陕西某地区饮用水中低浓度重金属的测定及健康风险评价

陈双莉[1],冷雪[2],江元汝[1],赵彬[1]

(1.西安建筑科技大学 理学院,陕西 西安 710055;2.青岛明月海藻集团有限公司,山东 胶南 266400)

摘 要:测定12种生活饮用水样本中的铁、锌、铜、铬、铅、镉6种重金属的浓度,并应用美国环保局推荐的健康风险评价模型对这12种水样中的重金属引起的健康风险做了初步评价。结果表明,在12种生活饮用水中,6种重金属的浓度分别为Fe(0.554 5~2.057 3)×10^{-4}mg/L,Zn(0.002 7~0.455 4)mg/L,Cu(0.002 0~0.021 0)mg/L,Cr(0.001 6~0.010 0)mg/L,Pb(0.008 0~0.014 0)mg/L,Cd(5.217~12.17)×10^{-5} mg/L,通过饮水途径所致健康风险中,4#样的健康风险最高2.13×10^{-4}/a,11#样的健康风险最低2.5×10^{-6}/a。

关键词:饮用水;重金属;健康风险;评价

中图分类号:X 824 **文献标识码**:A **文章编号**:1671-3206(2011)01-0164-03

Determination of low concentration heavy metals of drinking water and health risk assessment in a region of Shaanxi province

CHEN Shuang-li[1], *LENG Xue*[2], *JIANG Yuan-ru*[1], *ZHAO Bin*[1]

(1. School of Science, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China;
2. Qingdao Bright Moon Seaweed Group Co., Ltd., Jiaonan 266400, China)

Abstract: The experiment determines six kinds of heavy metals including iron, zinc, copper, chrome, lead and cadmium from the twelve drinking water samples. Health risks associated with 6 metals in drinking water were assessed using USEPA health risk assessment model. The results showed that the concentrations of the heavy metals in drinking water Fe(0.554 5×10^{-4} ~ 2.057 3×10^{-4})mg/L, Zn(0.002 7 ~ 0.455 4)mg/L, Cu(0.002 0 ~ 0.021 0)mg/L, Cr(0.001 6 ~ 0.010 0)mg/L, Pb(0.008 0 ~ 0.014 0)mg/L and Cd(5.217 ~ 12.17)×10^{-5}mg/L. Among the health risks caused by drinking, the largest risk is the sample of 4 and the lowest risk is the sample of 11.

Key words: drinking water; heavy metals; health risk; assessment

随着生活水平的提高,饮用水水质对身体健康的影响日益引起人们的重视。现代城市中的饮用水虽然大都经过水厂处理,但仍然存在重金属污染和有机毒物污染可能,同时由于给水管网的金属溶出造成的二次污染,这些污染均会对饮用用户造成不利的健康影响。同时由于不少农村地区仍存在饮用未经任何处理的地表水和地下水的现象,存在较大的健康风险[1]。基于上述问题,本研究对陕西省某市市区及郊区的12种生活用水中的重金属做了测定,并应用美国环保局推荐的健康风险评价模型对饮用水中重金属通过饮水途径所引起的健康风险作了初步评价。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

根据饮水习惯分别对陕西省某市周边地区的自来水、井水、山泉水等饮用水进行随机采样。

722 s分光光度计;thermoscientific石墨炉原子吸收光谱仪。

1.2 实验方法

1.2.1 铁和铬(VI)的含量测定 采用分光光度法。

1.2.2 铅、锌、铜、镉的含量测定 采用原子吸收光谱法。为了保证实验的有效性和验证分析方法的准确度和精度,采用国家标准《GB 5749—2006 生活饮用水质量标准》做比较。

1.3 评价模型

不同类型污染物通过饮用水途径进入人体后所引起的健康风险的评价模型包括致癌物所致健康危害的风险模型和非致癌物所致健康危害的风险模型:

收稿日期:2010-10-12 **修改稿日期**:2010-10-21

作者简介:陈双莉(1975-),女,山西原平人,西安建筑科技大学工程师,教师,从事无机化学实验与教学研究。电话:029-82201498-8502,E-mail:gbcsl@163.com

$$R_{ig}^{c} = \frac{[1 - \exp(-D_{ig} \cdot Q_{ig})]}{70} \quad (1)$$

$$R_{ig}^{c} = \frac{(D_{ig} \cdot 10^{-6})}{PAD_{ig} \cdot 70} \quad (2)$$

式(1)为致癌物所致健康危害的风险模型，其中 R_{ig}^{c} 为化学致癌物 i 经食入途径产生的平均个人致癌年风险(a^{-1})；Q_{ig} 为化学致癌物 i 经食入途径的单位体重日均暴露剂量 mg/(kg·d)；70 为人类平均寿命(a)。

式(2)是非致癌污染物所致健康危害的风险模型，其中 R_{ig}^{c} 为非致癌物 i 经食入途径所致健康危害的个人平均年风险(a^{-1})；PAD 为非致癌污染物 i 经食入途径的调整剂量 mg/(kg·d)。

通过饮水途径暴露的日均暴露剂量(D_{ig})可按下式进行计算：

$$D_{ig} = QC_i / W \quad (3)$$

Q 为成人平均每日饮水量，L/d（建议值为 2.2 L/d)；C_i 为化学致癌物或躯体毒物质的浓度，mg/L；W 为人均体重，kg（我国宜采用 60 kg）。

调整剂量(PAD_{ig})可按下式计算：

$$PAD_{ig} = \frac{PAD_{ig}}{\text{安全因子}} \quad (4)$$

RfD_{ig} 为非致癌污染物 i 的食入途径参考剂量 mg/(kg·d)，本研究中安全因子取值为 10。目前，对于饮用水中各有毒物质所引起的整体健康风险，假设各有毒物质对人体健康危害的毒性作用呈相加关系，而不是协同或拮抗关系，则饮用水总的健康危害风险 $R_{总}$ 为：

$$R_{总} = R_c + R_n \quad (5)$$

式(5)为饮用水中重金属整体健康风险评价模型[2-4]。

1.4　健康风险评价模型参数的选择

表 1　模型参数 Q_{ig} 值

Table 1　The values of Q_{ig} of model parameters

化学致癌物	饮水途径 Q_{ig}/[mg·(kg·d)$^{-1}$]
Cr^{6+}	41
Cd	6.1

表 2　模型参数 RfD_{ig} 值

Table 2　The values of RfD_{ig} of model parameters

非化学致癌物	饮水途径 RfD_{ig}/[mg·(kg·d)$^{-1}$]
Pb	1.40×10^{-3}
Cu	5.00×10^{-3}
Zn	3.00×10^{-4}
Fe	0.8

2　结果与讨论

在重金属浓度的数据处理上，采用标准曲线法和标准比较法 2 种方法。数据得出后，运用美国环保局推荐的健康风险评价模型进行评价。

2.1　饮用水中重金属含量

12 种生活饮用水中重金属含量分析结果见表 3。

表 3　生活饮用水中 6 种重金属的浓度

Table 3　The six kinds of heavy metals concentrations of drinking water samples

样品编号	Fe×10^{-4}/(mg·L^{-1})	Cr/(mg·L^{-1})	Cd×10^{-5}/(mg·L^{-1})	Zn/(mg·L^{-1})	Cu/(mg·L^{-1})	Pb/(mg·L^{-1})
1	0.554 5	0.009 4	9.565	0.367 4	0.015 0	0.014 0
2	0.704 8	0.005 8	11.30	0.110 5	0.021 0	0.008 0
3	1.456 2	0.001 6	12.17	0.455 4	0.007 0	0.011 0
4	2.057 3	0.010 0	10.43	0.002 7	0.005 0	0.010 0
5	0.554 5	0.001 6	9.56 5	0.011 6	0.005 0	0.012 0
6	-	-	6.087	0.254 2	0.004 0	0.011 0
7	1.005 3	-	7.826	0.214 7	0.002 0	0.012 0
8	-	-	6.087 5	0.157 2	0.002 0	0.009 0
9	-	-	5.217	0.160 8	0.003 0	0.010 0
10	-	-	6.957	0.209 3	0.004 0	0.011 0
11	-	-	6.087	0.128 4	0.002 0	0.011 0
12	-	-	6.087	0.291 9	0.012 0	0.012 0
GB 5749—2006	≤0.5	≤0.05	≤0.005	<1.0	≤1.0	≤0.01

注："-"代表实验方法未检出此金属离子，含量小于 0.001 mg/L

由表 3 可知，6 种重金属在各区饮用水中检测出的浓度范围分别为 Fe(0.554 5 ~ 2.057 3)×10^{-4} mg/L，Zn 0.002 7 ~ 0.455 4 mg/L，Cu 0.002 0 ~ 0.021 0 mg/L，Cr 0.001 6 ~ 0.010 0 mg/L，Pb 0.008 0 ~ 0.014 0 mg/L，Cd (5.217 ~ 12.17)×10^{-5} mg/L，与国标 GB 5749—2006 相比较

可知，在上述生活饮用水中，除了2#，4#，8#、9#以外，其余水均存在铅超标的问题。

2.2 健康危害风险与总风险

应用表3的数据，根据健康风险评价模型和参数，可以计算出12个水样中重金属通过饮水途径所造成的平均个人年风险和总风险，见表4、图1。

表4 生活饮用水中重金属饮水途径健康危害的风险(个人年风险/a)

Table 4 The health risk caused by heavy metals by the drinking water pathway

样品编号	$Fe\times10^{-13}$	$Cr\times10^{-4}$	$Zn\times10^{-6}$	$Cu\times10^{-9}$	$Pb\times10^{-8}$	$Cd\times10^{-7}$	总风险$\times10^{-5}$
1	3.63	2.02	6.41	15.70	5.24	3.06	20.9
2	4.51	1.24	1.93	22.00	2.99	3.61	12.6
3	9.53	0.34	7.95	7.33	4.12	3.89	4.24
4	13.5	2.13	0.05	5.24	3.74	3.33	21.3
5	3.63	0.34	0.20	5.24	4.49	3.06	3.46
6	-	-	4.44	4.19	4.12	1.94	0.47
7	6.58	-	3.75	2.10	4.49	1.67	0.40
8	-	-	2.74	2.10	3.37	1.94	0.30
9	-	-	2.81	3.14	3.74	2.22	0.31
10	-	-	3.65	4.19	4.12	1.94	0.39
11	-	-	2.24	2.10	4.12	2.50	0.25
12	-	-	5.10	1.26	4.49	1.94	0.53

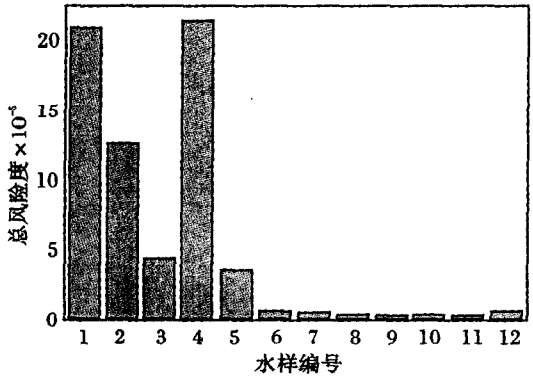

图1 生活饮用水中6种重金属通过饮水途径所引起的年健康总风险度

Fig. 1 The total health risk caused by the six kinds of heavy metals by the drinking water pathway

由表4和图1可知，以上12个水源中的非致癌重金属Fe，Zn，Cu，Pb通过饮水途径所引起健康危害的个人年风险分别介于$3.63\times10^{-13}\sim1.35\times10^{-12}$/a，$4.64\times10^{-8}\sim7.95\times10^{-6}$/a，$1.26\times10^{-9}\sim2.20\times10^{-8}$/a，$2.99\times10^{-8}\sim5.24\times10^{-8}$/a，非致癌重金属的个人年风险从大到小排列为Zn > Pb > Cu > Fe。USEPA的致癌风险评价指南认为，个人致癌风险水平处于$10^{-6}\sim10^{-4}$/a时是可以接受的。国际辐射防护委员会(ICRP)推荐的污染物所致健康危害的个人致癌风险可接受最大值为5.00×10^{-5}(即每年每百万人中因饮用水中各类污染物而受到健康危害或死亡的人数不能超过50人)[4]，这说明在这12种水中不存在非致癌重金属Fe，Zn，Cu，Pb的污染问题。致癌重金属Cr(Ⅵ)，Cd通过饮水途径所引起健康危害的个人年风险分别介于$3.4\times10^{-5}\sim2.13\times10^{-4}$/a，$1.67\times10^{-7}\sim3.89\times10^{-7}$/a。显然12个水源中的重金属Cd没有超过ICRP推荐的可接受最大值，这说明在这12种水源中不存在Cd的污染问题。但是重金属Cr(Ⅵ)却有3种水源超过了个人致癌风险可接受最大值，这意味着每年每百万人中会有30~200人因为饮用这些水而健康受到危害或死亡。

本实验沿用了美国环保局饮用水中重金属污染物对人体健康暴露风险评价方法，暴露途径仅考虑了平均饮水摄入，没有考虑其它有毒物质和暴露途径，如通过皮肤接触和以蒸汽形式吸入、饮食摄入等途径，实际上低估了重金属暴露的风险。另一方面，通过饮水暴露风险还与自来水在家庭管网中的停留时间、饮用者的生活方式、饮用习惯以及职业类型密切相关，这需要用更加复杂的暴露评价方法来得到消费人群接触污染物的平均暴露剂量，污染物暴露剂量在1 d中的分配，个人受到污染物最高暴露的机会。此外，采集水样的时间、地点还需要有一定的规律性，应考虑雨水、泥沙流动等其它因素对采集水样的影响。因次，本文对于生活饮用水中的重金属的暴露风险的研究尚待深入。

3 结论

(1)在12种生活饮用水中，与国标GB5749—2006相比，除了2#，4#，8#，9#水样铅浓度没有超标外，其余8种生活饮用水的铅浓度均略有超标；其余5种金属均在国标的范围内。 (下转第172页)

表4 分析结果对照

Table 4 Comparison results of two methods,

组分	1#		2#		3#	
	本法 /%	化学法 /%	本法 /%	化学法 /%	本法 /%	化学法 /%
TiO_2	34.53	34.59	34.33	34.37	35.59	35.62
BaO	65.44	65.51	65.18	65.21	64.99	65.08
MgO	0.018	0.020	0.023	0.024	0.020	0.022
SiO	0.17	0.15	0.26	0.25	0.22	0.22
FeO	0.002 5	0.002 0	0.003 7	0.003 5	0.001 9	0.002 1
SrO	0.074	0.070	0.095	0.089	0.080	0.075

由表4可知,本法测定结果与化学法测定结果基本符合。

3 结论

本文采用粉末压片-X射线荧光光谱法直接测定钛酸钡中Ba,Ti,Mg,Si,Fe,Sr的含量,制样方便,避免了化学法中复杂的前处理。校准样品采用高纯钛酸钡中以溶液的形式加入适当梯度量的杂质成分,经过超声后烘干研磨压片,样片中各组分分布均匀,晶型结构及粒度等均与待测试样具有良好的一致性。该方法分析周期短,分析结果准确可靠。

参考文献

[1] 中华人民共和国工业和信息化部,HG/T 3587—1999,电子工业用高纯钛酸钡[S].北京:化学工业出版社,1999.

[2] 邓时,古星.高纯超细钛酸钡粉体中钡钛的测定[J].理化检验:化学分析,1989,25(3):53.

[3] 范广能,皇甫立霞,施建军.纳米钛酸钡中钡和钛含量的快速测定[J].化工时刊,2005,19(10):27-28.

[4] 侯兰欣,刘梅生,郭金童.原子吸收法测定高纯钛酸钡中的Cu,Fe[J].河北师范大学学报,1999(2):76-78.

[5] 徐锐,韩光喜,徐晓明,等.流动注射微分光度法测定钛酸钡烧结物中微量钡[J].化学研究与应用,2008,20(5):577-579.

[6] 李慧芝,孟昭典,杨淑荣.ICP-AES法测定钛酸钡种陶瓷中十种常量微量元素[J].陶瓷研究,1994,9(2):102-104.

[7] 董发昕,胡怀明,贾婴奇.电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钛酸钡纳米粉体中7种杂质元素[J].理化检验—化学分册,2008,44(8):773-774.

[8] 张建波,朱丽辉,林力.X-射线荧光光谱法测定钛白粉中磷铁锆铌[J].冶金分析,2009,29(1):40-43.

[9] 梁钰.X-射线荧光光谱分析基础[M].北京:科学出版社,2007:74-77.

[10] 梁钰.X-射线荧光光谱分析基础[M].北京:科学出版社,2007:128.

(上接第166页)

(2)在12种生活饮用水中,4#水样的年健康总风险最高,达到2.13×10^{-4}/a;8#水样的年健康总风险最低,为2.5×10^{-6}/a;其余10种生活饮用水的年健康总风险则在两者之间。

(3)在12种生活饮用水中,有5种Cr(Ⅵ)超过了国际辐射防护委员会(ICRP)推荐的污染物所致健康危害的个人致癌风险可接受最大值5.00×10^{-5},意味着每一种水每年每百万人中有超过50个人饮用这些水而健康受到危害和死亡。

(4)在12种生活饮用水中,致癌物质铬(Ⅵ),镉的年健康风险总体高于非致癌物质锌、铁等重金属的年健康风险。

根据实验数据,建议生活在矿区和污水排放区尽量不要直接饮用浅层井水和泉水。

参考文献:

[1] 高继军,张力平,黄圣彪,等.北京市饮用水源水重金属污染物健康风险的初步评价[J].环境科学,2004,25(2):47-50.

[2] 李福勤,王冬云.饮用水水质与健康[J].河北建筑科技学院学报,1998,15(3):35-39.

[3] 滕丽华.宁波市饮用水中重金属铁锌铜健康风险度评价[J].广东微量元素科学,2007,14(6):33-36.

[4] 曹德菊,岳永德,黄祥明,等.巢湖水体Pb,Cu,Fe污染的环境质量评价[J].中国环境科学,2004,24(4):509-512.

[5] USEPA. Risk assessment guidance for superfund. Volume I—human health evaluation manual (Part A) [R]. Washington DC: Office of Emergency and Remedial Response USEPA, EPAP 540P 189P002, 1989:345.