



上海市科技专著出版资金资助

Health Risk Assessment on Heavy Metals in Water Environment of Shanghai

上海市水环境中重金属类污染物的健康风险评价

李丽娜 吕炳全 编著



同济大学出版社
TONGJI UNIVERSITY PRESS



上海市人民政府新闻办公室

International Conference on Heavy Metals in the Environment, Shanghai

上海市水环境中重金属类污染物治理的国际研讨

2007年 10月26日 星期三





上海市科技专著出版资金资助
上海市年度重点图书

中国科学院知识创新工程“新锐计划”项目资助

上海市科委社会发展重点项目

公益性行业(农业)科研专项经费项目

国家自然科学基金项目

中国科学院知识创新工程重要方向项目

Health Risk Assessment on Heavy Metals in Water Environment of Shanghai

上海市水环境中重金属类 污染物的健康风险评估

李丽娜 吕炳全 编著



同济大学出版社
TONGJI UNIVERSITY PRESS

内 容 提 要

重金属是一类在环境中难以降解,并可通过食物链在动物和人体中富集的污染物,对人体健康和生态系统危害极大。因此,开展上海市水环境中重金属类污染物的健康风险评价,对加强上海市的环境污染治理和预防、改善上海生态安全状况和环境质量、促进上海经济的可持续发展具有重要的现实意义和战略意义。本书在广泛收集现有资料的基础上,通过多年的分析检测结果,对上海市水环境中的重金属类污染物进行调查并开展风险评价,对上海市水环境中重金属类污染物的剂量-效应关系进行了分析,对污染物的控制技术和对策提出了建议。

本书可供环境科学及环境工程领域的学生、工程技术人员和科研人员参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

上海市水环境中重金属类污染物的健康风险评价 /
李丽娜,吕炳全编著. —上海:同济大学出版社,
2012.12

ISBN 978-7-5608-5046-7

I. ①上… II. ①李… ②吕… III. ①水污染—重金
属污染—环境影响—健康—风险评价—上海市 IV. ①
X52②X503.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 293767 号

上海市水环境中重金属类污染物的健康风险评价

李丽娜 吕炳全 编著

出品人 支文军

策划编辑 江 岱 责任编辑 赵泽毓 责任校对 张德胜 封面设计 潘向葵

出版发行 同济大学出版社 www.tongjipress.com.cn
(上海市四平路 1239 号 邮编:200092 电话:021-65985622)

经 销 全国各地新华书店

印 刷 同济大学印刷厂

开 本 787 mm×960 mm 1/16

印 张 10.75

字 数 215 000

版 次 2012 年 12 月第 1 版 2012 年 12 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5608-5046-7

定 价 38.00 元

前言

重金属是一类在水环境中难以降解,并可通过食物链在动物和人体中富集的污染物。大量证据表明,此类污染物大多具有“致癌、致畸、致突变”的三致效应和遗传毒性,对人体健康和生态系统危害极大。因此,开展上海市水环境中重金属类污染物的健康风险评价,对加强上海市的环境污染治理和预防、改善上海生态安全状况与环境质量、促进上海经济的可持续发展具有重要的现实意义和战略意义。本书就上海市水体环境中重金属类污染物的健康风险现状作一概述,同时探讨相应的防治对策,为保持和重建健康水生生态系统及保障人体健康提供参考依据。编者在攻读硕士、博士、博士后及在中国科学院上海应用物理研究所工作期间,针对上海市水体环境中重金属类污染物这一领域做了大量的科研工作,本书是在这些科研工作的基础上完成,可作为环境科学及环境工程领域的学生、科研人员参考用书,亦可供政府工作人员、环境政策制定者参考。

水体重金属污染已成为全球性的环境问题,本书以上海城市河流水环境为研究对象,依据美国国家科学院提出的健康风险评价“四步法”,结合上海市人口群体特征,选择上海地区具有典型代表意义的多个区域,采用污染物暴露模型和健康风险评价模型,研究上海市水环境中几种典型的重金属污染物的人体暴露量及其风险危害状况,提出相应的环境政策、环境管理措施和控制技术,为上海市环境管理部门提供决策依据。目前,国内外对有关河流域重金属类污染物的研究较为重视,以前针对上海市水环境重金属污染物的研究工作比较零散,研究范围较小,本书在广泛收集现有资料的基

础上,通过多年的分析检测结果,对上海市水环境中的重金属类污染物进行调查并开展风险评价,具有较大的科学和实际意义。感谢陈振楼教授和许世远教授为本书的完成创造和提供了良好的实验条件;感谢毕春娟、王军老师在科研工作中给予的帮助。

编 者^①

2012 年 12 月

^① 李丽娜:中国科学院上海应用物理研究所副研究员
吕炳全:同济大学海洋与地球科学学院教授

目 录

前言

1 概述	001
1.1 水环境中重金属类污染物的来源与危害	002
1.2 水环境重金属污染领域国际关注的热点问题	007
1.3 研究区概况	013
2 河流水环境中重金属污染的研究现状	028
2.1 国外地区河流水环境中重金属污染研究	029
2.2 中国水环境重金属污染现状	033
2.3 上海市水环境中重金属类污染物概况	040
3 上海市水环境中重金属类污染物的健康风险评价	055
3.1 健康风险评价的定义	057
3.2 健康风险评价的发展历程	059
3.3 我国重金属类持久性毒害污染物健康风险评价研究现状	061
3.4 水环境中重金属类污染物健康风险评价的重要性	062
3.5 不同种类的持久性有机污染物的健康风险评价模型	064
4 上海市水环境中重金属类污染物的危害判定	067
4.1 上海城市水体中重金属类污染物的潜在生态危害	069
4.2 上海市水环境中重金属的来源调查	073
4.3 水环境重金属对人体健康、生态的影响	075

4.4	上海市水环境中典型重金属的筛选评价系统研究	081
4.5	上海市水环境中典型重金属的筛选评价结果	090
5	上海市水环境中重金属类污染物的剂量-效应关系评价	091
5.1	人体内重金属类污染物限量标准的确定方法	093
5.2	常用的剂量-效应外推模型的分析与选择	094
5.3	致癌物的剂量-效应反应评估	095
5.4	非致癌物的剂量-效应反应评估	096
5.5	风险评价中的不确定性问题	097
5.6	风险评估中不确定性问题的判定研究	102
6	上海市水环境中重金属的暴露评价	110
6.1	重金属的环境行为分析	111
6.2	人体重金属暴露途径与暴露方式	113
6.3	上海市水环境中重金属的暴露量计算	118
7	上海市水环境中重金属的风险表征	126
7.1	致癌物风险评价的特点及其与非致癌物风险评价的区别	128
7.2	风险水平的分级与比较	130
7.3	水源地饮用水途径中的重金属健康风险评估	132
8	上海市水环境中重金属类污染物的控制技术和对策	137
8.1	上海市持久性毒害污染物的控制与管理现状	138
8.2	现行持久性毒害污染物控制与管理存在的主要问题	139
8.3	水体重金属污染的治理工程	140
8.4	底泥中重金属污染的治理	143
8.5	上海市水环境重金属污染的宏观防治对策	148
	参考文献	157

1 | 概述



- 1.1 水环境中重金属类污染物的来源与危害
- 1.2 水环境重金属污染领域国际关注的热点问题
- 1.3 研究区概况



1.1 水环境中重金属类污染物的来源与危害

重金属元素一般是指相对密度大于或等于 5 的金属元素,包括金、银、铜、铅、锌、镍、钴、铬、汞、镉等大约 45 种。从环境污染方面所说的重金属是指汞(Hg)、镉(Cd)、铅(Pb)、铬(Cr)、铜(Cu)、锌(Zn)以及类金属砷(As)等生物毒性显著的重金属。砷虽然不属于重金属,但因其来源以及危害都与重金属相似,故通常列入重金属类进行研究讨论。其中,对人体毒害最大的有 5 种:铅、汞、铬、砷、镉。这些重金属在水中不能被分解,人饮用后毒性放大,与水中的其他毒素结合生成毒性更大的有机物或无机物。

近年来,各种工业(如采矿、冶炼、电镀等)废水和固体废弃物的渗出液直接排入水体,致使水体中有毒重金属元素的含量越来越高,重金属污染已成为一个世界性的环境问题(图 1.1)。重金属是一类具有一定毒性,在环境中难以降解,并可通过食物链在动物和人体中累积、富集和放大的污染物。包括有毒重金属(铅、汞、铬、镉、砷等)、有机金属化合物(有机汞、有机锡等)等。重金属污染的特点是因某些重金属类化合物的生产与广泛使用,在局部地区可能出现高浓度污染。另外,重金属类污染物一般具有潜在危害性。它们与有机污染物不同,水中的微生物难于使之分解消除(可称为降解作用),可经过“虾吃浮游生物,小鱼吃虾,大鱼吃小鱼”的水中食物链被富集,浓度逐级加大。而人正处于食物链的终端,通过食物或饮水,将有毒物摄入人体。若这些有毒物不易排泄,将会在人体内积蓄,引起慢性中毒。



图 1.1 环境中的重金属污染(矿渣污染河流)

重金属的来源非常广泛,传统上可以分为工业来源和农业来源。随着我国城市化进程的加快,一些有别于以往的为城市所特有的污染来源也随之产生。另外,近几年来突发性环境事故频繁,重金属污染事件也层出不穷,环境事故也成为重金属污染的重要来源之一。

1.1.1 重金属的来源

(1) 工业来源

工业能源大都以煤、石油类为主,它们是环境中汞、铅、镉、铬、砷等重金属污染的主要来源。在采矿、选矿、冶炼、锻造、加工、运输等工业生产过程中会产生大量的重金属污染。排放的废水、废渣等直接进入水体及土壤中,废气中的重金属经沉降也进入水体及土壤等环境中,从而使得环境中重金属浓度严重超标。

(2) 农业来源

在农业生产中,污水灌溉、农药、劣质化肥等的不合理使用是重金属污染的重要途径。以磷肥为例,生产磷肥的磷矿石成分复杂,含有较多的重金属如锌、铬、镍、铜、镉、铅等,因此如不合理地使用,劣质化肥中的重金属杂质会直接、间接地导致土壤、水体被污染。

(3) 城市的污水、垃圾来源

城市日益变成重金属污染的重要来源之一,污染过程主要包括污水处理中产生的污泥的堆放、垃圾渗滤液的泄漏、含铅汽油的使用以及汽车交通等。污水处理厂产生的污泥中含有大量的重金属,如不经处理直接排放或者灌溉,会对周围环境造成二次污染。城市垃圾在焚烧过程中产生的飞灰及堆放填埋过程产生的渗滤液中的重金属通常也会严重超标。含铅汽油的燃烧是城市铅污染的一个重要来源,汽车轮胎添加剂中使用的锌也导致城市环境的锌污染。

(4) 环境事故污染

近年来突发性的环境污染事件骤增,其中重金属污染的案例占很大比例。突发性的环境事件会导致重金属在短时间内高浓度地进入环境,从而产生严重的污染。2008年,我国相继发生了贵州独山县、湖南辰溪县、广西河池、云南阳宗海、河南大沙河等多起砷污染事件,2009年8月以来,又发生了陕西凤翔儿童血铅超标、湖南浏阳镉污染及山东临沂砷污染事件(图1.2)。这些重

金属污染事件有些是由于管理不当、交通事故等人为原因导致的,有些则是环境长期受到污染、污染物含量超过环境容量而突然爆发的结果。可见,重金属污染问题已日益严重,对污染环境的治理迫在眉睫。

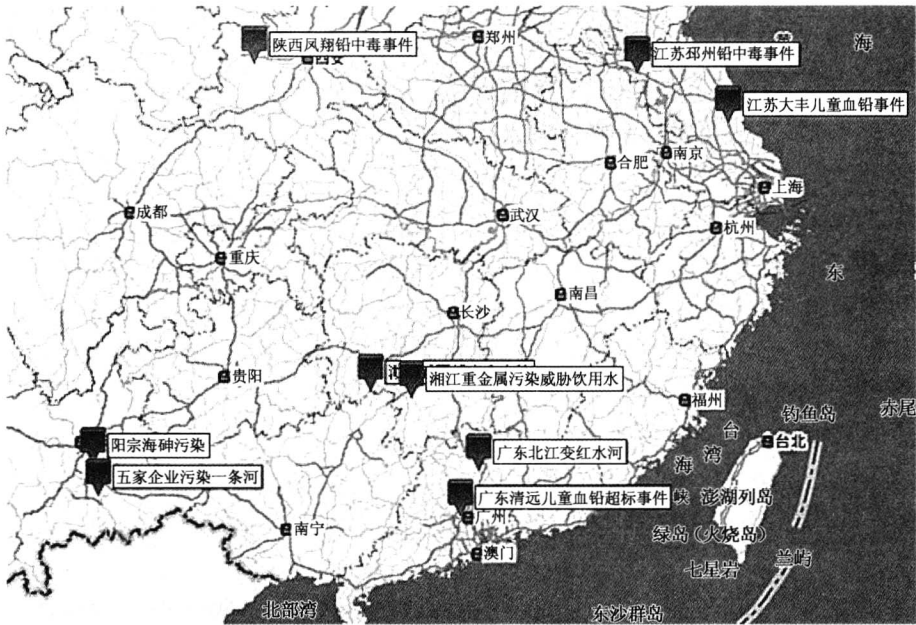


图 1.2 重金属污染引发的环境事故

1.1.2 重金属的危害

重金属污染已成为水环境面临的重要污染问题之一。重金属类污染物难溶于水,但对活生物体的脂肪组织具有亲和力。因而,重金属类难降解污染物可以通过食物链逐级传递、富集,进而危及人体健康和生命。过量的重金属大多数都能抑制生物酶的活性,破坏正常的生物化学反应,具有多种毒理作用,能造成生殖障碍,影响胎儿正常发育,威胁儿童和成人身体健康等(表 1.1)。有研究表明,镉质量浓度为 1.0 mg/L 的溶液 24 h 可使栅藻中毒,表现为细胞质萎缩,叶绿体被破坏。重金属对水生动物也有很强的毒害作用,鱼类短暂暴露在高浓度的重金属溶液中会导致应激反应,鱼体的免疫能力降低。重金属铜、锌、锰的积累对鱼类的性别、体长都存在一定的影响。

表 1.1

重金属元素对人体健康的危害

重金属元素	对人体的伤害
汞	食入后直接沉入肝脏,对大脑视力神经破坏极大。每升天然水中含 0.01 mg 汞,就会强烈中毒。含有微量的汞饮用水,长期食用会引起蓄积性中毒
铬	会造成四肢麻木,精神异常
砷	会使皮肤色素沉着,导致异常角质化
镉	导致高血压,引起心脑血管疾病;破坏骨钙,引起肾功能失调
铅	是重金属污染中毒性较大的一种,一旦进入人体很难排除。直接伤害人的脑细胞,特别是胎儿的神经板,可造成先天大脑沟回浅,智力低下;对老年人造成痴呆、脑死亡等
钴	对皮肤有放射性损伤
钒	伤人的心、肺,导致胆固醇代谢异常
铋	铋与砷能使银手饰变成砖红色,对皮肤有放射性损伤
铊	会使人得多发性神经炎
锰	超量时会使人甲状腺机能亢进
锡	锡与铅是古代巨毒药“鸩”中的重要成分,入腹后凝固成块,致人死亡
锌	过量时会得锌热病
铁	在人体对内氧化有催化作用,但铁过量时会损伤细胞的基本成分,如脂肪酸、蛋白质、核酸等;导致其他微量元素失衡,特别是钙、镁的需求量

重金属类污染物有 4 个共同的特性,即一定毒性、生物积累性、持久性和远距离迁移性。大量证据表明,部分重金属类污染物具有“致癌、致畸、致突变”的三致效应和遗传毒性,可干扰、抑制或破坏动物和人体的神经系统、免疫系统及内分泌系统,导致遗传缺陷,对人体健康和生态系统危害极大。例如,汞被食入后,可直接沉积于肝脏,对大脑、神经、视力破坏极大。在天然水体中,每升含有 0.01 mg 汞,就会导致人中毒。

20 世纪发生的震惊全球的十大环境公害事件中,有 2 个就是直接由重金属类污染物造成的(表 1.2),包括 20 世纪 50—60 年代发生在日本的水俣病事件(汞污染)和骨痛病事件(镉污染)。1953—1956 年日本熊本县水俣湾流行一种原因不明的中枢神经病,患者 2 227 人,死亡 255 人,后查明是这里居民长期食用富含氯化甲基汞的鱼类等水产品引起的,因病发水俣湾,又称水俣病。骨痛病则由镉污染引起的。这些震惊世界的公害事件都是工厂排放的污水中含有这些重金属所致。重金属污染物的毒害不仅与其摄入机体内的数量有关,而且与其存在形态有密切关系,不同形态的同种重金属化合物其毒性可以有很大差异。如烷基汞的毒性明显大于二价汞离子的无机盐;砷的化合物中,

三氧化二砷(As_2O_3 , 砒霜)毒性最大。

表 1.2 世界十大公害事件

事件名称	时间、地点	主要污染物	影响
1. 马斯河谷烟雾事件	1930 年比利时马斯河谷工业区	二氧化硫和粉尘	死亡近 60 人
2. 洛杉矶光化学烟雾事件	1943 年美国洛杉矶	汽车尾气	死亡率增加
3. 多诺拉烟雾事件	1948 年美国宾夕法尼亚州多诺拉镇	二氧化硫及氧化物和粉尘	17 人死亡
4. 伦敦烟雾事件	1952 年英国伦敦	烟尘、二氧化硫	1.2 万人患病
5. 四日市哮喘病事件	1961 年前后日本四日市	石油工业燃烧的废气	死亡 10 多人
6. 水俣病事件	1953—1956 年日本熊本县水俣市	食用富集甲基汞的水生生物	死亡 255 人
7. 富山骨痛病事件	1955—1972 年日本富山县	食用了镉污染的河水、稻米	死亡 128 人
8. 爱知米糠油事件	1968 年日本北九州市爱知县	多氯联苯	死亡 16 人
9. 博帕尔毒气事件	1984 年印度中央邦博帕尔市	毒物甲基异氰酸酯外泄	死亡 2 500 多人
10. 切尔诺贝利核污染事件	1986 年苏联切尔诺贝利核电站	放射性物质外泄	死亡 31 人

近年来,重金属类污染物对人体健康和生态系统的直接与潜在危害已引起世界各国政府和公众的广泛关注。从 20 世纪 80 年代起,发达国家就采取行动,限制或禁止了多种重金属类化学品的生产和使用。但由于重金属类持久性毒害污染物具有难降解性、高持久性和长距离传输能力,使得包括南北极地区在内的全球每一个角落都能检测到该类物质的存在。显然,单一的国家性控制政策已达不到削减重金属类持久性毒害污染物的预期目的。为此,从 20 世纪 90 年代中期开始,在全球开展了消除或减少持久性毒害污染物(Persistent Toxic Substances,简称 PTS)的国际性研究和行动计划,如世界自然基金会(World Wide Fund for Nature,简称 WWF)的全球有毒物质公众行动计划、全球环境基金(Global Environment Facility,简称 GEF)的持久性毒害污染物区域评价和国家案例研究计划、欧盟的持久性毒害污染物污染模型和监测研究计划、美国五大湖的高毒性污染风险区研究计划等。



1.2 水环境重金属污染领域国际关注的热点问题

重金属污染主要是指通过各种途径进入到环境中的 Cd(镉)、Pb(铅)、Cu(铜)、Cr(铬)、Zn(锌)、Hg(汞)、As(砷)等重金属及其化合物对环境造成的危害。由于重金属元素具有难降解、易积累、毒性大的特性,对于农作物的生长、产量、品质均有较大的危害,尤其是还具有被生物富集吸收、进入食物链,从而危害人畜、鸟类等健康的潜在危险。重金属元素中的铅、镉、锌等侵入人体或动物体内后,容易在肝、肾、骨、脾、脑等器官中蓄积,对血液、神经、消化等系统的毒害极大,产生致畸、致癌等危害作用。另一方面,进入到水体中的各种重金属元素很容易被水体悬浮物或沉积物所吸附、络合或共沉淀,对水生生态系统构成长期的威胁。本书所指的水环境,包含水、悬浮物和表层底泥。

1.2.1 水环境中重金属的迁移转化和影响因素的研究

重金属污染物进入水环境的途径是多种多样的(图 1.3)。一方面由人类活动引起,如矿山开发、矿物冶炼以及煤炭燃烧等产生大量含有重金属的废气,进入大气环境,这些废气通过沉降作用一部分直接进入水环境,而大部分则沉降在陆地表面富集起来;另一方面农业上化肥、农药的施用、工业生活垃圾等的倾倒也使重金属污染物直接暴露在陆地表面,这些污染物同陆地本身的母质岩石风化后所含有的重金属污染物等经过淋溶侵蚀、生物作用、地表径流等过程进入水环境;而工业、生活污水的排放、向水体中直接倾倒垃圾是重金属污染物进入水体最直接的途径。进入水体的污染物再通过物理、化学、生物等作用与沉积物之间进行迁移转化,进而通过生物活动进入底栖动物。沉积物中的重金属污染物再通过疏浚作业等过程返回陆地系统,部分污染物则通过蒸发风蚀作用返回大气中,完成循环。

重金属污染物进入水体之后,一方面在不同的形态之间进行转化,另一方面在不同的介质(水、沉积物、生物等)之间进行迁移,两个过程相互影响,同时进行。重金属主要是通过水体中各种已知的物理、化学及生物过程进行溶解

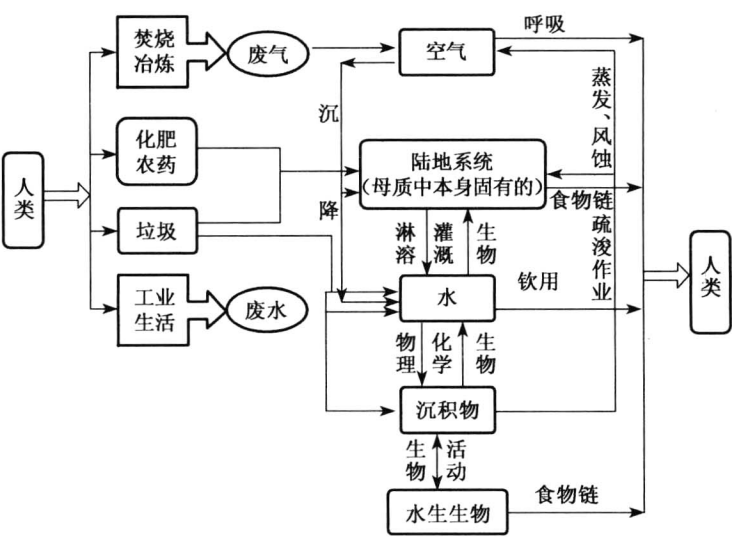


图 1.3 重金属进入水环境中的途径

态、悬移态和沉积态之间的迁移转化。受水体的理化性质(pH 值、盐度、有机质、氧化还原电位等)、水文条件和重金属本身特性等的影响,不同重金属之间的转化规律也存在一定的差异。

水体底层中的重金属主要存在于沉积物中,且水中的重金属主要被悬浮物吸附,影响吸附的主要环境因素是泥沙粒度、泥沙活性组分和水体的理化性质(如水的 pH 值、温度、矿化度)等。刘俐等(2006)的研究表明在渤海湾表层沉积物中黏粒复合体的 Pb 含量是粗砂的 2.3 倍,Cd 含量是粗砂的 3.8 倍;陈静生(1996)的研究得出,Pb, Cd 的含量与沉积物中铝氧化物含量的相关性最好;李鱼等(2003)在研究哈尔滨何家沟淤泥时发现在 pH 值为 2 时,Cu, Pb, Zn, Cd 的释放能力最强,随着 pH 值的增大释放能力减弱。李然(1997)等认为当温度升高,吸附速率增大,解吸速率减小;李利民等(1994)的研究表明在 Cd²⁺ 在盐度较高的水体中被吸附程度减弱;Anne M. Hansen 等(1997)研究发现,Cd 在 Chapala 湖沉积物上吸附程度主要依赖电解质类型和浓度;Pb 的依赖性较小。

1.2.2 水体重金属污染的生态效应

重金属进入水生生态系统后,分布于水生生态系统的各个组分中,对生态系统各组分产生影响(即生态效应)。河流底泥中,金属的浓度和生物有效性取决于许多不同的过程,包括①金属迁移到孔隙水中以及金属的化学形态;②As, Hg, Pb, Sn等金属的转化(如甲基化);③金属可以优先吸附到底泥中,受底泥主要成分(如氧化铁、有机物)控制;④生物体各个部位摄取金属的竞争;⑤生物扰动、盐分、氧化还原和pH值对这些过程的影响。当生物体内重金属积累到一定数量后,就会出现受害症状,生理受阻、发育停滞,甚至死亡,整个水生生态系统结构、功能受损。

(1) 对水生植物的影响

在水生生态系统及水生食物链中,作为其他浮游动物的食物及氧气来源,藻类占据着重要位置。孔繁翔等(1997)研究了不同浓度的Zn等重金属对羊角月牙藻的生长进度、蛋白质含量、三磷酸腺苷(Adenosine Triphosphate, ATP)水平等的影响,试验表明,金属离子在所试范围内对其生长速率均有抑制作用,藻细胞中ATP水平随金属离子浓度增加而下降。杨红玉和王焕校(1990)报道Cd能破坏某些绿藻的叶绿素,引起光合作用下降,还对斜生栅藻和蛋白核小球藻呼吸作用产生影响,抑制苹果酸脱氢酶活性。阎海等(2001)报道了Cu, Zn, Mn抑制蛋白核小球藻、月形藻生长的毒性效应,表明不同金属离子与藻细胞的不同亲合性是导致金属离子抑制蛋白核小球藻生长毒性差异的主要原因。

对于沉水植物(红线草、金鱼藻、黑藻、旬草),陈愚等(1998)研究表明,一定浓度的Cd能诱导硝酸还原酶活性,抑制超氧化物歧化酶活性,从而破坏其抗氧化防御系统。Ghate报道(2000),*Plagioclasma appendiculatum*对Hg敏感,使叶状体损伤和叶绿素含量受到影响。陈国祥等(1999)报道了Hg, Cd对莼菜越冬芽光合膜光化学活性及多肽组分的影响。

重金属对水生植物的毒害作用主要表现在改变运动器的细微结构,抑制光合作用、呼吸作用和酶的活性,使核酸组成发生变化,细胞体积缩小和生长受到抑制等。

(2) 对水生动物的影响