doi:10.3969/j.issn.2097-0013.2024.04.010

某锡矿区土壤重金属污染与健康风险评价

李垚瑶,李剑锋*

LI Yao-Yao, LI Jian-Feng*

辽宁师范大学地理科学学院,辽宁大连116029

College of Geographic Sciences, Liaoning Normal University, Dalian 116029, Liaoning, China

摘要: 为评估采矿活动对矿区土壤重金属污染与健康风险的影响,本文采用地累积指数法和蒙特卡洛健康风险评价法对地质背景较简单的某锡矿区进行系统研究。结果表明: (1)研究区土壤重金属含量平均值由大到小排列为: As>Zn>Pb>Cu>Ni>Cr>Cd>Hg, 仅 As 的平均值超过(GB 15618—2018)筛选值,其余 7 种重金属元素的均值均未超标; (2)其中, Cu、Pb、Zn、Cd、As、Cr 的相对高浓度区位于采矿区及蚀变(矿化)花岗岩附近; (3)地累积指数法揭示研究区土壤中 As 的污染相对突出, Pb、Cd 的污染程度较高, Cu、Zn、Ni 污染程度较低, Cr 和 Hg 基本无污染; (4)相关性分析和主成分分析表明,土壤重金属元素来源主要包括自然源和采矿源; (5)蒙特卡洛模拟的健康风险评估结果表明,儿童更容易受到重金属暴露的影响,其中 As 和 Ni 对儿童和成人都存在较高的致癌风险; 敏感性分析进一步强调 As 和 Ni 对不同人群健康风险的显著影响。总之,某锡矿区内重金属污染和风险均很低,主要受蚀变花岗岩风化作用控制; 处于安全可控的状态。

关键词: 重金属; 污染; 健康风险评价; 矿区; 湖南

中图分类号: X53; P66

文献标识码: A

文章编号: 2097-0013(2024)-04-0712-13

Li Y Y and Li J F. 2024. Soil Heavy Metal Pollution and Health Risk Assessment in a Tin Mining Area. South China Geology, 40(4): 712–724.

Abstract: To evaluate the impact of mining activities on heavy metal pollution and health risks in the soil of a mining area, this paper systematically studied a tin mining area with a relatively simple geological background using the ground accumulation index method and Monte Carlo health risk assessment method. The results showed that: (1) The average heavy metal content in the soil of the study area was ranked in descending order: As>Zn>Pb>Cu>Ni>Cr>Cd>Hg. Only the average value of As exceeded the screening value (GB 15618—2018), while the average values of the other seven heavy metal elements did not exceed the standard; (2) Among them, the relatively high concentration areas of Cu, Pb, Zn, Cd, As, and Cr are located near the mining area and altered (mineralized) granite; (3) The land accumulation index method reveals that the pollution of As in the soil of the study area is relatively prominent, with higher levels of Pb and Cd pollution, lower levels of Cu, Zn, and Ni pollution, and almost no pollution of Cr and Hg; (4) Correlation analysis and principal component analysis indicate that the sources of heavy metal elements in soil mainly

收稿日期: 2024-09-19; 修回日期: 2024-11-04

基金项目:中国地质调查局花岗岩成岩成矿研究中心开放基金课题(PMGR202108)、中国地质调查局地质调查项目(DD20190154、DD20221689)

第一作者: 李垚瑶(2001—), 女, 硕士研究生, 主要从事环境地质学研究工作, E-mail: 382533333@qq.com 通讯作者: 李剑锋(1986—), 男, 博士, 主要从事矿床学、环境地质学研究工作, E-mail: 317649474@qq.com

include natural sources and mining sources; (5) The health risk assessment results of Monte Carlo simulation indicate that children are more susceptible to the effects of heavy metal exposure, with As and Ni posing a higher risk of cancer for both children and adults; Sensitivity analysis further emphasizes the significant impact of As and Ni on health risks in different populations. In summary, there are slight heavy metal pollution and risk in a certain tin mining area, which are mainly controlled by the weathering of altered granite, safe and controllable.

Key words: heavy metals; pollution; health risk assessment; mining area; Hunan

湖南省矿产资源丰富,有色金属产量、储量均 居全国前列(蒋艳萍等, 2024)。不规范的矿产开 采、冶炼活动可能引起重金属累积与污染,已引起 国内外学者的广泛关注(Tchounwou et al., 2012; 曾晓娜, 2022; 黄卉, 2022; 李剑锋等, 2023; 游萍 等, 2024)。例如: 矿区土壤中过量的砷(As)、镉 (Cd)、铬(Cr)、铜(Cu)、汞(Hg)、镍(Ni)、铅(Pb) 和锌(Zn)等元素可能会通过食物链、生物累积等 途径对生态环境和人体健康造成长期影响 (Clarkson et al., 2003; Hughes et al., 2011; 张煜等, 2018; 陈蕾洁等, 2023; 常通等, 2024; 张菊琴等, 2024; 刘静等, 2024; 刘越等, 2024)。由此可见, 对 矿区土壤重金属分布特征及其健康风险研究具有 重要的现实意义。目前,区域上已有研究的采样 点位较为分散,缺乏针对矿区尺度的重金属污染 与健康风险的系统性评估(闫帅, 2019; 江诚毅, 2020; 喻宁华等, 2022; 董曼慧等, 2023)。基于此, 本文以湘南某锡矿区土壤为研究对象,综合利用 地累积指数、相关性分析和主成分分析法探讨重 金属来源,并采用蒙特卡洛模拟评估重金属对成 人和儿童的健康风险;可为后续的环境监测及风 险评估提供参考。

1研究区概况

区域最高海拔 1510 m, 四季分明, 年气温最高 40℃, 最低-7℃, 平均 18~19℃, 年降雨量 1300~1400 mm; 属亚热带气候。湘南地区采矿业兴盛, 以钨、锡、铅、锌多金属矿、煤矿等为主。近年来, 区域产业结构不断优化, 新型工业化加速推进, 矿业经济对工业经济的基础和配置作用十分突出。

区域地层主要为石炭系、二叠系及白垩系,岩性以白云岩、白云质灰岩和灰岩为主,其次为粉砂质页岩、硅质岩、泥灰岩等。区域断裂构造发育,地处茶陵-郴州断陷构造带与耒阳-宜章南北向印支褶皱带交汇部位。多期次断裂构造控制了区域中-新生代地貌与水系演化过程,还控制了矿床的产出与分布特征,按走向分为 EW、SN、NNE、NE及 NW 五组。其中, SN 向断裂以压性为主,兼具扭性,具有规模大、逆冲及多期活动的特点,是区内最重要的构造类型。区域岩浆岩主要为燕山早期骑田岭复式岩体,出露面积约 530 km²;主要岩性为黑云母二长花岗岩。区内矿产以芙蓉锡矿田最具代表性,可分为白腊水-安源、黑山里麻子坪-二尖峰、山门口-狗头岭等三个长 4~8 km,宽 1~2 km 的北东向锡矿带。

白腊水锡矿以构造蚀变带型和蚀变岩体型矿化为主,查明锡矿脉 20 多条,锡资源远景 50 万吨以上,目前在小规模生产,是本文的研究对象。研究区地质内容较简单,主体岩性为中细粒黑云母二长花岗岩;部分岩石发育强烈的蚀变和矿化,本文统称为蚀变花岗岩;矿石矿物主要有锡石、黄铁矿、毒砂、黄铜矿、闪锌矿、方铅矿等。

2样品分析与研究方法

2.1 样品分析

本次研究共有 28 个采样点, HT12-1~HT12-5 号样品位于山坡地带, 母岩为蚀变花岗岩; HT12-6~HT12-16 号采样点北侧为矿坑, 南侧为尾砂库和矿选厂, 可能受到采矿活动的影响; HT12-17~HT12-28 号采样点母岩为中细粒黑云母二长花岗岩; 具体位置见图 1。采样过程中清

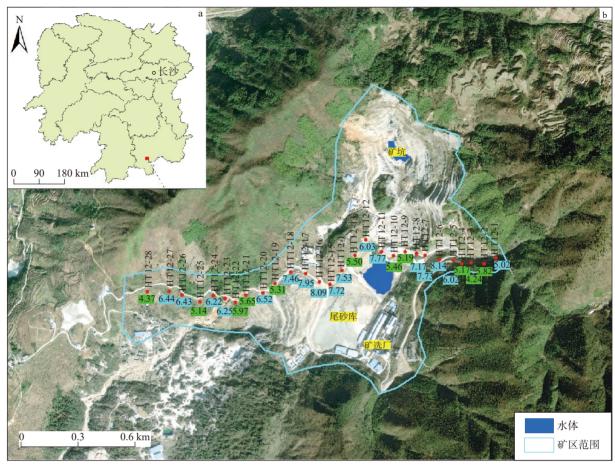


图 1 研究区位置(a)及采样点位图(b)

Fig. 1 Location (a) and sampling point map (b) of the research area

采样点位下方数值代表 pH 值

除地表植被、石块等杂物,使用不锈钢铲取 0~20 cm 深的表层土壤;每件样品重量约为 1 kg,装入预先清洁好的棉布袋中,防止交叉污染。随后,将样品在通风处自然风干,使用木杵轻轻捣碎并过 40 目筛,过筛土壤作为分析测试样品;每个样品取约 150 g,装入聚乙烯样品袋中,密封保存备用。重金属元素含量分析在国土资源部中南矿产资源监督检测中心完成,测试使用了电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)和电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES);前者主要用于检测 As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb、Zn等元素,后者则用于辅助确认元素浓度并提高检测的准确性。在测试过程中,采用标准物质进行校准,并使用空白样品进行背景扣除,以保证测定结果的精确性与可靠性。

2.2 研究方法

2.2.1 地累积指数法

地累积指数法是是评估土壤重金属污染程度

的一种有效方法。计算公式为:

$$I_{geo} = \log_2 \left(\frac{C_n}{K \times B_n} \right)$$

其中, C_n 为土壤中某重金属的实测值, B_n 为该金属的地球化学背景值, K 为成岩作用引起的背景值的变动系数(K 通常取值 1.5)。地累积指数污染等级划分见表 1 所示(Förstner et al., 1993)。

表 1 地累积指数污染等级划分

Table 1 Classification of Cumulative Index Levels

地累积指数Igeo	级别	污染程度
I _{geo} <0	0	无污染
$0 \leq I_{geo} \leq 1$	1	轻微污染
$1 \leq I_{eo} \leq 2$	2	中等污染
$2 \leq I_{geo} \leq 3$	3	中等-重度污染
$3 \leq I_{geo} < 4$	4	重度污染
$4 \leq I_{geo} < 5$	5	重度-极重度污染
$5 \leqslant I_{geo}$	6	极重度污染

2.2.2 蒙特卡洛法健康风险评价

蒙特卡洛法是一种基于概率统计的模拟方法,通过大量随机抽样和计算,能够评估系统中的不确定性和健康风险水平(杜牵,2024;王袆曼等,2024)。

采用美国环境保护局(USEPA)提出的人体健康风险评估模型。为了准确评估土壤重金属对不同人群的健康风险,土壤重金属健康风险评价将分为成人和儿童两类进行分析。本研究考虑了三种暴露途径:手口摄入、皮肤接触、呼吸摄入。三

种暴露途径的日均土壤摄入量计算公式如下:

$$\begin{split} ADD_{ing} &= \frac{C_i \times R_{ing} \times EF \times ED}{BW \times AT} \times 10^{-6} \\ ADD_{derm} &= \frac{C_i \times SA \times SL \times ABF \times EF \times ED}{BW \times AT} \times 10^{-6} \\ ADD_{inh} &= \frac{C_i \times R_{inh} \times EF \times ED}{PEF \times BW \times AT} \end{split}$$

式中 ADD_{ing} 、 ADD_{drem} 、 ADD_{inh} 分别土壤重金属 经手口摄入、皮肤接触、呼吸摄入的日均摄入量; C_i 为第 i 种重金属的实测值, 其他参数值及其分 布类型见表 2 (马杰等, 2023; 杨博等, 2024)。

表 2 基于蒙特卡洛健康风险评价的暴露参数

Table 2 Exposure Parameters Based on Monte Carlo Health Risk Assessment

参数 含义	今 以	单位	分布类型和取值			
	平位	成人	儿童			
EF	暴露频率	d/a	三角分布(1	80、345、365)		
$R_{ m ing}$	土壤摄入量	mg/d	三角分布(66、103、161)	三角分布(4、30、52)		
SL	皮肤黏性系数	mg/cm	对数正态分布(0.65、1.2)	对数正态分布(0.49、0.54)		
R_{inh}	呼吸摄人量	m^3/d	8.6	19		
ED	暴露年限	a	6	24		
PEF	颗粒物释放因子	m³/kg	1.36×10^{9}			
BW	体重	kg	正态分布(61.9、11.31)	三角分布(5.25、29.3、56.8)		
AT	平均暴露时间	d	ED×365(非致病	嘉); 70×365(致癌)		
SA	皮肤暴露面积	m^2	0.23	0.54		
ABF	皮肤吸收因子	无量纲	0.001(非致癌); 0.01(致癌)			

注: 三角分布(最小值、可能值、最大值); 正态分布和对数正态分布(均值、标准偏差).

健康风险分为致癌风险和非致癌风险。非致癌风险用于评估特定土壤重金属元素对人类健康的潜在的非致癌影响,用于判断暴露水平是否会引起有害的健康效应(Li Z Y et al., 2014)。致癌风险是指在一定的暴露条件下,暴露人群在其一生中因接触某种致癌物质而患癌症的概率(International Agency for Research on Cancer, 2012)。公式分别为:

$$HI = \sum HQ = \sum \frac{ADD_{ij}}{RfD_{ij}}$$
$$TCR = \sum CR = \sum ADD_{ij} \times SF_{ij}$$

其中, HI 和 HQ 分别为综合和单一非致癌风险指数, TCR 和 CR 分别为综合和单一致癌风险指数, ADD_{ij} 为在 j 暴露途径下重金属元素 i 的非致癌和致癌日均暴露量, RfD $_{ij}$ 为相应的参考剂量, SF $_{ii}$ 为相应的斜率因子。具体参考值见表 3 (李剑

锋和 冯李霄, 2023; 杨博等, 2024)。USEPA 设定的非致癌风险的风险阈值为 1。当 HI 或 HQ<I 时, 非致癌风险处于可接受范围内, 反之则存在非致癌风险; TCR 或 CR<1×10⁻⁶ 时不产生致癌风险; $1\times10^{-6} \le TCR$ 或 $CR \le 1\times10^{-4}$ 时致癌风险处于可接受范围; TCR 或 $CR > 1\times10^{-4}$ 时存在致癌风险。

3 分析结果

3.1 土壤重金属含量统计值

本文所测样品的重金属含量及土壤 pH 值见表 4。不同元素含量均值(×10⁻⁶)由大到小排列为: As(187.19)>Zn(130.31)>Pb(75.35)>Cu(44.64)>Ni(26.64)>Cr(23.86)>Cd(0.41)>Hg(0.07)。其中, Cu、Pb、Zn、Cd、As 元素含量均值超过湖南

表 3 不同暴露途径的参考剂量和斜率因子 [mg/(kg·d)]

Table 3 Reference dose and slope factor by different exposure pathways [mg/(kg·d)]

二丰		R <i>f</i> D		SF			
元素	手口摄人	皮肤接触	呼吸摄入	手口摄人	皮肤接触	呼吸摄入	
Cu	4.00×10^{-2}	4.00×10^{-2}	1.20×10 ⁻²		_	_	
Pb	3.50×10^{-3}	5.25×10^{-4}	3.52×10^{-3}	8.50×10^{-3}	1.7×10^{-2}	4.2×10^{-2}	
Zn	3.00×10^{-1}	6.00×10^{-2}	3.00×10^{-1}	_	_	_	
Cr	3.00×10^{-3}	6.00×10^{-5}	2.86×10^{-5}	5.01×10^{-1}	20	42	
Cd	1.00×10^{-3}	1.00×10^{-5}	2.40×10^{-6}	6.1	6.1	6.3	
As	3.00×10^{-4}	1.23×10^{-4}	3.01×10^{-4}	1.5	3.66	1.51×10^{-1}	
Hg	3.00×10^{-4}	2.10×10^{-5}	7.66×10^{-5}	_	_	_	
Ni	2.00×10^{-2}	5.40×10^{-3}	2.06×10^{-2}	1.7	42.5	8.40×10^{-1}	

注: "一"表示无数据.

表 4 研究区土壤重金属含量(×10⁻⁶)及 pH 值统计

Table 4 Statistics of soil heavy metal content (×10⁻⁶) and pH value statistics in the research area

特征参考	pH值	Cu	Pb	Zn	Cr	Ni	Cd	As	Hg
最小值	4.24	8.87	31	50.5	4.7	2.62	0.019	12	0.03
最大值	8.14	197	137	467	54.9	154	2.62	1 120	0.29
平均值	6.30	44.64	75.35	130.31	23.86	26.64	0.41	187.19	0.07
标准偏差	1.13	37.53	24.73	75.12	14.15	32.81	0.52	293.34	0.05
变异系数(%)	18	84	33	58	60	123	128	157	75
湖南省土壤背景值	_	26	27	94	68	32	0.08	14	0.09
筛选值		100	170	300	250	190	0.60	25	3.40

省土壤背景值,分别为背景值的 1.72 倍、2.79 倍、 1.39 倍、5.13 倍、13.37 倍; 而 Cr、Ni、Hg 元素则 低于湖南省土壤背景值。变异系数反映数据的离 散程度,变异系数与土壤重金属含量的空间变异 性正相关(郑立龙等, 2024)。研究区内土壤重金 属元素变异系数(%)由大到小排列为: As(157) >Cd(128) > Ni(123) >Cu(84) >Hg(75) >Cr(60) >Zn(58)>Pb(33), 表明研究区土壤中 As、Cd、 Ni 为强变异(变异系数>100%),可能存在多个污 染源或单点源污染非常严重;其他重金属元素均 属于中等变异(变异系数为 1%~100%)(安文超 等,2022)。参考《土壤环境质量农业用地土壤污 染风险管控标准(试行): GB 15618—2018》(生态 环境部, 2018)筛选值, 研究区土壤中仅 As 的平均 值超标,其余7种重金属元素的平均值均未超标; Cu、Zn、Cd、As 超出筛选值的样本分别占总样本 的 7%、4%、18%、86%, 其余的五种元素样本均未 超标。综上所述,某锡矿区内土壤重金属污染不 大, 仅存在一定程度的 As 污染。此外, 研究区土 壤的 pH 值范围为 4.24~8.14 (平均 6.30), 说明

土壤酸碱度变化较大;标准偏差为1.13,变异系数(%)为18,暗示其存在空间变异性;但地质、水文及采矿单因素与之均无直接空间控制关系(图1),推测为多种因素共同影响的结果。

3.2 土壤重金属分布特征

反距离权重法是一种常用的空间插值方法, 其基本原理是认为距离越近的采样点对待估点的 影响越大,反之则越小(Lu G Y and Wong D W, 2008)。利用 ArcGIS 软件反距离权重法对采样点 的土壤重金属含量进行空间插值分析,分析结果 见图 2: 东部和中部区域(样品 HT12-1~HT12-16一带)受采矿活动和蚀变花岗岩风化影响,Cu、 Zn、Cd、As等元素浓度较高,尤其在采矿区附近 表现突出;西部区域(样品 HT12-17~HT12-28一 带)受母岩中细粒黑云母二长花岗岩风化作用的 控制,重金属浓度较低。

3.3 土壤重金属污染状况评价

以湖南省土壤背景值为评价标准,采用地累积指数法对研究区土壤中的8种重金属进行评价。地累积指数平均值由大到小排列为As(1.95)>

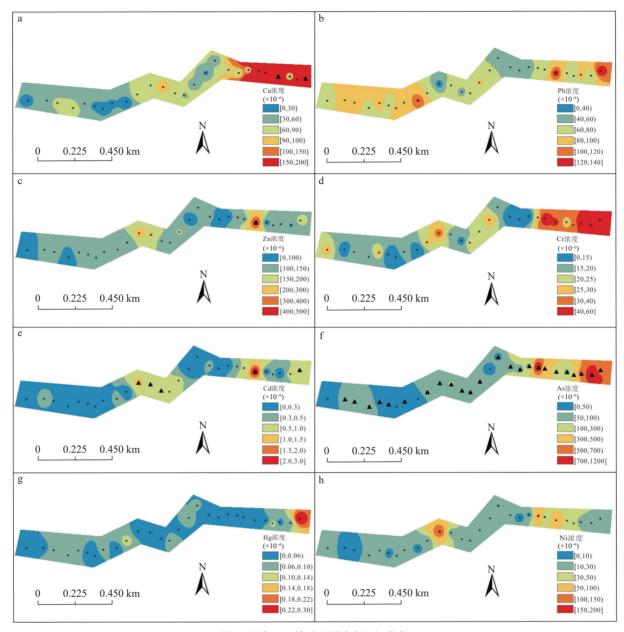


图 2 研究区土壤重金属浓度空间分布

Fig. 2 Spatial distribution of heavy metal concentration in soil of the research area

▲表示超出(GB 15618—2018)筛选值的样本)

Pb(0.82) > Cd(0.70) > Cu(-0.16) > Zn(-0.26) > Hg (-1.24) > Ni(-1.51) > Cr(-2.38)。分析结果如图 3 所示, 研究区内 As、Pb、Cd 的污染程度较高, 尤其是 As, 其地累积指数最高, 且在中-重度污染及以上等级的比例显著。Cu、Zn、Ni 的污染程度相对较小, 中度及以上污染占比分别为 15%、4%、7%。Cr 和 Hg 的污染风险较低, 无污染样本分别占比 100% 和 96%。

3.4 土壤重金属来源分析

相关性分析可以帮助确定不同重金属元素之

间的关系,并推断它们的潜在来源。相关性分析结果如图 4 所示,红圈越大代表相关性越高,Cu、Zn、Cd 两两之间呈显著正相关(R>0.8, P<0.05);Cu与 Cr, Cu与 Ni, Pb与 Zn, Pb与 Hg, Zn与 Ni, Cr与 As之间,Cd与 Ni 呈较显著正相关(R>0.4, P<0.05)。以上重金属元素可能来自相同或相似的污染源,其他相关性较弱或不显著的重金属元素可能有各自独立的污染来源。Hg与 Cu、Zn、Cd, Ni 与 Pb、Hg 之间呈负相关。

为更深入地探讨土壤中重金属的污染来源,

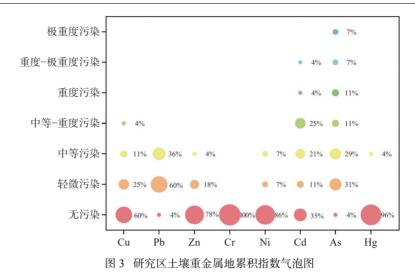


Fig. 3 Bubble chart of soil heavy metal accumulation index in the research area

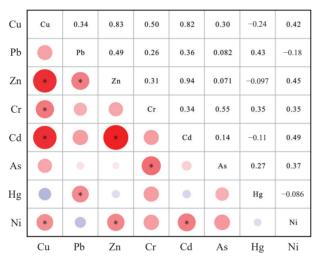


图 4 研究区重金属元素相关性分析图

Fig. 4 Correlation analysis chart of heavy metal elements in the study area 注: *表示在 0.05 级别相关性显著

采用主成分分析法对研究区的污染来源做进一步鉴别。数据处理在 SPSS 24.0 中进行。对土壤重金属浓度进行 KMO 检验和巴特利特球形度检验,得出 KMO 为 0.588,大于 0.5;巴特利特球形度检验显著性小于 0.001,说明样本数据适合做主成分分析。主成分分析可以将高维数据简化为少数几个主要成分,从而简化分析过程并突出主要污染源(吴文伟等, 2024)。表 5 共提取 3 个特征值,累积解释 83.27% 的数据变异。

PC1 解释 39.45% 的数据变异, 主要包括 Cu、Zn、Cd 元素。相关性分析和主成分分析表明, 这些元素具有高度的相关性, 并在 PC1 上具有较高

的载荷值(>0.9),显示其具有高度相似的污染源(图 4、表 5)。结合土壤重金属浓度分布规律,Zn、Cd的高浓度区域位置重叠,都位于采样点HT12-6附近;Cu元素的高浓度区域位于研究区东部(样品HT12-1~HT12-6一带)(图 2)。野外地质调查表明,HT12-6附近为尾砂库和矿坑,为受采矿活动影响区域最为强烈的地区;而蚀变花岗岩、矿石堆等区域可能会加速硫化物的风化与水解,且锡矿的开采会导致矿化岩体均可能导致局部地区土壤中重金属富集。因此,PC1的污染源为采矿源。

PC2 解释 24.17% 的数据变异,主要载荷集中在 As 和 Cr 元素,载荷值分别为 0.886 和 0.771 (表 5); 表明这两种元素的污染源有一定的共性。结合其空间分布特征可以发现, As 的高浓度区域主要位于研究区东部靠近矿区的区域(HT12-1~6),暗示其与矿区采矿活动有关; 虽然 Cr 在相似位置的浓度略有升高,但并未显示出明显的超标现象,推测其浓度变化更多反映蚀变岩体的风化作用,而非人为活动影响。因此, PC2 的污染源可以归因于自然源与采矿源的综合作用。

PC3 解释 19.65% 的数据变异, 主要载荷集中在 Pb、Hg 和 Ni 元素, 载荷值分别为 0.840、0.756和-0.463(表 5)。前文统计表明, Pb、Hg 和 Ni 在个别区域浓度较高, 但其含量平均值并未超过湖南省土壤背景值; 基于此, PC3 的污染源为解释为自然源。

表 5 研究区重金属元素主成分分析表

Table 5 Principal component analysis table of heavy metal elements in the study area

重金属元素		旋转前因子			旋转后因子	
里並周儿系	PC1	PC2	PC3	PC1	PC2	PC3
Cu	0.906	-0.215	-0.025	0.894	0.259	-0.035
Pb	0.457	0.402	-0.724	0.432	-0.042	0.840
Zn	0.898	-0.267	-0.280	0.970	0.054	0.106
Cr	0.629	0.527	0.265	0.289	0.771	0.255
Cd	0.901	-0.271	-0.151	0.942	0.140	0.013
As	0.420	0.538	0.539	0.031	0.868	0.049
Hg	0.032	0.876	-0.192	-0.261	0.406	0.756
Ni	0.591	-0.153	0.600	0.434	0.574	-0.463
方差贡献率(%)	3.569	1.710	1.383	3.156	1.933	1.527
贡献率(%)	44.607	21.373	17.287	39.451	24.167	19.648
累积贡献率(%)	44.607	65.980	83.266	39.451	63.618	83.266

注: 旋转在5次迭代后收敛

4 土壤重金属健康风险评估

进行健康风险评价时选取的暴露参数、暴露 频率等参数以及计算结果都具有不确定性,为了降低不确定性带来的影响,采用 Oracle Crystal Ball11.1.2.4 计算基于蒙特卡洛模拟的人体健康风险评价,试验迭代次数为 10000,置信度设置为95%,并使用 origin2024 处理数据并绘制图形。敏感度分析是 Oracle Crystal Ball11.1.2.4 的一个重要功能,其主要目的是帮助理解模型的动态行为及输入变量对输出的影响。

4.1 非致癌风险评估

研究区非致癌风险评估结果如表 6 和图 5 所示。除儿童 As 的非致癌风险指数(HQ)最大值外,其余 7 种重金属元素 HQ 最大值均小于 1, 儿童和成人 HQ 平均值大小依次为: As>Pb>Cr>Ni>

Cu>Cd>Zn>Hg, 因此 As 是引发成人和儿童非致癌风险的首要因素, 从图 5(b)可知, 重金属元素 As 的均值和 95% 分位值均小于非致癌健康风险阈值 1, 说明 As 对儿童和成人存在可接受的非致癌健康风险。从图 5(a)总非致癌健康风险指数 (HI)中可知, 儿童的非致癌风险指数 95% 分位值 (HQ=3.10×10⁻¹)和成人的非致癌风险指数 95% 分位值(HQ=3.50×10⁻²)均小于非致癌健康风险阈值 1。综上所述, 研究区土壤重金属对成人和儿童的非致癌风险可以忽略不计。

4.2 致癌健康风险评估

研究区土壤重金属致癌健康风险评估结果如表7和图6所示,五种重金属致癌健康风险指数(CR)平均值大小依次为: As>Ni>Cr>Cd>Pb,且儿童的致癌风险均高于成人。图6a总致癌健康风险指数(TCR)表明,儿童的均值和95%分位值(TCR=2.00×10⁻³)均大于1.00×10⁻⁴;成人的95%

表 6 非致癌健康风险评估表

Table 6 Non carcinogenic health risk assessment form

 元素 _		成人		-	儿童	
儿系	最大值	最小值	平均值	最大值	最小值	平均值
Cu	5.93×10 ⁻⁴	1.06×10 ⁻⁶	3.74×10 ⁻⁵	6.21×10 ⁻³	1.69×10 ⁻⁵	3.45×10 ⁻⁴
Pb	4.50×10^{-3}	5.22×10^{-5}	7.21×10^{-4}	6.52×10^{-2}	7.11×10^{-4}	6.49×10^{-3}
Zn	1.00×10^{-4}	4.41×10^{-7}	1.42×10^{-5}	1.15×10^{-3}	7.05×10^{-6}	1.27×10^{-4}
Cr	4.02×10^{-3}	9.11×10^{-6}	2.76×10^{-4}	3.62×10^{-2}	9.27×10^{-5}	2.40×10^{-3}
Cd	1.37×10^{-3}	3.30×10^{-8}	1.75×10^{-5}	2.31×10^{-2}	2.26×10^{-7}	1.42×10^{-4}
As	1.66×10^{-1}	8.34×10^{-5}	8.89×10^{-3}	2.02×10^{0}	1.46×10^{-3}	7.98×10^{-2}
Hg	1.83×10^{-4}	4.94×10^{-7}	7.64×10^{-6}	2.61×10^{-3}	8.08×10^{-6}	6.82×10^{-5}
Ni	2.27×10^{-3}	6.76×10^{-7}	4.48×10^{-5}	1.56×10^{-2}	1.02×10^{-5}	3.93×10^{-4}

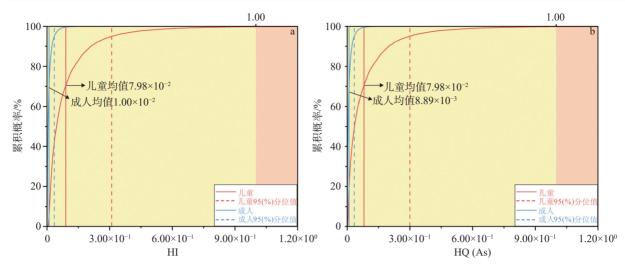


图 5 非致癌健康风险概率分布

Fig. 5 Probability distribution of non carcinogenic health risks

表 7 致癌健康风险评估表

Table 7 Cancer health risk assessment form

元素		成人			儿童	
儿系	最大值	最小值	平均值	最大值	最小值	平均值
Pb	1.56×10 ⁻⁶	1.82×10 ⁻⁸	2.50×10 ⁻⁷	2.26×10 ⁻⁵	2.47×10 ⁻⁷	2.25×10 ⁻⁶
Cr	7.02×10^{-5}	1.59×10^{-7}	4.83×10^{-6}	6.34×10^{-4}	1.62×10^{-6}	4.21×10^{-5}
Cd	9.09×10^{-5}	2.20×10^{-9}	1.14×10^{-6}	1.61×10^{-3}	1.57×10^{-8}	9.89×10^{-6}
As	8.75×10^{-4}	4.44×10^{-7}	4.68×10^{-5}	1.06×10^{-2}	7.67×10^{-6}	4.19×10^{-4}
Ni	9.01×10^{-4}	2.70×10^{-7}	1.78×10^{-5}	6.18×10^{-3}	4.05×10^{-6}	1.56×10^{-4}

分位值(TCR=2.16×10⁻⁴)大于致癌健康风险阈值 1.00×10⁻⁴, 说明存在不可接受的致癌风险。其中, As 对于儿童的 CR均值和 95%分位值 (CR=1.55×10⁻³)都大于 1.00×10⁻⁴; As 对于成人的 95% 分位值(CR=1.76×10⁻⁴) 大于 1.00×10⁻⁴, 说明 As 对二者构成不可接受的致癌风险(图 6b)。 Ni 对于儿童的 CR 均值和 95% 分位值(CR= 5.09×10⁻⁴)均大于 1.00×10⁻⁴ 超出阈值, 表明 Ni 元 素对儿童有不可接受的致癌风险,而对成人影响 较小(图 6c)。Cr仅对于儿童的95%分位值 (CR=1.10×10⁻⁴)超过 1.00×10⁻⁴, 表明 Cr 元素对儿 童有不可接受的致癌风险,但影响较小(图 6d)。 Cd 对于儿童和成人的 CR 均值和 95% 分位值 (CR分别为 3.73×10⁻⁵和 4.30×10⁻⁶)均在 1.00× 10⁻⁶~1.00×10⁻⁴之间,说明Cd对儿童和成人存 在可以接受的致癌风险(图 6e)。Pb 对于儿童的 CR 均值和 95%分位值(CR=5.14×10⁻⁶)均在 1.00×10⁻⁶ ~ 1.00×10⁻⁴ 之间; 对于成人的 CR 均值 和 95% 分位值(CR=5.19×10⁻⁷)均小于 1.00×10⁻⁶, 说明对儿童存在可接受的致癌风险,对成人不存在致癌风险(图 6f)。综上所述,在所分析的 8 种重金属元素中,仅 As 和 Ni 对儿童构成不可接受的致癌风险;其中,As 对成人同样存在不可接受的致癌风险。

4.3 敏感度分析

敏感度分析用于识别哪些输入变量对健康风险的估算结果最敏感(Helton et al., 2003)。敏感度系数越高,表示该输入变量对结果的影响越大(Borgonovo et al., 2016)。如果某个变量的敏感系数接近 100% 说明在结果中的主导作用很大(Saltelli et al., 2006)。研究区土壤重金属成人和儿童的非致癌和致癌敏感度分析结果如图 7所示。通过图 7a、图 7b 可知, As 和 R_{ing} (土壤摄入量)对成人的非致癌健康风险指数影响程度最大,分别为 89%、35%; As、 R_{ing} 、Ni 对成人的致癌健康风险指数影响程度最大,分别为 74%、41% 和 31%,此外,EF(暴露频率)对成人的非致癌和致癌风险指数影响较大分别为 13% 和 15%。通过

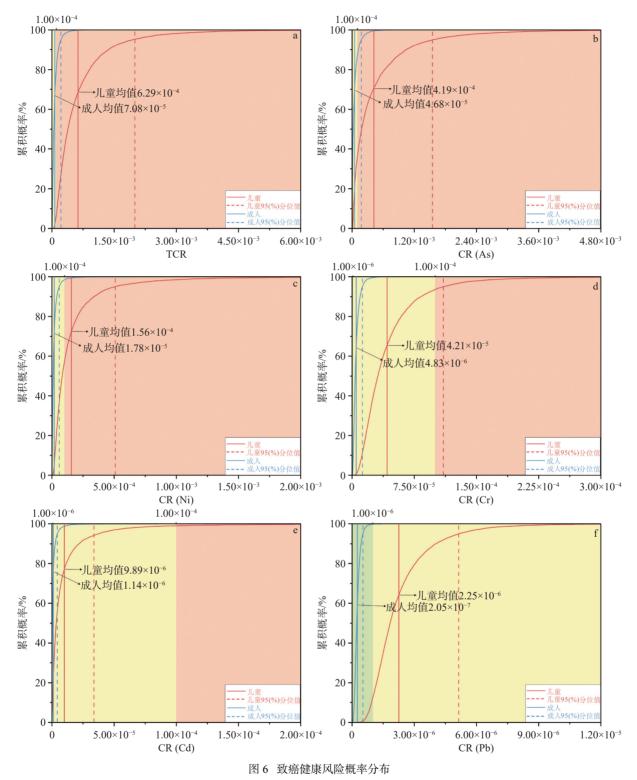


Fig. 6 Probability distribution of carcinogenic health risks

图 7c 可知, As 的敏感度为 90%, 对儿童的非致癌风险指数影响程度最大; 通过图 7d 可知 As、Ni 对儿童的致癌健康风险指数影响程度最大, 分别为 75% 和 31%; R_{ing} 和 EF 对儿童的非致癌和致癌健康风险指数影响程度较大, 分别为 16%、

13%和19%、15%。其他变量对成人和儿童的非致癌和致癌健康风险指数影响程度较低,因此忽略不计。除 As 和 Ni 外其他 5 种重金属元素的敏感度都低于0.1,对成人和儿童都几乎不存在非致癌和致癌健康风险。在图 7 中, BW(体重)表现出

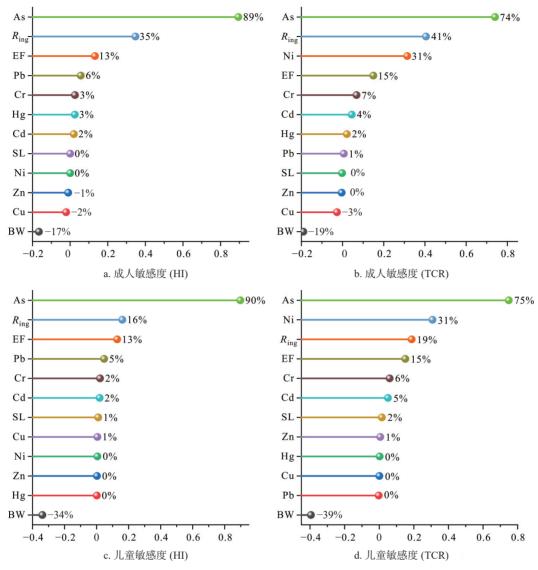


图 7 非致癌和致癌健康风险敏感度分析

Fig. 7 Sensitivity analysis of non carcinogenic and carcinogenic health risks

来一定程度的敏感度,但均为负值,说明 BW 与成人和儿童的非致癌和致癌健康风险均为负相关,体重增加会降低与土壤重金属相关的健康风险。

5 讨论

从重金属元素含量平均值来看, Cu、Pb、Zn、Cd、As 的平均含量超过湖南省土壤背景值, 但仅As 含量均值超过 (GB 15618—2018) 筛选值, 表明重金属元素 Cu、Pb、Zn、Cd尚未达到对环境或健康造成威胁的水平, As 污染程度相对较高; 地累积指数法统计结果表明研究区总体污染风险较低, 仅 Cd、As 存在重度及以上污染但占比较小,

这可能与研究区的采矿活动有关;相关性分析和 主成分分析表明,土壤重金属元素 Cu、Zn、Cd 主 要来源为采矿源, As、Cr 主要来源为自然源和采 矿源, Pb、Hg、Ni 主要来源为自然源,这与前人对 湖南省矿区土壤重金属的研究成果基本一致(陈 希清等, 2021)。总之,采矿活动虽引起重金属的 富集,但整体未致污染;区内土壤污染主要受到矿 化花岗岩风化作用的控制,且污染程度很低。

通过蒙特卡洛法的模拟计算结果可知,最主要的致癌元素是 As 和 Ni,它们对儿童和成人都产生致癌健康威胁; Cr 和 Cd 仅对儿童存在致癌健康风险,可能与这些元素在模型中致癌斜率因子 SF 值较大有关。研究表明,长期摄入 As 与皮

肤癌、肺癌、膀胱癌和肝癌的发生密切相关(Smith et al., 2006),还会造成神经系统损伤和心血管疾病(Navas-Acien et al., 2008);结合前文讨论,As污染需重点关注。8种重金属元素中As和Ni的敏感度较高,对成人和儿童的致癌健康风险指数影响较大,且儿童对于它们的敏感度要高于成人。结合矿区工作的人群性质和儿童比例,区内健康风险整体不大。需要补充的是,蒙特卡洛模拟法能够有效地处理输入参数的不确定性,但模拟结果仍受限于数据质量和模拟假设的影响。

6结论

- (1)某锡矿区内重金属污染程度很低, 仅 As 含量均值超标; 整体处于安全可控状态。
- (2)相关性和主成分分析表明: PC1 包含元素Cu、Zn、Cd, 污染源为采矿源, PC2 包含元素As、Cr, 污染源为自然源和采矿源的叠加, PC3 包含元素Pb、Hg、Ni, 污染源为自然源。
- (3)蒙特卡洛模拟的健康风险评价结果表明 儿童更易受到重金属污染的威胁;最主要的致癌 因子为 As 和 Ni。

参考文献:

- 安文超,孙立娥,马立科,张书武.2022.某典型工业聚集区遗留地土壤重金属污染特征及健康风险评价 [J]. 湖南师范大学自然科学学报,45(5):108-116.
- 曾晓娜. 2022. 湖南省某铅锌冶炼区土壤重金属空间分布特征与剖面分析 [D]. 南华大学硕士学位论文.
- 常 通,何 漪,朱 莎,彭 程,王 韬,魏 滨.2024.淄博市土壤 Cd 和 Pb 的污染状况评价及健康风险评估 [J]. 环境与健康杂志.41(5):399-403.
- 陈蕾洁,刘德良,谭玉勇.2023.铜死亡在肝癌中的研究进展 [J]. 中南大学学报 (医学版),48(9):1368-1376.
- 陈希清,秦拯纬,李剑锋,夏杰,张遵遵,卢友月,付建明.2021.湘南骑田岭南坡环境地球化学特征研究[J]. 华南地质,37(3):298-312.
- 董曼慧,夏卫生,周浩,朱捍华.2023.湖南省地块尺度土壤重金属污染及成因研究 [J]. 环境科学与技术,46(S1):60-66.

- 杜 牵. 2024. 基于风险评估和深度强化学习的自动驾驶决策方法研究 [D]. 齐鲁工业大学硕士学位论文.
- 黄 卉. 2022. 湖南某矿区土壤重金属污染评价研究 [D]. 中南林业科技大学硕士学位论文.
- 江诚毅. 2020. 湖南某矿区农田土壤与作物中重金属污染情况及其健康风险评价 [D]. 湖南农业大学硕士学位论文.
- 蒋艳萍,彭耀,尹宇莹,茹赛红,赵芳,胡芳.2024.长沙市土壤 重金属污染特征及其生态与健康风险评估 [J]. 中国 资源综合利用,42(5):166-169.
- 李剑锋,冯李霄.2023.湖南某锡矿区土壤重金属污染及健康风险评价 [J]. 中国地质,50(3):897-910.
- 李剑锋,冯李霄,陈希清,付建明,卢友月,马可蒙,谢昊霖.2023.大义山东南部土壤重金属分布特征及其风险评价[J]. 环境工程技术学报,13(1):287-294.
- 刘静,左维华,刘贞敏,于坤,孟琳.2024.ICP-AES 测定洗涤剂中铅、镉、铬、砷、磷元素的含量 [J]. 质量与认证.(8):92-95.
- 刘 越,郑志坚,李雪莹,龙奕妃,刘 洋,王 茜,孟春燕.2024.白 血病患者血液和尿液中 10 种重金属元素测定及其相 关性研究 [J]. 中国煤炭工业医学杂志,27(3):280-284.
- 马杰,佘泽蕾,王胜蓝,邓力,刘萍,孙静.2023.基于蒙特卡罗模拟的煤矸山周边农用地土壤重金属健康风险评估[J]. 环境科学,44(10):5666-5678.
- 生态环境部. 2018. 土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准 (试行):GB 15618—2018[S]. 北京:中国环境科学出版社.
- 王袆曼,葛 勤,危 超,李 翔,刘海燕,李昕妍. 南方某尾矿区地下水金属元素来源解析及健康风险评价 [J/OL]. 环境科学. https://doi.org/10.13227/j.hjkx.202405145.
- 吴文伟,沈城,沙晨燕,林匡飞,吴健,谢雨晴,周璇.2024.城 市工业地块土壤重金属污染风险评价与源解析 [J]. 生态环境学报,33(5):791-801.
- 闫 帅. 2019. 湖南湘潭地区土壤地球化学特征及健康风险 评价 [D]. 中国地质大学硕士学位论文.
- 杨 博,熊 健,李 伟,谢鹏程,杨崛园,黄瑞卿,吕学斌. 2024. 基于蒙特卡罗模拟的拉萨城区土壤重金属健康风险评价 [J]. 环境化学,43(4):1339-1352.
- 游 萍,彭 达,李 灿,曹 慧.2024.湖南某锡矿尾矿库周边土壤 重金属污染特征及其来源分析 [J]. 湖南有色金 属,40(3):87-92.
- 喻宁华,佘佳荣,段俊敏,郑琼,李梓铭,黄丽,范友华.2022.湖 南毛竹笋及产地土壤重金属与健康风险研究 [J]. 西

- 北林学院学报,37(4):166-172.
- 张菊琴,李东东,胡 珂,崔晓垒,张亚萍,安婷婷.2024.污染土壤生物修复技术研究进展 [J]. 化工矿产地质,46(3):224-229.
- 张 煜,胡俊良,刘劲松,陈华清,杨 雪,赵震乾,刘芳枝.2018.湖 南香花岭某钨矿区土壤中重金属的污染特征及生态 风险研究[J]. 安全与环境工程,25(3):117-124.
- 郑立龙,张德程,郝连成,代友旭,张健康,李先锋,任开文,刘建,孔凡全,王勇峰.2024. 广东雷州东部土壤重金属分布特征、来源分析及健康风险评价 [J/OL]. 中国地质. http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1167.P.20240618. 1339.002.html.
- Borgonovo E, Plischke E. 2016. Sensitivity analysis: A review of recent advances[J]. European Journal of Operational Research, 248(3): 869-887.
- Clarkson T W, Magos L, Myers G J. 2003. The toxicology of mercury —current exposures and clinical manifestations[J]. New England Journal of Medicine, 349(18): 1731-1737.
- Förstner U, Ahlf W, Calmano W. 1993. Sediment quality objectives and criteria development in Germany[J]. Water Science and technology, 28(8-9): 307-316.
- Helton J C, Davis F J. 2003. Latin hypercube sampling and the propagation of uncertainty in analyses of complex systems[J]. Reliability Engineering & System Safety, 81(1): 23-69.
- Hughes M F, Beck B D, Chen Y, Lewis A S, Thomas D J. 2011. Arsenic exposure and toxicology: a historical

- perspective[J]. Toxicological Sciences, 123(2): 305-332.
- International Agency for Research on Cancer. 2012. A review of human carcinogens: personal habits and indoor combustions[M].
- Li Z Y, Ma Z W, Van Der Kuijp T J, Yuan Z W, Huang L. 2014. A review of soil heavy metal pollution from mines in China: Pollution and health risk assessment[J]. Science of the Total Environment, 468: 843-853.
- Lu G Y, Wong D W. 2008. An adaptive inverse-distance weighting spatial interpolation technique[J]. Computers & geosciences, 34(9): 1044-1055.
- Navas-Acien A, Silbergeld E K, Pastor-Barriuso R, Guallar E. 2008. Arsenic exposure and prevalence of type 2 diabetes in US adults[J]. JAMA, 300(7): 814-822.
- Saltelli A, Ratto M, Tarantola S, Campolongo F, Commission E. 2006. Sensitivity analysis practices: Strategies for model-based inference[J]. Reliability engineering & system safety, 91(10-11): 1109-1125.
- Smith A H, Marshall G, Yuan Y, Ferreccio C, Liaw J, von Ehrenstein O, Steinmaus C, Bates M N, Selvin S. 2006. Increased mortality from lung cancer and bronchiectasis in young adults after exposure to arsenic in utero and in early childhood[J]. Environmental health perspectives, 114(8): 1293-1296.
- Tchounwou P B, Yedjou C G, Patlolla A K, Sutton, D J. 2012. Heavy metal toxicity and the environment[M]. //Luch A. (eds). Molecular, Clinical and Environmental Toxicology: Volume 3: Environmental Toxicology.