk Road Economic Belt, China[J]. *Human and Ecological Risk Assessment*, 2018, 24(5-6): 1352-1366.
- Kong Jing, Guo Qingjun, Wei Rongfei, et al. Contamination of heavy metal sand isotopic tracing of Pb in surface and profile soils in a polluted farmland from a typical karst area in southern China[J]. *Science of the Total Environment*, 2018: 1035-1045.
- Zeng Yanyan, Zhou Jinlong, Zhou Yinzhong, et al. Assessment and causes of groundwater organic pollution in typical plain areas in Xinjiang, China[J]. *Exposure and Health*, 2016, 8(3): 401-417.