

云南会泽铅锌冶炼厂周边土壤重金属污染特征及健康风险评价

刘小燕^{1,2}, 陈棉彪¹, 李良忠¹, 胡国成^{1*}, 黄建洪¹, 刘珊², 张丽娟¹, 于云江¹

(1.环境保护部华南环境科学研究所, 广东 广州 510655; 2.长安大学环境科学与工程学院, 陕西 西安 710064)

摘要:为进一步探讨云南会泽铅锌冶炼厂历史遗留的环境问题,掌握新址所在区域土壤环境质量状况,以会泽铅锌冶炼厂新、旧场址周边土壤作为研究对象,随机布设14个采样点,采集42个土壤样品,采用电感耦合等离子体发射光谱仪和原子荧光光谱仪测定土壤样品中的Cr、Cu、Mn、Ni、Pb、Zn、Cd、As、Hg。采用综合污染指数法、地积累指数法、潜在生态危害指数法和健康风险评价方法对土壤中重金属污染特征及其健康风险进行评价。结果表明,云南会泽铅锌冶炼厂周边土壤中Cr、Cu、Mn、Ni、Pb、Zn、Cd、As和Hg的平均含量水平分别为92.25、226.81、1 567.45、65.16、394.66、1 451.63、11.16、43.81、0.47 mg·kg⁻¹,除Cr、Hg外,其他重金属含量均超过《国家土壤环境质量标准》二级标准值,其中Cd的最高超标倍数为274倍。地积累指数评价结果表明,该区域土壤中Cd污染最为严重,处于偏重-极重污染范畴;潜在生态危害综合指数评价结果显示:该区域重金属污染处于强-很强的生态风险程度;健康风险评价结果表明:旧场址周边土壤中Pb、Cd对儿童均具有显著的潜在健康风险。

关键词:铅锌冶炼厂;土壤;重金属;污染特征;健康风险评价

中图分类号:X820.4

文献标志码:A

文章编号:2095-6819(2016)03-0221-09

doi: 10.13254/j.jare.2015.0306

引用格式:

刘小燕, 陈棉彪, 李良忠, 等. 云南会泽铅锌冶炼厂周边土壤重金属污染特征及健康风险评价[J]. 农业资源与环境学报, 2016, 33(3):221-229.
LIU Xiao-yan, CHEN Mian-biao, LI Liang-zhong, et al. Contaminant Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Soils from Lead-Zincs Melting Plant in Huize County, Yunnan Province, China[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2016, 33(3):221-229.

Contaminant Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Soils from Lead-Zincs Melting Plant in Huize County, Yunnan Province, China

LIU Xiao-yan^{1,2}, CHEN Mian-biao¹, LI Liang-zhong¹, HU Guo-cheng^{1*}, HUANG Jian-hong¹, LIU Shan², ZHANG Li-juan¹, YU Yun-jiang¹

(1.South China Institute of Environmental Sciences, Ministry of Environmental Protection, Guangzhou 510655, China; 2.School of Environmental Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064, China)

Abstract: In order to explore history environmental problems of lead-zinc smelting, Huize County, Yunnan Province, forty-two surface soil samples were collected randomly from 14 sampling sites surrounding lead-zinc smelting plant. Heavy metals (Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn, Cd, As and Hg) in all samples were determined by inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy and atomic fluorescence spectrophotometer. Contamination characteristics of heavy metals in soils were observed on the basis of background values of comprehensive pollution index method. Potential risk was evaluated by using the geoaccumulation index (I_{geo}), potential ecological risk index (RI) and health risk assessment method. The results indicated that the average concentrations of Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn, Cd, As and Hg were 92.25, 226.81, 1 567.45, 65.16, 394.66, 1 451.63, 11.16, 43.81, 0.47 mg·kg⁻¹, respectively. Based on the Environmental Quality Standard for Soil, the multiple super scale of Cd concentration was highest, more than 274 times. According to the I_{geo} , Cd ranged from partial severity to serious degree. The RI indicated that the soils around lead-zinc smelting plant were at the serious ecological hazard level. Health risk assessment showed that Pb and Cd in soils surrounding old site had potential health risk to children.

Keywords: lead-zinc smelting plant; soil; heavy metal; contaminant characteristics; human risk assessment

收稿日期:2015-12-28

基金项目:国家环保公益性行业科研专项项目(201309049,201309047,201409022)

作者简介:刘小燕(1992—),女,硕士研究生,主要从事环境毒理学研究。E-mail:gengjiayanzi@163.com

*通信作者:胡国成 E-mail:huguocheng@scies.org

土壤为人类提供各种生产资料,是社会经济必不可少的一部分。随着经济发展及人类活动加剧,各种途径释放的重金属进入土壤,导致污染日益严重。土壤重金属污染已经成为当前人类面临的重要环境问题之一^[1]。云南矿产资源丰富,素有“有色金属王国”之称,铅锌矿储量居全国首位。云南会泽铅锌矿是我国重要的铅锌矿产资源,经过 300 多年的连续开采,使得重金属不断积累、富集,造成大面积土壤污染,导致周边地区植被破坏,对周边的人体健康产生威胁^[2]。目前,不同学者对云南会泽铅锌矿周边生态环境的研究主要集中在土壤及野生植物重金属含量和累积特征等方面^[3-4]。伴随着当地经济结构的调整,铅锌冶炼企业 2011 年关停,2014 年进行异地搬迁、技术升级改造,新场址周边土壤重金属污染情况还不清楚。为进一步探讨云南会泽铅锌冶炼厂历史遗留的环境污染问题,掌握新场址所在区域土壤环境质量状况,本文以云南会泽铅锌冶炼厂新、旧场址周边农田土壤为研究对象,分析不同重金属(Cr、Cu、Mn、Ni、Pb、Zn、Cd、As、Hg)的含量水平,利用综合污染指数法、地积累指数法、潜在生态风险指数法对土壤重金属的污染特征、生态风险进行评价;利用健康风险评价模型,解析云南会泽铅锌冶炼厂周边土壤中重金属对成人和儿童健康产生的潜在影响,从而揭示矿冶活动对土壤污染的影响及其对人群健康潜在危害,为该区域土壤重金属污染防治提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区域概况

云南会泽地处滇东北高原,乌蒙山主峰地段,东西最大横距 84 km,南北最大纵距 138 km,全县总面积 5 854 km²。境内以山地地貌为主,海拔 2 120 m,地势西高东低,南起北伏,由西向东呈阶梯状递减;会泽属典型的温带高原季风气候,年平均晴日 225 d,年日照 2 100 h,年平均气温 12.7 °C,年平均降水量为 858.4 mm。云南会泽铅锌矿是川滇黔铅锌成矿区的典型代表与重要产地之一,开采历史久远,冶炼厂周边存在着各种废弃地、耕作农田与菜园等不同区域。同时,会泽县是我国著名的土法炼锌集散地,有着上百年的炼锌历史,长期以来未采取任何环保措施的土法冶炼对该区的环境造成了严重污染,冶炼厂的废水、废气和废渣几乎直接排放到自然环境中,导致了镉、铅、锌等重金属在土壤、水体和大气中的高度积累,造成土壤重金属污染,植被破坏。废渣散落在河道、耕地和山坡

上,占用大量农田,破坏了整个流域的生态环境^[5]。

1.2 样品采集

依据《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166—2004),于 2015 年 6 月在云南会泽铅锌冶炼厂新、旧址周边农田布设 14 个采样点,其中 5 个采样点位于铅锌冶炼厂新址,9 个采样点位于铅锌冶炼厂旧址。采集 0~20 cm 农田土壤样品 42 份,每个采样点采集 3 个土壤样品,每个土壤样品由 3~5 个分样组成,各分样混合后用四分法取 1 kg 土壤装袋带回实验室。将采集的土壤样品置于阴凉通风处自然风干,剔除样品中的残渣、杂物等,用研钵研磨、过 100 目筛备用。采样点示意图如图 1 所示。

1.3 样品前处理

准确称取 0.300 0 g 样品置于 50 mL Teflon 试管中,加入 10 mL 现配王水(HNO₃:HCl 体积比为 1:3),放置 15 min 后盖上垫片,旋紧外盖,放入微波消解仪中(MARS6xpress)消解,冷却后转移进入 100 mL 比色管中,用纯水定容。Cr、Cu、Mn、Ni、Pb、Zn 和 Cd 测定采用电感耦合等离子体发射光谱仪法(Agilent 710 ICP-OES),多元素混合标准储备液(100 mg·L⁻¹)由美国 O2SI 公司提供;As 和 Hg 的测定采用原子荧光法(北京吉天 AFS-930)。消解所用试剂均为优级纯,水为超纯水。本实验所用器皿均用体积分数 15% HNO₃ 浸泡过夜后,超纯水冲洗 3~5 次,晾干备用。质量保证采取每间隔 8~10 个样品设置平行样,同时用国家土壤标准物质(GBW07407 和 GBW07447,中国地质科学院廊坊地球物理地球化学勘查研究所提供)进行质量控制。土壤标准物质中各金属元素的回收率范围分别为 75.6%~95.4% 和 71.3%~127%,符合实验室质量控制措施评价要求。

1.4 评价方法

1.4.1 单因子污染指数法

单因子污染指数法计算公式如下:

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

式中: P_i 为重金属 i 的单项污染指数, C_i 为样品中重金属 i 含量实测值 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); S_i 为重金属 i 的标准值 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)。当 $P_i \leq 1$ 时,表示样品未受污染;当 $P_i > 1$ 时,表示样品已被污染; $P_i > 3$ 时,样品处于重污染。 P_i 的值越大,说明样品受污染越严重。

1.4.2 综合污染指数法

综合污染指数法计算公式如下:

$$P_N = \sqrt{\frac{PI_{均}^2 + PI_{最大}^2}{2}}$$

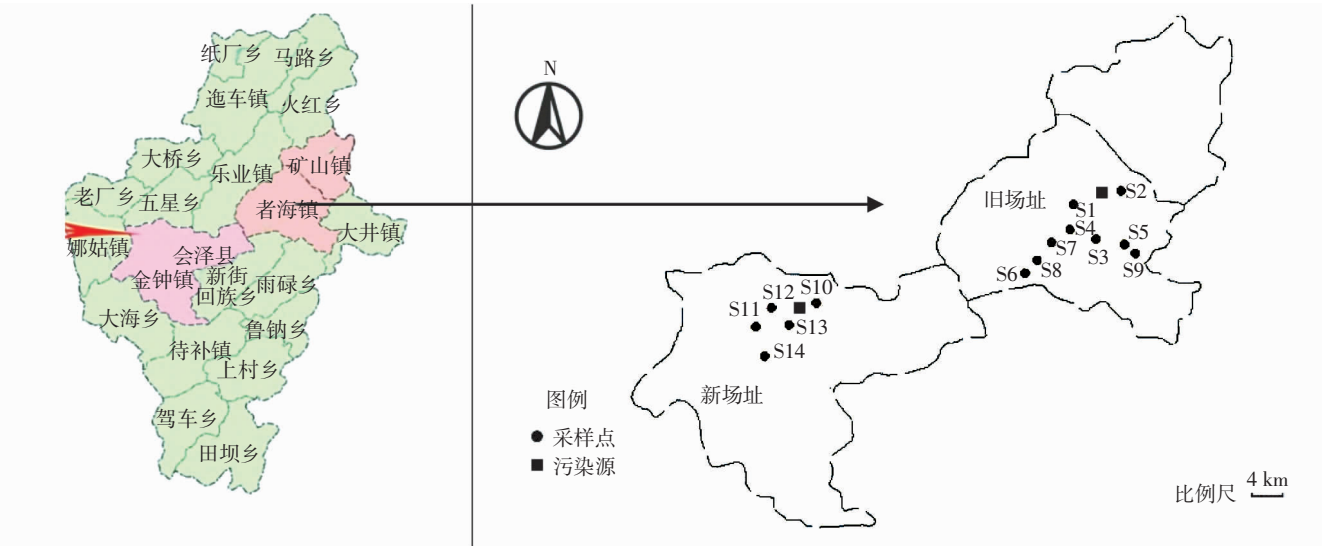


图 1 云南会泽铅锌冶炼厂新、旧址周边区域土壤样品采样示意图

Figure 1 Sampling sites of soil samples around Huize lead-zinc smelter area, Yunnan Province

式中: $PI_{均}$ 和 $PI_{最大}$ 分别是平均单项污染指数和最大单项污染指数。 $P_N < 0.7$, 样品清洁; $P_N > 3$ 为重污染; P_N 的值越大, 受污染越严重。具体评价标准参照文献[6]。

1.4.3 地积累指数法

地积累指数法是应用于研究沉积物中重金属污染程度的定量指标^[7], 其计算公式如下:

$$I_{geo} = \log_2 \left(\frac{C_i}{1.5B_i} \right)$$

式中: C_i 是重金属 i 在土壤中的实测值; B_i 为土壤中该重金属的地球化学背景值。本文采用云南省土壤环境背景值作为参照标准^[8]; 1.5 用于校正区域背景值差异。按 I_{geo} 数值可将重金属污染划分为 7 个等级, 主要包括 (0) 清洁 ($I_{geo} < 0$)、(1) 轻度 ($0 < I_{geo} < 1$)、(2) 偏中度 ($1 < I_{geo} < 2$)、(3) 中度 ($2 < I_{geo} < 3$)、(4) 偏重 ($3 < I_{geo} < 4$)、(5) 严重 ($4 < I_{geo} < 5$) 和 (6) 极重污染 ($I_{geo} > 5$)^[9]。

1.4.4 潜在生态危害指数法

生态危害指数法是根据重金属性质及环境行为特点, 对土壤中重金属污染风险进行评价的方法^[10]。其表达式为:

$$RI = \sum_i E_i = \sum_i T_i \times \frac{C_i}{C_n^i}$$

式中: RI 为重金属潜在生态危害指数; C_i 为重金属 i 的实测值; C_n^i 为重金属 i 的参比值, 采用云南省土壤环境背景值作为参照标准^[8]; T_i 为重金属元素 i 的毒性系数; E_i 为重金属 i 的潜在生态危害系数。瑞典科学家 Håkanson 指出了几种重金属毒性系数: Cu 为 5,

Pb 为 5, Zn 为 1, Mn 为 1, Ni 为 2, Cr 为 2, As 为 10, Cd 为 30, Hg 为 40。评价标准参照 Håkanson^[10]: 轻微危害 ($RI < 150$), 中等危害 ($150 \leq RI < 300$), 强的生态危害 ($300 \leq RI < 600$), 很强危害 ($RI > 600$)。

1.5 健康风险评价模型

土壤重金属污染对人体产生的危害主要有 3 种暴露途径: 皮肤接触、呼吸摄入及手-口摄食途径。本研究针对上述 3 种暴露途径, 采用美国 EPA 人体暴露风险评价方法进行健康风险评价。研究区内成人和儿童在 3 种暴露途径下摄入重金属的剂量水平采用人均日摄入量 (ADD) 表示^[11], 计算公式如下 (式中参数含义见表 1):

$$ADD_{呼吸} = \frac{CS \times InhR \times EF \times ED}{PEF \times BW \times AT}$$

$$ADD_{摄食} = \frac{CS \times IngR \times CF \times EF \times ED}{BW \times AT}$$

$$ADD_{皮肤} = \frac{CS \times CF \times SA \times AF \times ABS \times EF \times ED}{BW \times AT}$$

本文单个污染物的致癌风险指数 (RISK) 以及所有污染物的累计致癌风险 $RISK_T$ 的可接受水平均采用 $10^{-6} \sim 10^{-4}$, 即小于 10^{-6} 表示风险不明显, $10^{-6} \sim 10^{-4}$ 之间表示可能有一定风险, 大于 10^{-4} 表示有显著风险。致癌重金属元素包括 As、Cd、Ni。非致癌风险用各暴露途径下单个污染物的危害指数 (HQ, Hazard Quotient) 表示, HI 为某种污染物多种途径下总的非致癌风险。当 HQ 或 HI < 1 时, 认为风险较小或可以忽略; HQ 或 HI > 1 时, 认为存在非致癌风险。计算公式

如下:

$$RISK=ADD_{致} \times SF$$

$$RISK_T=\sum RISK_i$$

$$HQ=ADD_{非}/RfD$$

$$HI=\sum HQ_i$$

式中:斜率系数(SF)表示人体暴露于某种污染物下产生致癌效应的最大概率($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$);RfD为各暴露途径的参考剂量,表示在单位时间、单位体重摄入的不会引起人体不良反应的污染物最大量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$)。考虑成人和儿童的不同暴露危害效应,健康风险评价模型中的暴露参数来自《北京场地环境评价导则》及有关文献[12-18],如表 1、表 2 所示。

表 1 重金属暴露评价参数的含义及其取值

Table 1 Parameter values in exposure assessment of heavy metals

参数	参数意义	参数值	
		儿童	成人
CS/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	重金属元素浓度		
IngR/ $\text{mg} \cdot \text{d}^{-1}$	摄食灰尘量	200	100
InhR/ $\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$	空气摄入量	5	20
CF/ $\text{kg} \cdot \text{mg}^{-1}$	转换系数	10^{-6}	10^{-6}
AF/ $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$	土壤对皮肤的吸附系数	0.2	0.7
EF/ $\text{d} \cdot \text{a}^{-1}$	暴露频率	350	350
ED/a	暴露年限	6	24
PEF/ $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$	颗粒物排放因子	1.32×10^9	1.32×10^9
BW/kg	受体体重	15	55.9
非致癌作用 AT/d	平均作用时间	$365 \times \text{ED}$	$365 \times \text{ED}$
致癌作用 AT/d	平均作用时间	365×70	365×70
SA/ $\text{cm}^2 \cdot \text{d}^{-1}$	可能接触土壤的皮肤面积	1 600	4 350
ABS	皮肤吸附系数	0.001	0.001

表 2 重金属不同途径非致癌暴露参考剂量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$)

Table 2 The reference dose of no-carcinogen exposure for each metal and exposure pathway($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$)

元素	RfD _{呼吸}	RfD _{摄食}	RfD _{皮肤}
Cr	2.86×10^{-5}	5.00×10^{-3}	2.50×10^{-4}
Cu	4.02×10^{-2}	3.70×10^{-2}	1.90×10^{-3}
Mn	1.40×10^{-5}	4.70×10^{-2}	2.40×10^{-3}
Hg	8.57×10^{-5}	3.00×10^{-4}	2.10×10^{-5}
Zn	3.00×10^{-1}	3.00×10^{-1}	6.00×10^{-2}
Pb	3.52×10^{-3}	3.50×10^{-3}	5.25×10^{-3}

2 结果与讨论

2.1 土壤中重金属含量水平

不同采样点土壤中重金属含量水平如表 3 所示。

本研究土壤中 Cr、Cu、Mn、Ni、Pb、Zn、Cd、As 和 Hg 的平均含量水平分别为 92.25、226.81、1 567.45、65.16、394.66、1 451.63、11.16、43.81、0.47 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,均超过云南省土壤背景值,其中 Pb、Zn 和 Cd 含量水平较高,超出云南省土壤背景值的最大倍数分别为 114、135、377 倍。铅锌冶炼厂旧址周边土壤中除 Cr 的平均含量低于新址以外,其他重金属平均含量均高于新址,可见历年来铅锌冶炼厂矿冶活动遗留的环境污染问题比较严重。相关分析表明,土壤中 Pb、Zn、Cd、As 与 Hg 两两之间具有较强的相关性($R^2 > 0.713$),说明 Cd 严重超标与铅锌冶炼活动密切相关。

2.2 土壤重金属污染评价

2.2.1 综合污染指数法

云南会泽铅锌冶炼厂周边土壤中 9 种重金属的单因子污染指数如表 4 所示。9 种重金属(Cr、Cu、Mn、Ni、Pb、Zn、Cd、As、Hg)的单因子污染指数范围分别是 0.24~1.47、1.04~6.87、1.31~3.87、0.70~4.18、0.07~7.31、0.58~23.0、8.13~137.78、0.23~5.20、0.23~3.81。利用《土壤环境质量标准》(GB 15618—1995) 二级标准进行评价,旧址土壤 9 种重金属平均超标倍数大小顺序为 Cd>Zn>Mn>Cu>As>Pb>Ni>Hg>Cr,新址的顺序为 Cd>Zn>Mn>Cu>Ni>As>Hg>Cr>Pb,其中 Cd、Zn 超标较为严重,最高超标倍数分别达到 274 倍和 48 倍。从污染程度来看,旧址 S9 土壤中 Cr 的污染程度处于轻度污染,其他采样点均处于清洁状态,可见 Cr 的污染程度不严重;Cu、Mn 和 Ni 的污染程度大多处于轻污染和中污染之间,仅有 1~3 个采样点处于重度污染;旧址 S1 和 S2 的 Pb、Zn、As 及 Hg 的污染程度较为严重;对于所有采样点 Cd 的污染程度均处于重度污染。综合污染指数反映了 9 种重金属元素的综合污染状况,旧址 P_N 的范围是 9.28~98.48,新址 P_N 的范围是 5.86~16.18。总的污染程度显示:铅锌冶炼厂新旧场址周边土壤均处于重度污染;相对于新址,旧址污染更严重,这与会泽铅锌矿多年来冶炼活动有密切关系。

2.2.2 地积累指数法

地积累指数常用于评价沉积物中重金属的污染情况,同时也用于评价土壤中重金属污染程度。本文利用云南省土壤背景值,根据公式计算不同采样点的地积累指数(I_{geo}),如表 5 所示。从表 5 可以看出,Cr、Cu、Mn、Ni 的地积累指数分级分别处于 0~2、1~2(除了 S9 为 4)、0~2(除了 S9 为 3)、0~2 之间,均处于清洁~偏中度污染范畴;相对于其他采样点,位于旧址的

表 3 云南会泽某铅锌冶炼厂周边土壤重金属含量水平(mg·kg⁻¹)

Table 3 The concentrations of heavy metals in soils from Huize lead-zinc smelter area, Yunnan Province(mg·kg⁻¹)

	采样点	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	Cd	As	Hg
旧址	S1	69.37	256.72	2 363.87	47.42	1 686.19	5 749.5	41.33	151.89	1.91
	S2	59.13	174.83	1 686.55	51.75	2 193.07	5 146.7	22.72	156.1	1.34
	S3	68.18	217.93	1 676.19	66.05	236.49	508.6	9.11	49.22	0.23
	S4	56.35	229.82	1 143.33	52.22	211.73	966.05	10.81	20.17	0.32
	S5	107.93	195.47	822.43	65.78	72.09	270.4	4.88	17.61	0.29
	S6	47.43	231.49	1 114.31	51.41	56.78	218.29	3.89	17.29	0.19
	S7	53.21	213.68	1 500.78	52.2	316.97	1 721.4	24.82	32.78	0.57
	S8	52.54	238.48	1 029.87	55.03	79.92	270.15	3.88	11.62	0.16
	S9	293.87	686.93	4 420.01	209.11	237.27	854.5	16.71	57.24	0.18
新址	平均值	89.78	271.71	1 750.82	72.33	565.61	1 745.07	15.35	57.10	0.58
	S10	72.7	174.07	1 033.02	50.1	21.79	143.87	2.44	6.8	0.12
	S11	92.04	146.85	1 092.11	55.5	34.45	182.98	2.81	8.98	0.13
	S12	131.93	129.94	888.31	64.74	32.11	160.54	2.79	13.58	0.22
	S13	138.97	103.87	1 511.37	56.11	35.59	165.93	3.31	30.73	0.23
	S14	47.82	175.2	1 662.18	34.88	310.78	3 963.9	6.68	39.34	0.68
	平均值	96.69	145.98	1 237.40	52.27	86.94	923.44	3.61	19.89	0.27
	标准值	200	100	—	50	300	250	0.3	30	0.5
	背景值	65.2	46.3	626	42.5	40.6	89.7	0.218	18.4	0.058

表 4 云南会泽铅锌冶炼厂周边土壤重金属污染指数及污染程度

Table 4 Pollution indices and classification of heavy metals in soils from Huize lead-zinc smelter area, Yunnan Province

P_i	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	Cd	As	Hg	综合污染指数	污染等级
S1	0.35	2.57	3.78	0.95	5.62	23.00	137.78	5.06	3.81	98.48	重污染
S2	0.30	1.75	2.69	1.03	7.31	20.59	75.74	5.20	2.69	54.35	重污染
S3	0.34	2.18	2.68	1.32	0.79	2.03	30.37	1.64	0.45	21.72	重污染
S4	0.28	2.30	1.83	1.04	0.71	3.86	36.04	0.67	0.64	25.76	重污染
S5	0.54	1.95	1.31	1.32	0.24	1.08	16.28	0.59	0.58	11.66	重污染
S6	0.24	2.31	1.78	1.03	0.19	0.87	12.97	0.58	0.39	9.31	重污染
S7	0.27	2.14	2.40	1.04	1.06	6.89	82.74	1.09	1.14	59.02	重污染
S8	0.26	2.38	1.65	1.10	0.27	1.08	12.93	0.39	0.31	9.28	重污染
S9	1.47	6.87	7.06	4.18	0.79	3.42	55.71	1.91	0.36	39.91	重污染
S10	0.36	1.74	1.65	1.00	0.07	0.58	8.13	0.23	0.23	5.86	重污染
S11	0.46	1.47	1.74	1.11	0.11	0.73	9.36	0.30	0.26	6.73	重污染
S12	0.66	1.30	1.42	1.29	0.11	0.64	9.29	0.45	0.43	6.68	重污染
S13	0.69	1.04	2.41	1.12	0.12	0.66	11.04	1.02	0.45	7.94	重污染
S14	0.24	1.75	2.66	0.70	1.04	15.86	22.27	1.31	1.36	16.18	重污染

采样点 S1 和 S2 土壤中 Pb、Zn、As 及 Hg 的地积累指数较高,分别处于严重-极重、极重、中度和偏重-严重污染范畴;Cd 的地积累指数为 2.90~6.98 之间,处于偏重-极重污染范畴。本文利用地积累指数评价会泽铅锌冶炼厂新、旧场址周边 14 个采样点土壤中重金属的污染等级与综合污染指数法评价结果基本一致。上述结果表明,铅锌冶炼厂周边土壤中 Cd 污染

最严重;旧址周边土壤中 Pb、Zn、As、Cd 污染较为严重,这与当地多年铅锌冶炼活动中重金属的传输、扩散、积累密切相关。

2.2.3 潜在生态风险指数法

云南会泽铅锌冶炼厂周边土壤中重金属的潜在生态危害系数(E_i^p)和潜在生态危害综合指数(RI)如表 6 所示。结果显示,在所有土壤样品中 Cr、Mn、Ni

和 Cu(除 S9 外)的潜在生态危害系数(E_i^p)均小于 40 (表 6),处于轻微的生态危害程度;78%的土壤样品中 Zn 的潜在生态危害系数(E_i^p)均小于 40,处于轻微的生态危害程度;S1 和 S2 土壤样品中 Pb、As 分别处于很强、中等的生态危害程度,其他 12 个采样点土壤样品中的 Pb 和 As 均处于轻微的生态危害程度;Hg 的潜在生态危害系数(E_i^p)处于 80.46~1 314.94 之间,57%的土壤样品中 Hg 处于强的生态危害程度;所有

土壤样品中 Cd 的潜在生态危害系数(E_i^p)均大于 320,处于极强的生态危害程度。旧址土壤(S1)中 Cd 的潜在生态危害系数(E_i^p)最高(5 688.07),说明旧址周边土壤受 Cd 污染最为严重。本研究 9 种重金属的潜在生态危害程度由强到弱的顺序依次为: Cd>Hg>Pb>Cu>As>Zn>Ni>Cr>Mn; 综合潜在生态风险指数(RI)的范围为 449.26~7 393.18,其中仅有 3 个采样点的综合潜在生态风险指数(RI)为 300~600 之间,处于

表 5 云南会泽铅锌冶炼厂周边土壤中重金属地积累指数和划分等级

Table 5 Index of geoaccumulation and classification of heavy metals pollution of the soils from Huize lead-zinc smelter area, Yunnan Province

采样点	Cr		Cu		Mn		Ni		Pb		Zn		Cd		As		Hg	
	I_{geo}	分级	I_{geo}	分级	I_{geo}	分级	I_{geo}	分级	I_{geo}	分级	I_{geo}	分级	I_{geo}	分级	I_{geo}	分级	I_{geo}	分级
S1	-0.50	0	1.89	2	1.33	2	-0.43	0	4.79	5	5.42	6	6.98	6	2.46	3	4.45	5
S2	-0.73	0	1.33	2	0.84	1	-0.30	0	5.17	6	5.26	6	6.12	6	2.50	3	3.95	4
S3	-0.52	0	1.65	2	0.84	1	0.05	1	1.96	2	1.92	2	4.80	4	0.83	1	1.38	2
S4	-0.80	0	1.73	2	0.28	1	-0.29	0	1.80	2	2.84	3	5.05	6	-0.45	0	1.88	2
S5	0.14	1	1.49	2	-0.19	0	0.05	1	0.24	1	1.01	2	3.90	4	-0.65	0	1.74	2
S6	-1.04	0	1.74	2	0.25	1	-0.31	0	-0.10	0	0.70	1	3.57	4	-0.67	0	1.15	2
S7	-0.88	0	1.62	2	0.68	1	-0.29	0	2.38	3	3.68	4	6.25	6	0.25	1	2.71	3
S8	-0.90	0	1.78	2	0.13	1	-0.21	0	0.39	1	1.01	2	3.57	4	-1.25	0	0.85	1
S9	1.59	2	3.31	4	2.23	3	1.71	2	1.96	2	2.67	3	5.68	6	1.05	2	1.05	2
S10	-0.43	0	1.33	2	0.14	1	-0.35	0	-1.48	0	0.10	1	2.90	3	-2.02	0	0.42	1
S11	-0.09	0	1.08	2	0.22	1	-0.20	0	-0.82	0	0.44	1	3.10	4	-1.62	0	0.58	1
S12	0.43	1	0.90	1	-0.08	0	0.02	1	-0.92	0	0.25	1	3.09	4	-1.02	0	1.32	2
S13	0.51	1	0.58	1	0.69	1	-0.18	0	-0.77	0	0.30	1	3.34	4	0.15	1	1.38	2
S14	-1.03	0	1.33	2	0.82	1	-0.87	0	2.35	3	4.88	5	4.35	5	0.51	1	2.97	3

表 6 云南会泽铅锌冶炼厂周边土壤中重金属潜在生态危害系数(E_i^p)和危害指数(RI)

Table 6 Potential ecological risk coefficients(E_i^p), risk indices(RI) of heavy metals in soils from Huize lead-zinc smelter area, Yunnan Province

采样点	E_i^p									RI
	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	Cd	As	Hg	
S1	2.13	27.72	3.78	2.23	207.66	64.10	5 688.07	82.55	1 314.94	7 393.18
S2	1.81	18.88	2.69	2.44	270.08	57.38	3 127.06	84.84	926.44	4 491.62
S3	2.09	23.53	2.68	3.11	29.12	5.67	1 253.67	26.75	156.32	1 502.95
S4	1.73	24.82	1.83	2.46	26.07	10.77	1 488.07	10.96	220.69	1 787.40
S5	3.31	21.11	1.31	3.10	8.88	3.01	672.02	9.57	200.00	922.31
S6	1.45	25.00	1.78	2.42	6.99	2.43	535.32	9.40	133.33	718.13
S7	1.63	23.08	2.40	2.46	39.04	19.19	3 416.06	17.81	393.10	3 914.76
S8	1.61	25.75	1.65	2.59	9.84	3.01	533.94	6.32	108.05	692.76
S9	9.01	74.18	7.06	9.84	29.22	9.53	2 300.00	31.11	124.14	2 594.09
S10	2.23	18.80	1.65	2.36	2.68	1.60	335.78	3.70	80.46	449.26
S11	2.82	15.86	1.74	2.61	4.24	2.04	386.24	4.88	89.66	510.10
S12	4.05	14.03	1.42	3.05	3.95	1.79	383.49	7.38	149.43	568.58
S13	4.26	11.22	2.41	2.64	4.38	1.85	455.96	16.70	156.32	655.75
S14	1.47	18.92	2.66	1.64	38.27	44.19	919.27	21.38	468.97	1 516.76

强的生态危害程度,其他的均超过 600,处于很强的生态危害程度。在本研究中,不同采样点土壤样品中 Cd 的潜在生态危害系数(E_i^p)与 RI 具有较好的一致性,Cd 对综合潜在生态风险贡献最大。

2.2.4 健康风险评价

在 3 种不同暴露途径下,新、旧厂址周边土壤中重金属的平均含量对成人和儿童的非致癌暴露风险值,如表 7 所示。结果显示不同重金属的非致癌风险值大小顺序均为手-口摄食途径>皮肤接触途径>呼吸途径;对于儿童而言,手-口摄食途径的非致癌风险高于成人。对于儿童,经手-口摄食途径的非致癌风险高于成人;成人在呼吸摄入及皮肤接触两种途径下的非致癌风险高于儿童;非致癌总风险呈现儿童高于成人的特征。这一研究结果与其他区域道路灰尘及耕地土壤的研究结果基本一致^[3,19]。从表 7 可以看出,除了旧

址周边 Pb 对儿童的非致癌风险值 HI 以及 $HQ_{\text{摄食}}$ 超过 1 以外,其他重金属的非致癌风险均未超过 1。同时发现在旧址周边土壤中 Pb 含量的最大值为 $12\ 101.50\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,经计算可知经手-口摄食途径 Pb 对成人和儿童的最大非致癌暴露风险值分别为 5.93 和 44.21,均远大于 1,表明旧址周边土壤中的 Pb 对成人和儿童均有显著的非致癌风险,尤其是儿童。肖青青等^[20]的调查显示,云南矿区周边居民 Pb 的日摄入量超出暂定每日耐受摄入量(PTDI)标准,威胁到当地居民健康,这与本研究结果相一致。

本研究中涉及了 3 种有致癌风险的重金属,其致癌风险值如表 8 所示。在不同暴露途径下,旧址中重金属的致癌风险排序为 $\text{Cd}>\text{As}>\text{Ni}$,而新址为 $\text{Ni}>\text{As}>\text{Cd}$,两者顺序正好相反,可见新、旧场址周边土壤重金属潜在致癌风险差异较大。3 种重金属的致癌风险

表 7 不同途径下重金属的非致癌暴露风险值

Table 7 The value of heavy metals at non-carcinogenic exposure risk under different ways

采样点	元素	$HQ_{\text{呼吸}}$	$HQ_{\text{摄食}}$	$HQ_{\text{皮肤}}$	HI	采样点	元素	$HQ_{\text{呼吸}}$	$HQ_{\text{摄食}}$	$HQ_{\text{皮肤}}$	HI
旧址儿童	Cr	7.60×10^{-4}	3.83×10^{-1}	7.35×10^{-3}	3.91×10^{-1}	旧址成人	Cr	8.16×10^{-4}	5.13×10^{-2}	1.88×10^{-2}	7.09×10^{-2}
	Cu	1.64×10^{-6}	9.39×10^{-2}	2.93×10^{-4}	9.68×10^{-2}		Cu	1.76×10^{-6}	1.26×10^{-2}	7.47×10^{-3}	2.01×10^{-2}
	Mn	3.03×10^{-2}	4.76×10^{-1}	1.49×10^{-2}	5.21×10^{-1}		Mn	3.25×10^{-2}	6.39×10^{-2}	3.81×10^{-2}	1.34×10^{-1}
	Hg	1.62×10^{-6}	2.46×10^{-2}	4.91×10^{-6}	2.46×10^{-2}		Hg	1.75×10^{-6}	3.30×10^{-3}	1.25×10^{-5}	3.31×10^{-3}
	Zn	1.41×10^{-6}	7.44×10^{-2}	5.95×10^{-4}	7.50×10^{-2}		Zn	1.51×10^{-6}	9.97×10^{-3}	1.52×10^{-3}	1.15×10^{-2}
	Pb	3.89×10^{-5}	2.07	2.20×10^{-2}	2.09		Pb	4.17×10^{-5}	2.77×10^{-1}	5.63×10^{-2}	3.34×10^{-1}
	总计	3.11×10^{-2}	3.12	4.78×10^{-2}	3.20		总计	3.33×10^{-2}	4.18×10^{-1}	1.22×10^{-1}	5.74×10^{-1}
新址儿童	Cr	8.19×10^{-4}	4.12×10^{-1}	7.91×10^{-3}	4.20×10^{-1}	新址成人	Cr	8.79×10^{-4}	5.53×10^{-2}	2.02×10^{-2}	7.63×10^{-2}
	Cu	8.79×10^{-7}	5.04×10^{-2}	1.57×10^{-3}	5.20×10^{-2}		Cu	9.44×10^{-7}	6.77×10^{-3}	4.01×10^{-3}	1.08×10^{-2}
	Mn	2.14×10^{-2}	3.37×10^{-1}	1.05×10^{-2}	3.69×10^{-1}		Mn	1.84×10^{-2}	3.61×10^{-2}	2.15×10^{-2}	7.61×10^{-2}
	Hg	7.74×10^{-7}	1.17×10^{-2}	2.34×10^{-6}	1.17×10^{-2}		Hg	8.31×10^{-7}	1.57×10^{-3}	5.96×10^{-6}	1.57×10^{-3}
	Zn	7.45×10^{-7}	3.93×10^{-2}	3.15×10^{-4}	3.97×10^{-2}		Zn	8.00×10^{-7}	5.28×10^{-3}	8.04×10^{-4}	6.08×10^{-3}
	Pb	5.98×10^{-6}	3.18×10^{-1}	3.39×10^{-3}	3.21×10^{-1}		Pb	6.42×10^{-6}	4.26×10^{-2}	8.65×10^{-3}	5.13×10^{-2}
	总计	2.22×10^{-2}	1.17	2.37×10^{-2}	1.21		总计	2.39×10^{-2}	1.57×10^{-1}	6.06×10^{-2}	2.41×10^{-1}

表 8 不同途径下重金属的致癌暴露风险值

Table 8 The value of heavy metals at carcinogenic exposure risk under different ways

采样点	元素	$\text{SF}/\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$	$RISK_{\text{呼吸}}$		$RISK_{\text{摄食}}$		$RISK_{\text{皮肤}}$		$RISK$	
			儿童	成人	儿童	成人	儿童	成人	儿童	成人
旧址	As	1.5	1.78×10^{-9}	7.63×10^{-9}	9.39×10^{-5}	5.04×10^{-5}	1.51×10^{-7}	1.53×10^{-6}	9.42×10^{-5}	5.19×10^{-5}
	Cd	6.4	2.04×10^{-9}	8.76×10^{-9}	1.08×10^{-4}	5.78×10^{-5}	1.72×10^{-7}	1.76×10^{-6}	1.08×10^{-4}	5.95×10^{-5}
	Ni	0.84	1.26×10^{-9}	5.41×10^{-9}	6.66×10^{-5}	3.57×10^{-5}	1.06×10^{-7}	1.09×10^{-6}	6.67×10^{-5}	3.68×10^{-5}
	总计 $RISK_T$								2.69×10^{-4}	1.48×10^{-4}
新址	As	1.5	6.19×10^{-10}	2.66×10^{-9}	3.27×10^{-5}	1.75×10^{-5}	5.23×10^{-8}	5.34×10^{-7}	3.27×10^{-5}	1.81×10^{-5}
	Cd	6.4	4.79×10^{-10}	2.06×10^{-9}	2.53×10^{-4}	1.36×10^{-5}	4.04×10^{-8}	4.13×10^{-7}	2.53×10^{-5}	1.40×10^{-5}
	Ni	0.84	9.11×10^{-10}	3.91×10^{-10}	4.81×10^{-5}	2.58×10^{-5}	7.70×10^{-8}	7.86×10^{-7}	4.82×10^{-5}	2.66×10^{-5}
	总计 $RISK_T$								1.06×10^{-4}	5.87×10^{-5}

均是旧址>新址,儿童>成人。新址重金属的致癌暴露风险值 *RISK* 均在 10^{-6} ~ 10^{-4} 范围内,表明 Cd、As 和 Ni 可能有一定的致癌风险,而 3 种重金属对儿童的累计致癌风险值为 1.06×10^{-4} ,大于 10^{-4} ,说明新址土壤中 3 种重金属的复合污染对儿童有致癌风险。旧址 As 和 Ni 的致癌暴露风险值 *RISK* 均在 10^{-6} ~ 10^{-4} 范围内,对成人和儿童可能有一定的致癌风险,而 Cd 对于儿童的致癌暴露风险值 *RISK* 大于 10^{-4} ,说明 Cd 对旧址周边的儿童健康有显著的致癌风险,Cd、As 和 Ni 的复合污染对旧址周边成人和儿童的健康均有一定的影响。该区域土壤重金属污染严重,通过农作物(马铃薯和玉米)富集、迁移^[21],对当地居民健康构成威胁。

对某个区域的重金属污染评价,需要用多种方法进行比较评价,以保证结果的准确性与科学性。地积累指数法和潜在生态风险指数法都是通过测定重金属含量与背景值相比,但是 2 种方法各有侧重。地积累指数法主要反映外源重金属的富集程度,而潜在生态风险指数法侧重考虑不同重金属的生物毒性。本研究利用综合污染指数法、地积累指数法、潜在生态风险指数法,系统评价了云南会泽铅锌冶炼企业新、旧场址周边土壤中重金属的污染情况,评价结果基本一致。同时利用健康风险评价模型,评估重金属对当地儿童和成人的健康风险,值得进一步关注。

3 结论

(1)云南会泽铅锌冶炼厂周边土壤中 Cr、Cu、Mn、Ni、Pb、Zn、Cd、As 和 Hg 的平均含量水平平均超过云南土壤背景值。利用《土壤环境质量标准》二级标准进行评价,旧场址周边土壤中 Cd、Zn 超标较为严重,最高超标倍数分别为 274、48 倍。

(2)综合污染指数、地积累指数及潜在生态危害综合指数评价结果表明,铅锌冶炼厂周边土壤重金属污染严重,尤其是历史遗留的重金属污染问题突出,处于较强的潜在生态风险水平,Cd 的潜在生态危害系数最高,贡献最大。

(3)健康风险评价结果表明:手-口摄入途径是当地居民暴露于重金属的主要途径。旧址周边土壤中的 Pb 和 Cd 对当地成人和儿童均具有潜在健康风险,应引起有关部门重视。

参考文献:

- [1] 王 嘉. 铜陵矿区土壤重金属污染现状评价与风险评估[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2010.

- WANG Jia. Current evaluation and risk assessment on heavy metal pollution to the soil in Tongling mining district[D]. Hefei: Hefei Technology University, 2010. (in Chinese)
- [2] 房 辉, 曹 敏. 云南会泽废弃铅锌矿重金属污染评价[J]. 生态学杂志, 2009, 28(7): 1277-1283.
- FANG Hui, CAO Min. Assessment of heavy metals pollution in abandoned lead-zinc mine tailings in Huize of Yunnan Province [J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2009, 28(7): 1277-1283. (in Chinese)
- [3] 陆泗进, 王业耀, 何立环. 会泽某铅锌矿周边农田土壤重金属生态风险评价[J]. 生态环境学报, 2014, 23(11): 1832-1838.
- CHEN Si-jin, WANG Ye-yao, HE Li-huan. Heavy metal pollution and ecological risk assessment of the paddy soils around a Pb-Zn Mine in Huize Country[J]. *Journal of Ecological Environment*, 2014, 23(11): 1832-1838. (in Chinese)
- [4] 秦 丽, 祖艳群, 李 元, 等. 会泽铅锌矿渣堆周边 7 种野生植物重金属含量及累积特征研究[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(8): 1558-1563.
- QIN Li, ZU Yan-qun, LI Yuan, et al. Heavy metal contents and accumulation characteristic of seven wild plants from the slagheap surrounding of Huize lead-zinc tailings[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(8): 1558-1563. (in Chinese)
- [5] 李敬伟, 湛方栋, 何永美, 等. 云南会泽铅锌矿区土壤理化与生物学性质[J]. 应用与环境生物学报, 2014, 20(5): 906-912.
- LI Jing-wei, ZHAN Fang-dong, HE Yong-mei, et al. Physicochemical and biological properties of soils from Huize lead-zinc mining area of Yunnan[J]. *Journal of Applied and Environmental Biology*, 2014, 20(5): 906-912. (in Chinese)
- [6] Angulo E. The Tomlinson pollution load index applied to heavy metal, 'mussel-watch' data: A useful index to assess coastal pollution[J]. *Science of the Total Environment*, 1996, 187(1): 19-56.
- [7] Muller G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River[J]. *Geojournal*, 1969, 2(3): 108-118.
- [8] 国家环境保护局. 中国土壤环境背景值[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990: 330-369.
- National Environmental Protection Agency. Values of solid environmental background in China[M]. Beijing: Chinese Environmental Science Press, 1990: 330-369. (in Chinese)
- [9] Santos Bjc, Beltran R, Gomez Ajl. Spatial variations of heavy metals contamination in sediments from Odiel River (Southwest Spain) [J]. *Environmental International*, 2002, 29(1): 69-77.
- [10] Hakanson. An ecological risk index for aquatic pollution control - A sediment ecological approach[J]. *Water Research*, 1980, 14(1): 975-1000.
- [11] 北京市环境保护科学研究院. 场地环境评价导则[S]. 北京: 北京市质量技术监督局, 2009.
- Environmental Protection Science Research Institute in Beijing. Guidelines for the evaluation of site environment[S]. Beijing: Beijing Bureau of Quality and Technical Supervision, 2009. (in Chinese)
- [12] 唐荣莉, 马克明, 张育新, 等. 北京城市道路灰尘重金属污染的健康风险评价[J]. 环境科学学报, 2012, 32(8): 2006-2015.
- TANG Rong-li, MA Ke-ming, ZHANG Yu-xin, et al. Health risk as-

- essment of heavy metals of street dust in Beijing[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2012, 32(8):2006–2015. (in Chinese)
- [13] 于云江, 胡林凯, 李定龙, 等. 某典型农业区农田土壤重金属污染的健康风险初步评价[J]. 环境与健康杂志, 2010, 27(8):693–695.
YU Yun-jiang, HU Lin-kai, LI Ding-long, et al. Health risk assessment of heavy metals pollution in farmland soils in a typical agricultural area: A preliminary report[J]. *Journal of Environment and Health*, 2010, 27(8):693–695. (in Chinese)
- [14] 吴烈善, 莫小荣, 曾东梅, 等. 废弃铅锌冶炼厂重金属污染场地的健康风险评价[J]. 生态毒理学报, 2014, 9(3):603–608.
WU Lie-shan, MO Xiao-rong, ZENG Dong-mei, et al. Health risk assessment of heavy metal pollution of abandoned lead-zinc smelting plant[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2014, 9(3):603–608. (in Chinese)
- [15] 黄小娟, 江长胜, 郝庆菊. 重庆溶溪锰矿区土壤重金属污染评价及植物吸收特征[J]. 生态学报, 2014, 34(15):4201–4211.
HUANG Xiao-juan, JIANG Chang-sheng, HAO Qing-ju. Assessment of heavy metal pollutions in soils and bioaccumulation of heavy metals by plants in Rongxi manganese mineland of Chongqing[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2014, 34(15):4201–4211. (in Chinese)
- [16] 杨刚, 沈飞, 钟贵江, 等. 西南山地铅锌矿区耕地土壤和谷类产品重金属含量及健康风险评价[J]. 环境科学学报, 2011, 31(9):2014–2021.
YANG Gang, SHEN Fei, ZHONG Gui-jiang, et al. Concentration and health risk of heavy metals in crops and soils in a zinc-lead mining area in southwest mountainous regions[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2011, 31(9):2014–2021. (in Chinese)
- [17] ZHAO H R, XIA B C, FAN C, et al. Human health risk from soil heavy metal contamination under different land uses near Dabaoshan mine, southern China [J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 417–418:45–54.
- [18] 姚娜, 彭昆国, 刘足根, 等. 石家庄北郊土壤重金属分布特征及风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(2):313–321.
YAO Na, PENG Kun-guo, LIU Zu-gen, et al. Distribution and risk assessment of soil heavy metals in the north suburb of Shijiazhuang City [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(2):313–321. (in Chinese)
- [19] 杨刚, 伍钧, 孙百晔, 等. 雅安市耕地土壤重金属健康风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(增刊):74–79.
YANG Gang, WU Jun, SUN Bai-ye, et al. Health risk assessment of heavy metals in arable soils of Ya'an [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(supplement):74–79. (in Chinese)
- [20] 肖青青, 王宏斌, 赵宾, 等. 云南个旧市郊农作物重金属污染现状及健康风险[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(2):271–281.
XIAO Qing-qing, WANG Hong-bin, ZHAO Bin, et al. Heavy metal pollution in crops growing in suburb of Gejiu City, Yunnan Province, China: Present situation and health risk[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(2):271–281. (in Chinese)
- [21] 邹小冷, 祖艳群, 李元, 等. 云南某铅锌矿区周边农田土壤Cd、Pb分布特征及风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(11):2143–2148.
ZOU Xiao-leng, ZU Yan-qun, LI Yuan, et al. Pollution and health Risk assessment of cadmium and lead in cultivated soils and crops surrounding a lead-zinc mine in Yunnan Province[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(11):2143–2148. (in Chinese)