

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017.07.2016102404

谢晓君, 王方园, 王光军, 等. 浙江中部经济发达区域流域重金属污染调查与分析[J]. 环境化学, 2017, 36(7): 1547-1555.
XIE Xiaojun, WANG Fangyuan, WANG Guangjun, et al. Pollution investigation and analysis of heavy metals of watershed in the developed central regions of Zhejiang Province, China[J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(7): 1547-1555.

浙江中部经济发达区域流域重金属污染调查与分析*

谢晓君¹ 王方园^{1**} 王光军¹ 范 宏² 李欲如³ 梅荣武³ 叶佳颖¹

(1. 浙江师范大学地理与环境科学学院, 金华, 321004; 2. 金华市环境监测中心站, 金华, 321000;
3. 浙江省环境科学设计研究院, 杭州, 310007)

摘 要 为了解浙江中部经济发达区域流域重金属的污染情况, 以东阳市东阳江流域为例, 采集该流域 37 条干支流在丰水期和枯水期的水样, 并对典型重金属锌、铜、铅、铬、镉、砷和汞含量进行测定及评价。结果表明: (1) 东阳江流域干支流在丰水期和枯水期重金属平均含量排序均为: 锌> 铅> 铜> 铬> 砷> 镉> 汞, 其中锌、铜和镉含量均未超过地表水Ⅲ类标准, 其他重金属均超标且超标率排序为: 汞> 铅> 铬> 砷; (2) 东阳江上游支流到下游支流的锌、镉、汞变化趋势呈现波峰和波谷交替出现的势态, 高峰期出现在东阳市工业园区与经济强镇; (3) 内梅罗污染指数指数评价得出, 怪溪和绕溪在丰水期和枯水期均达到中度重金属污染水平; (4) 健康风险评价法表明, 化学致癌物引起的健康风险水平远远大于非致癌物引起的健康风险水平, 通过饮水途径引起的健康风险水平大于皮肤接触, 该流域致癌物的健康危害顺序: 铬> 砷> 镉。
关键词 东阳江, 重金属, 污染评价, 健康评价。

Pollution investigation and analysis of heavy metals of watershed in the developed central regions of Zhejiang Province, China

XIE Xiaojun¹ WANG Fangyuan^{1**} WANG Guangjun¹
FAN Hong² LI Yuru³ MEI Rongwu³ YE Jiaying¹

(1. College of Geography and Environmental Sciences, Zhejiang Normal University, Jinhua, 321004, China;
2. Jinhua Environmental Monitoring Center, Jinhua, 321000, China;
3. Environmental Science Research and Design Institute of Zhejiang Province, Hangzhou, 310007, China)

Abstract: To understand the pollution level in the developed central regions of Zhejiang province, seven heavy metals (Zn Cu Pb Cr Cd As and Hg) were investigated for their contents and distributions in the Dongyang River where 37 sampling sites in wet and dry seasons were collected. The results revealed that the average content of the heavy metals in both wet and dry seasons follows the order: Zn> Pb> Cu> Cr> As > Cd> Hg. The average contents of Zn, Cu and Cd did not exceed the relevant standards, while the others did the order of which was: Hg> Pb> Cr> As. The pattern trend of Zn, Hg and Cd concentrations showed fluctuation from the upper to the downstream tributaries, and the peak appeared in the industrial park and economically strong town. Chengxi and Raoxi reached moderate pollution in both wet and dry seasons. Health risk assessment showed that the level of health risks caused by chemical carcinogens was far greater than that caused by non-carcinogens. The health risk level caused by drinking water was higher than skin contact. The order of health hazard of

2016 年 10 月 24 日收稿 (Received: October 24, 2016).
* 浙江省环境保护科学研究院重点实验室开放课题 (KJH2015072) 资助。
Supported by Zhejiang Provincial Academy of Environmental Sciences Key Laboratory of Open Issue (KJH2015072).
** 通讯联系人, Tel: 15268636636, E-mail: 971605935@qq.com
Corresponding author, Tel: 15268636636, E-mail: 971605935@qq.com

carcinogens was Cr> As> Cd.

Keywords: Dongyang River, heavy metals, pollution assessment, health evaluation.

近些年来,国内外学者进行大量研究表明水体中重金属污染较为严重^[1-3].我国 2015 年地表水国控断面监测出 8 个控断面共出现 18 次重金属超标现象.由于重金属具有隐蔽性、毒性、难降解性和易在生物体富集等特性,经生物体毒性放大的重金属通过食物链进入人体,对人体造成极大的伤害^[4].而地表水与地下水环境安全息息相关,尤其在浙江省开展“五水共治”行动以来,地表水重金属已经引起人们高度关注,因此,开展地表水重金属研究尤为重要.

东阳市为浙中交通枢纽地带,多条高速在境内穿行而过.改革开放以来,东阳经济持续快速发展,成为浙江首批旅游经济强市,县域经济百强县市.该市构筑了以“家具、五金、电子、电镀、化学原料及化学制品、电器机械”等行业为主的多元化产业格局.然而这些工业废水排放、生活污水排放、大气沉降、降水径流、受污染底泥的释放等使重金属进入河流水体造成污染.目前,各学者主要集中对东阳江流域常规指标的分析,对水体重金属的分析较为少见^[5-7].

本研究以东阳江流域为例,对丰水期及枯水期 37 条干支流的 7 种重金属-锌、铜、铅、铬、镉、砷和汞含量进行测定分析,探究东阳江流域来水的污染现状及污染来源,并为东阳市地表水重金属污染防控提供一定理论依据.

1 材料和方法 (Materials and method)

1.1 研究区域概况

东阳江是从东阳流经义乌、金华至马公滩入兰溪之水,为钱塘江三大源流之一.东阳江在东阳市境内俗称北江,长 57 km,集雨面积 1124 km²,主要支流 20 余条,3 条最大的支流有南溪、白溪、八达溪.东阳江流域处于亚热带季风气候区,四季分明,丰水期与枯水期较为明显.丰水期水量大增,易造成洪涝灾害;枯水期流量很小,大部分河床会暴露.根据《钱塘江流域水污染防治“十二五”规划》,东阳江是钱塘江监测断面中的主要污染断面,近些年来东阳江主要污染因子是氨氮、总磷、高锰酸盐指数.随着“五水共治”的深入开展,水体重金属污染问题逐渐被人们关注.

1.2 采样点位置分布

本文共设置 37 个采样点,东阳江一级支流 23 个,分别有 D1—D13、D18—D26、D37;二级支流 13 个,汇入白溪的河流有 4 个,分别为 D14—D17;汇入南江的河流有 9 个,分别有 D28—D36.

分别于 2015 年 11 月(枯水期)与 2016 年 3 月(丰水期)在东阳江干支流布点,采样区域水系分布如图 1 所示,用数字代替采样点的位置.

1.3 样品的采集与分析

按《水与废水监测技术》第四版规定的方法进行水样的采集、保存与分析^[8].用采水器采取 1.5 L 水样,在硝酸的保护下进行低温加热浓缩.用双道原子荧光光谱仪测定汞、砷的含量^[9],微波-等离子原子发射法测定铜、铅、镉、铬、锌的含量^[10].遵循国家地表水环境质量标准,每处理 3 次重复,并做空白实验(分析过程中所用容器均需要在 1:1 硝酸中浸泡 48 h 以上,并用超纯水洗净后晾干.实验过程中所用酸为优级纯,所用水为超纯水).

1.4 内梅罗综合污染指数评价法

本文采用内梅罗综合污染指数法^[11]评价水体重金属污染程度.这种方法即考虑了单因子污染指数的平均值,又考虑了污染较重因子的突出因素,能较全面地反映水体中重金属的总体质量.

单因子污染指数:

$$P_i = C_i / S_i$$

内梅罗综合指数法:

$$P_{综合} = \{ [P_{i\max}^2 + P_{i\ave}^2] / 2 \}^{1/2}$$

式中, C_i 为重金属 i 的浓度; S_i 为水质评价标准,取《地表水环境质量标准》Ⅲ类标准作为评价标准, P_i 为单因子污染指数, $P_{综合}$ 为综合污染指数.

内梅罗指数法环境质量评价分级如表 1 所示.

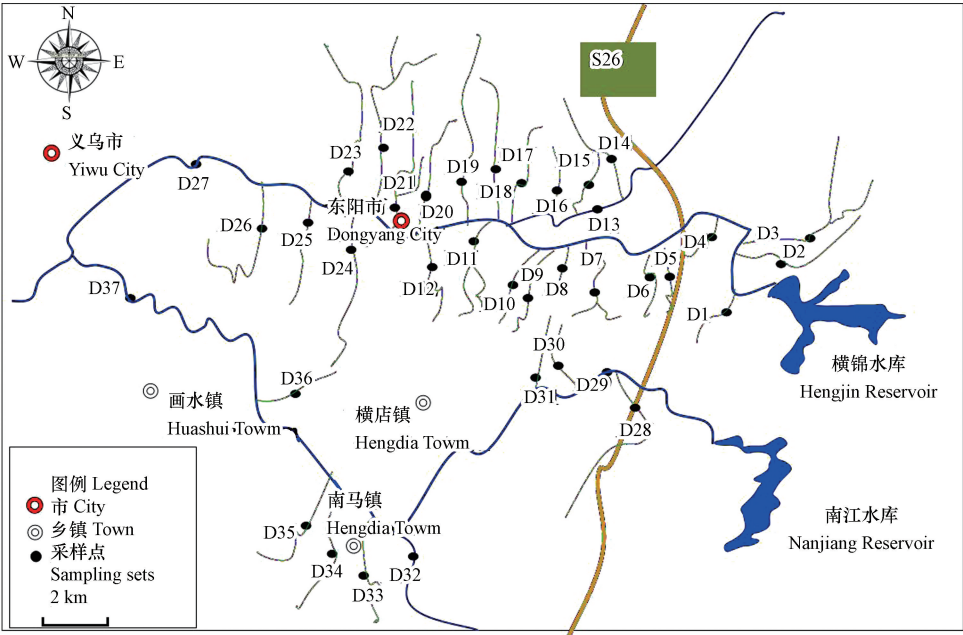


图 1 采样点分布图

注: D1: 仙门溪; D2: 坪头坑; D3: 梓洞坞坑; D4: 象塘; D5: 楼西宅; D6: 凤楼下坑; D7: 上宅坑; D8: 西宅坑; D9: 里坞坑; D10: 东溪; D11: 湖店坑; D12: 泗渡溪; D13: 白溪; D14: 夏溪潭村; D15: 鹤岩溪; D16: 泗亭芳村; D17: 马溪; D18: 桐坑溪; D19: 磐溪; D20: 锦溪; D21: 周店坑; D22: 浪坑溪; D23: 渔溪; D24: 西溪; D25: 巧溪; D26: 昆溪; D27: 东阳江; D28: 永禄村; D29: 湖溪大桥; D30: 半傍山村; D31: 工业园区溪; D32: 桎溪; D33: 枫坑; D34: 仪堂坑; D35: 绕溪; D36: 芦塘溪; D37: 南江

Fig.1 Map of sampling site distribution

表 1 内梅罗指数法环境质量评价分级

Table 1 Grading of environmental quality assessment by Nemerow index method

等级 Grade	$P_{综合}$	污染程度 Pollution level
I	$P_{综合} \leq 1$	无污染
II	$1 < P_{综合} \leq 2$	轻微污染
III	$2 < P_{综合} \leq 3$	轻度污染
IV	$3 < P_{综合} \leq 5$	中度污染
V	$P_{综合} > 5$	重度污染

1.5 健康风险评价

健康风险评价是把环境污染与人体健康联系起来,定量描述环境污染对人体健康产生的危害风险.这些重金属对人体健康产生危害的途径有 3 种:直接接触、饮用及食物摄入.这些污染物对人体的毒性又可以分为基体毒物质(包括放射性污染物和化学致癌物)和躯体毒物质(非致癌物),本文不涉及放射性污染物^[12-15].

1.5.1 饮水途径健康风险评价模型

致癌物经饮水途径健康风险:

$$R_c = \sum R_{ci} = \sum [1 - \exp(-D_i Q_i)] / 70 \tag{1}$$

非致癌物经饮水途径的健康风险:

$$R_n = \sum R_{ni} = \sum (D_i / R_{FDi}) \times 10^{-6} / 70 \tag{2}$$

水体中重金属通过饮用水的日均暴露剂量:

$$D_i = 2.2 \times C_i / 70 \tag{3}$$

式中, R_{ci} 为致癌物质*i*通过饮用水途径产生的年平均致癌风险(a^{-1}); R_{ni} 为非致癌物质*i*通过饮用水途径产生的年平均致癌风险(a^{-1}); D_i 重金属*i*的日均暴露剂量($mg \cdot (kg \cdot d)^{-1}$); Q_i 是致癌物质*i*通过饮水途径产生的致癌强度系数(表 2); R_{FDi} 为非致癌物*i*通过饮水途径下的参考剂量; 10^{-6} 为与 R_{FDi} 相对应的假设

可接受的危险度水平; C_i 为水体中重金属的浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$);2.2 为摄入量($\text{L}\cdot\text{d}^{-1}$);70 为人体寿命(a).

表 2 健康风险评价模型参数值
Table 2 Parameter values of health risk assessment model

致癌物质 Carcinogen	$Q_i/$ ($\text{mg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$)	非致癌物质 Non-carcinogen	$R_{\text{FD}i}\times 10^{-3}/$ ($\text{mg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$)
Cr	41	Cu	40
Cd	6.1	Pb	1.4
As	15	Zn	300
		Hg	0.3

1.5.2 皮肤接触途径健康风险评价模型

致癌物经皮肤接触途径健康风险:

$$R^p = \sum_{i=1}^k R_i^p = \sum_{i=1}^k [1 - \exp(-\text{CDI}_i \times Q_i)]/70 \tag{4}$$

非致癌物经皮肤接触途径健康风险:

$$R^f = \sum_{i=1}^k R_i^f = \sum_{i=1}^k (\text{CDI}_i \times 10^{-6}/R_{\text{FD}i})/70 \tag{5}$$

$$\text{CDI}_i = I_i \times A_{\text{sd}} \times \text{EF} \times \text{ED} / (W \times \text{AT} \times f) \tag{6}$$

$$I_i = 2 \times 10^{-3} \times k \times C_i \times \sqrt{\frac{6 \times \tau \times \text{TE}}{\pi}} \tag{7}$$

式中, R_i^p 是致癌物质*i*通过皮肤接触途径产生的年平均致癌风险(a^{-1}); CDI_i 是单位重量每天对致癌物*i*的摄入量($\text{mg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$); I_i 为每次洗澡单位面积对污染物*i*的吸附量($\text{mg}\cdot(\text{cm}^2\cdot\text{次})^{-1}$); C_i 为重金属浓度.其他参数如表 3 所示.

表 3 参数取值
Table 3 Parameter values

参数 Parameter	意义 Meaning	取值 Value	单位 Unit	参数 Parameter	意义 Meaning	取值 Value	单位 Unit
<i>W</i>	平均体重	70	kg	<i>f</i>	肠道吸附比率	1	
<i>A_{sd}</i>	人体表面积	16600	cm^2	<i>k</i>	皮肤吸附参数	0.001	$\text{cm}\cdot\text{h}^{-1}$
<i>FE</i>	洗澡频率	0.3	$\text{次}\cdot\text{d}^{-1}$	τ	延滞时间	1	h
<i>EF</i>	暴露频率	365	$\text{d}\cdot\text{a}^{-1}$	<i>TE</i>	洗澡时间	0.4	h
<i>ED_{致癌物}</i>	暴露延时	70	a	<i>AT_{致癌物}</i>	平均暴露时间	70	a
<i>ED_{非致癌物}</i>		35	a	<i>AT_{非致癌物}</i>		35	a

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 水体中重金属含量分析

对东阳江流域干支流地表水中重金属含量统计如表 4 所示.

(1)如表 4 所示,该流域地表水体重金属含量在丰水期和枯水期变化规律相似,平均含量排序均为:锌> 铅> 铜> 铬> 砷> 镉> 汞,且同种重金属含量丰水期大于枯水期;从变异系数上来看,除丰水期砷含量的变异系数为 3%,其他重金属的变异系数均超过 10%,而重金属测定方法本身的变异系数在 10%以内,这说明重金属之间均存在较大的差异.

(2)根据 2016 年浙江省水功能区水环境功能区划分方案,东阳江流域目标水质为《地表水环境质量标准》(GB3838—2002)Ⅲ类标准,东阳江流域干流和支流水体中锌、铜和镉的含量均未超标,铅、铬、砷、汞均超标且超标率排序为:汞> 铅> 铬> 砷;汞在丰水期超标率 37.8%,在枯水期超标率 35.1%,在两个时期均超标的断面有 D6、D31、D32、D34、D35;铅在丰水期超标率 35%,在枯水期超标率 22%,在两个

时期均超标的断面有 D24、D30、D32、D34、D35 和 D36.由此可见无论是丰水期还是枯水期,东阳江干支流的主要污染物是汞、铅、铬.

表 4 东阳江流域地表水体重金属含量统计表
Table 4 Heavy metal contents in surface water of Dongyang River

采样时期 Sampling period	指标 Index	最小值 Minimum /(mg·L ⁻¹)	最大值 Maximum /(mg·L ⁻¹)	平均值 Average /(mg·L ⁻¹)	标准偏差 Standard deviation /(mg·L ⁻¹)	变异系数 Coefficient of variation	标准限值 Standard limit /(mg·L ⁻¹)	超标率 Exceed ratio/%	超标地点 Excessive site
丰水期 Wet season	锌 Zn	0.052	0.430	0.161	0.096	0.57	1	0	
	铜 Cu	0.008	0.224	0.041	0.041	1	1	0	
	铅 Pb	0.017	0.085	0.044	0.019	0.43	0.05	35	D4、D7、D8、D9、D21、D24、D30、 D31、D32、D33、D34、D35、D36
	铬 Cr	0.010	0.078	0.032	0.016	0.5	0.05	14	D11、D12、D14、D25、D31
	镉 Cd	0.0002	0.0049	0.0017	0.0013	0.76	0.005	0	
	砷 As	0.002	0.194	0.016	0.032	0.03	0.05	5.4	D20、D23
	汞 Hg	0.00001	0.00096	0.00022	0.00026	1.18	0.0001	37.8	D2、D3、D4、D5、D6、D7、D8、D16、 D28、D31、D32、D34、D35、D37
枯水期 Dry season	锌 Zn	0.032	0.378	0.137	0.086	0.63	1	0	
	铜 Cu	0.008	0.198	0.025	0.031	1.24	1	0	
	铅 Pb	0.011	0.068	0.039	0.015	0.38	0.05	22	D2、D24、D27、D30、D32、D34、 D35、D36
	铬 Cr	0.002	0.099	0.022	0.017	0.77	0.05	8	D8、D12、D14
	镉 Cd	0.0001	0.005	0.0009	0.0011	1.22	0.005	0	
	砷 As	0.002	0.065	0.007	0.011	1.57	0.05	2.6	D23
	汞 Hg	0.00001	0.00094	0.00014	0.00018	1.29	0.0001	35.1	D1、D6、D9、D10、D14、D23、D24、 D30、D31、D32、D34、D35、D37

(3)与国内类似功能城市河流重金属相比(表 5),东阳江、南江地表水重金属处于相对较高的水平,高于东江干流^[16],低于黄河支流^[17],其中东阳江干流铅、铬浓度和南江干流汞、铬浓度普遍较高.这反映了该流域污染物的来源及污染物特点,东阳江支流贯穿东阳市河网,其周围人口密集并聚集七大工业园区和四大经济强镇,大量的生活污水及工业废水排入使得相应水体中重金属含量升高.汞主要来源于电子产业,铅主要来源于各种油漆涂料、五金、机械、燃油的使用排放与汽车轮胎的磨损等,铬主要来源于皮革制剂、金属部件镀铬等^[18-19],而东阳市以五金制造、机械、电子产业、生物医药等为主导产业,又有红木木雕等特色产业,旅游业比较发达,交通运输量也不断增多,因此东阳江干支流更容易因为外来性输入造成环境污染.

表 5 不同河流地表水重金属浓度的比较(mg·L⁻¹)
Table 5 The concentrations of heavy metals in different basins(mg·L⁻¹)

河流 River	锌 Zn	铜 Cu	铅 Pb	铬 Cr	镉 Cd	砷 As	汞 Hg	文献 References
东阳江干流 Dongyang River mainstem	0.067	0.017	0.056	0.028	0.0049	0.004	0.000039	本研究
南江干流 Nanjiang River mainstem	0.090	0.038	0.041	0.023	0.0023	0.007	0.000360	本研究
白溪干流 Nanjiang River mainstem	0.042	0.013	0.016	0.012	0.0003	0.009	0.000042	本研究
东江干流 Dongjiang River mainstem	0.030	0.008	0.0085	0.0006			0.000040	[16]
黄河支流 Yellow River tributaries	0.639±0.365	0.554±0.657	0.075±0.049	0.026±0.011				[17]
黄浦江上游 Upstream of Huangpu River	0.189	0.007	0.003	0.002	0.0002	0.002	0.000144	[20]
九龙江流域 Chiu-lung River	0.155	0.018	0.004	0.0054		0.0124		[21]
拉萨流域 Lhasa River	0.130	0.007	0.003		0.000059	0.028		[22]

2.2 水体中重金属的时空分布

对东阳流域干支流重金属含量进行时间和空间分析,结果如图 2 所示.

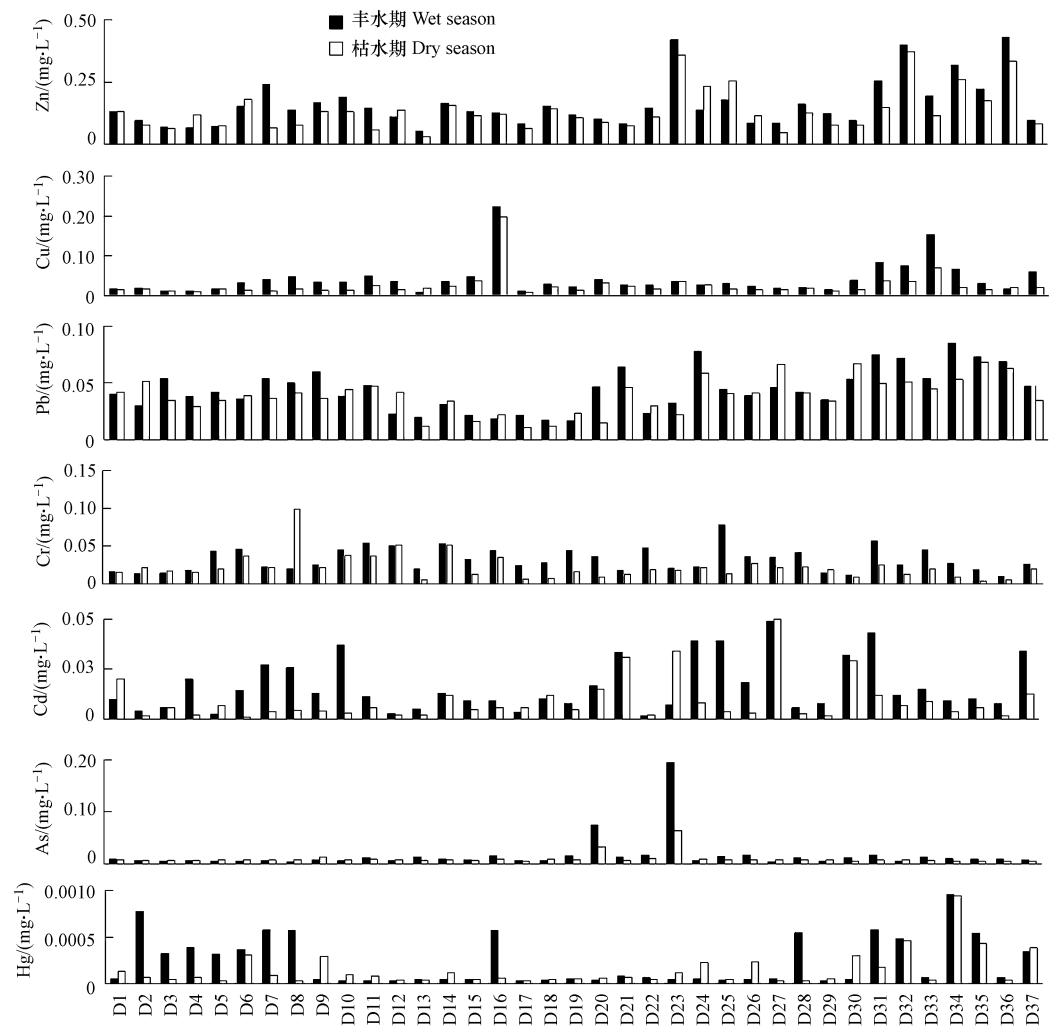


图 2 水体重金属的时空分布
Fig.2 Distribution of heavy metals during wet and dry season

(1)从时间分布来看,重金属变化具有明显的季节性,大部分地区锌、铜、铅、铬、镉和砷含量丰水期高于枯水期,这可能与年径流量,人为活动等因素有关;汞含量季节性差异不大,说明重金属含量变化也与其他因素有关,如:河流稀释.这个研究结果与李梅英等^[23]研究结果具有一致性,与王丽等^[16]研究结果相反,说明不同地区河流重金属时间变化具有差异性.

(2)从空间分布来看,锌变化趋势从东阳江上游到下游支流呈现出波峰和波谷交替出现的势态,D23 点位丰水期含量最高(0.421 mg·L⁻¹),南江支流总体含量最高.铜和铅在东阳江支流、南江支流和白溪支流都保持稳定状态.铬含量总体保持稳定变化,仅东阳江中游在枯水期有升高现象.砷含量总体保持稳定,东阳江下游 D23 点位含量最高(丰水期:0.194 mg·L⁻¹,枯水期:0.065 mg·L⁻¹).白溪支流镉含量很低,东阳江上游支流到下游支流呈现上升趋势,南江上游支流到下游支流呈现下降趋势,东阳江干流镉含量最高(0.0049 mg·L⁻¹).东阳江上游支流的汞含量大于中下游,白溪支流 D16 点位在丰水期含量最高(0.00057 mg·L⁻¹),其他都很低,南江支流含量高于白溪和东阳江.高峰值出现在东阳市部分工业园区(江北高新产业园与横店电子产业区)与经济强镇(歌山镇、画水镇和南马镇).可以看出须加强支流水质的监测工作,以便准确把握干流水环境质量状况.

2.3 水体中重金属的综合污染分析

运用内梅罗污染指数法对东阳江流域干支流重金属污染情况进行综合分析如表 6 所示.

表 6 东阳江流域重金属污染综合评价结果

Table 6 Comprehensive evaluation of heavy metals pollution in Dongyang River

地点 Site	丰水期 Wet season		枯水期 Dry season		地点 Site	丰水期 Wet season		枯水期 Dry season	
	$P_{综合}$	污染等级 Pollution grade	$P_{综合}$	污染等级 Pollution grade		$P_{综合}$	污染等级 Pollution grade	$P_{综合}$	污染等级 Pollution grade
D1	0.61	I	1.00	I	D20	1.12	II	0.51	I
D2	5.57	V	0.76	I	D21	0.97	I	0.70	I
D3	2.34	III	0.52	I	D22	0.73	I	0.46	I
D4	2.78	III	0.48	I	D23	2.81	III	1.01	II
D5	2.28	III	0.52	I	D24	1.16	II	1.64	II
D6	2.63	III	2.20	III	D25	1.18	II	0.60	I
D7	4.15	IV	0.67	I	D26	0.62	I	1.72	II
D8	4.12	IV	1.44	II	D27	0.77	I	0.98	I
D9	0.88	I	2.13	III	D28	3.94	IV	0.61	I
D10	0.71	I	0.75	I	D29	0.52	I	0.52	I
D11	0.82	I	0.72	I	D30	0.80	I	2.19	III
D12	0.74	I	0.76	I	D31	4.22	IV	1.32	II
D13	0.37	I	0.28	I	D32	3.48	IV	3.32	IV
D14	0.79	I	0.91	I	D33	0.84	I	0.66	I
D15	0.48	I	0.35	I	D34	6.91	V	6.74	V
D16	4.11	IV	0.55	I	D35	3.90	IV	3.10	IV
D17	0.37	I	0.23	I	D36	1.02	II	0.91	I
D18	0.43	I	0.31	I	D37	2.48	III	2.77	III
D19	0.67	I	0.40	I					

(1)由表 6 可知,在丰水期,支流 D2 和 D34 重金属污染程度达到 V 类水质,已经受到严重污染;支流 D7、D8、D16、D28、D31、D32、D35 达到Ⅳ类水质,受到中度污染;支流 D3、D4、D5、D6、D23 和 D37 达到Ⅲ水质,受到轻度污染。

(2)在枯水期,D32 和 D35 达到Ⅳ类水质受到中度污染;D6、D9、D30、D37 达到Ⅲ水质,受到轻度污染;无论是丰水期还是枯水期支流 D32 和 D35 都受到中度污染,其他受污染地区在枯水期的综合污染状况明显小于丰水期。

(3)通过不同季节水体重金属的分布特征(图 2)及地区综合污染程度比较(表 6),说明降水径流可能是该流域重金属出现季节差异的原因;这些污染严重地区大多位于街道或公路两旁,如燃油的使用与汽车轮胎的磨损会导致地面铅含量增多,由此地表径流带来的重金属污染应该引起高度重视。因此政府应该首先加强对河区工业企业“三废”排放的监督和监管,严格执行达标排放;其次加强初期雨水收集处理,从源头上控制地表水体的污染。

2.4 水体中重金属的健康风险评价

根据式(1)—式(7)计算得出东阳江流域来水致癌物质与非致癌物质通过饮水途径和皮肤接触途径所引起的平均个人年健康风险值如表 7 所示。

(1)由表 7 知,致癌物(铬、镉、砷)通过饮水途径所引起的健康危害:铬> 砷> 镉;铬的致癌风险水平范围在 1.10×10^{-4} — 9.28×10^{-4} 之间,该值超过瑞典环保局、荷兰建设和环境部^[24-26]推荐的最大可接受水平 1.0×10^{-5} ,也超过国际辐射防护委员会(ICRP)推荐的最大可接受风险水平 5.0×10^{-5} 。砷的致癌风险水平主要范围在 1.68×10^{-4} — 1.64×10^{-4} 之间,超过瑞典环保局、荷兰建设和环境部推荐的最大可接受水平,有 46%的断面超过国际辐射防护委员会(ICRP)推荐的最大可接受风险水平;镉的致癌风险水平均未超过最大可接受风险。

(2)非致癌物(锌、铜、铅、汞)通过饮水途径所引起的健康危害远远小于致癌物的健康危害,健康风险排序表现为铅> 铜>汞> 锌。铅对人体健康危害的个人年均风险水平范围在 4.67×10^{-9} — 2.26×10^{-8} 之

间,锌、铜和汞对人体健康危害的个人年均风险水平大多集中在 10^{-10} — 10^{-11} 之间,即每千万人口中因引用非致癌污染物铅而受到健康危害(或死亡)的人数不到 3 人,饮用锌、铜和汞而受到健康危害(或死亡)的人数不到 1 人,这同样说明,非致癌化学物质所引起的健康风险甚微,不会对暴露人群构成明显的危害。

表 7 健康风险评价结果
Table 7 Results of health risk assessment

监测值 Monitor value	饮水途径 The way of drinking water							皮肤接触途径 The way of skin contact						
	致癌物			非致癌物				致癌物			非致癌物			
	Carcinogen (×10 ⁻⁶)			Non-carcinogen (×10 ⁻⁹)				Carcinogen (×10 ⁻⁶)			Non-carcinogen (×10 ⁻¹¹)			
	铬 Cr	镉 Cd	砷 As	锌 Zn	铜 Cu	铅 Pb	汞 Hg	铬 Cr	镉 Cd	砷 As	锌 Zn	铜 Cu	铅 Pb	汞 Hg
最小值 Maximum	110.02	0.41	16.76	0.06	0.11	4.67	0.03	5.87	0.02	0.89	0.33	0.6	24.83	0.16
最大值 Minimum	928.2	8.81	164.05	0.6	2.37	22.61	1.42	50.9	0.47	8.76	3.18	12.58	120.13	7.55
平均值 Average	468.37	3.28	50.99	0.22	0.37	13.31	0.27	25.36	0.17	2.72	1.19	1.98	70.73	1.44

(3) 致癌物通过皮肤接触所引起的健康危害要小于饮水途径,且致癌物的危害顺序一致:铬> 砷> 镉;铬的致癌风险水平范围在 5.87×10^{-6} — 5.09×10^{-5} 之间,97%的断面超过国际辐射防护委员会、瑞典环保局、荷兰建设和环境部推荐的最大可接受水平。砷和镉的致癌风险水平主要集中在 10^{-6} — 10^{-7} 之间,均未超过最大可接受风险。本文所研究的重金属中,铬和砷是东阳江流域产生健康风险的主要污染物,这同邓静秋等研究^[27]一致。

(4) 非致癌物通过皮肤接触所引起的健康危害要小于饮水途径,铅对人体健康危害的个人年均风险水平集中在 10^{-9} — 10^{-10} 之间,锌、铜和汞对人体健康危害的个人年均风险水平集中在 10^{-12} — 10^{-11} 之间,非致癌化学物质所引起的健康风险甚微,不会对暴露人群构成明显的危害。

综上说明东阳江流域内化学致癌物质占绝对主导地位,且饮水途径的致癌风险性更高。因此,铬、砷是东阳江流域水体重金属产生健康风险的主要污染物,应作为风险决策管理的重点对象。

3 结论 (Conclusion)

(1) 东阳江流域干支流地表水体重金属含量在丰水期和枯水期变化规律相同,平均含量顺序均为:锌> 铅> 铜> 铬> 砷> 镉> 汞;根据东阳江流域目标水质要求,水体中锌、铜和镉的含量均未超标,其他均超标且超标率排序为:汞> 铅> 铬> 砷。

(2) 东阳江从上游支流到下游支流的锌、镉、汞变化趋势呈现出波峰和波谷交替出现的势态,其他重金属总体变化稳定,少数断面出现峰值,高峰值出现在部分工业园区(江北高新产业园与横店电子产业区)与经济强镇(歌山镇、画水镇和南马镇)。

(3) 内梅罗综合污染评价得出怪溪和绕溪无论在丰水期还是枯水期都达到中度污染,坪头坑和仪堂坑在丰水期达到重度污染。地表径流可能是河流重金属出现季节差异性的原因,政府不仅应该加强对河区工业企业“三废”排放的监督和监管,还应该加强初期雨水的收集处理,从源头上控制地表水体的污染。

(4) 东阳江流域化学致癌物引起的健康风险危害远大于非致癌物;饮水途径引起的健康风险水平大于皮肤接触途径;致癌物的健康危害顺序:铬> 砷> 镉。因此东阳江流域重金属健康风险主要污染物为铬、砷。

参考文献 (References)

[1] BEHRA R, LANDWEHRJOHANN R, VOGAL L, et al. Copper and zincontent of periphyton from two rivers as a function of dissolved metal concentration[J]. Aquatic Sciences, 2002, 64 (3): 300-306.

[2] MIMOZA M. Water quality assessment and determination of pollution sources along the Axios/Vardar River, Southeastern Europe[J]. Science Direct, 2007, 213(1): 159-173.

[3] 秦延文, 韩超南, 张雷, 等. 湘江衡阳段重金属在水体、悬浮颗粒物及表层沉积物中的分布特征研究[J]. 环境科学学报, 2012, 32 (11): 2836-2844.

QIN Y W, HAN C N, ZHANG L, et al. Distribution of heavy metals among surface water, suspended solids and surface sediments in

- Hengyang section of Xiangjian River[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2012, 32(11): 2836-2844 (in Chinese).
- [4] GAVRILES M. Colloid-mediated transport and the fate of contaminants in soils (Chapter 17)//The role of colloidal systems in environmental protection[M]. Elsevier, 2014: 397-451.
- [5] 许月萍, 张庆庆, 牛少凤, 等. 浙江省东阳江干流水质分析与评价[J]. 上海环境科学, 2009, 28(5): 190-195.
- XU Y P, ZHANG Q Q, NIU S F, et al. Analysis and evaluation of water quality of Dongyang River main stream in Zhejiang Province[J]. *Shanghai Environmental Science*, 2009, 28(5): 190-195 (in Chinese).
- [6] 陈金花, 王方园, 丁林贤, 等. 金华江小流域氨氮污染状况分析及控制对策探讨[J]. 四川有色金属, 2011(3): 65-69.
- CHEN J H, WANG F Y, DING L X, et al. Analysing Jinhua river ammonia nitrogen polluting and studying pollution prevention and control measures[J]. *Sichuan Nonferrous Metals*, 2011, (3): 65-69 (in Chinese).
- [7] 郭丽君, 顾希俊. 东阳江干流水环境评价及污染防治对策研究[J]. 浙江水利科技, 2012(2): 34-36.
- GUO L J, GU X J. Water environment evaluation and pollution prevention and control countermeasure of Dongyang River[J]. *Zhejiang Hydrotechnics*, 2012, (2): 34-36 (in Chinese).
- [8] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 38-48.
- State Environmental Protection Administration. Water and exhausted water monitoring analysis method[M]. China Environmental Science Press, 2002: 38-48 (in Chinese).
- [9] 石岩, 赵宇光. 原子荧光测定水中砷汞的方法[J]. 东北水利水电, 2008, 26(9): 49-51.
- SHI Y, ZHAO Y G. Determination of As and Hg in water by atomic fluorescence spectrometry[J]. *Water Resources & Hydropower of Northeast China*, 2008, 26(9): 49-51 (in Chinese).
- [10] 郭鹏然, 潘佳钊, 雷永乾, 等. 微波等离子体原子发射光谱新技术同时测定环境水样中多种元素[J]. 分析化学, 2015, 43(5): 748-753.
- GUO P R, PAN J C, ZHOU Q L, et al. Simultaneous determination of multiple elements in environmental water samples by microwave plasma atomic emission spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2015, 43(5): 748-753 (in Chinese).
- [11] 徐彬, 林灿尧, 毛新伟. 内梅罗水污染指数法在太湖水质评价中的适用性分析[J]. 水资源保护, 2014, 30(2): 38-40.
- XU B, LIN C Y, MAO X W. Analysis of applicability of Nemerow pollution index to evaluation of water quality of Taihu Lake[J]. *Water Resources Protection*, 2014, 30(2): 38-40 (in Chinese).
- [12] EPA. EPA/540/186060. Superfund public health evaluation manual[S]. 1986.
- [13] EPA. EPA 601/5289-2001. Supplement risk assessment Part 1. Guidance for public health risk assessment[S]. 1989.
- [14] SMITH A H, HOPENHAYN R C, BATES M N, et al. Cancer risks from arsenic in drinking water[J]. *Environmental Health Perspectives*, 1992, 97: 259-267.
- [15] KERGER B D, PAUSTENBACH D J, CORBETT G E, et al. Absorption and elimination of trivalent and hexavalent chromium in humans following ingestion of a bolus dose in drinking water[J]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 1996, 141: 145-158.
- [16] 王丽, 陈凡, 马千里, 等. 东江淡水河流域地表水和沉积物重金属污染特征及风险评价[J]. 环境化学, 2015, 34(9): 1671-1684.
- WANG L, CHEN F, MA Q L, et al. Pollution characteristics and risk assessment of heavy metals in surface water and sediment in Danshui River of Dongjiang[J]. *Environmental Chemistry*, 2015, 34(9): 1671-1684 (in Chinese).
- [17] FENG J L, WANG G L, SUN J H, et al. Metals in water and surface sediments from Henan reaches of the Yellow River, China[J]. *Science China Chemistry*, 2010, 53(5): 1217-1224.
- [18] 贾广宁. 重金属污染的危害与防治[J]. 有色矿冶, 2004, 20(1): 39-42.
- JIA G N. Harm and defence of heavy metals[J]. *Non-ferrous Mining and Metallurgy*, 2004, 20(1): 39-42 (in Chinese).
- [19] 王海东, 方凤满, 谢宏芳. 中国水体重金属污染研究现状与展望[J]. 广东微量元素科学, 2010, 17(1): 14-18.
- WANG D H, FANG F M, XIE H F. Research situation and outlook on heavy metal pollution in water environment of China[J]. *Guangdong Trace Elements Science*, 2010, 17(1): 14-18 (in Chinese).
- [20] 孙超, 陈振楼, 张翠. 上海市主要饮用水源地水重金属健康风险初步评价[J]. 环境科学研究, 2009, 22(1): 60-65.
- SUN C, CHEN Z L, ZHANG C. Health risk assessment of heavy metals in drinking water sources in Shanghai, China[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2009, 22(1): 60-65 (in Chinese).
- [21] 张莉, 祁士华, 程凯凯, 等. 福建九龙江流域重金属分布来源及健康风险评价[J]. 中国环境科学, 2014, 34(8): 2133-2139.
- ZHANG L, QI S H, QU C K, et al. Distribution, source and health risk assessment of heavy metals in the water of Jiulong River, Fujian[J]. *China Environmental Science*, 2014, 34(8): 2133-2139 (in Chinese).
- [22] 刘凤, 李梅, 张荣飞, 等. 拉萨河流域重金属污染及健康风险评价[J]. 环境化学, 2012, 31(5): 580-585.
- LIU F, LI M, ZHANG R F, et al. Pollution analysis and health risk assessment of heavy metals in Lhasa River[J]. *Environmental Chemistry*, 2012, 31(5): 580-585 (in Chinese).
- [23] 李梅英, 徐俊荣, 史志文. 浅析新疆巩乃斯河重金属时空分异特征[J]. 环境化学, 2009, 28(5): 716-720.
- LI M Y, XU J R, SHI Z W. Easonal and spatial distribution of heavy metals in kunes river, Xinjiang[J]. *Environmental Chemistry*, 2009, 28(5): 716-720 (in Chinese).
- [24] 程柳, 毛宇翔, 王梅, 等. 小浪底水库水体中重金属含量的测定和健康风险评价[J]. 安全与环境学报, 2015, 15(1): 319-324.
- CHENG L, MAO Y X, WANG M, et al. Identification of the heavy metal contents in the water of Xiaolangdi Reservoir and its health risk assessment[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2015, 15(1): 319-324 (in Chinese).
- [25] USEPA. Risk assessment guidance for superfund: Human health evaluation manual (Part B, Development of risk based preliminary remediation goals) [R]. EPA/540/R92/003, Washington, DC: Office of Emergency and Remedial Response, USEPA, 1991.
- [26] 孙超, 陈振楼, 张翠, 等. 上海市主要饮用水源地水重金属健康风险初步评价[J]. 环境科学研究, 2009, 22(1): 60-65.
- SUN C, CHEN Z L, ZHANG C, et al. Health risk assessment of heavy metals in drinking water sources in Shanghai, China[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2009, 22(1): 60-65 (in Chinese).
- [27] 邓静秋, 韩雪, 张良. 河北省地表水重金属环境健康风险评价[J]. 河北农业科学, 2014, 18(3): 85-88.
- DENG J C, HAN X, ZHANG L. The environmental health risk assessment of heavy metals in rivers of Hebei Province[J]. *Journal of Hebei Agricultural Sciences*, 2014, 18(3): 85-88 (in Chinese).