文章编号：0253-374X(2025)11-1756-09

DOI：10.11908/j.issn.0253-374x.24233

基于源导向的长江口地区重金属健康风险评价

邹钰文[1]，娄　厦[1,2]，薛剑锋[3]，张之瑞[1]，刘曙光[1,2]，
FEDOROVA　Irina　Viktorovna[4]

（1. 同济大学 土木工程学院，上海 200092；2. 同济大学 长江水环境教育部重点实验室，上海 200092；3. 长江水利委员会水文局长江口水文水资源勘测局，上海 200136；4. Institute of Earth Sciences，Saint Petersburg State University，Saint Petersburg190000，Russia）

摘要：以长江口地区为研究对象，研究潮周期过程中重金属浓度变化及沉积物重金属来源，结合健康风险评估模型和蒙特卡洛模型评估潜在的人体健康风险。结果发现：潮周期过程中，沉积物中的重金属在涨潮初期、高潮前后及落潮末期出现较高含量。研究区重金属主要来源于交通、工业、大气沉降和农业，贡献率分别为25.9%、33.9%、18.2%和21.9%。研究区内土壤重金属对儿童和成人存在人体可接受的致癌风险，并且儿童的风险程度大于成年人，非致癌风险可忽略。综合考虑重金属分布、来源与健康风险的关系发现，农业污染为研究期间的沉积物重金属的主要来源，砷的致癌风险最大。

关键词：重金属；健康风险；源导向；长江口

中图分类号：X825　　**文献标志码**：A

Source-oriented Health Risk Assessment of Heavy Metals in Yangtze River Estuary

ZOU Yuwen[1], *LOU Sha*[1,2], *XUE Jianfeng*[3], *ZHANG Zhirui*[1], *LIU Shuguang*[1,2], *FEDOROVA Irina Viktorovna*[4]

(1. College of Civil Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Key Laboratory of Yangtze River Water Environment Ministry of Education Laboratory of Chemistry of Natural Systems, Shanghai 200092, China; 3. Changjiang Estuary Measuring Institute of Changjiang Water Resources Commission of the Ministry of Water Resources, Shanghai 200136, China; 4. Institute of Earth Sciences, Saint Petersburg State University, Saint Petersburg190000, Russia.)

Abstract: This paper takes the Yangtze River Estuary as the research object, studies the changes in heavy metal concentrations and the sources of heavy metals in sediments during the tidal cycle, and combines the health risk assessment model and the Monte Carlo model to evaluate potential human health risks. The results show that during the tidal cycle, heavy metals in sediments have higher levels at the beginning of high tide, before and after high tide, and at the end of low tide. The heavy metals in the study area mainly come from transportation, industry, atmospheric deposition and agriculture, with contribution rates of 25.9%, 33.9%, 18.2% and 21.9%, respectively. Heavy metals in the soil in the study area have an acceptable carcinogenic risk to children and adults, and the risk level for children is greater than that for adults, and the non-carcinogenic risk can be ignored. Comprehensively considering the relationship between the distribution and source of heavy metals and health risks, it is found that agricultural pollution is the main source of heavy metals in sediments during the study period, and arsenic has the greatest carcinogenic risk.

Keywords: heavy metals; health risks; source orientation; Yangtze River estuary

重金属具有毒性强、难降解、易累积等特点，对人类健康和生态环境存在一定的潜在威胁[1]。随着经济的发展和人类活动的加剧，越来越多重金属进入水环境。水体中重金属的来源复杂，工业生产、采矿活动、金属冶炼、交通排放、杀虫剂和化肥施用都是土壤中重金属的重要来源[2-3]。重金属进入河口生态系统后，主要通过吸附、沉淀或絮凝作用积聚在沉积物中，使沉积物成为重金属的汇。在某些条件下，重金属会从沉积物中释放出来并重新进入水中，使沉积物成为水生环境中重金属的潜在来源。因此，

收稿日期：2024-07-12
基金项目：国家自然科学基金(42072281；41602244)；上海市科技创新行动计划(22230712900；22ZR1464200)；土木工程Ⅰ类高峰学科建设项目(2022-3-YB-03)；同济大学海洋交叉平台项目(2022-2-YB-01)；上海市水务局科研项目（沪水科 2023-06）
第一作者：邹钰文，博士生，主要研究方向为重金属赋存形态及吸附解吸规律。E-mail：2210414@tongji.edu.cn
通信作者：娄厦，副教授，博士生导师，工学博士，主要研究方向为滨海湿地污染物输运研究。
E-mail：lousha@tongji.edu.cn

论文拓展介绍

将土壤重金属来源分析与土壤的风险评估关联,定量分析不同来源造成的重金属污染对于管理土壤重金属污染至关重要[4]。

主成分分析(PCA)、同位素方法、因子分析和聚类分析等常用来确定土壤重金属的污染源[5-6]。这些方法对于数据质量的依赖性强,并且假设条件严格。相比之下,正定矩阵因子分解(PMF)模型[7]在土壤重金属污染源识别中,具备处理数据不确定性、非负约束、自动化分解和高分辨率等优势。它能够为数据提供适当的权重,同时,在数据缺失等情况下,能够对不确定性较大的数据进行处理,提高来源分析结果的准确性。

长江口地区自然条件优越、生物资源丰富,经济社会的发展和人类活动的高度密集在一定程度上增加了重金属排放的风险。根据1950~2021年资料统计,大通站多年平均径流量约为9314亿m^3[8],长江径流伴随着大量的污染物进入河口及海洋,每年的重金属排放量在2~3万t之间[9]。研究沉积物中的重金属对于水环境评价和污染溯源具有重要意义。

目前大多数研究主要聚焦于长江口地区的重金属空间分布或季节性变化特征,潮周期过程中的重金属赋存规律仍有待进一步开展。另一方面,通过采用将正定矩阵因子分解(PMF)模型和蒙特卡洛模拟方法结合的方法能够分析不同来源下的重金属健康风险,为重金属健康风险管理提供依据。

1　材料与方法

1.1　现场调查方案与样品处理

长江口是中等强度的潮汐河口,口内的潮流是往复流,通常情况下落潮的流速大于涨潮的流速。本文研究区域位于长江口地区三甲港附近(经纬度为121°41′36″E,31°13′8″N),是川杨河入海口长江之口(图1)。为了分析潮周期过程中水体和沉积物重金属(Cr、Pb、Cu、Zn、As和Cd)变化规律,于2021年9月25日、2021年10月26日、2021年12月28日和2022年1月11开展四次现场调查。每次现场调查均在潮周期过程中以1h为间隔采集水体和沉积物样品。用2.5L有机玻璃采水器采集水样,装入1L聚乙烯瓶中。每个时间点采集3个平行样,采集的水样及时用真空抽滤装置通过0.45μm微孔滤膜过滤,将抽滤后的水样放入洁净的50ml聚乙烯瓶中,加入2滴10%HNO_3抑制微生物的活性,置于冰箱4℃冷藏。通过三点采样法进行沉积物样品的采集。最后将三点采集的0~20cm的表层沉积物样品均匀混合,制成一个沉积物样品,装入聚乙烯塑料袋中送至实验室进行检测。沉积物样品送入80℃烘箱烘烤12h后,去除植物的根系、石块等杂物,通过研磨机研磨后过100目2mm尼龙筛,装入聚乙烯样品袋中备用。

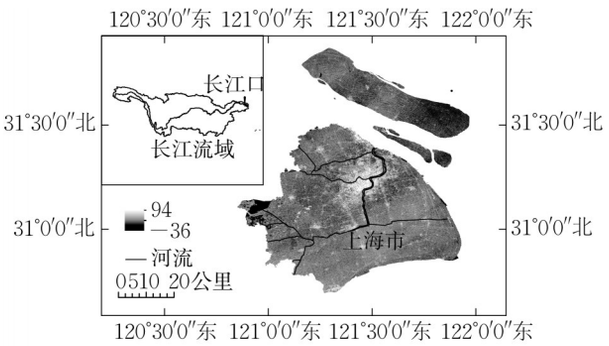

图1　研究区域位置图

Fig.1　Location Map of the Study Area.

使用电感耦合等离子体-质谱法(ICP-MS)测定消解后的Cr、Pb、Zn、As、Cu和Cd的浓度,检出限分别为0.1 mg·kg^{-1}、0.1 mg·kg^{-1}、0.5 mg·kg^{-1}、0.01 mg·kg^{-1}、0.1 mg·kg^{-1}、0.01 mg·kg^{-1}。为避免杂质造成的误差,采用不含沉积物样品的去离子水制备空白溶液,操作步骤和条件与样品消解相同。对所有沉积物样品进行空白测量,并且对每个空白样品重复三次,测得沉积物中各种重金属的含量。

1.2　正定矩阵因子分解(PMF)模型

正定矩阵因子分解(PMF)是一种用于降维和分解非负矩阵的数学模型,广泛应用于数据挖掘、信号处理和推荐系统等领域。在本文中,抽样数据矩阵(X)分为因子分布矩阵(G)和因子贡献矩阵(F),使用PMF 5.0对污染源进行定量分析,以识别对样本有贡献的来源类型:

$$X_{ij}=\sum_{k=1}^{p}G_{ik}F_{kj}+E_{ij} \tag{1}$$

式中:X_{ij}指的是第j个样品中测量的第i个元素的浓度;G_{ik}是第k个来源的第i个元素的来源要素;F_{kj}是第j个样品的第k个来源因子的贡献矩阵;E_{ij}是残差矩阵。

同时,PMF模型可以通过最小目标函数Q获得因子贡献:

$$Q=\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{m}\frac{E_{ij}^2}{U_{ij}^2} \tag{2}$$

其中,U_{ij}表示第j个样本第i个元素的不确定度。不确定度是根据样品浓度和方法检测限M计算的。当样品浓度小于或等于M时,样品浓度被1/2 M代替,

不确定度u可以通过方程(3)来确定:

$$u=\frac{5}{6}\times M \tag{3}$$

当样品浓度高于M时,不确定度u如下:

$$u=\sqrt{(\sigma\times c)^2+(M)^2} \tag{4}$$

其中,σ是相对标准差,由标准差与平均值的比值计算得出,c是样品浓度。

1.3 健康风险评估(HRA)模型

人类健康风险,包括致癌风险(Canceer Risk, C_R)和非致癌风险(Non-Cancer Risk, N_{CR}),一般由健康风险评估(HRA)模型计算。致癌风险是指个体因长期暴露于特定致癌物质或污染物混合物中,导致其在一生中患癌症的概率。非致癌风险是指个体因暴露于特定污染物(非致癌物)而面临的各种慢性健康影响的可能性。为了评估沉积物重金属造成的健康风险,将易感人群分为三组:成年女性、成年男性和儿童。重金属主要通过以下三种途径对人类健康产生威胁:皮肤接触、口摄入和呼吸接触。与大气颗粒不同,沉积物中的重金属很难通过吸入到达人体。因此,平均每日暴露剂量(A)仅考虑两种主要暴露途径:直接经口摄入和皮肤接触,计算公式为

$$A_{der}=\frac{C_{soil}\times S_A\times A_F\times A_{BF}\times E_F\times E_D}{B_W\times A_T}\times 10^{-6} \tag{5}$$

$$A_{ing}=\frac{C_{soil}\times I_R\times A_F\times A_{BF}\times E_F\times E_D}{B_W\times A_T}\times 10^{-6} \tag{6}$$

其中,A_{ing}(mg·kg^{-1}·d^{-1})、A_{der}(mg·kg^{-1}·d^{-1})分别指通过皮肤接触和摄入的沉积物中重金属的暴露风险;C_{soil}值沉积物中金金属的含量;I_R为每天的摄入程度;E_F为沉积物的暴露频率;E_D为暴露持续时间;B_W为相应人群的体重;A_T为平均暴露时间;S_A代表沉积物上暴露的皮肤面积;A_F代表单位皮肤面积重金属的附着指数;A_{BF}代表皮肤对沉积物的吸附率。

根据2004年健康风险评估指南(USEPA),某种重金属的非致癌风险指数(H_Q)与所有重金属总非致癌风险指数(H_I)用于评估与表面沉积物中的重金属接触相关的潜在健康风险。以下摄入和皮肤接触途径方程用于计算H_Q和H_I:

$$H_Q=\frac{A_x}{R_{FDi}} \tag{7}$$

$$H_I=\sum H_{Qx} \tag{8}$$

其中,H_Q是在测量的暴露浓度下,通过摄入或皮肤接触其中一种暴露途径的危险商数,R_{FDi}是金属污染对健康造成不良影响的参考值。如果$H_I>1$,则表示可能对健康产生不利影响,而$H_I<1$表示对人体没有明显风险

Cd、Pb、Cr和As在特定条件下可能会增加某些癌症风险。单一致癌风险指数C_R和综合致癌风险指数T_{CR}用于计算致癌金属带来的健康风险:

$$C_{Ri}=A\times S_{Fi} \tag{9}$$

$$T_{CR}=\sum Cancer\ Risk=(C_{Ring}+C_{Rderm}) \tag{10}$$

其中,C_{Ri}是i种重金属的致癌风险,S_{Fi}是i种重金属的斜率因子值。当$T_{CR}\leqslant 1\times10^{-6}$代表致癌健康风险可以忽略不计,$1\times10^{-6}<T_{CR}\leqslant 1\times10^{-4}$时,代表存在可耐受致癌健康风险,$T_{CR}>1\times10^{-4}$时说明存在不可耐受致癌风险。

1.4 基于蒙特卡洛模拟和源导向的健康风险评估模型

通过结合PMF模型和HRA模型,可以利用PMF对历史数据的强大建模能力和HRA的实时决策能力,提高模型在不同场景下的泛化能力和鲁棒性。为此,本研究使用Oracle Crystal Ball软件进行蒙特卡洛模拟,定量分析PMF模型得到的来自不同来源的人类健康风险,实现基于蒙特卡洛模拟和源导向的健康风险评估。第j个样本中第k个源的第i种重金属的A计算式为

$$A_{ij,der}^{k}=\frac{C_{ij}^{k}\times S_A\times A_F\times A_{BF}\times E_F\times E_D}{B_W\times A_T}\times 10^{-6} \tag{11}$$

$$A_{ing}=\frac{C_{ij}^{k}\times I_R\times S_A\times A_F\times A_{BF}\times E_F\times E_D}{B_W\times A_T}\times 10^{-6} \tag{12}$$

不同来源的致癌风险通过式(13)确定:

$$C_{Rij,n}^{k}=(A_{ij,n}^{k}\times S_{Fi}) \tag{13}$$

式中:$C_{Rij,n}^{k}$是第n个暴露途径的致癌风险,来自第j个样品中第i种重金属的第k个来源;S_{Fi}是每种重金属的斜率因子。

不同来源的非致癌风险由式(14)确定:

$$H_I=H_{Qij,n}^{k}=\frac{A_{ij,n}^{k}}{R_{FDi}} \tag{14}$$

式中:$H_{Qij,n}^{k}$是第j个样品中第i种重金属的第k个来源的第n个来源上的值;R_{FDi}是每个重金属的相应参考系数。

2 结果与分析

2.1 潮周期过程中沉积物重金属含量分布规律

水体中Cr、Cu、Pb和Zn的最大值都出现在12月,而Cd的最大值出现在9月,As的最大值出现在1月,如图2所示。根据上海市水务局发布的2021年水情通报[10],12月是2021年度月降雨量最低的月份,为25.7mm。2022年1月的月降雨量也仅为58.1mm。较低的降雨量削弱了水环境的自净能力和雨水对水环境中污染物的稀释作用,导致地表水重金属浓度升高。同时,较低的气温也在一定程度上减缓了这些重金属的化学反应速率,使其化学性态更加稳定。

沉积物中Cd、As、Pb和Zn的最大值都出现在10月,而Cr和Cu的最大值出现在9月,如图3所示。

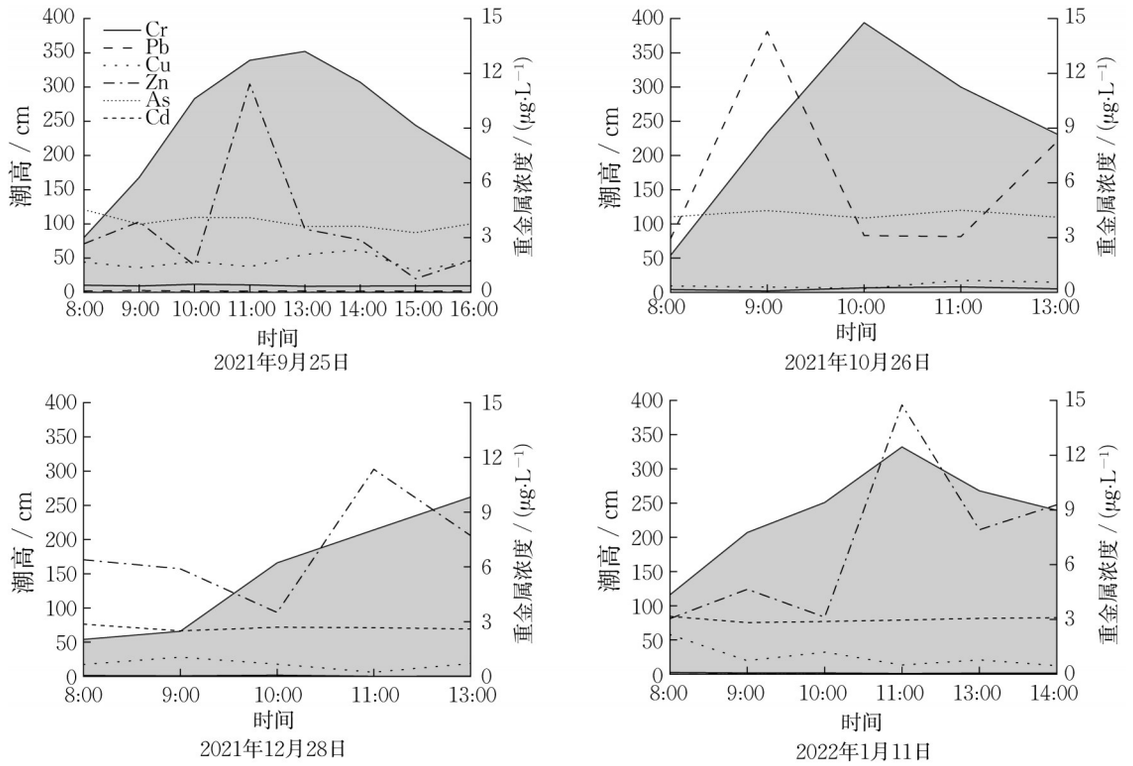

图2　水体中重金属与潮位的潮周期变化

Fig.2　Tidal cycle changes of heavy metals in water and tidal levels

这是由于9月和10月有较多的秋季降雨,这些降雨会增加地表径流,携带地面和土壤中的污染物进入水体。降雨还可能引起土壤和沉积物的重新悬浮,释放出其中的金属污染物。

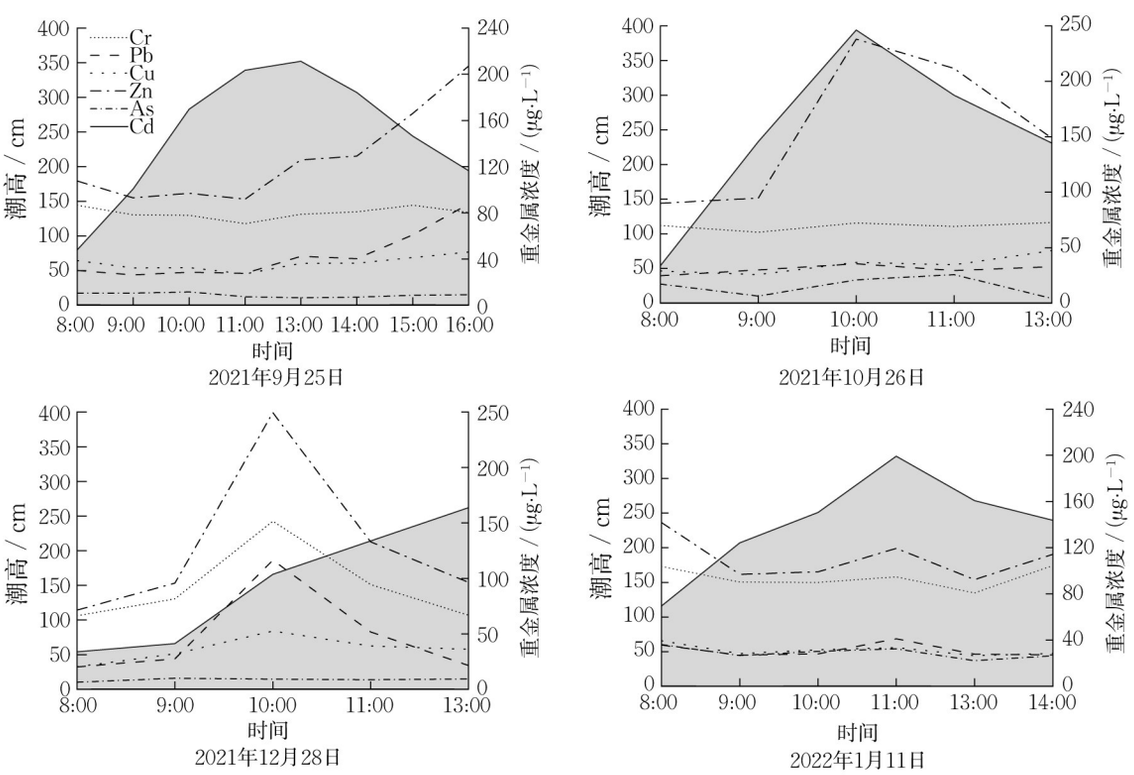

图3　沉积物中重金属与潮位的潮周期变化

Fig.3　Tidal cycle changes of heavy metals in sediments and tidal levels

水体和沉积物中重金属的浓度随潮位的变化趋势类似,重金属浓度较高含量也出现在涨潮前、最高潮位时和落潮后。在整个潮周期过程中,最高的重金属浓度通常发生在最高潮位处。这是由于潮汐运动会引起水体的流动和混合,将底层的水体带到表层,同时将表层水体带到底层。这种混合过程可以导致底层的废物和污染物被搅动到水体表层,从而导致表层水体中的重金属浓度增加。同时,潮汐运动通常会导致底部沉积物和悬浮物的移动。当水位上升到最高潮位时,悬浮物质可能会在水体中沉淀,而重金属等污染物也会随之沉积,从而增加了水体中的重金属浓度。

2.2 沉积物重金属的来源分析

采用Spearman相关性分析和PMF模型分别对重金属来源进行量化分析。经过多次调试运行PMF模型,考虑了Q值、缩放残差值和R^2值;当因子数为4时,参数值在−3和3之间,结果趋于稳定。大多数重金属元素拟合曲线的R^2值均在0.99以上。相关性分析结果表明Cr和Pb显著呈正相关,Zn和Cu也呈现显著正相关,表明可能来自相似的来源。As和Cr呈现显著负相关,表明可能来自不同来源(图4)。

PMF模型共确定了解释污染源类别的四个因素(图5)。其中因子2的贡献率最高(33.9%),其次是因子1(25.9%)、因子4(21.9%)和因子3(18.3%)。PMF模型运行20次。因子1与Pb(63.1%)的关系最强,因子2的主要元素是Zn(51.8%)和Cu(32.4%),因子3主要与Cd(49.2%)相关,因子4主要与As(62.1%)和Cr(35.2%)相关,表明这些重金属可能有相似的来源。

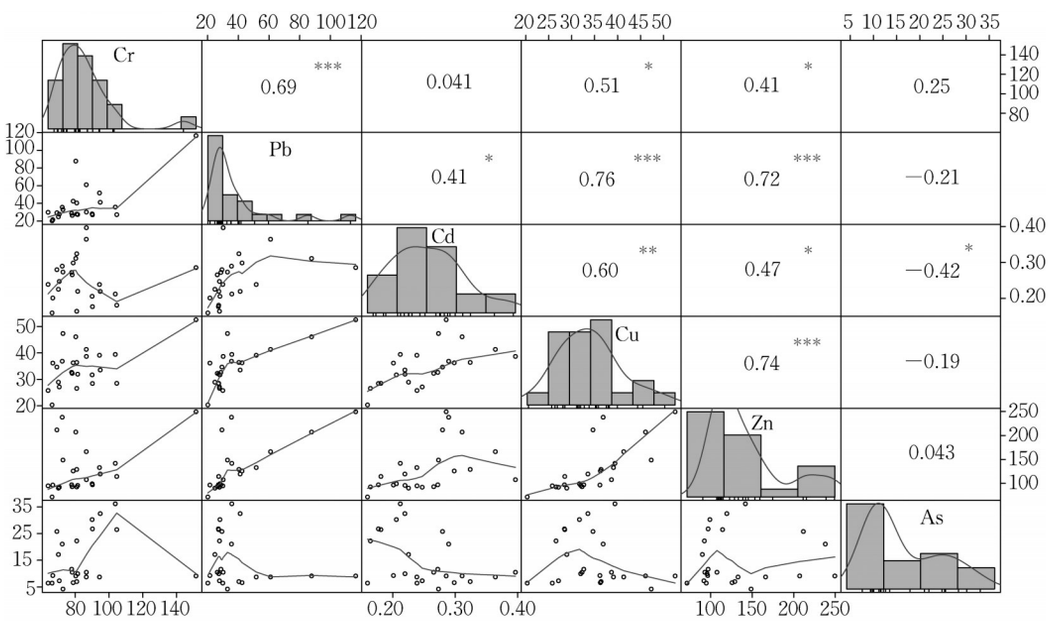

图4 沉积物重金属的相关性

Fig.4 Correlation of heavy metals in sediments

根据PMF分析的结果,重金属来源受到四个因子的影响:因子1(25.9%)、因子2(33.9%)、因子3(18.3%)和因子4(21.9%)。

因子1主要以Pb为特征(63.1%),在禁止使用含铅汽油之前,汽车和船舶的燃料在燃料燃烧时将Pb释放出来,并通过大气作用沉积到沉积物中。研究还表明,电镀工业、电气工业、轮胎、刹车片、发动机部件的磨损和车身的腐蚀会导致环境中的铅污染[11]。上海市统计年鉴公布,截止2022年,民用车辆拥有量达到538.26万辆。同时,上海也是重要的港口城市,截止2022年,货物的吞吐量达到73 227万t。因此,因子1可以被解释为交通来源。因子2主要以Zn和Cu为特征,占比分别为51.8%和32.4%。Spearman相关性分析显示Zn与Cu之间存在显著的正相关关系(图4),这表明Zn和Cu可能来自同一污染源。Zn和Cu也被视为有色金属工业的指标[12]。2019年上海有色金属冶炼企业工业总产值为319.11亿元人民币[13],因此Zn和Cu的来源主要是工业生产,这些工业过程会排放大量含Cu和Zn的污水和灰尘,从而造成一定程度的污染。因此,因子2可以解释为工业来源。因子3主要以Cd为特征,占比为49.2%。工业活动中产生的废气中含有Cd,例如电镀、油漆着色剂、塑料稳定剂、电池生产以及光敏元

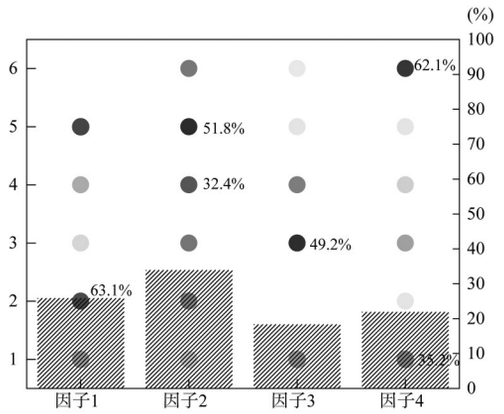

图5　沉积物重金属的PMF分析(直方图用于表示每个因子的百分比。不同的灰度梯度用于表示不同因子中各重金属浓度所占的比例。)

Fig.5　PMF analysis of heavy metals in sediments (Histograms are used to represent the percentage of each factor. Different greyscales are used to represent the proportion of each heavy metal concentration in different factors.)

件的制备过程中。这些Cd污染物随着粉尘一同扩散到周围的环境中,其污染水平与城市的人口密度、土地利用率、机动车密度等因素密切相关。因此,因子3主要来源是大气沉降。因子4主要以As和Cr为特征,占比分别为62.1%和35.2%。之前的研究表明,As可以用于农业生产,如无机砷(砷酸钙、砷酸钠、砷酸铅)被广泛用于肥料中以增加作物产量[14];杀虫剂中存在As。长期的农业活动和绿化管理(如过度使用化肥和杀虫剂)可能导致土壤中As的积累[15-16]。根据《2022年上海市国民经济和社会发展统计公报》[17],上海市在2022年的总播种面积达到27.18万公顷,研究区附近农业活动较强,As是农用肥料和农药的标志性元素。因此,因子4可以解释为农业来源。

2.3　基于蒙特卡洛模拟和源导向的健康风险评估

2.3.1　重金属的人体健康风险评估

使用蒙特卡洛计算的儿童、成年女性和成年男性的非致癌风险(H_I)和致癌风险(T_{CR})的概率分布如图6所示。结果显示,儿童、成年女性和成年男性的平均非致癌风险H_I值均低于USEPA指导值(H_I=1)[18]。这些结果表明,重金属对当地居民几乎没有非致癌风险。3个人群的平均致癌风险T_{CR}值顺序为:儿童(3.91×10^{-5})>成年女性(1.29×10^{-5})>成年男性(7.23×10^{-6})。因此,不同人群的重金属平均致癌风险略高于可忽略不计的阈值,但几乎不存在不可接受的风险。儿童的致癌风险最高,分别是成年男性和女性的5.41倍和3.03倍(图6)。值得注意的是,儿童接触重金属的致癌和非致癌风险都高于成人。沉积物中的重金属的风险评估应更加关注儿童。此外,癌症是儿童死亡的第二大常见原因,外源性暴露是其发展的重要因素。

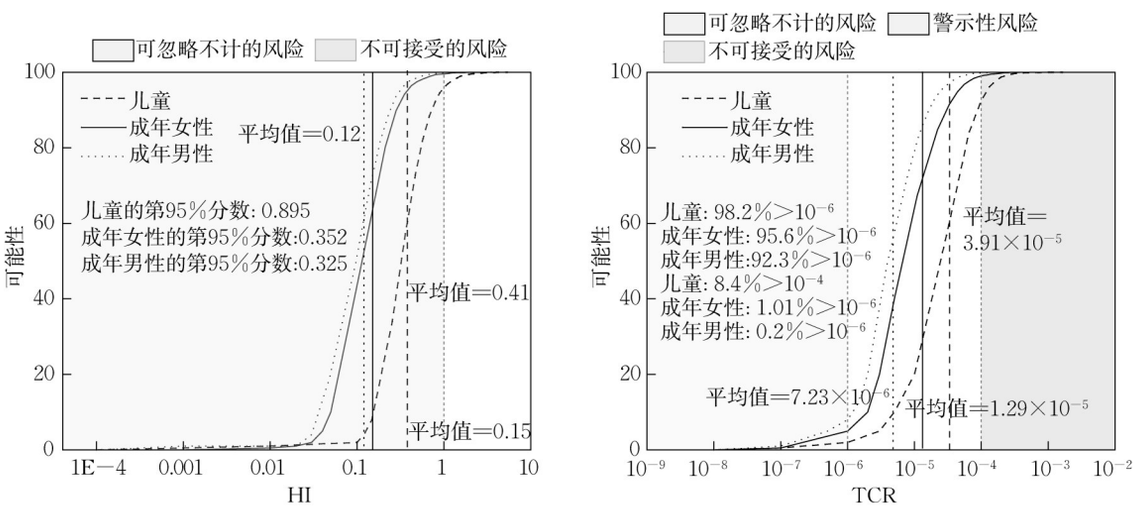

图6　非致癌风险(H_I)和总致癌风险(T_{CR})的概率分布

Fig.6　Probability distribution of non-cancer risk (H_I) and total carcinogenic risk (T_{CR})

2.3.2　以源头导向的致癌风险评估

为了解析不同来源的重金属相关的健康风险,本文研究了不同来源与风险最大的儿童健康风险之间的关系,结果如图7所示。各来源的重金属的致癌风险在可接受的范围内。人为来源的致癌风险的平均贡献率在因子4中最显著,其次是因子2、因子3和因子1。总体而言,致癌风险低于可接受的阈值,表明所有来源的儿童致癌风险可以忽略不计。

以源头为导向的风险评估结果显示,因子4是致癌风险的主要来源(图7)。因子1中Cd、Pb和Cr贡献

了主要的致癌风险,因子2中As的致癌健康风险影响较大,因子3中Cd贡献了主要的致癌风险,因子4中As致癌健康风险影响较大。砷(As)通过饮用水和食物摄入对人体健康产生不良影响,可能导致皮肤癌、肺癌等多种癌症。镉(Cd)主要通过食物链进入人体,对肾脏和骨骼具有毒性,并且具有致癌性[19]。铅(Pb)通过空气、食物和水等途径暴露,长期摄入可能导致神经系统损伤和癌症风险增加[20]。这表明在不同因子中,各种重金属的致癌风险主要取决于其具体暴露途径及其对人体不同系统的影响。

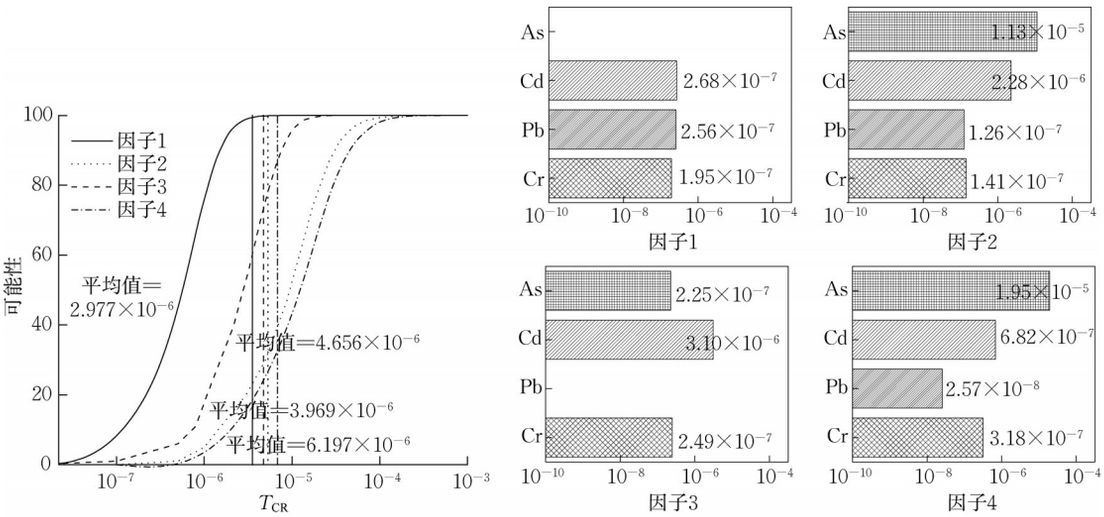

图7 基于不同来源的儿童总致癌风险(T_{CR})的概率分布和不同重金属在每种来源下的致癌风险(C_R)

Fig.7 Probability distribution of total carcinogenic risk (T_{CR}) for children based on different sources and carcinogenic risk (C_R) of different heavy metals under each source

2.3.3 以源头导向的非致癌风险评估

不同来源的非致癌风险的概率分布如图8所示。不同来源的非致癌风险(H_I)的第95个百分位数均低于可接受的阈值(H_I=1),表明没有潜在的非致癌风险(图8)。不同来源的平均贡献率按以下顺序下降:因子1>因子2>因子3>因子4。因子1对H_I值的贡献比其他来源更重要。所有来源的重金属风险(H_Q)值的第95个百分位数均低于可接受的阈值(H_Q=1),表明所有重金属对儿童的非致癌风险可以忽略不计。Cr和Pb对因子1的非致癌健康风险影响最大,As对因子2的非致癌健康风险影响最大,因子3中Cr的非致癌健康风险影响最大,因子4的非致癌健康风险主要与As和Cr有关。

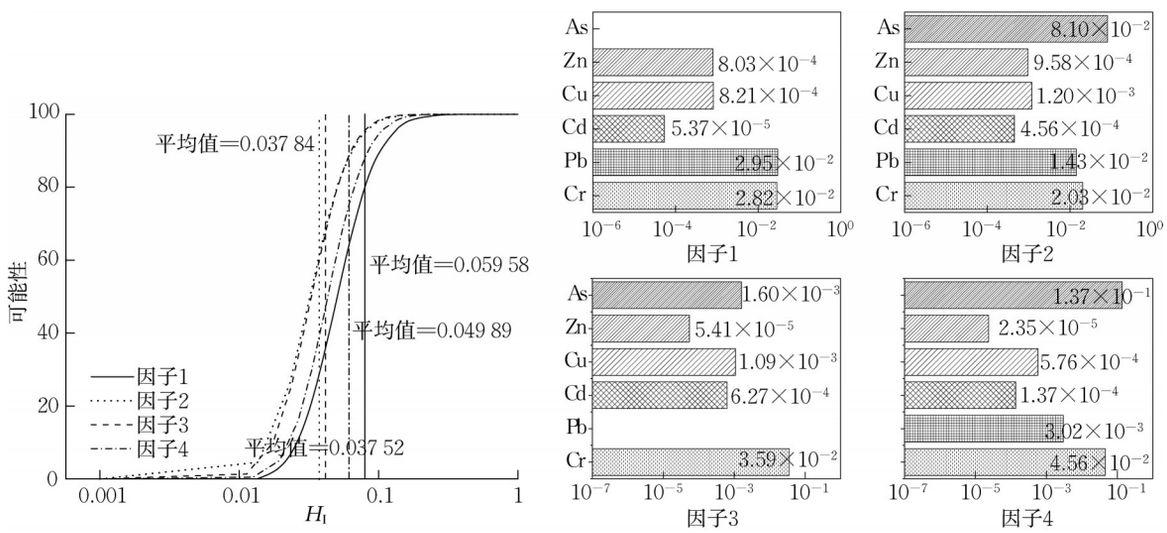

图8 基于不同来源的儿童总非致癌风险(H_I)概率分布和不同重金属在每种来源下的致癌风险(H_Q)

Fig.8 Probability distribution of total non-carcinogenic risk (H_I) for children based on different sources and carcinogenic risk (H_Q) of different heavy metals under each source

2.4　重金属、污染源与健康风险的关系

以污染源为导向的风险评估结果表明，4种污染源造成的健康风险具有以下特征：成年男性、成年女性和儿童的健康风险均呈现相同的变化趋势；所有人群都存在一定的致癌风险，非致癌风险可忽略不计。

本文以儿童为研究对象，重点关注交通来源、工业来源、农业来源和大气沉降来源的重金属与致癌风险之间的关系。从图9可知，人为来源对儿童致癌风险的贡献率排序为：农业污染来源（52.7%）>工业污染来源（36.8%）>大气沉降来源（9.3%）>交通运输来源（1.2%）。

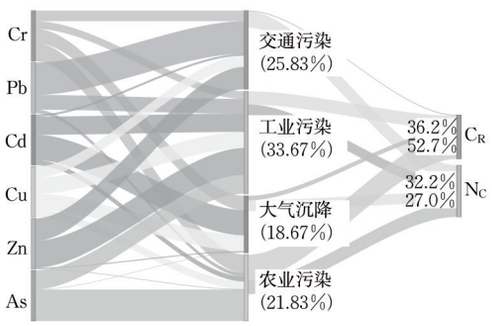

图9　沉积物重金属、污染源与健康风险的关系

Fig. 9　Relationship between sediment heavy metals, pollution sources and health risks

已有研究发现，除了污染源的重金属含量外，健康风险还与重金属来源的毒性系数密切相关。农业污染源占污染源总数的21.83%，以52.7%的致癌贡献率成为最大风险源，主要原因在于农业活动中大量使用农药、化肥和其他化学品。农业来源中As具有高占比（62.1%）和高毒性。在农产品的种植和灌溉过程中，污染物的积累可能导致其在农作物和饮用水中的残留，从而显著增加人群的暴露风险。此外，农业污染源往往具有广泛性和隐蔽性，影响面较大，难以通过传统污染控制手段进行有效管理。因此，农业源和As为对研究区域影响重大的污染源和污染要素。

本文研究区域的农业来源主要与各种农业活动和绿化管理有关。在农业和城市绿化中过度使用化肥和杀虫剂可能导致As积累。其他研究还证明，使用有机肥代替化肥可以有效减少沉积物中重金属的累积[21]。减少使用除害剂和化肥可以有效减轻居民的健康风险。在未来研究中，需要进一步深入分析农药、化肥等农业化学品中重金属（如砷、铅等）的积累方式，特别是在土壤、水源和大气中的迁移路径。明确这些重金属如何通过不同的介质进入食物链并最终进入人体，导致健康风险。这可以帮助识别关键暴露环节，优化风险管理策略。建议加强对农业活动中化肥和农药使用的管理，特别是含有重金属的产品。建议实施更为严格的工业排放控制政策，尤其是在重金属污染较为严重的地区。

3　结论

（1）长江口地区的沉积物和水体中的重金属在四次潮周期的过程中表现出相似的潮周期变化特征，均在涨潮初期、高潮前后及落潮末期出现较高含量。

（2）基于相关性分析和PMF模型分析的结果，沉积物中重金属的主要来源是交通来源、工业来源、大气沉降和农业来源。交通来源占比25.9%，污染因子以Pb为主；工业来源占比33.9%，污染因子以Zn和Cu为主；大气沉降占比18.2%，污染因子以Cd为主；农业来源占比21.9%，污染因子以As和Cr为主。

（3）健康风险评估结果表明，3个人群的平均致癌风险TCR值顺序为：儿童（3.91×10^{-5}）>成年女性（1.29×10^{-5}）>成年男性（7.23×10^{-6}）。儿童和成人的非致癌风险可以忽略但是存在人体可接受的致癌风险，且儿童的风险高于成人。主要的污染因子是As。

（4）人为来源对儿童致癌风险的贡献率排序为：农业污染来源（52.7%）>工业污染来源（36.8%）>大气沉降来源（9.3%）>交通运输来源（1.2%）。农业源和As为对研究区域影响重大的污染源和污染要素。通过区分重金属不同来源下的健康风险，有助于确定土壤污染源和重金属的优先控制水平，帮助决策者制定降低污染风险和降低管理成本的策略。

作者贡献声明：

邹钰文：数据分析，论文撰写；
娄厦：主持项目研究；
薛剑锋：数据分析指导；
张之瑞：实验采样；
刘曙光：论文修改；
FEDOROVA Irina Viktorovna：数据分析指导。

参考文献：

[1] ALI H, KHAN E, ILAHI I. Environmental chemistry and ecotoxicology of hazardous heavy metals: environmental persistence, toxicity, and bioaccumulation [J]. Journal of Chemistry, 2019(1): 6730305.

[2] 王海根，王庆同，杨鹏，等. 莱州湾南岸不同土地利用类型土壤重金属分布特征、污染评价和源解析[J]. 环境科学，2024，45(12)：7196.
WANG Haigen, WANG Qingtong, YANG Peng, *et al*. Spatial distribution, pollution assessment, and source analysis of soil heavy metals under different land use types in the south area of

laizhou bay [J]. Environmental Science, 2024, 45(12): 7196.

[3] 包广静, 姬超, 侯大伟, 等. 耕地土壤重金属健康风险来源解析及其对景观格局的响应[J]. 环境科学, 2024, 45(8): 4780.
BAO Guangjing, JI Chao, HOU Dawei, *et al*. Source apportionment and response to landscape pattern of health risk of cultivated soil heavy metals[J]. Environmental Science, 2024, 45(8): 4780.

[4] 马杰, 王胜蓝, 秦启荧, 等. 基于源导向的锰矿尾矿库周边土壤重金属风险评估[J]. 环境科学, 2024, 45(12): 7166.
MA Jie, WANG Shenglan, QIN Qiying, *et al*. Risk assessment of heavy metals in soil surrounding manganese's tailings pond based on source-oriented[J]. Environmental Science, 2024, 45(12): 7166.

[5] 管祥楠, 董士伟, 刘玉, 等. 土壤重金属含量变化的影响因素多目标识别方法[J]. 环境科学, 2024, 45(8): 4791.
GUAN Xiangnan, DONG Shiwei, LIU Yu, *et al*. Multi-objective identification method for influencing factors of soil heavy metal content change[J]. Environmental Science, 2024, 45(8): 4791.

[6] 杜古尔·卫卫, 石海涛, 邢浩, 等. 新疆戈壁荒漠区典型露天煤矿土壤重金属来源解析及空间分布[J]. 现代地质, 2023, 37(3): 790.
DUGUER Weiwei, SHI Hairao, XING Hao, *et al*. Source analysis and spatial distribution of heavy metals in soil from typical open-pit coal mines in the gobi desert, Xinjiang[J]. Geoscience, 2023, 37(3): 790.

[7] 匡荟芬, 胡春华, 吴根林, 等. 结合主成分分析法(PCA)和正定矩阵因子分解法(PMF)的鄱阳湖丰水期表层沉积物重金属源解析[J]. 湖泊科学, 2020, 32(4): 964.
KUANG Huifen, HU Chunhua, WU Genlin*et al*. Combination of PCA and PMF to apportion the sources of heavy metals in surface sediments from Lake Poyang during the wet season[J]. Journal of Lake Sciences, 2020, 32(4): 964.

[8] 袁昊, 王金华. 流域枯水条件下长江口盐水入侵变化特征[J]. 科学技术创新, 2024 (12): 54.
YUAN Hao, WANG Jinhua. Variation characteristics of saltwater intrusion in the yangtze estuary under dry water conditions[J]. Scientific and Technological Innovation, 2024 (12): 54.

[9] 郜佳琪, 罗家宏, 方砚秋. 长江口重金属负荷驱动机制研究[J]. 山东化工, 2019, 48(16): 247.
GAO Jiaqi, LUO Jiahong, FANG Yanqiu. Analysis of heavy metal load driving mechanism in the Yangtze River Estuary [J]. Shandong Chemical Industry, 2019, 48(16): 247.

[10] 上海市水务局. 2021年水情通报 [EB/OL]. [2024-05-10] https://swj.sh.gov.cn/.
Shanghai Water Authority.2021 water situation bulletin [EB/OL]. [2024-05-10] https://swj.sh.gov.cn/.

[11] KAPICKA A, JORDANOVA N, PETROVSKY E, *et al*. Magnetic study of weakly contaminated forest soils[J]. Water Air and Soil Pollution, 2003, 148(1/4): 31.

[12] 李军, 脱新颖, 马利邦, 等. 黄河流域渭河支流泾河(崆峒段)河流表层沉积物重金属溯源解析[J]. 湖泊科学, 2024, 36(6):1782.
LI Jun, TUO Xinying, MA Libang, *et al*. Source apportionment for heavy metals in surface sediments of the Kongtong section of the Jing River: A Wei River tributary in the Yellow River Basin [J]. Journal of Lake Sciences, 2024, 36(6): 1782.

[13] 上海市统计局,国家统计局上海调查总队. 2019年规模以上企业工业总产值[EB/OL]. [2024-05-10] https://tjj.sh.gov.cn.
Shanghai Municipal Statistics Bureau , Survey Office of the National Bureau of Statistics in Shanghai. The gross industrial output values of enterprises above designated size (divided by sector) in 2019. [EB/OL]. [2024-05-10] https://tjj.sh.gov.cn.

[14] HUANG J L, WU Y Y, SUN J X, *et al*. Health risk assessment of heavy metal (loid)s in park soils of the largest megacity in China by using Monte Carlo simulation coupled with Positive matrix factorization model[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 415: 125629.

[15] 马茹茹, 杨超, 史晓凯. 施肥对土壤环境中砷污染的影响[J]. 山西化工, 2015, 35(5): 61.
MA Ruru, YANG Chao, SHI Xiaokai. Effects of fertilization on soil fertility and arsenic speciation in arsenic contaminated soil[J]. Shanxi Chemical Industry, 2015, 35(5): 61.

[16] ZHANG X W, WEI S, SUN Q Q, *et al*. Source identification and spatial distribution of arsenic and heavy metals in agricultural soil around Hunan industrial estate by positive matrix factorization model, principle components analysis and geostatistical analysis [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018, 159: 354.

[17] 上海市统计局 .国家统计局上海调查总队[EB/OL].[2024-05-10] 2022年上海市国民经济和社会发展统计公报. https://tjj.sh.gov.cn.
Shanghai Municipal Statistics Bureau ,the Survey Office of the National Bureau of Statistics in Shanghai)[EB/OL].[2024-05-10], Statistical Communique on Shanghai's National Economic and Social Development in 2022. https://tjj.sh.gov.cn.

[18] 马杰, 葛淼, 王胜蓝, 等. 基于源导向的农用地土壤重金属健康风险评估及优先控制因子分析[J]. 环境科学, 2024, 45(1): 396.
MA Jie, GE Miao, WANG Shenglan, *et al*. Health risk assessment and priority control factors analysis of heavy metals in agricultural soils based on source-oriented [J]. Environmental Science, 2024, 45(1): 396.

[19] 陈晓,朱国英,金泰廙. 镉对肾脏和骨骼的毒性研究进展[J]. 环境与职业医学, 2008, 25(4): 412.
CHEN Xiao, ZHU Guoying, JIN taiyin. Progress of the study on toxic effects of Cadmium on kidney and bone [J]. Journal of Environmental and Occupational, 2008, 25(4): 412.

[20] 张英, 周长民. 重金属铅污染对人体的危害[J]. 辽宁化工, 2007 (6): 395.
ZHANG Ying, ZHOU Changmin. Hazards of Pb pollution to health[J]. Liaoning Chemical Industry. 2007 (6): 395.

[21] 黄奇娜, 党洪阳, 张燕, 等. 施用有机肥和调理剂对田间土壤重金属有效态变化影响及水稻降镉效应研究[J]. 中国稻米, 2024, 30(2): 37.
HUANG Qina, DANG Hongyang, ZHANG Yan, *et al*. Effects of organic fertilizer and soil conditioner input on the available soil heavy metals content and cadmium reduction in rice [J]. China Rice, 2024, 30(2): 37.