

华北典型区域地下水重金属来源解析及健康风险识别

常帅¹, 宋圆梦¹, 陈慧¹, 赵鑫宇¹, 崔建升^{1,2}, 张璐璐^{1,2}

1. 河北科技大学环境科学与工程学院, 河北石家庄 050000

2. 河北省污染防治生物技术实验室, 河北石家庄 050000

摘要:科学评估地下水重金属健康风险并识别主要风险因子,对保障地下饮用水安全和开展地下水风险管控具有重要意义。选取华北典型区域地下水作为研究对象,根据地势和地下水流向选定了14个采样点,于2017—2019年采集了122个地下水样品,并对样品中的 Cr^{6+} 、Cd、As、Mn、Fe、Cu、Hg、Pb、Se和Zn进行了检测,以多元统计分析和健康风险评估模型相结合的方式,明晰了地下水重金属的来源和主要风险因子。结果表明:①研究区域地下水中重金属的浓度均值排序为 $\rho(\text{Fe}) > \rho(\text{Zn}) > \rho(\text{Mn}) > \rho(\text{As}) > \rho(\text{Se}) > \rho(\text{Cu})$,其余元素未检出。根据综合污染评价结果,研究区地下水水质整体较好。②就空间分布而言,S12采样点处的As(5.04 $\mu\text{g/L}$)、Mn(4.36 $\mu\text{g/L}$)、Fe(18.52 $\mu\text{g/L}$)和Cu(0.38 $\mu\text{g/L}$)浓度最高,Se在S5采样点(0.52 $\mu\text{g/L}$)处浓度最高,Zn在S4采样点(12.88 $\mu\text{g/L}$)处浓度最高。③多元统计分析结果显示,As、Cu、Fe和Mn可能来源于工业活动,Se可能来源于地质环境。④健康风险评估结果显示,儿童面临的风险高于成人,饮水是主要的重金属暴露途径,潜在风险主要来源于As。为保障居民地下饮用水安全,应当将As作为今后加强地下水保护的优先控制指标。

关键词:华北;地下水;重金属;空间分布;多元统计分析;健康风险

中图分类号:X523 文献标志码:A 文章编号:1002-6002(2024)04-0172-11

DOI:10.19316/j.issn.1002-6002.2024.04.18

Source Apportionment and Health Risk Identification of Heavy Metals in Groundwater for Typical District in North China

CHANG Shuai¹, SONG Yuanmeng¹, CHEN Hui¹, ZHAO Xinyu¹, CUI Jiansheng^{1,2}, ZHANG Lulu^{1,2}

1. College of Environmental Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050000, China

2. Biotechnology Laboratory for Pollution Control in Hebei Province, Shijiazhuang 050000, China

Abstract: It is of great significance for groundwater drinking safety and risk control to scientifically evaluate the health risks of heavy metals in groundwater and identify the main risk factors. 14 sampling sites in a typical region of North China were selected as the research object according to the topography and flow direction of groundwater. From 2017 to 2019, 122 groundwater samples were collected and Cr^{6+} , Cd, As, Mn, Fe, Cu, Hg, Pb, Se and Zn in the samples were analyzed. The sources and risk factors of heavy metals in groundwater were clarified by combining multivariate statistical analysis with health risk assessment model. The results showed that: ① The mean concentration of heavy metals in groundwater in the study area was $\rho(\text{Fe}) > \rho(\text{Zn}) > \rho(\text{Mn}) > \rho(\text{As}) > \rho(\text{Se}) > \rho(\text{Cu})$, and the other elements were not detected. According to the comprehensive pollution assessment, the overall quality of groundwater was good. ② In terms of spatial distribution, the concentrations of As (5.04 $\mu\text{g/L}$), Mn (4.36 $\mu\text{g/L}$), Fe (18.52 $\mu\text{g/L}$) and Cu (0.38 $\mu\text{g/L}$) were the highest at S12, Se was the highest at S5 (0.52 $\mu\text{g/L}$), the highest concentration of Zn was at S4 (12.88 $\mu\text{g/L}$). ③ Multivariate statistical results showed that the sources of As, Cu, Fe and Mn might come from industrial activities probably, and the source of Se might be geological origin. ④ The results of health risk assessment showed that children were at the higher risk than adults, drinking water was the main way of heavy metal exposure, and the main potential risk came from As. In order to ensure the drinking safety of groundwater, As should be taken as the priority control index to strengthen groundwater protection in the future.

Keywords: North China; groundwater; heavy metals; spatial distribution; multivariate statistical analysis; health risk

收稿日期:2023-01-06;修订日期:2023-07-11

基金项目:河北省教育厅重点项目(ZD2021046)

第一作者简介:常帅(1991-),男,河北沧州人,在读硕士研究生。

通讯作者:张璐璐

我国地下水资源量为 8 196 亿 m^3 , 约占全国水资源总量的 27.6%^[1], 加之地下水具有分布广和易开采等特点, 使其长期成为我国许多地区的重要饮用水来源^[2], 尤其是在华北地区, 地下水利用量占生活用水总量的比例达 65%^[3]。然而近年来, 随着我国城镇化和工业化的高速发展, 地下水污染形势日趋严峻。根据《2020 中国生态环境状况公报》, 在水利部门开展监测的 10 242 个地下水水质监测点中, I ~ III 类水质监测点仅占 22.7%^[4]。重金属是导致地下水污染的主要污染物^[5], 具有较强的持久性、生物毒性和不可降解性^[6-7], 可通过饮水和皮肤入渗途径富集于人体。长时间的地下水重金属暴露会损害人体肝脏、神经系统等^[8]。因此, 地下水重金属暴露的人群健康风险应引起足够重视, 尤其是在以地下水为唯一饮用水源的区域^[9]。

明晰地下水中重金属的暴露特征, 科学评估地下水中重金属的健康风险, 识别主要风险因子, 对于有效控制地下水中重金属引起的健康风险和保障饮水安全具有重要意义。目前, 已有许多研究对我国不同区域地下水中重金属的污染特征进行了分析, 并根据健康风险评估结果, 筛选出主要风险重金属元素。例如: 在宁夏地区, 地下水主要受 As、Pb、Mn 和 Cr 污染, 其中 As 和 Cr 存在较高的致癌风险^[10]; 在新疆地区, 地下水中的 Mn、Ni 和 As 呈重度污染, 其中 As 的致癌风险超过了安全阈值^[11-12]; 在河北地区, 地下水 Pb、Fe 和 Cd 污染突出, 健康风险主要由 Cd 经饮水途径引起^[13]。尽管如此, 针对华北地区地下水重金属健康风险及主要风险因子的研究仍相对较少。

地下水是华北地区的主要水源^[14], 长期过度开采地下水已导致相关城市水文问题突出^[15]。目前, 对华北地区地下水的研究主要集中在在水化学特征^[16-18]和水环境质量^[19]。为保障居民饮水安全, 亟需对地下水中的重金属进行健康风险评估。本文以华北典型区域地下水为研究对象, 选取 14 个监测点, 分析了地下水中 As、Mn、Fe、Cu、Se 和 Zn 等重金属的污染特征, 运用健康风险评估模型评估了重金属经饮水和皮肤入渗途径对儿童与成人形成的健康风险, 并识别出影响饮水安全的主要风险重金属元素, 以为保障地下饮用水安全和开展地下水风险管控提供数据和方法参考。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区(40°02'18"N~40°23'13"N, 115°50'17"E~116°29'49"E)总面积为 1 343 km^2 , 北部和西部分别为燕山山脉和太行山山脉, 南部和东南部为山前倾斜平原, 地势呈西北高、东南低^[20]。该区域属暖温带半湿润大陆性季风气候, 降水主要集中在 6—9 月, 多年平均降水量为 537 mm。降水入渗是该区域地下水的主要补给源。研究区多年平均可利用水资源总量为 2.7 亿 m^3 , 其中地下水可利用量约为 1.9 亿 m^3 ^[21]。然而, 研究区地下水富水性分布不均: 西部和北部山区含水层主要为碳酸盐岩类岩溶水含水岩组, 富水性较差; 山区与平原过渡区含水层以砂卵砾石层为主, 透水性强, 且砂卵砾石埋藏浅, 是平原区地下水的最佳补给带, 主要接受降水入渗和山区侧向径流补给; 南部和东南部平原区含水层由砂砾石层及砂层组成, 主要接受降水入渗、地表入渗、侧向径流补给, 富水性较好^[22]。该区域人口活动及工业生产主要发生在平原区, 工业体系以汽车制造业、专用设备制造业和医药研发生产业为支柱产业。

1.2 样品采集与分析

本研究依据《地下水环境监测技术规范》(HJ/T 164—2004), 结合研究区地下水水源地分布、可持续开采量及径流方向, 选取 14 个采样点(镇级水源地)进行样品采集, 并将其划分为山区采样点、过渡区采样点和平原区采样点。其中, 山区采样点有 3 个(S1、S2 和 S6), 过渡区采样点有 5 个(S3、S4、S5、S13 和 S14), 平原区采样点有 6 个(S7~S12)(图 1)。从 2017 年夏季到 2019 年春季, 共进行了 8 次季度取样, 采集了 122 个地下水样品。在采样过程中, 依据《地下水环境监测技术规范》(HJ/T 164—2004)进行规范采样。所有样品均经 0.45 μm 滤膜过滤, 保存在经待取水样润洗后的聚乙烯塑料瓶中(1 L), 用硝酸(1:1)酸化至 $\text{pH}<2$ 。完成样品采集后, 将样品放入冰箱, 0~4 $^{\circ}\text{C}$ 运输及保存, 并在 24 h 内完成测定分析。

依据《生活饮用水标准检验方法 金属指标》(GB/T 5750.6—2006)进行样品分析, 其中 Cd、Hg、As、Mn、Fe、Cu、Se、Zn 和 Pb 使用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)(美国 Agilent, 7900)进行测定, Cr^{6+} 选用紫外可见分光光度计(北京普

析,T6)进行测定。为满足测定数据的精确度和准确度要求,分析过程中所使用的化学试剂均为优级纯,实验用水为超纯水;每批样品加测一次空

白样和一次标准样,确保分析结果的相对标准偏差均小于10%;每个样品进行两次进样测试,确保两次测定结果的相对误差低于5%。

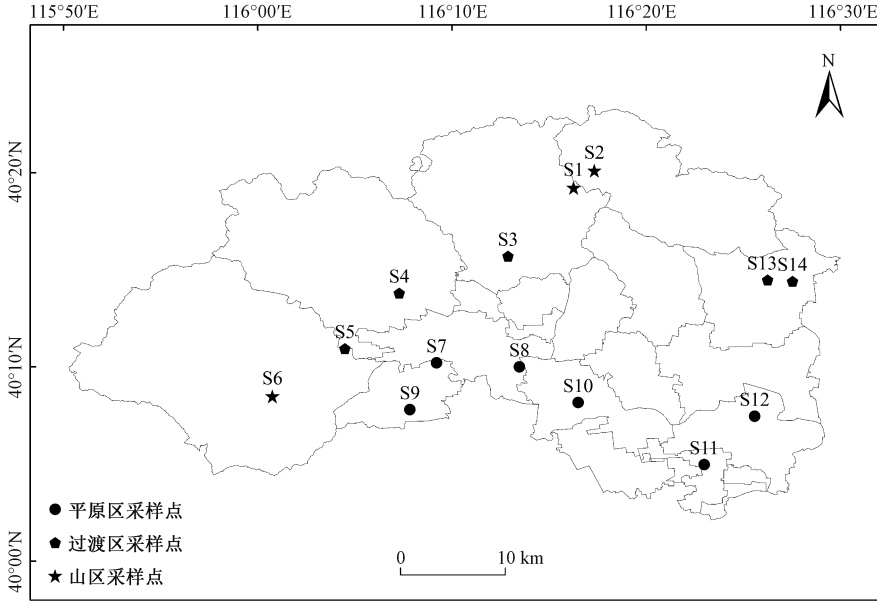


图1 研究区采样点分布示意图

Fig.1 Distribution of sampling sites in the study area

1.3 综合污染评价法

单指标污染标准指数法是以单因子污染指数法为基础,考虑了原生地下水的重金属自然背景值,计算结果可以直接反映地下水污染情况^[10,23]。计算公式如下:

$$P_i = \frac{c_i - c_{oi}}{c_{III_i}} \quad (1)$$

式中: P_i 表示第*i*种金属的污染指数; c_i 表示第*i*种金属的质量浓度,mg/L; c_{oi} 表示第*i*种金属的自然背景浓度,mg/L; c_{III_i} 表示第*i*种金属的《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017)Ⅲ类标准限值^[24],mg/L。

综合污染评价法是依据各采样点单指标评价结果中污染最为严重的指标的等级,来确定采样点综合污染等级^[23],分级标准参见表1。

表1 单指标污染评价分级标准

Table 1 Single factor standard grade

项目	P_i				
	≤0	>0~0.2	>0.2~0.6	>0.6~1	>1~1.5
污染等级	I	II	III	IV	V
污染类别	未污染	轻污染	中污染	较重污染	严重污染

1.4 健康风险评价模型

本研究选用在国内外获得广泛应用的美国国家环境保护局(U.S. EPA)健康风险评价模型,基

于饮水和皮肤入渗途径,对成人与儿童进行地下水重金属健康风险评价^[25-26]。所用模型包括非致癌物质(Hg、Mn、Fe、Cu、Se、Zn和Pb)评价模型和致癌物质(As、Cd和Cr⁶⁺)评价模型^[27-28]。

饮水途径的人群日均暴露剂量:

$$ADD_{ing} = \frac{C_i \times IR \times ED \times EF}{BW \times AT} \quad (2)$$

皮肤入渗途径的人群日均暴露剂量:

$$ADD_{derm} = \frac{C_i \times SA \times ET \times ED \times EF \times CF \times PC}{BW \times AT} \quad (3)$$

式中: ADD_{ing} 、 ADD_{derm} 分别表示饮水途径、皮肤入渗途径的人群日均暴露剂量,mg/(kg·d);其余参数的含义、取值和单位见表2^[29-30]。

非致癌物的健康风险评价模型:

$$R_i^n = \frac{ADD}{RfD} \times 10^{-6} \quad (4)$$

致癌物的健康风险评价模型:

$$R_i^c = ADD \times SF \quad (5)$$

式中: R_i^n 表示金属*i*的非致癌风险值, R_i^c 表示金属*i*的致癌风险值,本研究依据国际辐射防护委员会(ICRP)推荐的标准值(5.0×10^{-5})对地下水健康风险进行评判^[31];SF表示致癌斜率因子,RfD表示日均摄入参考剂量,取值见表3^[10,32-34]。

表 2 健康风险评估模型参数
Table 2 Parameters of health risk assessment model

参数	含义	取值	单位	参数	含义	取值	单位
IR	日均饮水量	成人:2.2 儿童:1.0	L	ED	暴露持续时间	成人:30 儿童:9	a
ET	每天的暴露时间	成人:0.633 3 儿童:0.416 7	h/d	SA	接触表面积	成人:18 000 儿童:8 000	cm ²
BW	人均体重	成人:70 儿童:22	kg	AT	暴露平均时长	成人:10 500 儿童:3 150	d
CF	体积转化因子	0.001	mL/cm ³	PC	入渗系数	见表 3	cm/h
EF	暴露频率	350	d/a	C _i	金属 i 的质量浓度	实测结果	μg/L

表 3 健康风险评估模型参数值
Table 3 Values of parameters related to the health risk assessment model

金属元素	PC/(×10 ⁻³ cm/h)	SF/(kg·d/mg)		RfD/[mg/(kg·d)]	
		饮水途径	皮肤入渗途径	饮水途径	皮肤入渗途径
As	1.8	1.5	3.66	—	—
Cr ⁶⁺	2	41	41	—	—
Cd	1	6.1	6.1	—	—
Fe	0.1	—	—	0.3	0.045
Mn	0.1	—	—	0.046	0.001 8
Cu	0.6	—	—	0.04	0.012
Se	1	—	—	0.005	0.005
Zn	0.6	—	—	0.3	0.001
Hg	1.8	—	—	0.000 3	0.000 3
Pb	0.004	—	—	0.001 4	0.000 42

注:“—”表示不涉及。

1.5 数据分析

对地下水样品原始检测数据的整理在 Excel 2019 软件中进行;利用 SPSS Statistics 25 软件对数据进行 Pearson 相关分析和主成分分析,明晰地下水中重金属间的相关联系;利用 ArcMap 10.8 软件绘制采样点分布图和重金属浓度空间分布图;利用 Origin 2022 软件绘制重金属浓度时间变化图。

2 结果与讨论

2.1 地下水中重金属的浓度与分布特征

各采样点地下水中重金属的浓度均值排序为 $\rho(\text{Fe}) > \rho(\text{Zn}) > \rho(\text{Mn}) > \rho(\text{As}) > \rho(\text{Se}) > \rho(\text{Cu})$, 其余元素未检出。所有样品的重金属浓度均符合《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017) I ~ III 类水质标准限值(表 4), 大部分重金属在区域内表现出较高的空间变异性(变异系数 > 100%)。其中:As 和 Mn 在平原区的变异系数最大, 分别为 105% 和 190%;Zn 和 Fe 在过渡区的变异系数最大, 分别为 211% 和 168%。这表明区域内不同采样点的重金属浓度相差较大。此外,Zn 和 Fe 在过渡区的峰度相对较高, 表明区域内存在异常

高值。

就空间分布而言,地下水中 As、Mn 和 Cu 的浓度整体呈西北低、东南高的特征(图 2), 其中 S12 采样点的平均浓度最高 [$\rho(\text{As}) = 5.04 \mu\text{g/L}$, $\rho(\text{Mn}) = 4.36 \mu\text{g/L}$, $\rho(\text{Cu}) = 0.38 \mu\text{g/L}$]。Fe 浓度高值主要出现在东南部平原区 S11 采样点 (13.88 $\mu\text{g/L}$) 和 S12 采样点 (18.52 $\mu\text{g/L}$) 处。平原区东南方向人口相对集中, 工业生产活动较多, 大量工业废水排入附近河流, 加之地下水过度开采导致水位下降, 改变了原有地下水动力条件, 促使地表污水入渗地下, 造成地下水中的重金属浓度升高。Se 的空间分布呈现为中西部浓度高, 最大值出现在 S5 采样点 (0.52 $\mu\text{g/L}$) 处。S5 采样点西北方向地下蕴藏一定的 Se 资源, 且地下水流向为从西北向东南, 由此可能造成了 S5 采样点地下水中 Se 的含量相对较高。Zn 的质量浓度分布存在区域差异, 过渡区最高(平均值为 6.81 $\mu\text{g/L}$), 且浓度高值主要出现在 S4 采样点 (12.88 $\mu\text{g/L}$) 和 S14 采样点 (10.09 $\mu\text{g/L}$), 其余点位浓度偏低。有研究发现, Zn 一般可作为农业活动的标识元素^[35]。过渡区产业类型以种植业为主, 肥料施用不当可能会使土壤中的 Zn 元素不断积累, 并通过灌溉入渗使地下水中 Zn 的浓度升高。

表4 地下水重金属浓度分析统计
Table 4 Analysis of heavy metal concentration in groundwater

项目	区域	检出范围/($\mu\text{g/L}$)	平均值/($\mu\text{g/L}$)	变异系数/%	偏度	峰度
As	山区	0.34~1.38	0.69±0.29	42.0	0.93	0.00
	过渡区	0.23~1.51	0.67±0.28	41.8	0.88	0.89
	平原区	0.38~8.21	1.94±2.04	105	1.99	3.00
Fe	山区	0.54~13.20	3.35±2.84	84.8	1.26	0.93
	过渡区	0.90~79.60	7.30±12.25	168	5.32	31.26
	平原区	0.90~41.00	9.98±9.82	98.4	1.26	1.11
Mn	山区	0.09~2.04	0.54±0.47	87.0	2.08	4.38
	过渡区	0.07~3.90	0.88±0.83	94.3	2.11	5.15
	平原区	0.07~20.40	2.20±4.17	190	3.57	12.59
Cu	山区	0.09~0.58	0.23±0.13	56.5	0.88	0.56
	过渡区	0.09~0.51	0.21±0.11	52.4	1.04	0.78
	平原区	0.09~1.24	0.32±0.29	90.6	2.02	3.59
Se	山区	0.09~0.60	0.36±0.15	41.7	-0.27	-0.90
	过渡区	0.09~0.84	0.39±0.17	43.6	0.08	0.43
	平原区	0.07~0.98	0.34±0.20	58.8	0.51	0.65
Zn	山区	0.80~18.20	3.70±4.44	120	2.13	4.49
	过渡区	0.80~68.00	6.81±14.38	211	3.72	13.76
	平原区	0.80~19.40	3.25±3.93	121	2.43	6.42

注:Cr⁶⁺、Cd、Hg、Pb 未检出。

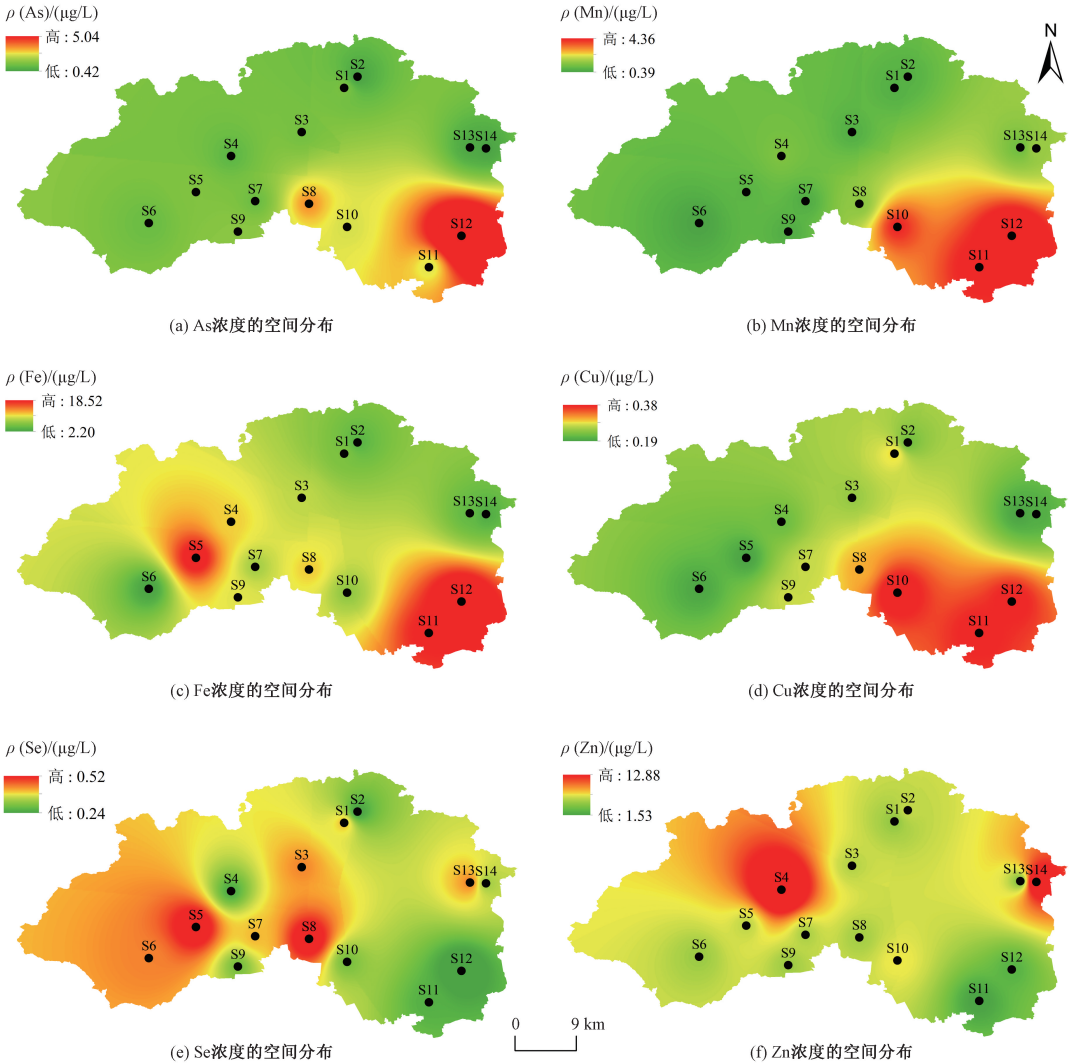


图2 地下水重金属浓度的空间分布

Fig. 2 Spatial distribution of heavy metal concentration in groundwater

2.2 地下水重金属污染评价

研究区域地下水中重金属的浓度具有明显的随季节变化的特征(图3),其中As、Mn和Cu浓度的季节变化在平原区最为显著,Fe和Se浓度的季节变化在整个研究区均比较显著。整体而言,夏季浓度最高,这可能与该区域在夏季存在大量降水入渗补给有关,降水通过地表径流将污染物带入地下水,增加了地下水中重金属的浓度。

的季节变化在整个研究区均比较显著。整体而言,夏季浓度最高,这可能与该区域在夏季存在大量降水入渗补给有关,降水通过地表径流将污染物带入地下水,增加了地下水中重金属的浓度。

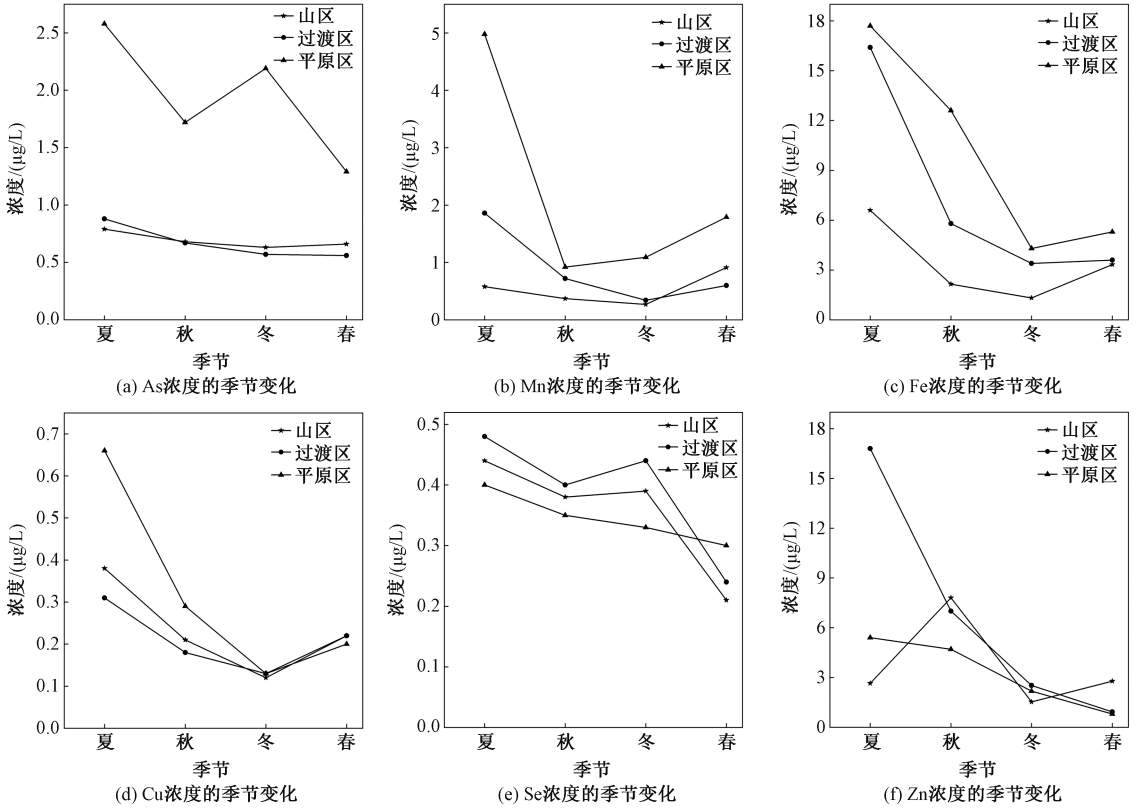


图3 地下水重金属浓度的季节变化

Fig. 3 Change of heavy metal concentration in groundwater in different seasons

山区含水层主要为碳酸盐岩类岩溶水及岩溶裂隙水含水组,富水性较差。山区地下水类型以HCO₃-Ca·Mg型为主,主要受自然环境的影响^[20]。由于S2采样点位于山区森林(人类活动较少区域),选取该采样点的检测结果作为自然背景值^[10]。As、Mn、Fe、Cu、Se、Zn的自然背景值分别为0.41、0.10、1.15、0.10、0.09、0.80 µg/L。根据重金属浓度季节变化特征,选取夏季样本检测数据进行综合污染评价(图4)。评价结果显示,各重金属元素的单指标污染指数排序为As>Fe>Mn>Se>Zn>Cu,其中As的污染指数平均值为0.12,中位值为0.06。整体而言,研究区域地下水水质较好。

性检验 $P \leq 0.01$ 水平,As与Mn、As与Fe、Cu与Mn的相关系数分别为0.77、0.73、0.83。这说明Fe、Mn、Cu和As两两之间存在显著的正相关关系,4种元素可能具有相同的来源或相近的迁移过程。Zn、Se与其他重金属元素均呈负相关,说明2种元素可能与其他元素具有不同的来源。

2.3 重金属来源解析

重金属元素间的Pearson相关分析结果如图5所示。在相关性检验 $P \leq 0.05$ 水平,As与Cu、Mn与Fe的相关系数分别为0.65、0.62;在相关

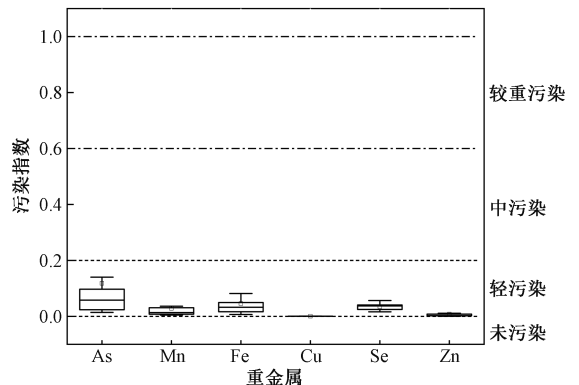
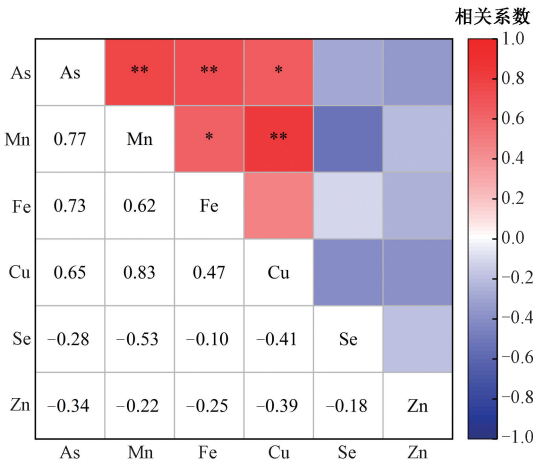


图4 地下水重金属单指标污染标准指数
Fig. 4 Single pollution index of heavy metals in groundwater



注：“*”表示 $P \leq 0.05$ ，“**”表示 $P \leq 0.01$ 。

图5 地下水水质参数 Pearson 相关性

Fig. 5 Pearson correlation of quality parameters in groundwater

借助主成分分析,可进一步解析地下水中重金属的来源^[36]。KMO (0.725) 和 Bartlett 球度检

验结果 ($P < 0.001$) 表明,6种重金属元素适合进行主成分分析。由表5和表6可知,地下水重金属主成分分析共识别出2种主成分,两者共解释了总方差的76.976%,其中主成分1和主成分2的贡献率分别为56.107%和20.869%。主成分1载荷分析结果显示,As、Mn、Fe、Cu具有较高的载荷,权重系数分别为0.890、0.933、0.758、0.867,表明四者间的相关性较强。这一结果与Pearson相关分析结果相同。As、Mn、Fe、Cu的空间分布特征较相似,浓度高值主要出现在平原区东南方向。一般而言,这些重金属的来源主要与工业活动有关,由此可推断主成分1主要对应工业源。主成分2载荷分析结果显示,Se具有较高的载荷,权重系数为0.777,但在相关性分析中,Se与其他重金属元素的相关性不显著,且空间分布存在差异,表明Se可能有独立的来源。根据空间分布特征,推断Se来源于地下Se资源解析迁移,属于地质成因。

表5 地下水重金属主成分分析结果

Table 5 Principal component analysis results of heavy metals in groundwater

成分	初始特征值			提取载荷平方和			旋转载荷平方和		
	特征值	方差百分比/%	累积贡献率/%	特征值	方差百分比/%	累积贡献率/%	特征值	方差百分比/%	累积贡献率/%
1	3.366	56.107	56.107	3.366	56.107	56.107	3.358	55.971	55.971
2	1.252	20.869	76.976	1.252	20.869	76.976	1.260	21.004	76.976
3	0.724	12.063	89.039	—	—	—	—	—	—
4	0.332	5.534	94.573	—	—	—	—	—	—
5	0.218	3.627	98.199	—	—	—	—	—	—
6	0.108	1.801	100.000	—	—	—	—	—	—

注：“—”表示特征值小于1的成分未被提取和旋转。

表6 地下水重金属元素因子载荷

Table 6 Heavy metal factor loadings in groundwater

重金属元素	主成分1	主成分2
As	0.890	0.119
Mn	0.933	-0.195
Fe	0.758	0.225
Cu	0.867	-0.033
Se	-0.465	0.777
Zn	-0.402	-0.738

2.4 健康风险评价

利用健康风险评价模型评价了地下水中重金属通过饮水和皮肤入渗途径对成人与儿童造成的健康风险(表7)。由评价结果可知,饮水途径的健康风险比皮肤入渗途径大2个数量级,说明饮水途径是主要暴露途径。这与王晓东等^[10]和付蓉洁等^[34]的研究结果相同。此外,儿童的健康风险是成人的1.4倍,说明儿童对地下水中重金属

产生的健康危害更敏感,地下水健康风险评价应重点关注儿童饮水健康。

就非致癌风险而言,非致癌风险值在 $3.61 \times 10^{-9} \sim 7.70 \times 10^{-9}$ 之间,表明两种暴露途径对成人与儿童所产生的非致癌风险远低于ICRP推荐的标准值 (5.0×10^{-5}),处于荷兰建设环保局推荐的可忽略水平 (1.0×10^{-8})^[26],说明两种暴露途径所产生的健康危害可忽略不计。

就致癌风险而言,致癌风险值总体呈现平原区>山区>过渡区的变化趋势。饮水途径的致癌风险数量级为 $10^{-5} \sim 10^{-4}$,其中平原区的饮水途径致癌风险超过了ICRP推荐的标准值 (5.0×10^{-5}) 和U.S.EPA推荐的最大可接受风险水平 (1.0×10^{-4})^[25],表明饮水途径可能具有潜在致癌风险。因此,当地居民将平原区地下水作为饮用水时,需关注地下水中As元素的含量^[9]。

表 7 重金属经饮水和皮肤入渗途径产生的人群健康风险
Table 7 Health risks posed of heavy metal through drinking water and skin penetration in groundwater

类型	途径	金属	山区		过渡区		平原区	
			成人	儿童	成人	儿童	成人	儿童
非致癌	饮水	Mn	3.69×10^{-10}	5.34×10^{-10}	6.01×10^{-10}	8.70×10^{-10}	1.50×10^{-9}	2.17×10^{-9}
		Fe	3.51×10^{-10}	5.08×10^{-10}	7.65×10^{-10}	1.11×10^{-9}	1.05×10^{-9}	1.51×10^{-9}
		Cu	1.81×10^{-10}	2.61×10^{-10}	1.65×10^{-10}	2.39×10^{-10}	2.51×10^{-10}	3.64×10^{-9}
		Se	2.26×10^{-9}	3.27×10^{-9}	2.45×10^{-9}	3.54×10^{-9}	2.14×10^{-9}	3.09×10^{-9}
		Zn	3.88×10^{-10}	5.61×10^{-10}	7.13×10^{-10}	1.03×10^{-9}	3.40×10^{-10}	4.92×10^{-9}
	皮肤入渗	Mn	4.88×10^{-12}	4.55×10^{-12}	7.96×10^{-12}	7.41×10^{-12}	1.99×10^{-11}	1.85×10^{-11}
		Fe	1.21×10^{-12}	1.13×10^{-12}	2.64×10^{-12}	2.46×10^{-12}	3.61×10^{-12}	3.36×10^{-12}
		Cu	1.87×10^{-12}	1.74×10^{-12}	1.71×10^{-12}	1.59×10^{-12}	2.61×10^{-12}	2.42×10^{-12}
		Se	1.17×10^{-11}	1.09×10^{-11}	1.27×10^{-11}	1.18×10^{-11}	1.11×10^{-11}	1.03×10^{-11}
		Zn	3.62×10^{-11}	3.36×10^{-11}	6.65×10^{-11}	6.19×10^{-11}	3.18×10^{-11}	2.95×10^{-11}
	风险值	3.61×10^{-9}	5.19×10^{-9}	4.79×10^{-9}	6.88×10^{-9}	5.35×10^{-9}	7.70×10^{-9}	
致癌	饮水	As	3.25×10^{-5}	4.70×10^{-5}	3.16×10^{-5}	4.57×10^{-5}	9.15×10^{-5}	1.32×10^{-4}
	皮肤入渗	As	7.40×10^{-7}	6.89×10^{-7}	7.19×10^{-7}	6.69×10^{-7}	2.08×10^{-6}	1.94×10^{-6}
	风险值		3.33×10^{-5}	4.77×10^{-5}	3.23×10^{-5}	4.64×10^{-5}	9.35×10^{-5}	1.34×10^{-4}

2.5 讨论

研究区地下水中重金属的浓度未超过《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017) III类标准限值,表明研究区地下水环境质量处于可持续的安全范围内。经综合污染评价发现,As是影响研究区地下水水质的主要因子。与华北地区其他城市相比(表8),研究区域地下水中As的浓度低于廊坊^[37],但高于泰安^[28]和石家庄^[13]。根据空间分布特征,地下水中As的浓度高值主要分布在工业生产比较集中的平原区,而来源解析结果显示,其主要来源于工业生产活动,因此,建议加强工业生产“三废”排放监控。

主要风险物质,并对地下水开展有针对性的有效处理后,再供居民使用,能更好地保障居民饮水安全。

需要指出的是,本次研究仅选取了乡镇源地作为监测点,存在一定的局限性。风险评价模型采用的参数与实际风险人群的平均暴露剂量、个人体质和年龄等具体指标存在差异,并且供居民饮用的地下水均已经过自来水厂的处理,以上情况均可能使风险评价结果偏高。因此,当前对研究区域地下水中重金属的健康风险评估还只是处于初步阶段,还需在今后的工作中作进一步完善。

表 8 城市间的致癌重金属浓度对比

Table 8 Comparison of carcinogenic heavy metal concentrations in groundwater with other cities

城市/区域	μg/L			
	As	Cd	Cr ⁶⁺	参考文献
华北典型区域	1.22	未检出	未检出	本研究
石家庄	0.93	0.89	2.06	[13]
廊坊	3.54	22.60	未检出	[37]
泰安	0.35	0.22	39.11	[28]

地下水中As的浓度虽然不高,但由于其具有较强的毒性,经健康风险评估发现,平原区可能具有潜在致癌风险。研究区域地下水的潜在风险因子为As,与廊坊(Cd)和泰安(Cr⁶⁺)地下水的主要健康风险因子存在差异。因此,仅依据水质标准不足以判定地下水的饮用安全性,否则可能会忽视致癌重金属对人体健康的危害。依据水质评价标准和健康风险评估结果识别出影响饮水安全的

3 结论

1) 研究区域所有地下水样品中的重金属浓度均未超过《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017) III类标准限值,表明研究区地下水环境质量处于可持续的安全范围内。研究区地下水重金属浓度分布呈现显著的空间差异。As、Mn和Cu的浓度整体呈西北低、东南高的特征,S12采样点处浓度值最高。Se的空间分布呈现为中西部浓度高,S5采样点处的浓度最高。

2) 研究区地下水重金属浓度的季节变化显著,夏季浓度最高。根据综合污染评价结果,研究区域地下水水质较好。

3) 对地下水中的重金属元素进行相关性分析和主成分分析,结合重金属元素空间分布特征可推断:As、Cu、Fe和Mn主要来源于工业生

产活动, Se 主要来源于地下 Se 资源解析迁移过程。

4) 健康风险评估结果显示, 非致癌重金属产生的健康危害可忽略不计。As 是平原区潜在风险因子, 应优先对其开展监控。

参考文献 (References):

- [1] 水利部. 2021 年中国水资源公报 [R]. 北京: 水利部, 2022.
- [2] 徐丽丽, 束龙仓, 李伟, 等. 2000—2020 年中国地下水开采时空演变特征 [J]. 水资源保护, 2023, 39 (4): 79-85, 93.
XU Lili, SHU Longcang, LI Wei, et al. Spatial and Temporal Evolution Characteristics of Groundwater Mining in China from 2000 to 2020 [J]. Water Resources Protection, 2023, 39 (4): 79-85, 93.
- [3] 环境保护部. 关于印发《全国地下水污染防治规划 (2011—2020 年) 》的通知: 环发 [2011] 128 号 [A]. 2011-10-28.
- [4] 生态环境部. 2020 年中国生态环境状况公报 (摘录) [J]. 环境保护, 2021, 49 (11): 47-68.
- [5] 钱建平, 李伟, 张力, 等. 地下水中重金属污染源及研究方法综述 [J]. 地球与环境, 2018, 46 (6): 613-620.
QIAN Jianping, LI Wei, ZHANG Li, et al. Source and Research Status of Heavy Metal Pollution in Groundwater: A Review [J]. Earth and Environment, 2018, 46 (6): 613-620.
- [6] HE S, WU J H. Hydrogeochemical Characteristics, Groundwater Quality, and Health Risks from Hexavalent Chromium and Nitrate in Groundwater of Huanhe Formation in Wuqi County, Northwest China [J]. Exposure and Health, 2019, 11 (2): 125-137.
- [7] 张蓝天, 杨林生, 李海蓉, 等. 江苏沿海滩涂土壤重金属风险分析 [J]. 中国环境监测, 2023, 39 (2): 55-64.
ZHANG Lantian, YANG Linsheng, LI Hairong, et al. Analysis on the Risk of Heavy Metals in Coastal Soil of Jiangsu [J]. Environmental Monitoring in China, 2023, 39 (2): 55-64.
- [8] HASANVAND M, MOHAMMADI R, KHOSHNAMEVAND N, et al. Dose-Response Meta-Analysis of Arsenic Exposure in Drinking Water and Intelligence Quotient [J]. Journal of Environmental Health Science and Engineering, 2020, 18 (2): 1 691-1 697.
- [9] 谢浩, 邹胜章, 李军, 等. 重庆东南部岩溶水金属元素空间分布、源解析及健康风险评估 [J]. 环境科学, 2023, 44 (8): 4 304-4 313.
XIE Hao, ZOU Shengzhang, LI Jun, et al. Spatial Distribution, Source Analysis, and Health Risk Assessment of Metal Elements in Karst Water in Southeastern Chongqing [J]. Environmental Science, 2023, 44 (8): 4 304-4 313.
- [10] 王晓东, 田伟, 张雪艳. 宁夏地区地下水金属元素分布特征及健康风险评估 [J]. 环境科学, 2022, 43 (1): 329-338.
WANG Xiaodong, TIAN Wei, ZHANG Xueyan. Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Metal Elements for Groundwater in Ningxia [J]. Environmental Science, 2022, 43 (1): 329-338.
- [11] 林丽, 范薇, 周金龙, 等. 喀什地区浅层地下水重金属污染健康风险评估 [J]. 节水灌溉, 2020 (5): 93-98.
LIN Li, FAN Wei, ZHOU Jinlong, et al. Health Risk Assessment of Heavy Metals in Shallow Groundwater in Kashgar Region of Xinjiang [J]. Water Saving Irrigation, 2020 (5): 93-98.
- [12] 马常莲, 周金龙, 曾妍妍, 等. 新疆若羌县绿洲带地下水重金属来源解析及健康风险评估 [J]. 环境科学学报, 2023, 43 (2): 266-277.
MA Changlian, ZHOU Jinlong, ZENG Yanyan, et al. Source Analysis and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Groundwater in the Oasis Belt of Ruoqiang County, Xinjiang [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2023, 43 (2): 266-277.
- [13] 陈慧, 赵鑫宇, 宋圆梦, 等. 华北平原典型城市 (石家庄) 地下水重金属污染源解析与健康风险评估 [J]. 环境科学, 2023, 44 (9): 4 884-4 895.
CHEN Hui, ZHAO Xinyu, SONG Yuanmeng, et al. Source Analysis and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Groundwater of Shijiazhuang, A Typical City in North China Plain [J]. Environmental Science, 2023, 44 (9): 4 884-4 895.
- [14] GE Y X, WU J, LI B H, et al. Analysis and Evaluation of Variation Characteristics in Groundwater Resources Carrying Capacity in Beijing Between 2010 and 2020 [J]. Sustainability, 2022, 14 (15): 9200.
- [15] 李捷, 姜颖, 滕彦国, 等. 凉水河流域地下水水化学特征和时空变化规律 [J]. 中国环境科学, 2022, 42 (4): 1 847-1 853.

- LI Jie, JIANG Ying, TENG Yanguo, et al. Hydrochemical Characteristics and Spatial-Temporal Variations of Groundwater in the Liangshui River Basin, Beijing [J]. *China Environmental Science*, 2022, 42(4): 1 847-1 853.
- [16] 孙春媛,刘波,赵红磊,等.昌平平原区浅层地下水化学特征及水质评价[J].*北京水务*,2022(3):43-47.
- SUN Chunyuan, LIU Bo, ZHAO Honglei, et al. Hydrochemical Characteristics and Water Quality Evaluation of Shallow Groundwater in Changping Plain[J]. *Beijing Water*, 2022(3): 43-47.
- [17] 肖勇,莫培,尹世洋,等.北京南郊平原地下水化学特征及成因分析[J].*环境工程*,2021,39(8):99-107.
- XIAO Yong, MO Pei, YIN Shiyang, et al. Hydrochemical Characteristics and Genesis of Groundwater in Southern Suburb of Beijing Plain[J]. *Environmental Engineering*, 2021, 39(8): 99-107.
- [18] JIANG T S, QI J Y, WANG M Y, et al. Seasonal Variations of Hydrochemical Characteristics of Groundwater in Changping Plain, Beijing[J]. *Journal of Resources and Ecology*, 2017, 8(6): 655-663.
- [19] 秦景,牛文龙.北京西南部山前平原区地下水水质评价及其影响因素[J].*中国水利水电科学研究院学报*,2020,18(3):161-169.
- QIN Jing, NIU Wenlong. Water Quality Assessment and Influencing Factors of Groundwater in the Piedmont Plain Area in Southwest Beijing[J]. *Journal of China Institute of Water Resources and Hydropower Research*, 2020, 18(3): 161-169.
- [20] 肖勇,邵景力,顾晓敏,等.北京昌平平原区地下水污染特征[J].*南水北调与水利科技*,2015,13(2):252-256.
- XIAO Yong, SHAO Jingli, GU Xiaomin, et al. Characteristics of Groundwater Pollution in Changping Plain of Beijing [J]. *South-to-North Water Transfers and Water Science & Technology*, 2015, 13(2): 252-256.
- [21] 张霓,高赛,罗昊,等.基于地下水可持续利用的昌平区水源规划分析[J].*北京水务*,2021(6):20-25.
- ZHANG Ni, GAO Sai, LUO Hao, et al. Analysis of Water Source Planning for Sustainable Utilization of Groundwater in Changping District [J]. *Beijing Water*, 2021(6): 20-25.
- [22] 顾晓敏,崔亚莉,肖勇,等.昌平区山前平原地下水位空间变异性特征分析[J].*水文地质工程地质*,2015,42(2):10-15,23.
- GU Xiaomin, CUI Yali, XIAO Yong, et al. Spatial Variability of Groundwater Levels of Piedmont in the Changping District [J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2015, 42(2): 10-15, 23.
- [23] 张兆吉,费宇红,郭春艳,等.华北平原区域地下水污染评价[J].*吉林大学学报(地球科学版)*,2012,42(5):1 456-1 461.
- ZHANG Zhaoji, FEI Yuhong, GUO Chunyan, et al. Regional Groundwater Contamination Assessment in the North China Plain [J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 2012, 42(5): 1 456-1 461.
- [24] 国土资源部,水利部.地下水质量标准:GB/T 14848—2017[S].北京:中国标准出版社,2017.
- [25] 师环环,潘羽杰,曾敏,等.雷州半岛地下水重金属来源解析及健康风险评价[J].*环境科学*,2021,42(9):4 246-4 256.
- SHI Huanhuan, PAN Yujie, ZENG Min, et al. Source Analysis and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Groundwater of Leizhou Peninsula [J]. *Environmental Science*, 2021, 42(9): 4 246-4 256.
- [26] 谢浩,梁永平,李军,等.龙子祠泉域地下水金属元素分布特征及健康风险评价[J].*环境科学*,2021,42(9):4 257-4 266.
- XIE Hao, LIANG Yongping, LI Jun, et al. Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Metal Elements in Groundwater in Longzici Spring Area [J]. *Environmental Science*, 2021, 42(9): 4 257-4 266.
- [27] 张清华,韦永著,曹建华,等.柳江流域饮用水源地重金属污染与健康风险评价[J].*环境科学*,2018,39(4):1 598-1 607.
- ZHANG Qinghua, WEI Yongzhu, CAO Jianhua, et al. Heavy Metal Pollution of Drinking Water Sources in Liujiang River Basin, and Related Health Risk Assessment [J]. *Environmental Science*, 2018, 39(4): 1 598-1 607.
- [28] 孟令华,孔德金,王磊,等.泰安市城区地下水重金属含量及健康风险评价[J].*干旱区资源与环境*,2022,36(12):113-118.
- MENG Linghua, KONG Dejin, WANG Lei, et al. The Heavy Metal Content and Health Risk Assessment of Groundwater in Urban Area of Tai'an [J]. *Journal of Arid Land Resources and Environment*, 2022, 36

- (12):113-118.
- [29] 环境保护部. 中国人群暴露参数手册(成人卷) [M]. 北京:中国环境科学出版社,2013.
- [30] 段小丽. 中国人群暴露参数手册(儿童卷)概要 [M]. 北京:中国环境科学出版社,2016.
- [31] U.S. EPA. Available Information on Assessment Exposure from Pesticides in Food—A User's Guide [R]. Washington: Environmental Protection Agency, Office of Pesticide Programs,2000.
- [32] 环境保护部. 污染场地风险评估技术导则: HJ 25.3—2014[S]. 北京:中国环境科学出版社,2014.
- [33] U.S. EPA. Exposure Factors Handbook;EPA/600/P-95/002Fa[R]. Washington;U.S. EPA,1992.
- [34] 付蓉洁,辛存林,于爽,等. 石期河西南子流域地下水重金属来源解析及健康风险评估[J]. 环境科学,2022,43(12):1-15.
FU Rongjie, XIN Cunlin, YU Shi, et al. Analysis of Heavy Metals Sources in Groundwater and Assessment of Health Risk: An Example from the Southwest Sub-basin of Shiqi River [J]. Environmental Science,2022,43(12):1-15.
- [35] 唐梦珊,吕志远,赵晓涵,等. 喷锌对黄土高原小麦籽粒营养品质及锌分布的影响[J]. 农业环境科学学报,2023,42(1):27-36.
TANG Mengshan, LYU Zhiyuan, ZHAO Xiaohan, et al. Effects of Zinc Spraying on Wheat Grain Nutritional Quality and Zinc Zistribution on the Loess Plateau [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2023,42(1):27-36.
- [36] 赵霏,李红芳,彭英湘,等. 典型涉污企业周边土壤重金属污染特征及潜在生态风险评估[J]. 中国环境监测,2022,38(3):126-136.
ZHAO Fei, LI Hongfang, PENG Yingxiang, et al. Characteristics and Potential Ecological Risks of Heavy Metal in Soils Around Typical Pollution-Related Enterprises [J]. Environmental Monitoring in China,2022,38(3):126-136.
- [37] 刘彬,崔邢涛,王学求,等. 河北省永清县地下水重金属来源识别及健康风险评估[J]. 生态与农村环境学报,2023,39(6):741-749.
LIU Bin, CUI Xingtao, WANG Xueqiu, et al. Source Identification and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Groundwater of Yongqing County, Hebei Province [J]. Journal of Ecology and Rural Environment,2023,39(6):741-749.