

我国汞矿区人群的无机汞及甲基汞暴露途径 与风险评估

冯新斌^{1*}, 仇广乐¹, 王少锋^{1,2}, 李平¹, 孟博¹

(1. 中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002; 2. 中国科学院沈阳应用生态研究所 污染生态与环境工程重点实验室, 辽宁 沈阳 110016)

摘要: 汞矿山活动导致的环境汞污染及健康风险, 一直受到人们的关注和重视。汞矿区生活人群的汞暴露主要是通过食物链、直接呼吸空气以及饮水等途径。人群汞暴露评估结果表明, 通过进食稻米和蔬菜造成的无机汞暴露最高, 占总暴露量的80%以上, 它们的平均日暴露量分别为0.10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和0.13 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 而与无机汞暴露不同, 通过进食稻米产生的甲基汞暴露量远远高出其他进食途径, 如蔬菜、鱼类和饮水等, 表现出了很高的风险因子, 最大日暴露量可高达1.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 造成的风险因子高达8.1。尽管各途径的平均日暴露量估算显示无论无机汞还是甲基汞, 均未超出粮农组织/世界卫生组织食品添加剂联合专家委员会(JECFA)推荐的人体安全无机汞摄入量0.57 $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$ 和安全甲基汞摄入量0.23 $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$, 但它们的联合暴露量导致的风险因子却超出了1.0, 暗示可能会导致部分人群尤其是敏感人群, 如孕妇、婴儿等的潜在汞暴露健康风险。

关键词: 汞; 环境污染; 暴露途径; 风险评估; 汞矿区

中图分类号: P595 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2013)03-0205-07

Risk assessments and exposure pathways of inorganic mercury and methylmercury to populations from mercury mining regions in China

FENG Xin-bin^{1*}, QIU Guang-le¹, WANG Shao-feng^{1,2}, LI Ping¹ and MENG Bo¹

1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;

2. Key Laboratory of Terrestrial Ecological Processes, Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China

Abstract: Mercury (Hg) pollution and human health risks resulted from Hg mining poses more concerns worldwide. Routes of the daily Hg uptakes in the local populations include contaminated air inhaling, water drinking, and contaminated food consumption. The risk assessment shows that the dominant pathways of exposure to inorganic Hg for the local residents are rice and vegetables, with a high average daily uptake of 0.10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ for rice and of 0.13 $\mu\text{g}/\text{kg}$ for vegetables, respectively, which counts for > 80 percentage of the total inorganic Hg exposure. Unlikely, the daily uptake of methylmercury (MeHg) through rice consumption was elevated compared to other foods consumption, such as vegetables, fish, and water drinking. A high hazard index (HI) of 8.1 was presented in rice, with an elevated uptake of 1.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Although the average daily intakes of both inorganic Hg and MeHg through entire compartments investigated did not exceed 0.57 $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$ for inorganic Hg and 0.23 $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$ for MeHg recommended by JECFA, the total amount of both daily inorganic Hg uptake and daily MeHg uptake exhibited a HI value of >1.0, indicating that the present high Hg concentrations in foodstuff might result in an undesirable Hg exposure to residents, especially the susceptible populations, such as pregnant and infants.

收稿日期(Received): 2013-01-30; 改回日期(Revised): 2013-02-05; 接受日期(Accepted): 2013-02-05

基金项目: 国家自然科学基金(41173126)

作者简介: 冯新斌(1968-), 男, 研究员, 地球化学专业。

* 通讯作者(Corresponding author): FENG Xin-bin, E-mail: fengxinbin@vip.skleg.cn, Tel: +86-851-5895728

FENG Xin-bin et al.: Risk and exposure pathways of mercury in mining regions in China

Key words: mercury; environmental pollution; exposure pathway; risk assessment; mercury mining areas

0 引言

汞(Hg), 俗称水银, 具有很强的毒性, 为人体非必需元素。汞可以单质态长时间(0.5~2 a)存在于大气中并随大气循环, 并能在环境中转化为生物累积性更强的甲基汞(MeHg), 已被定义为一种全球性环境污染物质^[1]和持久性生物积累污染物(PBTs)^[2]。随着全球气候变暖、酸雨、臭氧层耗损、森林砍伐以及矿山活动等引发的环境变化, 全球汞的环境过程亦在不断变化, 汞的环境污染问题越来越引起人们的关注。随着人们对全球环境的关注和对汞的毒性及危害的深入认识, 世界各国汞矿资源的大规模开发活动陆续停止, 但是不同国家和地区几千年的汞矿冶炼史, 已经造成了矿区土壤、水体以及大气的严重汞污染。不同于其他重金属, 汞在进入环境后, 特定条件下毒性较弱的无机汞, 会转化为毒性更大、生物有效性更强的甲基汞, 通过各种途径进入食物链, 构成对人类的危害^[3-4]。

我国位于环太平洋汞矿化带中, 分布着大量汞矿床, 例如, 云南洗马塘汞矿、水银厂汞矿; 贵州务川木油厂汞矿、万山汞矿、铜仁路腊汞矿、松桃汞矿、开阳白马洞汞矿、兴仁滥木厂汞矿、丹寨水银

厂汞矿、三都交梨汞矿; 湖南凤凰茶田汞矿; 广西益兰汞矿; 重庆秀山汞矿; 陕西旬阳青铜沟汞矿等。尽管我国大部分汞矿山已经闭坑, 但生活在汞矿区的居民仍然会通过饮食、呼吸、皮肤接触等, 长期遭受高汞暴露。因此, 汞矿区环境中的汞污染, 不仅会对当代居民造成人体伤害, 还会通过汞的生物积累和放大效应对后代产生危害。了解汞矿区居民汞暴露途径、估算居民生产生活过程中通过不同途径而产生的汞暴露量、进行居民健康风险评价, 具有重要的现实意义。

1 汞矿山环境中汞的分布

大规模汞矿山活动会产生大量的“三废”(废渣、废水、废气), 会释放大量的汞到周围环境中, 矿山活动区的近地表大气、地表水体、表层土壤以及生长的植物等均显示出高汞浓度特征。

1.1 大气汞

汞矿区的冶炼场所、炉渣、汞污染土壤和水体等都会向大气排放气态汞(TGM)。通常, 汞矿区大气汞含量变化范围非常大, 介于 7.4~1950 ng/m³ 之间(表 1), 受汞矿山活动影响的区域近地表大气汞含量

表 1 我国汞矿区不同环境介质汞含量分布
Table 1 Concentrations of inorganic Hg and MeHg in environmental compartments in Hg mining areas in China

介质	无机汞(HgI), $\mu\text{g}/\text{kg}$				甲基汞(MeHg), $\mu\text{g}/\text{kg}$				
	Max	Min	Avg	Std	Max	Min	Avg	Std	
大气 (ng/m^3)	1950	7.4	150	160					
水体 (ng/L)	9260	6.1	730	1530	25	0.022	1.5	3.8	
土壤 (mg/kg)	790	0.10	93	160	20	0.091	2.8	3.4	
谷类	稻米	1070	1.2	120	170	180	1.2	15	20
	玉米	570	7.9	140	200	1.3	0.28	0.72	0.36
蔬菜类	卷心菜	1760	23	500	520	5.5	0.65	2.6	1.6
	萝卜	460	3.6	92	100	0.51	0.020	0.12	0.13
	大白菜	960	12	220	280	0.18	0.031	0.073	0.038
	小白菜	1890	60	290	460	0.18	0.042	0.090	0.039
	青菜	140	76	88	19	0.090	0.062	0.071	0.0080
	其他	970	80	520	300	2.2	0.056	0.88	0.71
鱼	630	7.8	170	160	110	6.1	53	33	

注: 本表数据引自课题组 2002 年至 2012 年监测数据。无机汞(HgI)=总汞(HgT)-甲基汞(MeHg)。

明显升高。造成区域大气汞浓度急剧增加的主要原因,多是由于正在进行的汞冶炼活动,尤其土法冶炼活动,土法炼汞工艺回收装置密封性差,汞的回收率多低于70%^[5]。汞污染土壤的去气作用,是大气汞的另一个重要来源^[6-8]。调查表明,汞矿区表层土壤向大气汞释放通量高达10500 ng/(m²·h),导致近地表大气汞含量高达8.4~440 ng/m³^[8]。表层土壤汞的释放来源于土壤中活性Hg²⁺的光致还原作用和Hg⁰的再释放,随着光照强度增强,土壤中汞的释放作用加强,近地表大气汞浓度升高,汞矿区土壤向大气的汞释放通量与土壤汞含量和光照强度具有明显正相关性^[8-10]。另外,炉渣是含汞矿石高温煅烧的产物,它在冷却过程中会吸附Hg⁰而使其成为矿区大气汞的一个重要来源。估算显示,汞矿区约10%以上的大气汞来自炉渣汞的释放^[11],炉渣附近地表大气汞的平均浓度高达(2110±1480) ng/m³^[9]。

1.2 水体汞

汞矿区受炉渣等影响的废水中含有大量的汞,汞矿区受炉渣影响的地表河流无机汞含量超过μg/L级^[12],多介于6.1~9260 ng/L之间,我国汞矿区地表水体无机汞平均含量达730 ng/L(表1),由于水体汞形态多以颗粒态为特征,因此水体汞浓度变化明显受季节降雨量控制,丰水期水体汞含量显著高于枯水期。汞污染水体是矿区汞污染物迁移扩散的重要载体,有大量汞随地表径流向下迁移,使汞污染范围扩大。调查表明,斯洛文尼亚Idrija汞矿自1994年闭坑至1997年的3年间便有1.5 t金属汞随着矿山废水迁移至下游100 km的爱琴海^[13],该部分汞在新的环境中,成为了“二次”汞污染源。汞污染水体还表现出很强的甲基化趋势,甲基汞含量介于0.022~25 ng/L之间(表1)。调查表明,当矿区汞污染水体中硫酸盐浓度升高时,硫酸盐还原菌活动大大增强,可显著提高水体汞的甲基化能力^[14-15]。汞矿区水体的甲基化,会成为下游湿地、湖泊和水库生态系统中新的汞污染源和甲基汞的来源。

1.3 土壤汞

通常汞矿区土壤受矿山活动影响,其汞污染具有含量高、变化范围广及表层污染重等特点。矿区土壤汞含量0.10~790 mg/kg,平均达到93 mg/kg(表1),显著高出对照区土壤汞含量0.10~1.2 mg/kg。土壤剖面分析发现,汞污染土壤主要集中在表层0~30

cm内,到45 cm以下土壤汞含量趋于背景值。严重汞污染的土壤通常受到了炉渣影响,汞的主要存在形态是HgS,占总含量的60%~80%,其含量与土壤中的粗颗粒组分含量具明显正相关关系,当HgS含量降低时,挥发性的单质汞含量比率升高,且与水溶态汞、酸溶态汞、有机结合态汞的含量呈明显正相关性^[16]。汞污染土壤同样表现出强的汞甲基化,土壤甲基汞含量介于0.091~20 μg/kg之间,显著高于对照区土壤甲基汞含量0.10~0.28 μg/kg,且稻田土壤甲基汞含量明显高于旱土土壤^[17-19]。温度、有机质、土壤pH、微生物以及土壤的氧化还原条件等,均可以对汞的甲基化产生影响,不同季节的变化会显著影响汞的净甲基化速率,夏季汞的去甲基化速率小于1.9%/d,明显低于春季汞的去甲基化速率4.1%/d^[20]。尽管甲基汞占总汞比率小于0.1%,但其强的毒性及生物有累积性,无疑会对农作物产生重要的影响。

1.4 生物汞

汞矿区稻米、蔬菜中的高含量汞的测定结果表明,汞可被农作物强烈吸收并在体内积累。调查数据显示,矿区污染场地种植的卷心菜、玉米、稻米等中的汞含量(表1),远远超出我国食品卫生标准规定的0.01~0.02 mg/kg。更令人关注的是,稻米中积累了很高的甲基汞,可高达180 μg/kg,成为矿区人群暴露甲基汞的重要途径^[21-26]。调查发现,水稻体内甲基汞来源于土壤,稻米对甲基汞的积累表现为“吸收-运移-富集”的动态过程^[27-29]。稻田作为一种特殊的湿地生态系统,为硫酸盐还原菌(甲基化细菌)提供了理想的生存条件,因而成了汞甲基化的理想场所^[30-32],来自矿区的汞污染河流的灌溉水和高浓度大气汞沉降为稻田提供了充足的汞源,这些新输入的尤其高大气汞背景下产生的大气新沉降汞(新汞),它们在微生物作用下,更易于被转化为高神经毒性的甲基汞^[27-28]。进一步的调查发现,季节性水淹促进了汞甲基化作用过程,水稻土中的三价铁离子(Fe^{III})在其中扮演了重要的角色,为硫酸盐还原菌提供了电子受体,增强了稻田土壤中无机汞的甲基化能力^[33]。

2 汞暴露风险评估

汞矿区汞污染传播及居民汞暴露途径很多且复

杂,食用种植在汞污染土壤上的农作物,是人体汞暴露的重要途径之一。同时,汞矿区高浓度大气汞背景值和高含量汞的水体,通过呼吸、饮食直接接触,也可以进入矿区居民体内。因此,汞矿区人群或直接吸入大气汞和水中的汞,或通过食物链的传输,食用汞污染的蔬菜、谷物和猪、鱼、牛、鸡等摄食汞污染的牧草、蔬菜、饲料、谷物的动物,导致人体内汞的摄入。

风险评估,是评估人体暴露在危险因子下,可能引起健康危害的机率,结合了危害鉴定、剂量效应评估和暴露评估的风险度量化结果。本文风险评估使用的参数及设定说明具体如下。

2.1 假设条件

仅考虑由汞矿生产活动造成的汞污染所产生的风险,不考虑其他环境污染所造成的风险。同时,由于汞矿区多为自给自足型经济,居民的一日三餐均以自产稻米和蔬菜为主体饮食,故设定汞矿区居民所食用的稻米、蔬菜、鱼、肉类等的食物皆为矿区内生产。

2.2 暴露途径

汞矿区居民的汞暴露主要途径包括直接吸入、农产品摄入和畜产品摄入等。但是影响矿区居民人体汞暴露的因素很多。食物链中的饮食结构是影响人体通过肠胃吸收汞的重要因素,饮食结构不同,汞的摄入量各异。同时,通过饮食进入人体中的汞,不同形态汞的吸收率不同。具有很强的亲脂性的甲基汞,一旦进入人体便可以100%被吸收;无机汞不同,进入人体后只有极少部分会通过肠胃被吸收,通常被人体吸收的比率为7%~8%^[12]。

高浓度大气汞暴露的影响因素,包括了季节、温度的变化、生活区域、个体代谢以及大气中的汞形态等。人体大气汞的日暴露量,取决于个体日吸入大气的总量。通常,成年人平均吸入的大气的速率接近0.83 m³/h,约20 m³/d。通过呼吸进入肺部的大气汞,被吸收进入人体的比率约60%~80%^[34]。

2.3 汞暴露量的计算

以表1中的空气及食物中汞的含量,并参考汞矿区最新文献中报道的数据,据以估算汞矿区居民汞的日暴露量。依据前述结果及假设条件,分别计算传输介质中汞的含量,由于国内对于风险评估的研究尚处于起步阶段,本估算中所采用的计算公式

参考美国环保署资料^[35-36]。计算公式如下:

$$ID = \frac{CM \times IR \times EF \times ED}{BW \times AT} \quad (1)$$

式中:ID为终生平均日暴露量,单位μg/(kg·d);CM为不同介质中汞的含量;IR为摄入量(暴露因子);EF和ED为接触频率与暴露周期;BW为平均体重;AT为终生天数(ED×365 d/a)。

式(1)中的摄入量(暴露因子)、接触频率、暴露周期、人体平均体重以及终生天数等风险评估设定的暴露途径参数见表2。其中,农产品及畜产品食入量、平均体重引用我国的统计值;接触频率、暴露周期等参数设定矿区居民终生未有迁栖而生活于矿区内;其他参数参考有关文献。

2.4 风险因子的计算

汞矿区居民汞的日暴露量估算后,以日暴露量(ID)和粮农组织/世界卫生组织食品添加剂联合专家委员会^[37-38]推荐的无机汞和甲基汞的日安全摄入量(RfD)进行风险因子(HI)的计算。计算公式如下:

$$HI = \frac{ID}{RfD} \quad (2)$$

式中:HI为风险因子;ID为日暴露量;RfD为安全摄入量。

式(2)中汞的安全摄入量RfD包括无机汞和甲基汞,其中无机汞的日安全摄入量为0.57 μg/(kg·d),

表2 汞矿区居民健康风险评估汞暴露途径参数统计
Table 2 Parameters for risk assessment on human mercury exposure in mercury mining areas

暴露途径	参数	暴露因子(IR)	备注
直接摄入	呼吸量(m ³ /d)	20	
	饮水量(L/d)	2.5	
农产品食入	食入稻米(g/d)	625	干重
	食入蔬菜(g/d)	350	湿重,按7%换算干重
畜产品食入	食入猪肉(g/d)	35	
	食入牛羊肉(g/d)	3.3	
	食入禽肉(g/d)	7.8	
	食入鱼肉(g/d)	5.5	按年消费2.0 kg计
吸收率	大气汞	70%	
	无机汞	8%	
	甲基汞	100%	
平均体重(BW)	(kg)	60	
接触频率(EF)	(d/a)	365	
暴露周期(ED)	(a)	75	
终生天数(AT)	(ED×365 d/a)	27375	

甲基汞的日安全摄入量为 $0.23 \mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$ 。

2.5 结果与讨论

据前述参数, 用式(1)和式(2)对我国汞矿区居民不同汞暴露途径日暴露量进行估算, 并计算风险因子。风险评估结果见表3。

表3数据显示, 汞矿区居民通过蔬菜和稻米进食而产生无机汞的暴露最高, 平均日暴露量分别为 $0.13 \mu\text{g}/\text{kg}$ 和 $0.10 \mu\text{g}/\text{kg}$, 占无机汞总暴露的80%以上, 导致的风险因子分别为0.23和0.18; 它们产生的最大暴露量分别可达 $0.48 \mu\text{g}/\text{kg}$ 和 $0.89 \mu\text{g}/\text{kg}$, 其中稻米进食导致的风险因子为1.6。与无机汞暴露不同, 稻米进食产生的甲基汞暴露量远远高出了其他的进食途径, 平均甲基汞的日暴露量 $0.16 \mu\text{g}/\text{kg}$, 但其最大暴露量却高达 $1.9 \mu\text{g}/\text{kg}$, 表现出了很高的风险因子, 高达8.1。尽管各暴露途径的均值评估数据均未超出 JECFA^[35-36]和 USEPA^[37-38]推荐的建议值, 但各进食途径产生的总暴露量(包括无机汞和甲基汞), 导致的风险因子已经超过了1.0。通常风险因子小于1时, 不会对人体造成危害; 当风险因子大于1时, 将会有可能导致健康风险^[35,36,39]。

以上数据表明, 汞矿区生活人群已经存在着汞暴露的潜在健康风险。已报道的调查结果亦显示, 汞矿区居民头发中总汞和甲基汞含量高达 $210 \text{mg}/\text{kg}$ 和 $5.9 \text{mg}/\text{kg}$, 远远高于对照区人群^[23,24,40], 而且头发甲基汞含量与进食稻米的量呈显著正相关性^[22]; 稻米进食暴露实验表明, 实验动物白鼠进食汞矿区生产的大米20 d后, 它们的脑、肝组织产生了显著的变化, 汞含量明显升高^[41-43], 表现出了明

表3 我国汞矿区居民汞暴露日平均风险值评估结果

Table 3 Results for average daily intake (ID) of inorganic Hg and MeHg and hazard index (HI) for human exposures in mercury mining areas

项目	无机汞		甲基汞	
	日暴露量(ID) $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$	风险因子 (HI)	日暴露量(ID) $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$	风险因子 (HI)
呼吸大气	0.037	0.065	-	-
饮水	0.0024	0.0042	<0.0001	-
食入稻米	0.1	0.18	0.16	0.70
食入蔬菜	0.13	0.23	0.0037	0.016
食入猪肉	0.0015	0.0026	-	-
食入牛羊肉	-	-	-	-
食入禽肉	0.0046	0.0081	-	-
食入鱼肉	0.0012	0.0021	0.0049	0.021
总风险	0.28	0.49	0.17	0.73

显的汞积累特征。这些结果显示稻米已经成为汞矿区人群的甲基汞暴露的最主要途径, 对人体已造成了潜在的健康风险。由于稻米是当地居民的主食, 因此汞矿区高含量汞稻米尤其是甲基汞污染稻米, 对人体健康的影响是不容忽视的。

3 展望

环境汞污染问题是许多国家面临的重要环境问题, 以往研究仅关注汞对水生生态系统鱼体汞污染的研究。但是汞矿山汞污染土壤种植水稻的甲基汞污染问题, 已引起了关注^[33,44,45], 加强对汞矿区水稻富集甲基汞的机理的研究, 将成为环境汞污染研究领域的前沿科学问题。我国汞矿山的环境汞污染问题已非常突出, 对矿区汞污染环境的修复技术的研发, 尤其是解决稻米甲基汞污染问题, 必将成为环境科学研究的重要科学技术问题之一。已有的研究结果显示, 成本较低且对生态环境的影响较小的植物修复, 可能会成为矿区汞污染环境修复的重要可行的手段^[46]。

汞暴露对人体及动物健康影响的研究已取得了长足进展, 但是目前对长期的和低剂量的不同形态汞暴露, 以及其对人体健康影响的研究有待于深入研究。目前研究的对象主要集中在以食鱼和其他水产品暴露甲基汞的人群, 但由于鱼和水产品中富含益于大脑发育的微量物质, 如多聚不饱和脂肪酸(n-3 LCPUFA)、胆碱、碘、铁等^[47-49], 这与稻米的甲基汞污染问题显著不同。因此, 对食用稻米产生的甲基汞暴露以及由此导致的健康风险的研究, 可为认识长期、低剂量甲基汞暴露对人体健康影响提供新的认识。

参考文献(References):

- [1] Lindqvist O. Mercury in the Swedish environment: Recent research on causes, consequences and corrective methods[M]. London: Kluwer Academic Publishers, 1991: 1-261.
- [2] USEPA. Persistent, Bioaccumulative and Toxic Chemical Program [Z]. <http://www.ep-a.gov/pbt/>, 1998.
- [3] WHO. Methylmercury. Environmental Health Criteria 101 [Z]. International Program on Chemical Safety, World Health Organization, Geneva, 1990.
- [4] WHO. Inorganic Mercury. Environmental Health Criteria 118 [Z]. International Program on Chemical Safety, World Health Organization, Geneva, 1991.
- [5] 李平, 冯新斌, 仇广乐, 王少锋. 贵州省务川汞矿区土法炼

- 汞过程中汞释放量的估算[J]. 环境科学, 2006, 27(5): 837-840.
- Li Ping, Feng Xin-bin, Qiu Guang-le, Wang Shao-feng. Mercury emission from the indigenous method of mercury smelting in Wuchuan mercury mining areas, Guizhou Province [J]. Environ Sci, 2006, 27(5): 837-840 (in Chinese with English abstract).
- [6] Ferrara R, Masterti B E, Breder R. Mercury in abiotic and biotic compartments of an area affected by a geochemical anomaly (Mt. Amiata, Italy) [J]. Water Air Soil Pollut, 1991, 56(1): 219-233.
- [7] 冯新斌, 陈业材, 朱卫国. 土壤挥发性汞释放通量的研究[J]. 环境科学, 1996, 17(2): 20-22.
- Feng Xin-bin, Chen Ye-cai, Zhu Wei-guo. The fluxes of volatile mercury over soil surface in Guizhou Province[J]. Environ Sci, 1996, 17(2): 20-22 (in Chinese with English abstract).
- [8] Wang S, Feng X, Qiu G, Wei Z, Xiao T. Mercury emission to atmosphere from Lanmuchang Hg-Tl mining area, Southwestern Guizhou, China [J]. Atmos Environ, 2005, 39(39): 7459-7473.
- [9] Wang S, Feng X, Qiu G, Shang L, Li P, Wei Z. Mercury concentrations and air/soil fluxes in Wuchuan mercury mining district, Guizhou Province, China [J]. Atmos Environ, 2007, 41(28): 5984-5993.
- [10] Wang S, Feng X, Qiu G, Fu X, Wei Z. Characteristics of mercury exchange flux between soil and air in the heavily air-polluted area, eastern Guizhou, China [J]. Atmos Environ, 2007, 41(27): 5584-5594.
- [11] Gustin M S, Taylor G E, Leonard T L. Atmospheric mercury concentrations associated with geologically and anthropogenically enriched sites in central western Nevada [J]. Environ Sci Technol, 1996, 30(8): 2572-2579.
- [12] Horvat M, Nolde N, Fajon V, Jereb V, Logar M, Lojen S, Jacimovic R, Falnoga I, Qu L Y, Faganelli J, Drobne D. Total mercury, methylmercury and selenium in mercury polluted areas in the province Guizhou, China [J]. Sci Total Environ, 2003, 304(1-3): 231-256.
- [13] Sirca A, Rajar R. Calibration of a 2D mercury transport and fate model of the Gulf of Trieste [M]. Proceedings of the 4th International Conference on Water Pollution, Computational Mechanics Publication, 1997: 503-512.
- [14] Rytuba J J, Enderlin D A. Geology and environmental geochemistry of mercury and gold deposits in the northern part of the California Coast Range mercury mineral belt [Z]. California Division of Mines and Geology Special Publication, 1999, 119: 214-234.
- [15] Rytuba J J. Mercury form mineral deposits and potential environmental impact [J]. Environ Geol, 2003, 43(3): 326-338.
- [16] Kocman D, Horvat M, Kotnik J. Mercury fractionation in contaminated soils from the Idrija mercury mine region [J]. J Environ Monit, 2004, 6(8): 696-703.
- [17] Qiu G, Feng X, Wang S, Shang L. Mercury and methylmercury in riparian soil, sediments, mine-waste calcines, and moss from abandoned Hg mines in east Guizhou Province, southwestern China [J]. Appl Geochem, 2005, 20(3): 627-638.
- [18] Qiu G, Feng X, Wang S, Xiao T. Mercury contaminations from historic mining to water, soil and vegetation in Lanmuchang, Guizhou, southwestern, China [J]. Sci Total Environ, 2006, 368(1): 56-68.
- [19] Qiu G, Feng X, Wang S, Shang L. Environmental contamination of mercury from Hg-mining areas in Wuchuan, north-eastern Guizhou, China [J]. Environ Pollut, 2006, 142(3): 549-558.
- [20] Bailey E A, Gray J E, Hines M E. Mercury methylation and demethylation in soils near abandoned mercury mines in Alaska, USA. (abs.) [C]. Geol Soc Am Abstr Progr, Boston, MA, November 1-10, 2001, 33, no. 6, A-361.
- [21] Qiu G, Feng X, Li P, Wang S, Li G, Shang L, Fu X. Methylmercury accumulation in rice (*Oryza sativa L.*) grown at abandoned mercury mines in Guizhou, China [J]. J Agric Food Chem, 2008, 56(7): 2465-2468.
- [22] Feng X, Li P, Qiu G, Wang S, Li G, Shang L, Meng B, Jiang H, Bai W, Li Z, Fu X. Human exposure to methylmercury through rice intake in mercury mining areas, Guizhou province, China[J]. Environ Sci Technol, 2008, 42(1): 326-332.
- [23] Li P, Feng X, Qiu G, Li Z, Fu X, Sakamoto M, Liu X, Wang D. Mercury exposure and symptoms in smelting workers of artisanal mercury mines in Wuchuan, Guizhou, China [J]. Environ Res, 2008, 107(1): 108-114.
- [24] Li P, Feng X, Qiu G, Shang L, Wang S. Mercury exposure in the population from Wuchuan mercury mining area, Guizhou, China [J]. Sci Total Environ, 2008, 395(2/3): 72-79.
- [25] Zhang H, Feng X, Larssen T, Shang L, Li P. Bioaccumulation of methylmercury versus inorganic mercury in rice (*Oryza sativa L.*) grain [J]. Environ Sci Technol, 2010, 44(12): 4499-504.
- [26] Zhang H, Feng X, Larssen T, Qiu G, Vogt R D. In inland China, rice, rather than fish, is the major pathway for methylmercury exposure [J]. Environ Health Perspect, 2010, 118(9): 1183-1188.
- [27] Meng B, Feng X, Qiu G, Cai Y, Wang D, Li P, Shang L, Sommar J. Distribution patterns of inorganic mercury and methylmercury in tissues of rice (*Oryza sativa L.*) plants and possible bioaccumulation pathways [J]. J Agric Food Chem, 2010, 58(8): 4951-4958.
- [28] Meng B, Feng X, Qiu G, Liang P, Li P, Chen C, Shang L. The process of methylmercury accumulation in rice (*Oryza sativa L.*) [J]. Environ Sci Technol, 2011, 45(7): 2711-2717.
- [29] Meng B, Feng X, Qiu G, Wang D, Liang P, Li P, Shang L. Inorganic mercury accumulation in rice (*Oryza sativa L.*) [J]. Environ Toxicol Chem, 2012, 31(9): 2093-2098.
- [30] Wind T, Conrad R. Sulfur compounds, potential turnover of sulfate and thiosulfate, and numbers of sulfate-reducing bacteria in planted and unplanted paddy soil [J]. FEMS Microbiol Ecol, 1995, 18(4): 257-266.
- [31] Stubner S, Conrad R. Sulfur oxidation in rice field soil: Activity, enumeration, isolation and characterization of thiosulfate-oxidizing bacteria [J]. Syst Appl Microbiol, 1998, 21(4): 569-578.

- [32] Branfireun B A, Roulet N T, Kelly C A, Rudd J W M. In situ sulphate stimulation of mercury methylation in a boreal peatland: Toward a link between acid rain and methylmercury contamination in remote environments [J]. *Global Biogeochem Cy*, 1999, 13(3): 743–750.
- [33] Rothenberg S E, Feng X. Mercury cycling in a flooded rice paddy [J]. *J Geophys Res*, 2012, G03003, doi:10.1029/2011JG001800.
- [34] Gnamuš A, Byrne A R, Horvat M. Mercury in the soil-plant-deer-predator food chain of a temperate forest in Slovenia [J]. *Environ Sci Technol*, 2000, 34(16): 3337–3345.
- [35] USEPA. Risk assessment guidance for superfund: Volume I, Human Health Evaluation Manual [Z]. EPA/540/1-89/002. Washington, DC, 1989.
- [36] USEPA. Guidelines for ecological risk assessment [Z]. EPA/630/R-95/002 F. Washington, DC, 1998.
- [37] JECFA. Joint FAO/WHO expert committee on food additives [Z]. Sixty-first meeting, Rome, 10-19 June, 2003.
- [38] JECFA. Joint FAO/WHO expert committee on food additives [Z]. Seventy-second meeting, Rome, 16-25 February, 2010.
- [39] Brix K V, DeForest D K, Adams W J. Assessment acute and chronic copper risks to freshwater aquatic life using species sensitivity distributions for different taxonomic groups[J]. *Environ Toxicol Chem*, 2001, 20(8): 1846–1856.
- [40] Sakamoto M, Feng X, Li P, Qiu G, Jiang H, Yoshida M, Iwata T, Liu X J, Murata K. High exposure of Chinese mercury mine workers to elemental mercury vapor and increased methylmercury levels in their hair [J]. *Environ Health Prev Med*, 2007, 12(2): 66–70.
- [41] 瞿丽雅. 贵州汞污染防治研究[M]. 贵阳: 贵州人民出版社, 2004: 1–118.
Qu Li-ya. Study on Mercury Pollution in Guizhou and Its Prevention and Control [M]. Guiyang: Guizhou People's Publishing House, 2004: 1–118 (in Chinese).
- [42] 程金平, 王文华, 贾金平, 瞿丽雅, 郑敏, 丁振华. 典型汞矿山汞污染生态效应基因水平模拟研究[J]. *金属矿山*, 2004 (11): 57–60, 67.
Cheng Jin-ping, Wang Wen-hua, Jia Jin-ping, Qu Li-ya, Zheng Min, Ding Zhen-hua. Stimulating study on ecological effect of mercury pollution in typical mercury mine on gene level [J]. *Metal Mine*, 2004 (11): 57–60, 67 (in Chinese with English abstract).
- [43] 金桂文, 冀秀玲, 卢静, 杨义晨, 程金平, 王文华. 汞矿区大米对大鼠生长发育及氧化损伤的影响[J]. *环境与健康杂志*, 2005, 22(3): 180–182.
Jin Gui-wen, Ji Xiu-ling, Lu Jing, Yang Yi-chen, Cheng Jin-ping, Wang Wen-hua. Oxidative damage in the tissues of rats induced by rice harvested in mercury mining area [J]. *J Environ Health*, 2005, 22(3): 180–182 (in Chinese with English abstract).
- [44] Krupp E M, Mestrot A, Wielgus J, Meharg A A, Feldmann J. The molecular form of mercury in biota: Identification of novel mercury peptide complexes in plants [J]. *Chem Commun*, 2009 (28): 4257–4259.
- [45] Barrett J R. Rice is a significant source of methylmercury: Research in China assesses exposures [J]. *Environ Health Perspect*, 2010, 118(9): A398.
- [46] Wang J, Feng X, Anderson C W N, Wang H, Zheng L, Tu T. Implications of Mercury Speciation in Thiosulfate Treated Plants [J]. *Environ Sci Technol*, 2012, 46(10): 5361–5368.
- [47] Clarkson T W, Strain J J. Nutritional factors may modify the toxic action of methyl mercury in fish-eating populations [J]. *J Nutr*, 2003, 133: 1539S–1543S.
- [48] Innis S M. Fatty acids and early human development [J]. *Early Hum Dev*, 2007, 83(12): 761–766.
- [49] Budtz-Jørgensen E, Grandjean P, Weihe P. Separation of risks and benefits of seafood intake [J]. *Environ Health Perspect*, 2007, 115(3): 323–327.