

江西乐平市戴村重金属环境地球化学特征及意义

李仔栓¹⁾, 陈 龙¹⁾, 赵元艺^{2)*}

1)中国地质大学(北京), 北京 100083; 2)中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037

摘 要: 戴村位于江西省乐平市东乐安江边, 因受上游德兴铜矿、银山多金属矿和金山金矿等矿床的影响, 从而成为我国十大癌症村之一。本文通过对戴村的一、二级阶地(T1、T2)土壤、地表水、地下水、小白菜样品中的重金属含量和 pH 值进行测定, 发现仅 T1 近河处土壤 As、Cd 的单因子污染指数(As 分别为 1.213、1.473, Cd 为 1.98)达到轻度污染, T2 土壤元素单因子指数(<0.7)和内梅洛综合指数(<1)均属于安全范围, 土壤整体 pH 值为 4.38~5.7, 低于国家标准(>6.5), 土壤中重金属含量及其累积速率总体呈现随着与河流距离的增加而含量逐渐减小的趋势; 地表水与地下水水质安全; 小白菜 Cu、As、Pb、Cd、Hg 超标率依次为 6.7%、86.7%、100%、100%、100%, 且小白菜对 Cd 的富集倍数较高(范围为 1.03~4.88); 居民重金属的非致癌风险指数为 0.137, 非致癌健康危害不显著但仍具较大的潜在危害, 致癌风险值为 1.65×10^{-4} , 为不可接受风险; 针对河流上游矿山、农作物种植、居民生活习惯三方面提出污染防治建议。

关键词: 酸性废水; 重金属; 阶地; 戴村; 德兴矿集区

中图分类号: X52; X53 文献标志码: A doi: 10.3975/cagsb.2017.122501

Environmental Geochemical Characteristics and Significance of Heavy Metals in Daicun Village, Leping City, Jiangxi Province

LI Zi-shuan¹⁾, CHEN Long¹⁾, ZHAO Yuan-yi^{2)*}

1) China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083;

2) Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037

Abstract: Daicun village is located in Leping City, Jiangxi Province, on the bank of the Le'an River. Due to the impact of Dexing copper mine, Yinshan polymetallic ore deposit, Jinshan gold deposit and other deposits which lie on the upper reaches of the Le'an River, Daicun village has become one of China's top ten cancer villages. In this paper, the content of heavy metals and pH in samples of soils, surface water, groundwater and cabbage were measured in the first and second terraces (T1, T2) of Daicun village. It was found that the soil of T1 was contaminated by As and Cd at a low degree (the single factor index of As was 1.213, 1.473 respectively, that of Cd was 1.98) partly, and the single factor indexes (< 0.7) and the Nemero comprehensive pollution indexes (< 1) of the T2 soil element belonged to the safety range, the pH values of the whole soil were found in the range of 4.38~5.7, low than the national standard (> 6.5). The content of heavy metals in the soil and its accumulation rate showed a decreasing trend with the increasing distance from the river. The quality of surface water and groundwater was safe. The values of Cu, As, Pb, Cd and Hg in cabbage were 6.7%, 86.7%, 100%, 100% and 100%, respectively, and the enrichment of Cd was higher in cabbage (between 1.03 and 4.88). The local non-carcinogenic risk index of the heavy metal was 0.137, the non-carcinogenic health hazard was not significant but still had the potential harm, the carcinogenic risk value was 1.65×10^{-4} , which was an unacceptable risk. The authors put forward some suggestions for pollution prevention and control in the aspects of the upstream mine, the crop cultivation and the residents' living habits.

Key words: acid mine drainage; heavy metal; terraces; Daicun village; Dexing ore concentration area

本文由国土资源部公益性行业科研专项“德兴铜矿集区地球化学环境累积效应与预警方法研究”(编号: 201111020-05)资助。

收稿日期: 2017-09-20; 改回日期: 2017-12-18; 网络首发日期: 2018-01-10。责任编辑: 张改侠。

第一作者简介: 李仔栓, 男, 1991 年生。硕士研究生。地质工程专业。E-mail: LZS19910528@163.com。

*通讯作者: 赵元艺, 男, 1966 年生。博士, 研究员。主要从事矿床学和地球化学方面研究。E-mail: yuanyizhao2@sina.com。

伴随我国矿业发展产生大量社会财富的同时,环境问题也日益突出。矿山的开采与选冶等活动很可能会造成重金属污染(Li et al., 2014; 常玉虎等, 2015), 开采过程中产生的废渣废水携带的大量重金属元素通过向土壤、地表水、地下水和生物体中迁移, 长此以往造成严重的重金属污染进而破坏当地的生态环境(Liu et al., 2013; Ramteke et al., 2016; 贾赵恒等, 2017)。

戴村位于德兴矿集区附近(图 1a), 虽有许多学者对德兴矿集区重金属污染问题进行过研究(倪善芹等, 2012; 路璐等, 2014; 赵元艺等, 2014), 但主要是侧重在重金属迁移转化机制方面, 对于戴村的具体污染问题以及成为癌症村的原因却未做过系统的研究。本文对戴村重金属在土壤、地表水、地下水及小白菜四种介质中的元素含量进行测定, 对研究区内土壤中重金属含量和累积速率的变化规律进行对比分析, 对当地居民致癌与非致癌健康风险进行评估, 并讨论了对戴村村民的影响。

戴村位于乐安江和泊水河交汇处, 隶属于江西乐平市洺口镇, 上游有德兴铜矿、银山铅锌铜矿、金山金矿等矿床(图 1a), 近 30 年内, 村民有近 70 余人死于癌症, 故该村也成为我国十大癌症村之一。

德兴矿集区有亚洲规模最大的露天斑岩铜矿床—德兴铜矿, 该矿床由铜厂、富家坞、朱砂红三大铜矿床组成, 区域附近还有银山、金山、蛤蟆石等多处矿床(倪善芹等, 2012)。德兴铜矿是世界级超

大型铜矿床, 目前主要开采铜矿, 废石堆放量近 7 800 万 m^3 , 开采所产废石近 11.7 亿吨(廖合群和金妹兰, 2013), 银山多金属矿床 2002 年的产量达 2 000 t/d, 其每年向河水排入酸性矿山废水, 所携带的 Cu 为 29~55 t, Pb 为 1~112 t, Zn 为 380~560 t(张红华, 2013), 开采产生的大量废石及其堆积淋滤产生的废水对周边环境和水系都产生严重的影响。

1 样品采集、测试及评价方法

1.1 样品的采集

土壤样品的采集: 乐安江沿岸 T1、T2 剖面上分别采集表层(0~20 cm)、中层(20~40 cm)、深层(40~60 cm)三类土壤样, 每件样品重约 1 kg, 共采 14 件, 去除样品杂物, 风干后破碎, 过 100 目筛, 再装瓶分析。土壤采样剖面位置见图 1 中的剖面 AA'。

水样的采集: 地表水采样位置如图 1b; 选取当地 3 口水井采集地下水样品, 盛于聚乙烯瓶或纯净矿泉水瓶中。水样中用于重金属元素分析时, 样品量 1 000 mL 需加入 HNO_3 酸化至 $\text{pH}<2$ 保存; 用于 pH 值测定的部分则不作处理; 采集水样品 8 件, 地表水 5 件(DCNS01、S01、S02、S03、S07), 地下水 3 件(S04、S05、S06)。

农作物样品的采样: 小白菜采样位置如图 1b, 采集根部以上可食用部分, 去除烂叶菜根、洗净、晒干、称重后再粉碎。共采集样品 15 件, 保存于透气性良好的样品袋中。

1.2 样品测试

此次样品的处理与测试分析由国土资源部南昌矿产资源监督检测中心完成。土壤中 Cu、Pb、Zn、Cd、Cr、Mo 的含量用 HCl 、 HNO_3 、 HF 、 HClO_4 四种酸溶解样品后用 ICP-MS 法测定, As、Hg 用王水溶解后, 用原子荧光法测定, pH 按 25 mL 水浸取 10 g 样品的比例用玻璃电极法测定; 水样品的 Cu、Pb、Zn、Cd、Cr、Mo 含量直接用 ICP-MS 法测定, As、Hg 用原子荧光法测定, pH 值用玻璃电极法测定; 小白菜样品中 Cu、Pb、Cd 含量用湿法消解后通过 ICP-MS 测定, As、Hg 的含量测定同土壤样。

1.3 评价方法

选用单因子污染指数法和内梅罗综合指数法分别对试验样品和整体环境进行评价, 二者的计算公式如下(王爱云等, 2014); 质量分级见表 1 和表 2, 表 1 据《土壤环境质量标准》GB15618—1995(国家环境保护局, 1995), 表 2 据标准《土壤环境监测技术规范》(HJ/T166—2004)(国家环境保护总局, 2004)。

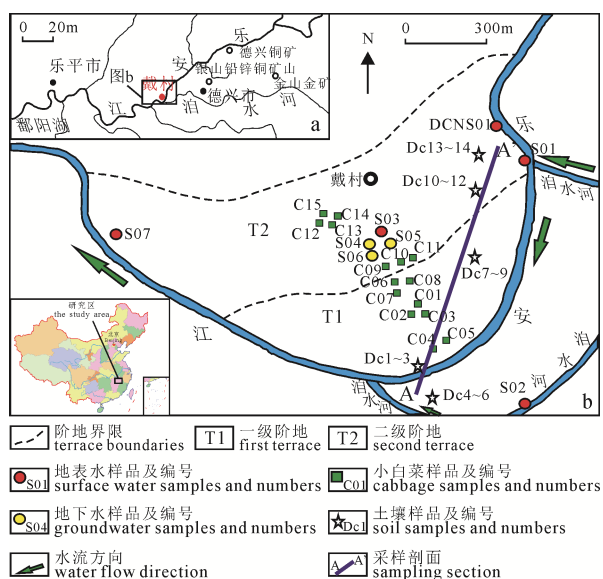


图 1 戴村采样点位置示意图

Fig. 1 Sketch map showing the distribution of samples and the photos of Daicun village

a-戴村区域位置图; b-戴村采样点分布图

a-location of Daicun village;

b-sampling sites in Daicun village

$$P_i = \frac{C_i}{S_i}$$

式中, P_i 为样品中污染物 i 的单因子指数, C_i 为样品中污染物 i 的实测数据, S_i 为污染物 i 的评价标准(Ⅲ级标准)。

$$P_{综合} = \sqrt{\frac{(P_i)_{ave}^2 + (P_i)_{max}^2}{2}}$$

式中, $P_{综合}$ 为内梅罗综合指数, $(P_i)_{max}^2$ 为样品中所有污染物单因子指数最大值的平方, $(P_i)_{ave}^2$ 为样品中所有污染物单因子指数平均值的平方。

1.4 重金属的健康风险评价

20 世纪末, 美国国家环境保护署(US EPA)推出了健康风险评价模型, 根据 US EPA 的 MMSOILS

表 1 单因子污染指数的质量分级
(据国家环境保护局, 1995)

Table 1 Classification criteria of the heavy metals' single factor index for soil and water (according to State Environmental Protection Bureau, 1995)

级别	无污染	轻度污染	中度污染	重度污染
P_i	≤ 1	1~2	2~3	> 3

表 2 内梅罗综合污染指数的质量分级
(据国家环境保护总局, 2004)

Table 2 Classification criteria of the Nemero comprehensive pollution index for soil and water (according to State Environmental Protection Bureau, 2004)

级别	安全	警戒	轻度污染	中污染	重污染
$P_{综合}$	< 0.7	0.7~1.0	1.0~2.0	2.0~3.0	> 3.0

表 3 土壤重金属含量原始数据
Table 3 The concentrations of heavy metals in soil

取样剖面	距河距离 /m	样品号	所采土壤层位	元素含量/(μg/g)							
				Cu	Pb	Zn	Cd	Mo	As	Hg	Cr
T1	3	Dc1	表层	165.0	31.5	54.4	0.074	28.40	22.80	0.063	56.40
		Dc2	中层	140.0	25.4	42.4	0.033	35.80	16.80	0.170	54.60
		Dc3	深层	170.0	44.3	46.2	0.034	30.20	36.40	0.061	65.60
	80	Dc4	表层	206.0	83.0	190.0	1.980	4.58	44.20	0.051	69.20
		Dc5	中层	54.0	40.1	88.7	0.340	1.99	14.50	0.130	59.40
		Dc6	深层	43.6	39.2	78.2	0.260	1.66	11.30	0.073	58.10
	180	Dc7	表层	118.0	40.4	97.9	0.340	5.03	14.00	0.050	62.40
		Dc8	中层	77.5	36.0	72.6	0.180	2.27	10.30	0.120	56.10
		Dc9	深层	51.6	28.0	64.7	0.180	1.58	9.24	0.072	61.70
T2	370	Dc10	表层	25.7	32.7	61.1	0.260	1.53	8.21	0.056	45.80
		Dc11	中层	38.1	37.4	77.6	0.160	1.60	10.70	0.110	59.50
		Dc12	深层	29.8	33.8	89.2	0.120	1.26	11.80	0.080	66.90
	400	Dc13	表层	29.5	30.0	58.5	0.190	1.25	8.44	0.110	117.00
		Dc14	中层	28.0	26.0	51.6	0.090	1.22	7.81	0.180	114.00
平均含量				84.06	37.30	76.65	0.300	8.46	16.18	0.09	67.62
国家Ⅲ级土壤标准				400	500	500	1	—	30	1.5	400
土壤地球化学基线				58.9	54.61	138.5	0.37	1.45	14	0.1	72.87

注: 表层为土壤深度 0~20 cm 处, 中层为 20~40 cm 处, 深层为 40~60 cm 处; 国家Ⅲ级土壤标准据 GB15618—1995 中国土壤标准; 土壤地球化学基线据《污染场地风险评价技术导则》(意见征询稿)(中华人民共和国环境保护部, 2009)。

模型可知土壤中重金属主要是通过人类对饮用水、动植物和土壤的直接摄入、对大气的挥发物和颗粒吸入、与土壤、地表水和地下水的皮肤接触三种暴露途径进入人体(US EPA, 2002; 杨刚等, 2014)。此次研究考虑实际情况, 不将大气挥发物和颗粒吸入、饮用水的摄入、地表水与地下水的皮肤接触列入风险评价内容。利用 US EPA 推荐的具体暴露量计算公式进行计算, 且其健康风险主要包含有非致癌风险和致癌风险两类(Lim et al., 2008)。

此次研究的人体健康风险评估的人体暴露参数主要参照 US EPA 的《暴露因子书册》的推荐值和现有研究资料(US EPA, 2002; 王兰化等, 2014); 评价中重金属的非致癌参考剂量值和致癌强度来源于 US EPA 和前人的文献(US EPA, 2002; 徐友宁等, 2014)。

2 重金属环境地球化学特征

2.1 土壤

2.1.1 重金属含量变化

对样品测试的各元素含量见表 3, 仅 Cu 与 Mo 的均值明显高于德兴矿集区的基线值, 分别是基线值的 1.43 与 5.83 倍, 相比江西省土壤背景值(何纪力, 徐光炎, 2006), Cu 与 Cd 为其背景值的 4.04 与 3 倍。通过对表 3 观察, 发现 T1 的 Cu、Pb、Zn、Cd、Mo、As 含量明显高于 T2, 且总体上看, 随着

与河距离的增加, 它们的含量呈下降趋势。

单污染指数(图 2)表明, 土壤中 Cu、Pb、Zn、Hg、Cr 均未达到污染水平, 仅 Dc3 与 Dc4 样品中 As 的 P_i 大于 1(分别为 1.21、1.47)、Dc4 样中 Cd 的 P_i 值大于 1(为 1.98), 均达轻度污染; 从综合污染指数来看, Dc3、Dc4 样品 $P_{\text{综合}}$ 分别为 0.88 和 1.48, 属于轻度污染, 其余样品内梅罗指数均小于 0.7。综合两指数结果得出结论: 该处 T2 土壤质量安全, 近河水的 T1 内局部 Cd、As 元素超标, 达轻度污染。戴村土壤 pH 值范围为 4.38~5.7, 呈酸性, 且低于国家Ⅲ级土壤标准的限值 pH=6.5。

2.1.2 土壤重金属元素累积速率变化特征

以惰性元素 Ti 作为标准元素求得德兴地区地球化学基线, 由于土壤环境中重金属累积在 100 a 内符合线性关系, 运用土壤重金属累积速率(柳建平等, 2014)观察其变化特征, 具体公式为:

$$\text{累积速率} = \frac{(C_{i\text{含量}} - C_{i\text{基线}})}{n}$$

$C_{i\text{含量}}$ 为土壤中的元素 i 的含量, $C_{i\text{基线}}$ 为元素 i 在德兴矿区土壤中地球化学基线值(表 3), n 为时间(单位: a)。本次计算时间以德兴铜矿在 1979 年为始, 到采样时间 2012 年为止, 共计 33 a。

通过对表 3 和图 3 观察发现: (1)Mo 和 Cu 两种元素从 T1 到 T2, 累积速率与离河距离成负相关关

系; (2)Hg 从河边开始, 其累积速率变化不大且近似为 0, 相对较稳定; (3)Cd 从河边开始, 累积速率在 T1 稳定且均小于 0, 随着离河流距离加大, 在 T2 出现上升趋势。

2.2 水

2.2.1 地表水

在戴村地区 2012 年 5 月按上游—中游—下游的样品顺序共采集地表水水样 5 件(图 1, b), 水样原始数据(表 4)中各元素的含量波动范围较小, 且均符合国家Ⅲ类水标准, pH 值近中性, 范围为 6.8~7.5。Cu、Zn 的含量变化幅度小, 仅一处因受村西南采沙场影响 Zn 的含量达到 50 $\mu\text{g/L}$, 高于德兴铜矿地表水地球化学基线(滕彦国, 2007), 其它地区均在基线以内, 且均符合国家Ⅲ类水标准, 污染指数均处于清洁范围(表 5), 且地表水 pH 值为 6.8~7.2, 符合国家标准。总体来看, 戴村地区地表水 pH 值接近中性, 重金属含量很少, 并且含量变化较小, 水质较好。

2.2.2 地下水

地下水样品采集于戴村戏台对面(宗祠旁)、村中(小超市边)和村中的 3 处水井(图 1), 具体重金属含量见表 6。Cu、Pb、Zn、Cd、As、Hg、Cr 元素的含量均未超过国家饮用水卫生标准, 且各元素含量变化很小, 仅村中小超市旁的地下水中 Zn 含量达到 46 $\mu\text{g/L}$, 目前已经基本停止使用。3 个水样品的

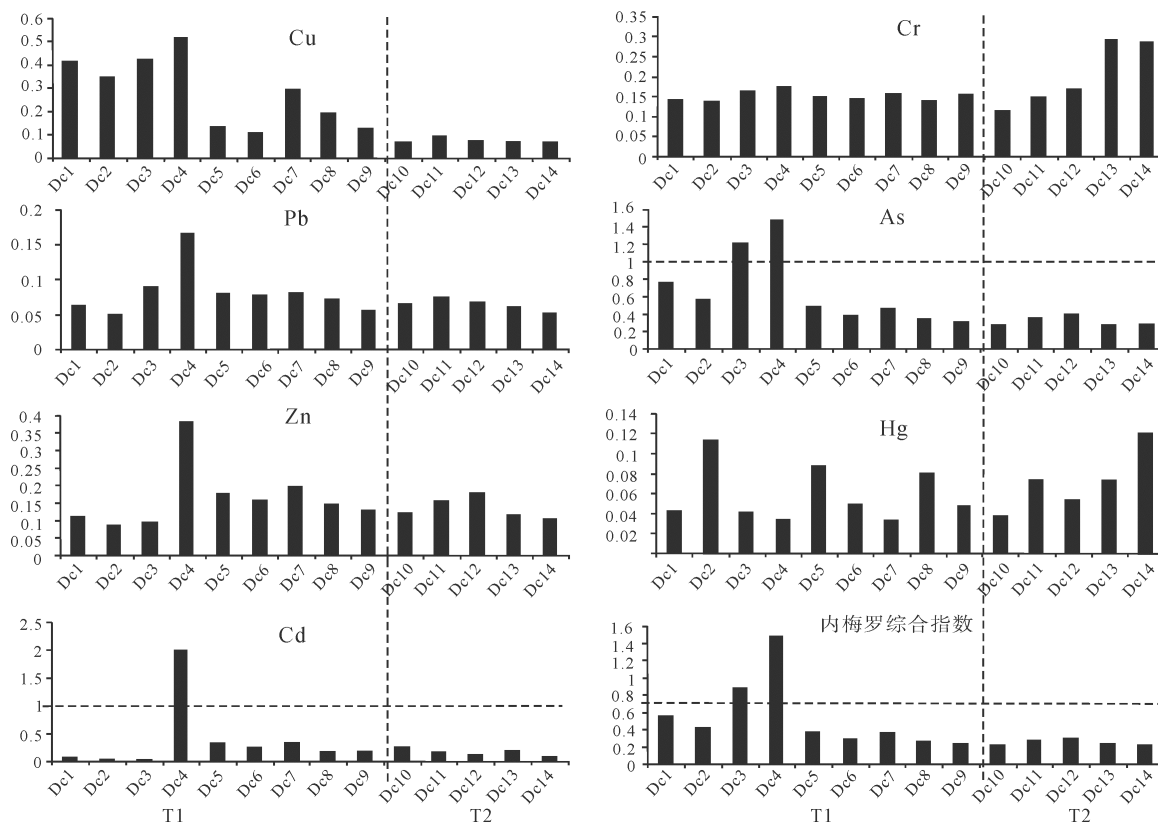


图2 乐安江沿岸阶地中土壤重金属单因子与内梅罗污染指数空间分布图(单位: $\mu\text{g/g}$)
Fig.2 Spatial variation of single factor indexes and Nemero comprehensive pollution indexes of heavy metals in soils of the terraces along the Le'an River (unit: $\mu\text{g/g}$)

pH 值在 6.4~7 之间变化, 其单因子污染指数与内梅罗污染指数表明其均属清洁范围(表 7), 从整体看, 戴村的地下水水质符合居民饮用水标准。

2.3 小白菜的重金属含量及富集倍数

小白菜重金属含量见表 8, 在靠近河的 T1 有

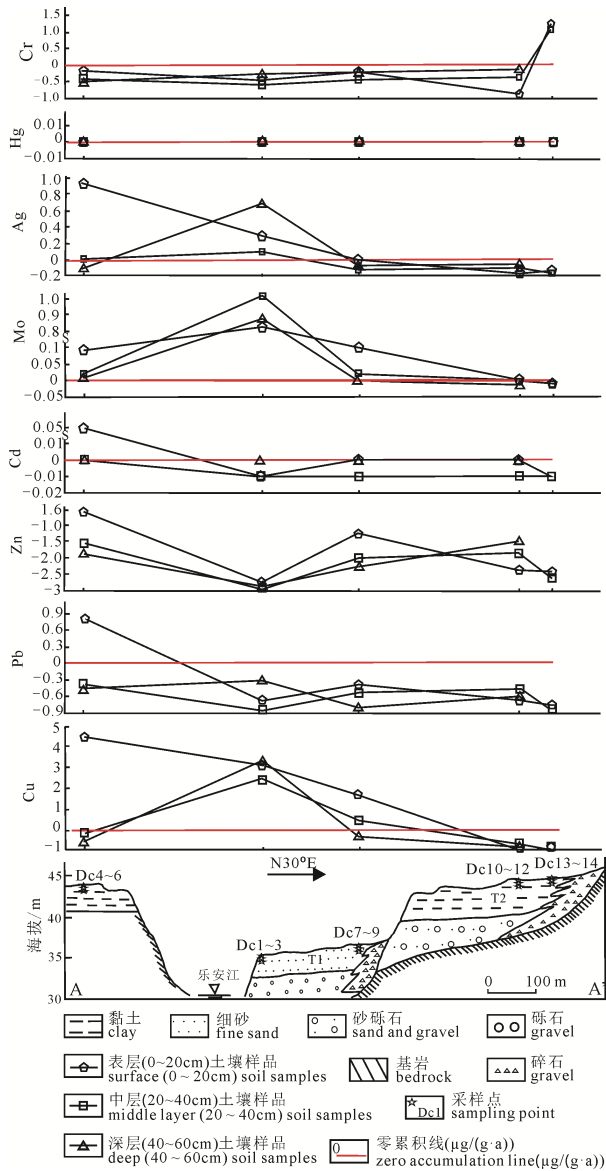


图 3 戴村剖面土壤样品重金属元素累积速率图

Fig. 3 Accumulation rate of heavy metals and positions of the soil samples in Daicun village

一个样品(C05)Cu 含量(14.6 μg/g)超过国家食品卫生标准, 为国家食品卫生标准(叶菜)的 1.46 倍, 其他样品 Cu 含量未超过国家食品卫生标准, 超标率为 6.7%; Pb、Cd 和 Hg 全部超过国家食品卫生标准, 超标率达 100%, 其含量范围分别为 3.65~6.47 μg/g、0.31~1.2 μg/g 和 0.011~0.035 μg/g, 分别是国家食品卫生标准的 12.17~21.57 倍、1.55~6 倍和 1.1~3.5 倍; As 有 86.7%的样品含量超过国家食品卫生标准, 且最高含量为 1.47 μg/g, 是国家食品卫生标准的 2.94 倍, 其他样品的 As 含量未超过国家食品卫生标准。

引入富集倍数表示土壤介质中元素在植物体中迁移的难易(纪玉琨和李广贺, 2006), 见图 4, 公式为:

富集倍数 = $\frac{C_{植物i}}{C_{土壤i}}$

其中 $C_{植物i}$ 为 T1 或 T2 上小白菜菜叶中的重金属元素 i 的含量, $C_{土壤i}$ 为 T1 或 T2 对应元素 i 的平均含量。

由图 4 可见, 各元素在土壤-小白菜系统中的迁移能力依次为: Cd>Hg>Pb>Cu>As; Cd 元素在菜叶富集倍数较高, 比值均大于 1, 其富集倍数范围为 4.88~1.03, 其他元素富集倍数未超过 1, 但由于戴村地区土壤中重金属含量较高, 即使 Cu、Pb、Hg、As 在小白菜中的迁移能力较差, 却依旧可导致其菜叶中的重金属含量超标情况严重。

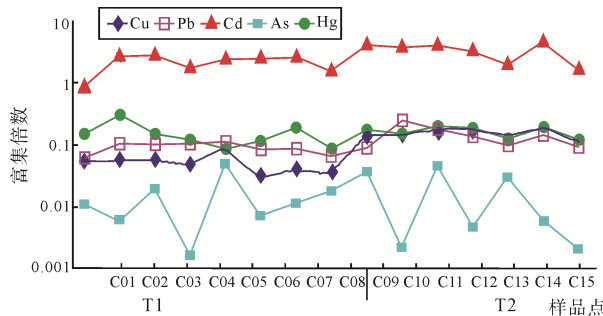


图 4 戴村小白菜样品重金属富集倍数变化图

Fig. 4 Heavy metals enrichment ratios variation of cabbage samples in Daicun village

表 4 戴村地区地表水水样原始数据

Table 4 The concentrations of heavy metals in surface water in Daicun village

采样地点	样品号	元素含量/(μg/L)								pH
		Cu	Pb	Zn	Cd	Mo	As	Hg	Cr	
戴村桥墩边(北)	DCNS01	5	<1	3	<1	1	<5	<0.1	0.002	7.2
戴村桥墩南	S01	4	<1	3	<1	1	<5	<0.1	0.002	6.9
戴村渡口	S02	4	<1	4	<1	1	<5	<0.1	0.002	6.9
村子中间	S03	4	<1	4	<1	1	<5	<0.1	0.002	6.8
戴村西南采沙场	S07	6	1	50	2	1	<5	<0.1	0.002	7
国家Ⅲ类水标准		1000	50	1000	5	—	50	0.1	50	6~9

注: 国家Ⅲ类水标准据《地表水环境质量标准》GB3838—2002(国家环境保护总局, 2002)国家Ⅲ级标准。

表 5 戴村地区地表水水样污染指数
Table 5 The single factor indexes of heavy metals in surface water in Daicun village

采样点	样品号	P_i							$P_{综合}$
		Cu	Pb	Zn	Cd	As	Hg	Cr	
戴村桥墩边(北)	DCNS01	0.005	<0.02	0.003	<0.2	<0.1	<1	0.000 04	<0.72
戴村桥墩南	S01	0.004	<0.02	0.003	<0.2	<0.1	<1	0.000 04	<0.72
	S02	0.004	<0.02	0.004	<0.2	<0.1	<1	0.000 04	<0.72
戴村渡口	S03	0.004	<0.02	0.004	<0.2	<0.1	<1	0.000 04	<0.72
戴村采沙场	S07	0.006	0.02	0.050	0.4	<0.1	<1	0.000 04	<0.72

注：小于号表示该样元素含量低于实验室环境评价检出限。

表 6 戴村地下水水样原始数据
Table 6 The original data of groundwater samples in Daicun village

采样地点	样品号	元素含量/($\mu\text{g/L}$)								pH
		Cu	Pb	Zn	Cd	Mo	As	Hg	Cr	
戏台对面(宗祠旁)	S04	1	<1	6	<1	<1	<5	<0.1	0.007	6.4
村中(小超市边)	S05	1	<1	46	<1	1	<5	<0.1	0.010	7.0
村中	S06	1	<1	8	<1	<1	<5	<0.1	0.008	6.8
国家饮用水卫生标准		1000	10	1000	5	—	10	1	50	6.5~8

注：国家饮用水卫生标准据《国家生活饮用水卫生标准》GB5749—2006(中华人民共和国卫生部和中国国家标准化管理委员会, 2007)。

表 7 戴村地下水水样污染指数
Table 7 Water pollution index of groundwater in Daicun village

取样点	样品号	P_i							$P_{综合}$
		Cu	Pb	Zn	Cd	As	Hg	Cr	
戏台对面(宗祠旁)	S04	0.001	<0.1	0.006	<0.2	<0.5	<0.1	0.000 14	<0.365 24
村中(小超市边)	S05	0.001	<0.1	0.046	<0.2	<0.5	<0.1	0.000 20	<0.366 27
村中	S06	0.001	<0.1	0.008	<0.2	<0.5	<0.1	0.000 16	<0.365 29

表 8 戴村小白菜样品重金属元素含量表
Table 8 The concentrations of heavy metals in the regional cabbage in Daicun village

采样位置	样品号	元素含量/($\mu\text{g/g}$)				
		Cu	Pb	Cd	As	Hg
T1	C01	9.32	3.65	0.39	0.360	0.018
	C02	9.75	6.05	1.13	0.210	0.035
	C03	9.80	5.94	1.20	0.610	0.018
	C04	8.33	6.20	0.76	0.062	0.015
	C05	14.60	6.47	1.02	1.470	0.011
	C06	5.60	5.00	1.06	0.240	0.014
	C07	7.11	5.14	1.09	0.370	0.022
	C08	6.44	3.90	0.68	0.560	0.011
T2	C09	5.74	4.07	0.72	0.530	0.025
	C10	5.92	10.5	0.68	0.039	0.022
	C11	6.92	8.14	0.73	0.640	0.029
	C12	6.91	5.91	0.59	0.079	0.027
	C13	5.65	4.45	0.37	0.440	0.019
	C14	7.34	6.35	0.80	0.094	0.028
	C15	4.72	4.29	0.31	0.037	0.018
国家食品卫生标准(蔬菜)		10	0.2	0.05	0.05	0.01
依据国家标准号		GB 15199—94	GB2762—2005	GB2762—2005	GB2762—2005	GB2762—2005
共 15 件样品, 其中重金属含量超标的件数		1	15	15	5	15

注：国家食品卫生标准(蔬菜)据《食品中铜限量卫生标准》GB15199—94(中华人民共和国卫生部, 1994)和《食品中污染物限量》GB2762—2005(中华人民共和国卫生部和中国国家标准化管理委员会, 2005)。

表 9 非致癌风险指数 HQ 与致癌风险指数 R
Table 9 Indexes of non-carcinogenic risk and carcinogenic risk

	暴露途径	Cu	Zn	Hg	As	Pb	Cd	Cr	总计
HQ	土壤直接摄取	2.6×10^{-3}	3.5×10^{-4}	4.8×10^{-4}	5.2×10^{-2}	3.7×10^{-2}	3.9×10^{-4}	3.5×10^{-2}	12.8×10^{-2}
R		—	—	—	3.1×10^{-5}	4.4×10^{-7}	—	5.2×10^{-5}	8.3×10^{-5}
HQ	土壤皮肤接触	5.2×10^{-5}	6.1×10^{-6}	2.9×10^{-12}	2.5×10^{-9}	7.0×10^{-8}	3.7×10^{-12}	3.0×10^{-7}	5.8×10^{-5}
R		—	—	—	3.0×10^{-5}	4.3×10^{-7}	—	5.1×10^{-5}	8.1×10^{-5}
HQ	蔬菜直接摄取	3.4×10^{-4}	—	1.2×10^{-4}	1.4×10^{-3}	7.4×10^{-3}	3.7×10^{-5}	—	9.3×10^{-3}
R		—	—	—	8.7×10^{-7}	8.9×10^{-8}	—	—	9.6×10^{-7}

注：“—”表示因缺少相关参数而未进行计算。

2.4 健康风险评价

通过健康风险评价模型及查找到的相关参数,用研究区土壤和小白菜样品重金属含量平均值探讨各元素平均个人健康风险(表 9)。

三种途径的重金属的非致癌风险 HQ 与 HQ_总 (0.137, 即 $12.8 \times 10^{-2} + 5.8 \times 10^{-5} + 9.3 \times 10^{-3} \approx 13.7 \times 10^{-2}$) 均小于 1, 表明此次所测重金属元素不会对人体产生显著的非致癌健康影响。但同时也可见, 其非致癌风险中以土壤直接摄取途径风险值(合计为 0.128)贡献率最大, 达 93.43%; 在土壤皮肤接触途径中, HQ 的范围在 $10^{-12} \sim 10^{-5}$ 内波动, 该暴露途径重金属对人体健康危害较小; 在蔬菜直接摄取途径下, 其风险值 HQ_{小白菜摄入} (9.3×10^{-3}) 处于较低水平, 具有潜在危害。总的来看, 非致癌风险指数总计为 0.137, 体现了非致癌风险 As>Pb>Cr>Cu>Hg>Cd>Zn 的顺序。

关于致癌风险, 在土壤直接摄入途径下 As、Cr 的贡献率分别为 37.32%、62.11%, R_总 的值为 1.65×10^{-4} ($8.3 \times 10^{-5} + 8.1 \times 10^{-5} + 9.6 \times 10^{-7} \approx 1.65 \times 10^{-4}$), 其总致癌风险指数均超出 USEPA、英国皇家协会、瑞典环保局等的最大可接受风险水平 1×10^{-6} (黄玉等, 2014; 申屠平平等, 2014), 这表明 As、Cr 的致癌风险为不可接受风险, 当地居民在暴露途径下每万个人中将有一个可能受到重金属的致癌性健康影响, 超过了国际标准的最大允许的致癌性健康危害值, 各致癌元素的致癌风险值的大小依次为 Cr>As>Pb。

3 讨论

3.1 重金属的来源

德兴矿集区坐落于戴村的东北方向(图 1a), 在矿山开采过程中, 其排放的酸性废水及周边选矿厂排放的碱性废水成为矿区污染的主要物质(白润才等, 2015; Zhou and Guo, 2015)。矿山中的矿石种类多且其矿物组合中含多种重金属元素, 这些元素在矿石的风化过程中将发生淋滤、迁移、转化, 且区域内地层中较高的 Cu、Mo、Cr、As 等重金属地球化学背景值都为自然背景下的土壤提供了重金属的

来源(柳建平等, 2014; 王硕和任峰, 2015)。

因此, 戴村的重金属元素主要来自两方面: 乐安江与洧水河上游大型金属矿山开采冶炼时的废水排放; 戴村土壤较高的重金属背景值(柳建平等, 2014)。

3.2 戴村成为“癌症村”的原因

由戴村土壤与小白菜重金属含量值(表 3, 8)可见, 土壤重金属含量均明显高于江西省土壤地球化学基线, 局部土壤达到轻度污染水平。

虽然戴村地区的土壤仅局部污染程度为轻度(图 2), 水环境中的重金属含量测得结果(表 4, 6)均低于国家标准, 单因子与内梅罗综合指数(表 5, 7)均指示其属于安全范围, 但由于重金属元素在酸性河水中活化迁移, 并由河水灌溉进入土壤被当地作物吸收富集, 且土壤对重金属的长期累积可引起缓变型地球化学灾害的发生(王晓亮等, 2013), 故在重金属污染问题的分析时需考虑长时间的条件下环境的累积效应(柳建平等, 2014)。因此, 戴村“癌症”很可能与当地居民长期暴露于高的非致癌与致癌风险有关。

3.3 污染防治建议

结合以上戴村重金属来源与戴村癌症由来的讨论, 对当地重金属污染严重的情况提出以下防治建议:

对矿山的建议: 上游矿山企业应达标排放, 严格控制尾矿库及废石场的废水外排。考虑到矿山废水溢流等的情况, 矿山与尾矿库在雨季时节应减少生产, 避免矿山与酸性水库中的废水排放, 对停用的尾矿库选用非实用性植物进行复垦。

对戴村种植作物的建议: 戴村 T1 土壤重金属污染情况较 T2 严重(图 2), 且研究区小白菜重金属含量超标严重(表 8)且其易富集 Cd 元素(图 4), 因此建议当地农户不要再在村内河流阶地上种植食用植物如小白菜, 可考虑在 T1 种植非食用作物如竹子, 而在 T2 种植重金属吸收率较低的作物(如水稻、玉米)。

对村民生活习惯的建议: 村民培养良好的生活习惯, 严禁将乐安河水作为洗漱与生活用水, 以此减少在重金属污染下的皮肤暴露面积与时间; 当地居民应增加食物的来源与种类, 多食用产自其他地

区的食材。

4 结论与建议

(1)戴村 T1 近河处土壤中 Cd、As 含量超标, 有两处土壤 $P_{\text{综合}}$ 均达轻度污染水平(>0.7), 土壤整体的 pH 在 4.38~5.7 之间, 低于国家Ⅲ类土壤标准的限值 6.5, 呈酸性; 戴村地表水与地下水无重金属污染; 小白菜中的 Cu、As、Pb、Hg、Cd 超标率分别为 6.7%、86.7%、100%、100%、100%, 且小白菜对 Cd 元素富集倍数较高, 富集倍数的大小依次为: Cd>Hg>Pb>Cu>As。

(2)比较戴村 T2、T1 土壤重金属污染情况, 发现土壤离河水越远, 土壤中部分元素含量与累积速率越低; 元素的含量与累积速率变化趋势显示出重金属的来源与河水有关。

(3)戴村所处河流交汇处与河流凸岸的位置有利于河水中重金属的沉淀与累积, 对居民的健康风险评价结果为: 居民的非致癌健康风险值为 0.137, 无显著非致癌健康危害但仍具潜在非致癌健康风险, 居民的致癌风险(1.66×10^{-4})为不可接受致癌风险。

(4)建议矿山加强环保监督力度; 当地农户可考虑在一级阶地种植非食用作物如竹子, 而在二级阶地种植重金属吸收率较低的作物(如水稻、玉米); 村民应注重个人卫生, 严禁长期接触河水, 生活食材尽可能多来源与多种类, 降低自身健康风险。

致谢: 野外样品采集得到了中国地质科学院矿产资源所研究所博士后路璐, 陕西省信息中心的薛强硕士, 陕西省冶金矿山公司的柳建平硕士, 中国地质大学(北京)硕士研究生水新芳、吴德新等人的帮助, 并且南昌矿产资源检测中心对样品进行了测试工作, 在此也表示感谢。

Acknowledgements:

This study was supported by the Special Scientific Research Fund of Public Welfare Profession of Ministry of Land and Resources of the People's Republic of China (No. 201111020-05).

参考文献:

- 白润才, 李彬, 李三川, 刘光伟. 2015. 矿山酸性废水处理技术现状及进展[J]. 长江科学院院报, 32(2): 14-19.
- 常玉虎, 赵元艺, 曹冲, 单云, 曹强. 2015. 德兴铜矿区主要流域内环境介质中重金属含量特征与健康风险评价[J]. 地质学报, 89(5): 889-908.
- 国家环境保护局. 1995. 土壤环境质量标准 GB15618—1995[S]. 北京: 标准出版社.
- 国家环境保护总局. 2002. 地表水环境质量标准 GB3838—2002[S]. 北京: 标准出版社.
- 国家环境保护总局. 2004. 土壤环境监测技术规范 HJ/T166-2004[S]. 北京: 标准出版社.
- 何纪力, 徐光炎. 2006. 江西省土壤环境背景值研究[M]. 北京:

中国环境科学出版社.

- 黄玉, 蔡保新, 王宇, 李昊熹. 2014. 基于饮水标准的矿山水源人体健康风险: 以云南个旧锡矿区某矿坑水源为例[J]. 地质通报, 33(8): 1260-1266.
- 纪玉琨, 李广贺. 2006. 作物对重金属吸收能力的研究[J]. 农业环境科学学报, 25(s1): 104-108.
- 贾赵恒, 罗瑶, 沈友刚, 刘凡, 蔡崇法, 谭文峰, 邱国红. 2017. 大冶龙角山矿区农田土壤重金属形态分布及其来源[J]. 农业环境科学学报, 36(2): 264-271.
- 廖合群, 金姝兰. 2013. 德兴铜矿开采环境代价分析[J]. 价格月刊, 12: 92-94.
- 柳建平, 赵元艺, 薛强, 路璐. 2014. 江西德兴铜矿大坞河土壤重金属累积特征与成因[J]. 地质通报, 33(8): 1155-1165.
- 路璐, 赵元艺, 柳建平, 薛强. 2014. 江西德兴铜矿区大坞河流域环境介质中 Cu 含量变化趋势[J]. 地质通报, 33(8): 1205-1211.
- 倪善芹, 李瑞萍, 王安建. 2012. 赣东北德兴矿区周边女性居民头发中重金属分布特征[J]. 中国环境监测, 28(2): 82-83.
- 申屠平平, 罗进斌, 陈高尚, 曹丽军, 陈爽. 2014. 大米重金属污染的健康风险评价[J]. 浙江预防医学, 26(2): 128-132.
- 滕彦国. 2007. 地球化学基线的理论与实践[M]. 北京: 化学工业出版社.
- 王爱云, 李瑞萍, 倪善芹. 2014. 江西乐安江流域稻田土重金属累积变化与德兴矿集区关系[J]. 地质通报, 33(8): 1213-1218.
- 王兰化, 李明明, 张莺, 马武明, 崔凯鹏, 王志强. 2014. 华北地区蔬菜基地土壤重金属污染特征及健康风险评价[J]. 地球学报, 35(2): 191-196.
- 王硕, 任锋. 2015. 铜矿山酸性废水的综合处理—以江西某铜矿山为例[J]. 化学工程与装备, (3): 239-240.
- 王晓亮, 赵元艺, 柳建平, 路璐, 杨永强, 初娜. 2013. 德兴铜矿大坞河流域土壤中 Cd 的环境地球化学特征及意义[J]. 地质评论, 59(4): 781-788.
- 徐友宁, 张江华, 柯海玲, 何华清, 乔冈, 刘瑞平, 史宇飞. 2014. 某金矿区农田土壤重金属污染的人体健康风险[J]. 地质通报, 33(8): 1239-1252.
- 杨刚, 李燕, 巫林, 谢丽苹, 伍钧. 2014. 成都平原表层水稻土重金属污染健康风险分析[J]. 环境化学, 33(2): 269-275.
- 张红华. 2013. 德兴铜矿二次资源的回收利用技术[J]. 有色金属(选矿部分), (S1): 91-93.
- 赵元艺, 王晓亮, 赵希涛, 柳建平, 路璐, 杨永强. 2014. 赣东北乐安江德兴铜矿段河流阶地的发育及环境意义[J]. 地球学报, 35(3): 1-9.
- 中国国家标准化管理委员会, 中华人民共和国卫生部. 2005. 食品中污染物限量(GB2762—2005)[S]. 北京: 标准出版社.
- 中国国家标准化管理委员会, 中华人民共和国卫生部. 2007. 国家生活饮用水卫生标准(GB5749—2006)[S]. 北京: 标准出版社.
- 中华人民共和国环境保护部. 2009. 《污染场地风险评估技术导则》征求意见稿[S]. [2016-10-12]. http://www.zhb.gov.cn/gkml/hbb/bgth/200910/t20091022_175070.htm.
- 中华人民共和国卫生部. 1994. 食品中铜限量卫生标准 GB15199—94[S]. 北京: 标准出版社.

References:

- BAI Run-cai, LI Bin, LI San-chuan, LIU Guang-wei. 2015. Status and progress of acid wastewater treatment technology in mine[J]. Chinese Journal of Yangtze River Science and Technology, 32(2): 14-19(in Chinese with English abstract).
- CHANG Yu-hu, ZHAO Yuan-yi, CAO Chong, SHAN Yun, CAO Qiang. 2015. Characteristics of Heavy Metal Content and Health Risk Assessment in Environmental Media of Dexing

- Copper Mine Area[J]. *Acta Geologica Sinica*, 89(5): 889-908(in Chinese with English abstract).
- HUANG Yu, CAI Bao-xin, WANG Yu, LI Hao-xi. 2014. Drinking Water Based on Human Water Risk Risk: A Case Study of a Mine Water Source in Gejiu Tin Mine, Yunnan[J]. *Geological Bulletin*, 33(8): 1260-1266(in Chinese with English abstract).
- HE Ji-li, XU Guang-yan. 2006. Study on Soil Environmental Background Value of Jiangxi Province[M]. Beijing: China Environmental Science Press(in Chinese with English abstract).
- JI Yu-kun, LI Guang-he. 2006. Study on Absorption of Heavy Metals by Crops[J]. *Journal of Agricultural Environmental Sciences*, 25(s1): 104-108(in Chinese with English abstract).
- JIA Zhao-heng, LUO Yao, SHEN You-gang, LIU Fan, CAI Chong-fa, TAN Wen-feng, QIU Guo-hong. 2017. Speciation, distribution and sources of heavy metals in agricultural soils from the mining area of longjiao mountain in daye city[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 36(2): 264-271(in Chinese with English abstract).
- LI Zhi-yuan, MA Zong-wei, VAN DER KUIJP T J, YUAN Zeng-wei, HUANG Lei. 2014. A review of soil heavy metal pollution from mines in China: Pollution and health risk assessment[J]. *Science of the Total Environment*, 468-469: 843-853.
- LIAO He-qun, JIN Shu-lan. 2013. Dexing copper mining environmental cost analysis[J]. *Price Monthly*, 12: 92-94(in Chinese with English abstract).
- LIM H S, LEE J S, CHON H T, SAGER M. 2008. Heavy metal contamination and health risk assessment in the vicinity of the abandoned Songcheon Au-Ag mine in Korea[J]. *Journal for Geochemical Exploration*, 98(2-3): 223-230.
- LIU Guan-nan, TAO Li, LIU Xin-hui, HOU Jing, WANG An-jian, LI Rui-ping. 2013. Heavy metal speciation and pollution of agricultural soils along Jishui River in non-ferrous metal mine area in Jiangxi Province, China[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 132: 156-163.
- LIU Jian-ping, ZHAO Yuan-yi, XUE Qiang, LU Lu. 2014. Cumulative Characteristics and Genesis of Heavy Metals in Soil of Dawei River in Dexing Copper Mine, Jiangxi Province[J]. *Geological Bulletin*, 33(8): 1155-1165(in Chinese with English abstract).
- LU Lu, ZHAO Yuan-yi, LIU Jian-ping, XUE Qiang. 2014. The trend of Cu content in environmental media of Dawu River Basin in Dexing Copper Mine, Jiangxi Province[J]. *Geological Bulletin*, 33(8): 1205-1211(in Chinese with English abstract).
- Ministry of Environmental Protection. 2009. "Pollution site risk assessment technical guidelines" for the draft[S]. [2016-10-12]. http://www.zhb.gov.cn/gkml/hbb/bgth/200910/t20091022_175070.htm(in Chinese).
- Ministry of Health P.R. China. 1994. Sanitary standards for copper in food (GB15199-94)[S]. Beijing: China Standard Press(in Chinese).
- National Standard Committee, Ministry of Health P.R. China. 2005. Food contaminants limit (GB2762-2005)[S]. Beijing: China Standard Press(in Chinese).
- National Standards Commission, Ministry of Health P.R. China. 2007. National Drinking Water Standards (GB5749—2006) [S]. Beijing: China Standard Press(in Chinese).
- NI Shan-qin, LI Rui-ping, WANG An-jian. 2012. Distribution of Heavy Metals in Hair of Female Residents in Dexing Mining Area, Northeast Jiangxi[J]. *China Environmental Monitoring*, 28(2): 82-83(in Chinese with English abstract).
- RAMTEKE S, SAHU B L, DAHARIYA N S, PATEL K S, BLAZHEV B, MATINI L. 2016. Heavy Metal Contamination of Vegetables[J]. *Journal of Environmental Protection*, 07(7): 996-1004.
- SHEN TU ping-ping, LUO Jin-bin, CHEN Gao-shang, CAO Li-jun, CHEN Shuang. 2014. Health risk assessment of heavy metal pollution in rice[J]. *Zhejiang Preventive Medicine*, 26(2): 128-132(in Chinese with English abstract).
- State Environmental Protection Bureau. 1995. Environmental Quality Standard for Soil GB15618—1995[S]. Beijing: China Standard Press(in Chinese).
- State Environmental Protection Bureau. 2002. Surface water environmental quality standards GB3838 — 2002[S]. Beijing: China Standard Press(in Chinese).
- State Environmental Protection Bureau. 2004. Soil environmental monitoring technical specifications HJ/T166—2004[S]. Beijing: China Standard Press(in Chinese).
- TENG Yan-guo. 2007. Theory and Practice of Geochemical Baseline[M]. Beijing: Chemical Industry Press(in Chinese).
- US EPA. 2002. Supplemental guidance for developing soil screening levels for superfund sites[R]. Washington, DC: Office of Emergency and Remedial Response.
- WANG Ai-yun, LI Rui-ping, NI Shan-qin. 2014. Relationship between Heavy Metal Accumulation and Dexing Mines in Paddy Fields in Le'an River Basin, Jiangxi Province[J]. *Geological Bulletin*, 33(8): 1213-1218(in Chinese with English abstract).
- WANG Lan-hua, LI Ming-ming, ZHANG Ying, MA Wu-ming, CUI Kai-peng, WANG Zhi-qiang. 2014. Characteristics of soil heavy metal pollution and health risk assessment in vegetable base in North China[J]. *Acta Geologica Sinica*, 35(2): 191-196(in Chinese with English abstract).
- WANG Shuo, REN Feng. 2015. Comprehensive Treatment of Acidic Wastewater from Copper Mine - A Case Study of Jiangxi Copper Mine[J]. *Chemical Engineering and Equipment*, (3): 239-240(in Chinese with English abstract).
- WANG Xiao-liang, ZHAO Yuan-yi, LIU Jian-ping, LU Lu, YANG Yong-qiang, CHU Na. 2013. Environmental Geochemistry and significance of soil Dexing Copper Mine Dawu River basin of Cd[J]. *Geological Review*, 59(4): 781-788(in Chinese with English abstract).
- XU You-ning, ZHANG Jiang-hua, KE Hai-ling, HE Hua-qing, QIAO Gang, LIU Rui-ping, SHI Yu-fei. 2014. Risk of human health in heavy soil pollution of farmland soil in a gold mining area[J]. *Geological Bulletin*, 33(8): 1239-1252(in Chinese with English abstract).
- YANG Gang, LI Yan, WU Lin, XIE Li-peng, WU Jun. 2014. Healthy risk analysis of heavy metal pollution in surface paddy soils of Chengdu Plain[J]. *Chinese Journal of Environmental Chemistry*, 33(2): 269-275(in Chinese with English abstract).
- ZHANG Hong-hua. 2013. Recycling Technology of Secondary Resources in Dexing Copper Mine[J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, (S1): 91-93(in Chinese with English abstract).
- ZHAO Yuan-yi, WANG Xiao-liang, ZHAO Xi-tao, LIU Jian-ping, LU Lu, YANG Yong-qiang. 2014. Development and Environmental Significance of River Terraces in Jiangdexing Copper Mine, Le'an, Northeast Jiangxi[J]. *Acta Geologica Sinica*, 35(3): 1-9(in Chinese with English abstract).
- ZHOU Han, GUO Xiao-ying. 2015. Soil Heavy Metal Pollution Evaluation around Mine Area with Traditional and Ecological Assessment Methods[J]. *Journal of Geoscience & Environment Protection*, 3(10): 28-33.