

贵州汞矿区居民食用大米的甲基汞暴露及健康风险评价^{*}

李平 冯新斌^{* * *} 仇广乐

(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, 贵阳 550002)

摘要 贵州汞矿区居民食用的大米、蔬菜、猪肉和饮水均表现出较高的总汞含量,但仅有大米富集甲基汞。万山汞矿区3个村庄居民食用大米甲基汞的摄入量占总摄入量的平均比例分别为97.5%、94.1%和93.5%,且不同研究对象每日食用大米的甲基汞摄入量与其头发甲基汞含量之间存在显著的相关关系,这证实了食用大米是贵州汞矿区居民甲基汞暴露的主要途径。土法炼汞工人的头发总汞含量显著高于一般居民和对照组,其头发甲基汞占总汞的平均比例仅为12.4%,说明土法炼汞释放的汞蒸气的影响。贵州汞矿区居民头发甲基汞含量相比对照组均有一定程度的升高,部分居民食用大米的日甲基汞摄入量已经超过JECFA 2003年制定的标准($0.23 \mu\text{g} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$),大部分超过美国环保局的推荐值($0.1 \mu\text{g} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$),特别是铜仁坭溪和老屋场地区居民存在一定的甲基汞暴露风险,其他汞矿区人群也存在通过食用大米甲基汞暴露的潜在风险。

关键词 贵州汞矿区; 甲基汞; 大米; 汞暴露; 健康风险评价

中图分类号 X522 **文献标识码** A **文章编号** 1000-4890(2011)5-0914-08

Methylmercury exposure through rice consumption and its health risk assessment for the residents in Guizhou mercury mining areas. LI Ping, FENG Xinbin^{* * *}, QIU Guangle (State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China). Chinese Journal of Ecology 2011, 30(5): 914-921.
Abstract Rice, vegetable, pork, meat and drinking water were sampled from Guizhou mercury (Hg) mining areas to analyze their total mercury (THg) concentrations. All the samples had higher concentration THg, but only rice accumulated methylmercury (MeHg). The average intake of MeHg through rice consumption by the residents in three villages of Wanshan Hg mining area occupied 97.5%, 94.1%, and 93.5% of the total MeHg intake respectively and the MeHg intake from rice per resident per day had significant relationship with the MeHg level of hair, suggesting that rice consumption was the main route of MeHg exposure for the local residents in Guizhou Hg mining areas. The THg concentration in the hairs of artisanal mining workers was significantly higher than that of the common people and control group and the proportion of MeHg to THg in the hairs of the common people and control group was only 12.4% on average, illustrating the impact of Hg vapor from artisanal mining activities. Comparing with control group, the residents in Guizhou Hg mining areas had a higher MeHg concentration in their hairs. The daily MeHg intake through rice consumption by parts of the residents in Guizhou Hg mining areas exceeded the JECFA-recommended value ($0.23 \mu\text{g} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$), and that for a majority of the residents exceeded the USEPA-recommended value ($0.10 \mu\text{g} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$). The residents in Gouxu and Laowuchang of Tongren areas were at a health risk of MeHg exposure through rice consumption and those in other Hg mining areas were at a potential risk of MeHg exposure.

Key words Guizhou mercury mining area; methylmercury; rice; mercury exposure; health risk assessment

^{*}贵州省自然科学基金项目(黔科合J字[2009]2003号)、国家自然科学基金项目(21007068)和国家高技术研究发展计划项目(2008AA06Z335)资助。

^{** * *}通讯作者 E-mail: fengxinbin@vip.sjkeg.cn

收稿日期: 2010-10-12; 接受日期: 2010-12-30

汞是一种全球性污染物, 大气中汞的主要形态是 Hg^0 , 它在大气中的居留时间长达 0.5~2 年, 可以参与大气循环进行长距离传输, 造成全球生态环境的汞污染 (Lindqvist 1991; Schroeder & Munthe 1998)。汞是一种有毒重金属元素, 而甲基汞是毒性最强的汞化合物。甲基汞的毒性主要为神经毒性, 大脑和神经系统被视为甲基汞中毒的靶器官, 典型症状为末梢感觉错乱、视野收缩、运动性共济失调、构音障碍、听觉错乱以及震颤 (Harada 1995; Clarkson et al., 2003)。胎儿比成人对甲基汞更敏感, 而甲基汞可随血液透过胎盘屏障, 侵入胎儿脑组织, 对胎儿脑细胞造成更为广泛而严重的损害。甲基汞对心血管系统 (Chan & Egeand 2004; Stem 2005)、生殖系统 (Sakamoto et al., 2001; Iai et al., 2004)、免疫系统 (Hulman & Hansson-Georgiadis 1999; Haggqvist et al., 2005) 的影响也被逐渐关注。

人类甲基汞暴露的主要途径是食用鱼类及其他水产品, 所以甲基汞污染对公众健康构成特殊的挑战, 因为鱼是人类优质蛋白的重要来源, 对身体的裨益众所周知, 是智力发育的必需品, 并且是世界农产品的重要组成部分 (Mengele et al., 2007)。

贵州是我国典型的汞矿活动地区, 境内分布着大量的汞矿床, 著名矿床有万山、务川、铜仁、丹寨、松桃及槁木厂等。尽管大规模的汞矿开采、冶炼活动均已停止, 但是长期的汞资源开发, 造成了矿区大气、水体、土壤的严重汞污染 (Zhang et al., 2004; 丁振华等, 2004; Qiu et al., 2005a, 2005b, 2006; Feng & Qiu 2008; Li et al., 2008)。最近的研究表明, 贵州汞矿区大米具有很强的甲基汞积累能力 (Qiu et al., 2008; Meng et al., 2010; Zhang et al., 2010), 万山汞矿区的大米甲基汞含量高达 $144 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (Horvat et al., 2003), 铜仁汞矿区大米甲基汞含量高达 $174 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 且大米的甲基汞含量明显高出玉米及蔬菜类作物 (Qiu et al., 2008)。而大米是当地居民的主食, 食用甲基汞污染的大米有可能造成当地居民一定的甲基汞暴露。

本研究以贵州万山、铜仁、务川汞矿区的居民为研究对象, 对其食用的大米、蔬菜、猪肉及饮水进行总汞和甲基汞含量调查, 估算其甲基汞的日摄入量, 同时进行头发总汞和甲基汞含量测定, 判定其甲基汞暴露的主要途径, 评价当地居民的甲基汞暴露风险和健康影响。

1 材料与方法

1.1 样品采集

于 2006 年 10 月在万山大水溪、下场溪和报溪 3 个村庄采集当地居民的头发样品 (图 1)。选择在家居住 3 个月以上的人群, 详细记录其年龄、性别、体重、职业、有无参加土法炼汞活动、补牙、吸烟和饮酒习惯、疾病历史以及饮食习惯等信息。饮食习惯包括每日的大米、蔬菜、肉类及鱼类消耗量, 饮食信息主要从家庭主妇处获得。同时采集居民食用的大米 (*Oryza sativa* L.), 蔬菜和猪肉样品, 蔬菜主要有小白菜 (*Brassica chinensis* L.), 萝卜 (*Daucus carota* L.), 萝卜叶 (*Raphanus sativus* L.), 白菜 (*B. campestris* L.) 等种类。同时采集每个村庄的自来水样 3~4 个。于 2004 年 12 月在务川汞矿区、2006 年 12 月在铜仁垢溪、老屋场地区 (图 1) 采集居民的头发和 大米样品。选择长顺县改尧镇为对照区, 采集当地居民的头发、大米和蔬菜等样品。

对采集的头发样品, 先用洗涤剂超声波清洗, 再以丙酮超声波清洗数遍, 剪碎装入自封袋内置于冰箱内保存。大米样品在实验室内风干后, 以微型植物碎样机粉碎至 120 目, 装入自封袋待测。蔬菜样品采集后, 用去离子水清洗至少 3 次, 在实验室内风干后, 并测定其含水率, 然后以微型植物碎样机粉碎至 120 目, 装入自封袋待测。

1.2 实验方法

总汞 (THg): 准确称取适量生物样品 (头发、大米、蔬菜、猪肉), 加入新配制的 $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ 混合酸, 采用水浴法进行消解, 冷原子荧光光谱法 (CVAFS) 测定 (郑伟等, 2006)。水样采用 BCl_3 氧化、 SnCl_2 还原、冷原子荧光光谱法测定 (闫海鱼等, 2003)。



图 1 研究区域的位置分布示意图

Fig 1 Location of study areas in Guizhou Province

表1 标准物质参考值与实验测定结果的对比 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

Table 1 Comparison of determined and certified values for certified reference material

标准物质	类型	总汞		甲基汞	
		参考值	测定值	参考值	测定值
GBW 07605	茶叶	13×10^{-3}	$(12.7 \pm 1.0) \times 10^{-3}$		
GBW 10010	大米	$(5.3 \pm 0.5) \times 10^{-3}$	$(5.5 \pm 0.3) \times 10^{-3}$		
NES13	头发	4.42 ± 0.2	4.30 ± 0.17	3.8 ± 0.4	3.84 ± 0.11

甲基汞 (MeHg) 取适量生物样品 (头发、大米、蔬菜、猪肉), 采用 KOH 甲醇消解和溶剂萃取技术 (其中发样勿需萃取), 水相乙基化, 气相色谱与冷原子荧光光谱相结合的分析方法, 方法检出限为 $0.003 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (Liang et al., 1994, 1996, 仇广乐等, 2005)。水样采用蒸馏、水相乙基化、气相色谱与冷原子荧光光谱相结合测定 (蒋红梅等, 2004)。

1.3 质量控制

分析数据的质量采用标准工作曲线、空白试验、标准物质的测定、平行样及样品加标回收实验进行控制。不同标准物质的实验测定结果与参考值, 见表 1。不同类型平行样品测定结果的相对标准偏差 $< 10\%$ 。植物样品和水样甲基汞的加标回收率为 $80.2\% \sim 111\%$, 平均为 90.5% 。

1.4 数据处理

采用 SPSS for Windows 11.0 软件进行数据分析及差异性显著检验 (检验) 和作图。

2 结果与分析

2.1 食物汞含量

由表 2 和表 3 可知, 汞矿区的大部分大米 (干重) 的总汞含量超过国家食品卫生限量标准 $20 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 大部分蔬菜 (湿重) 的总汞含量超过国

表 2 不同汞矿区大米和蔬菜的总汞含量分布 ($\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$)

Table 2 Total mercury concentrations in rice and vegetable from different Hg mining areas

地点	食物	最小值	最大值	平均值	标准偏差	n
万山大水溪	大米	21.1	192	66.6	39.9	25
	蔬菜	5.0	1900	350	470	25
万山下场溪	大米	10.0	66.9	24.2	16.8	18
	蔬菜	4.0	270	87	63	18
万山报溪	大米	4.9	215	47.2	57.4	27
	蔬菜	4.0	740	110	110	27
务川	大米	6.0	113	26.8	24.8	17
铜仁垢溪	大米	40.9	277	134	79.7	25
铜仁老屋场	大米	29.5	258	138	64.1	18
对照区	大米	3.2	15.1	7.0	2.8	24

大米, 干重; 蔬菜, 湿重。

家食品卫生限量标准 ($10 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$), 说明汞矿区的汞矿活动已经造成食物汞的严重污染。但是, 就甲基汞含量而言, 大米甲基汞含量较高, 而蔬菜样品的甲基汞含量很低。

万山汞矿区大水溪、下场溪和报溪 3 个村庄居民食用猪肉总汞的平均含量为 $216 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 变化范围为 $7.5 \sim 565 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 。7 个猪肉样品中有 4 个总汞含量超过国家食品卫生限量值 $50 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 。但是甲基汞含量很低, 平均为 $0.85 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 变化范围为 $0.05 \sim 3.43 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

万山汞矿区大水溪、下场溪和报溪 3 个村庄自来水总汞的平均含量分别为 67.56 和 $26 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。甲基汞含量均较低, 一般 $< 0.10 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 甲基汞占总汞的比例均 $< 0.3\%$ 。

不同汞矿区的大米、蔬菜、猪肉和饮水均表现出很高的总汞含量, 大部分都超过相应的国家食品卫生限量标准。而只有大米甲基汞含量较高, 显著高于蔬菜和猪肉, 说明贵州汞矿区大米具有很强的甲基汞积累能力。

2.2 不同途径甲基汞的摄入量

选择万山汞矿区当地居民为研究对象, 根据参与者提供的每天食用的大米、蔬菜、猪肉量和 $2 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$ 的饮水量, 计算了万山汞矿区 3 个村庄居

表 3 不同汞矿区大米和蔬菜的甲基汞含量分布 ($\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$)

Table 3 Methylmercury concentrations in rice and vegetable from different Hg mining areas

地点	食物	最小值	最大值	平均值	标准偏差	n
万山大水溪	大米	7.5	27.6	14.6	4.7	25
	蔬菜	0.04	0.51	0.10	0.09	25
万山下场溪	大米	3.3	10.2	5.7	1.9	18
	蔬菜	0.02	0.51	0.11	0.11	18
万山报溪	大米	1.9	14.7	4.4	3.0	27
	蔬菜	0.03	0.18	0.08	0.03	27
务川	大米	3.1	13.4	7.8	3.6	17
铜仁垢溪	大米	6.37	34.1	14.4	9.75	18
铜仁老屋场	大米	6.37	34.1	14.4	9.75	18
对照区	大米	0.80	4.3	2.5	1.2	24

大米, 干重; 蔬菜, 湿重。

表 4 万山汞矿区居民不同途径甲基汞暴露的摄入量 ($\mu\text{g}\cdot\text{d}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$)

Table 4 Methylmercury intakes and the relative contribution of methylmercury intakes from different routes for residents in three villages in Wanshan Hg mining area

地点	途径	最小值	最大值	平均值	标准偏差	n
大水溪	大米	0.035(91.6)	0.21(99.2)	0.12(97.5)	0.048(1.8)	30
	猪肉	0.001(0.6)	0.002(5.3)	0.002(1.5)	0.0003(0.9)	30
	蔬菜	0.0003(0.2)	0.009(5.8)	0.001(1.1)	0.001(1.1)	30
	饮水	0.0002(0.001)	0.0004(0.01)	0.0002(0.003)	0.0001(0.002)	30
	总量	0.038	0.214	0.123	0.048	
下场溪	大米	0.019(84.2)	0.085(98.0)	0.049(94.1)	0.02(3.5)	21
	猪肉	0.001(1.4)	0.002(6.2)	0.001(3.3)	0.0003(1.3)	21
	蔬菜	0.0002(0.5)	0.006(12.4)	0.001(2.6)	0.001(2.9)	21
	饮水	0.0001(0.003)	0.0003(0.02)	0.0002(0.008)	0.00005(0.003)	21
	总量	0.021	0.086	0.051	0.019	
报溪	大米	0.01(81.1)	0.14(98.5)	0.04(93.5)	0.03(3.4)	43
	猪肉	0.001(1.0)	0.004(12.2)	0.001(4.4)	0.0004(2.4)	43
	蔬菜	0.0001(0.3)	0.002(6.7)	0.001(2.1)	0.0004(1.4)	43
	饮水	0.0001(0.001)	0.0002(0.01)	0.0001(0.005)	0.00002(0.003)	43
	总量	0.013	0.139	0.043	0.026	

括号内为所占比例。

表 5 不同汞矿区居民头发汞含量

Table 5 Hair Hg concentrations for the residents from different Hg mining areas

研究地点	n	总汞* ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	甲基汞 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	甲基汞比例(%)
万山大水溪	30	7.35 (4.59-9.68)	2.83 (1.67-4.10)	42.4 (27.2-61.6)
万山下场溪	22	2.05 (1.37-2.72)	1.27 (0.90-1.50)	59.5 (42.9-79.5)
万山报溪	43	2.25 (1.53-2.97)	1.47 (0.95-1.83)	62.2 (44.9-77.1)
务川	159	5.65 (1.94-14.7)	1.38 (0.75-1.74)	38.0 (7.57-57.1)
铜仁垢溪	25	10.4 (5.86-139)	4.26 (2.65-5.14)	44.3 (26.2-56.8)
铜仁老屋场	18	15.0 (6.52-29.7)	4.55 (2.66-5.80)	36.7 (14.0-56.4)
全部汞矿区	297	5.26 (2.00-11.3)	1.97 (0.94-2.49)	44.0 (17.5-66.9)
对照区	40	0.73 (0.62-0.84)	0.65 (0.46-0.78)	83.1 (72.9-95.3)

*几何平均值, 括号内为 25%~75%范围。

民每日通过不同途径甲基汞的摄入量。从表 4 可以看出, 食用大米是其甲基汞暴露的主要途径, 其占总摄入量的平均比例分别为 97.5%、94.1% 和 93.5%, 说明万山汞矿区居民甲基汞暴露的主要途径是食用高甲基汞含量的大米。

2.3 头发汞含量

由表 5 可见, 对照组头发总汞含量的几何平均值为 $0.73 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 甲基汞的平均含量为 $0.65 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 甲基汞占总汞的平均比例为 83.1%。

万山汞矿区 3 个村庄居民的头发总汞的几何平均值分别为 7.35 、 2.05 和 $2.25 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$; 而头发甲基汞平均含量分别为 2.83 、 1.27 和 $1.47 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。万山汞矿区居民头发的总汞和甲基汞含量均也显著高于对照区, 说明万山汞矿区居民存在一定程度的汞暴露。

务川汞矿区居民头发总汞含量的几何平均值为 $5.65 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 甲基汞的平均含量为 $1.38 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,

甲基汞占总汞的平均比例为 38.0%。

铜仁垢溪居民头发总汞含量的几何平均值为 $10.4 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 甲基汞的平均含量为 $4.26 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 甲基汞占总汞的平均比例为 44.3%; 铜仁老屋场居民头发总汞含量的几何平均值为 $15.0 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 甲基汞的平均含量为 $4.55 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 甲基汞占总汞的平均比例为 36.7%。

3 讨论

3.1 头发总汞与甲基汞含量的关系

对照组头发总汞和甲基汞含量之间存在显著的相关关系 ($r=0.90$, $P<0.01$), 头发甲基汞占总汞的平均比例分别为 83.5%, 这和大多数的研究结果一致。南美亚马逊地区居民头发甲基汞占总汞的比例达到 70%~80%, 其甲基汞暴露是通过食鱼所致 (Lebel et al., 1998; Barbosa et al., 2001)。

贵州汞矿区居民头发总汞和甲基汞含量之间存在显著的相关关系 ($r=0.35$, $P<0.01$, 图 2), 但回归斜率仅为 0.019 远远低于对照组的 0.82。居民头发甲基汞占总汞的平均比例仅为 48.6%, 远远低于对照组。且一个高值点 (总汞含量 $325 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 甲基汞含量 $9.55 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) 所占权重较大, 可能是统计中出现的假相关。

贵州汞矿区居民头发总汞和甲基汞占总汞的比例之间存在显著的负相关关系 ($r=-0.50$, $P<0.01$, 图 3)。随着头发总汞含量的增加, 头发甲基汞占总汞的比例显著下降。说明矿区居民头发中的甲基汞和无机汞具有不同的来源, 研究区居民可能通过呼吸高汞浓度的大气而暴露无机汞, 对于甲基汞暴露则主要是通过食用高甲基汞含量的食物所致。

由表 6 可见, 土法炼汞工人的头发总汞含量显著高于一般居民 ($P<0.001$), 其头发甲基汞占总汞的平均比例仅为 12.4%, 也显著低于一般居民 ($P<0.001$), 说明土法炼汞释放的汞蒸气确实造成

表 6 贵州汞矿区土法炼汞工人和一般居民头发汞含量的对比

Table 6 Comparison of hair Hg concentrations between artisanal mining workers and general population in Guizhou Hg mining areas

研究对象	n	总汞 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	甲基汞 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	甲基汞比例 (%)
土法炼汞工人	79	$43.5 \pm 47.2^{***}$	$2.59 \pm 2.21^{***}$	$12.4 \pm 15.5^{***}$
一般居民	218	3.6 ± 2.6	1.74 ± 1.28	55.4 ± 23.8

*** $P<0.001$

了其头发汞含量的升高。相比国外食鱼人群而言, 汞矿区居民 (特别是土法炼汞工人) 头发甲基汞含量占总汞的比例较低, 所以不能用头发总汞含量简单地代替其甲基汞含量。

3.2 甲基汞摄入途径的确定

万山汞矿区 3 个村庄和长顺对照区不同参与者每日通过食用大米的甲基汞摄入量及其头发甲基汞含量之间存在显著的正相关关系 ($r=0.65$, $P<0.01$, 图 4) 这充分证实汞矿区居民头发甲基汞的来源确实是食用大米所造成的, 食用大米是万山汞矿区居民甲基汞暴露的主要途径。

研究表明, 甲基汞在人体内的积累和排泄, 通常以发汞或者血汞表示, 可以描述为一个一室模型 (WHO 1990 USEPA 1997)。而血液中的汞含量 ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 与甲基汞平均摄入量 ($\mu\text{g}\cdot\text{d}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$) 的关系, 可以用式 (1) 来表达:

$$C = \frac{d \times A \times f \times b^w}{b \times V} \quad (1)$$

式中: d 为甲基汞摄入量 ($\mu\text{g}\cdot\text{d}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$); A 为甲基汞的吸收因子, 一般为 0.95; f 为血液中甲基汞的分配系数, 一般取 0.059; b^w 为人的体重; b 为消除速率常数, 一般取 0.014; V 为人体血液的体积。

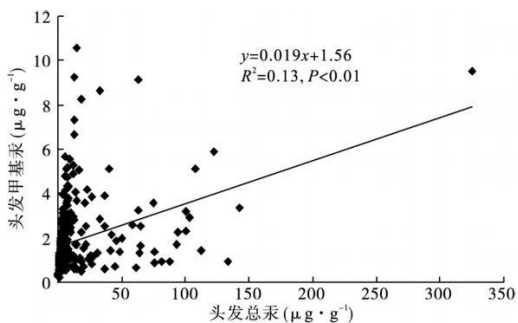


图 2 贵州汞矿区居民头发总汞和甲基汞含量之间的关系
Fig. 2 Correlation between hair T-Hg and MeHg concentrations for the residents from different Hg mining areas in Guizhou Province

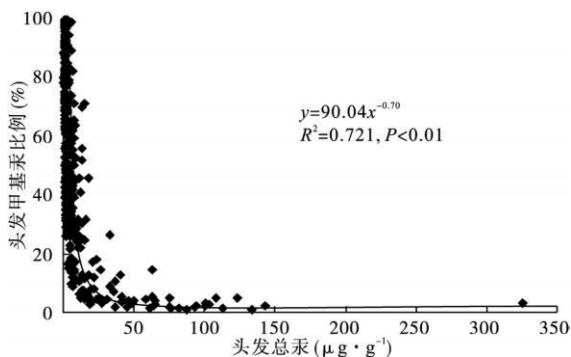


图 3 贵州汞矿区居民头发总汞和甲基汞比例含量之间的关系
Fig. 3 Correlation between T-Hg concentrations and MeHg percentages as Hg in the hair for the residents from different Hg mining areas in Guizhou Province

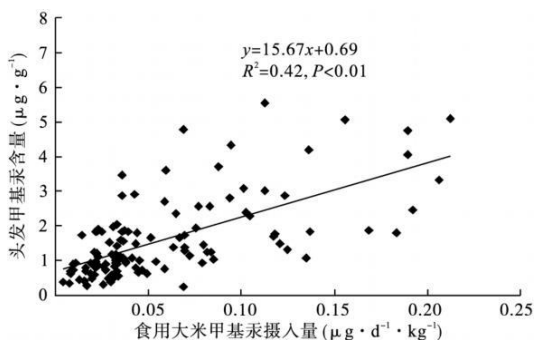


图 4 万山汞矿区居民食用大米甲基汞摄入量和头发甲基汞含量的关系
Fig. 4 Correlation between hair MeHg concentrations and MeHg intake from rice for the residents in Wanshan Hg mining area

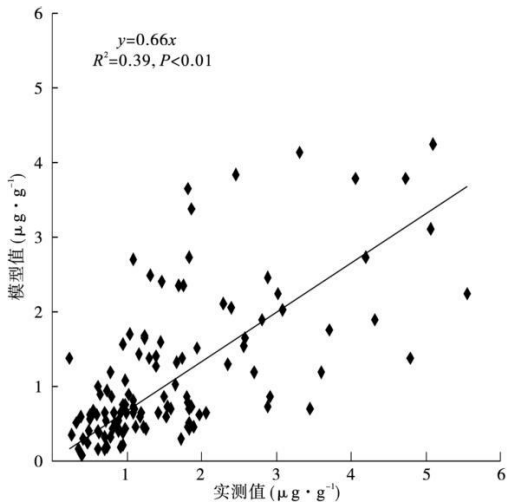


图 5 万山汞矿区居民头发甲基汞含量实测值和模型值之间的关系

Fig 5 Correlation between the modeled hair MeHg concentrations and the measured hair MeHg concentrations for the residents in Wanshan Hg mining area

运用这个公式, 通过甲基汞摄入量可以计算出血液中甲基汞的浓度。而人体头发和血液中甲基汞的比例一般为 250 : 1, 其中头发甲基汞含量的单位为 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 血液汞含量的单位为 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (WHQ 1990, USEPA 1997)。因此可以得到模型计算的头发甲基汞含量, 其与实测值的对比见图 5 二者之间存在显著的正相关关系 ($r=0.62$, $P<0.01$), 其斜率为 0.66。因为模型中存在很多的不确定性, 例如, 模型中发汞和血汞的比值为 250 但是不同研究结果的变化范围为 140 ~ 370 (Bartell et al., 2000, WHQ 2003), 相对偏差为 +48% ~ -45%, 斜率 0.66 正好落在这个不确定性范围之内。这也证实了万山汞矿区居民食用大米是其甲基汞暴露的主要途径。

3.3 甲基汞暴露的健康风险评价

贵州农村居民食用鱼肉很少, 平均每天约 0.8 g (贵州统计局, 2005)。大米是贵州居民的主食, 提供了人体所需的绝大部分能量。2004年贵州普通居民每天大米的消耗量约为 403 g (贵州统计局, 2005)。研究表明, 蔬菜、肉类、饮水中的甲基汞含量相比大米而言很低 (Qiu et al., 2008)。根据对当地居民的实际调查, 假设当地居民的日大米摄入量为 600 g 而甲基汞的吸收率为 95% (WHQ 1990)。贵州汞矿区居民甲基汞摄入量的估算列于表 7 假设人体体重为 60 kg 其中, 对照区和务川汞矿区食用大米甲基汞的摄入量为估算值, 其他地区居民食

表 7 贵州汞矿区居民食用大米甲基汞的日暴露量 ($\mu\text{g}\cdot\text{d}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$)

Table 7 Daily MeHg exposure dose through rice consumption for the residents in Guizhou Hg mining areas

地点	最小值	最大值	平均值	标准偏差
对照区	0.008	0.041	0.024	0.011
务川汞矿区	0.029	0.127	0.074	0.034
万山大水溪	0.035	0.210	0.120	0.048
万山下场溪	0.019	0.085	0.049	0.020
万山报溪	0.010	0.140	0.040	0.030
铜仁垢溪	0.048	0.396	0.148	0.098
铜仁老屋场	0.037	0.341	0.122	0.088

用大米甲基汞的摄入量为实际值。

从表 7 可以看出, 铜仁垢溪和老屋场地区部分居民甲基汞摄入量已经超过 JECFA 2003 年制定的标准 ($0.23 \mu\text{g}\cdot\text{d}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$) (JECFA 2003), 其他汞矿区部分人群的甲基汞摄入量超过了美国环保局的推荐值 ($0.1 \mu\text{g}\cdot\text{d}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$) (USEPA 1997), 而对照区居民的甲基汞摄入量均没有超过美国环保局的推荐值。

日本和伊拉克甲基汞中毒事件的研究结果表明, 当头发中的汞含量 $<50 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, 一般未发现有中毒病理的变化, 对人体不会构成明显的伤害 (WHQ 1990)。怀孕母亲不会出现甲基汞中毒症状的发汞临界值为 $10\sim14 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (NRC 2000)。一般而言, 正常人群头发甲基汞含量应 $<1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

从图 6 可以看出, 铜仁垢溪和老屋场地区的居民的头发甲基汞含量最高, 最大值达到 $10.6 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 可能与其严重的汞污染有关, 当地种植的大米具有较高的甲基汞含量, 从而导致其严重的甲基汞暴露。

可见, 铜仁垢溪和老屋场地区居民存在一定的

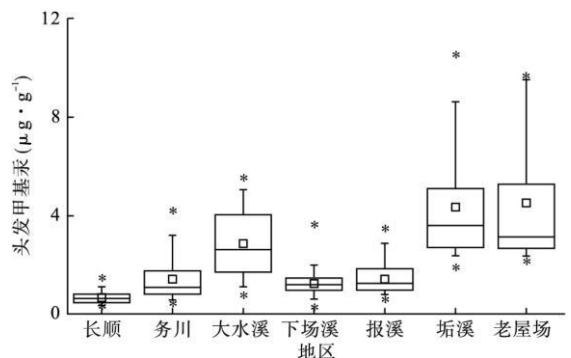


图 6 研究区居民的头发甲基汞含量的对比

Fig 6 Comparison of hair MeHg concentrations for different groups

甲基汞暴露,而其他汞矿区人群也存在通过食用大米甲基汞暴露的潜在风险。特别是一些敏感人群,比如儿童和孕妇等,可能造成更加严重的健康影响。

4 结论

通过调查贵州汞矿区主要食物和头发中的汞含量发现,食用大米是贵州汞矿区居民甲基汞暴露的主要途径;贵州汞矿区居民存在通过食用大米甲基汞暴露的潜在风险。

参考文献

仇广乐,冯新斌,梁琏,等. 2005 溶剂萃取-水相乙基化衍生 GC-CVAFS 联用测定苔藓样品中的甲基汞. 分析测试学报, **24**(1): 29-32

丁振华,王文华,瞿丽雅,等. 2004 贵州万山汞矿区汞的环境污染及对生态系统的影响. 环境科学, **25**(2): 111-114

贵州统计局. 2005 贵州统计年鉴. 北京: 中国统计出版社.

蒋红梅,冯新斌,梁琏,等. 2004 蒸馏乙基化 GC-CVAFS 法测定天然水体中的甲基汞. 中国环境科学, **24**(5): 568-571

阎海鱼,冯新斌,商立海,等. 2003 天然水体中痕量汞的形态分析方法研究. 分析测试学报, **22**(5): 10-13

郑伟,冯新斌,李广辉,等. 2006 硝酸水浴消解-冷原子荧光光谱法测定植物中的总汞. 矿物岩石地球化学通报, **25**(3): 285-287

Bařosa AC, Jardim W, De reia JG, et al. 2001 Hair mercury speciation as a function of gender, age and body mass index in inhabitants of the Negro River Basin, Amazon, Brazil. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, **40**: 439-444

Bartell SM, Ponce RA, Sangra RN, et al. 2000 Human variability in mercury toxicokinetics and steady state biomarker ratios. Environmental Research, **84**: 127-132

Chan HM, Egeland GM. 2004 Fish consumption, mercury exposure and heart diseases. Nutrition Reviews, **62**: 68-72

Clarkson TW, Magos L, Myers GJ. 2003 The toxicology of mercury: Current exposures and clinical manifestations. New England Journal of Medicine, **349**: 1731-1737.

Feng X, Qiu G. 2008 Mercury pollution in Guizhou, China: An overview. Science of the Total Environment, **400**: 227-237

Haggqvist B, Havarinasab S, Björn E, et al. 2005 The immunosuppressive effect of methylmercury does not preclude development of autoimmunity in genetically susceptible mice. Toxicology, **208**: 149-164

Harada M. 1995 Minamata disease: Methylmercury poisoning in Japan caused by environmental pollution. Critical Reviews in Toxicology, **25**: 1-24

Horvat M, Nohle N, Fajon V, et al. 2003 Total mercury, methylmercury and selenium in mercury polluted areas in the province Guizhou, China. Science of the Total Environment, **304**: 231-256

Hultman P, Hansson-Georgiadis H. 1999 Methylmercury-induced autoimmunity in mice. Toxicology and Applied Pharmacology, **154**: 203-211

Iai Y, Fujino T, Ueno K, et al. 2004 An epidemiological study of the incidence of abnormal pregnancy in areas heavily contaminated with methylmercury. Environmental Science, **11**: 83-97

JECFA (The Joint Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO)/WHO Expert Committee on Food Additives). 2003 Safety Evaluation of Certain Food Additives. Geneva: JECFA

Lebel J, Mergler D, Branches F, et al. 1998 Neurotoxic effects of low-level methylmercury contamination in the Amazonian basin. Environmental Research, **79**: 20-32

Li P, Feng XB, Shang LH, et al. 2008 Mercury pollution from artisanal mercury mining in Tongren, Guizhou, China. Applied Geochemistry, **23**: 2055-2064

Liang L, Bloom NS, Horvat M. 1994 Simultaneous determination of mercury speciation in biological materials by GC/CVAFS after ethylation and room temperature pre-collection. Clinical Chemistry, **40**: 602-607

Liang L, Horvat M, Cemichiaro E, et al. 1996 Simple solvent extraction technique for elimination of matrix interferences in the determination of methylmercury in environmental and biological samples by ethylation-gas chromatography-cold vapor atomic fluorescence spectrometry. Talanta, **43**: 1883-1888

Lindqvist Q. 1991. Mercury as a global pollutant. Refereed papers from the international conference held in Gausle, Sweden, June 11-13, 1990. Water, Air, and Soil Pollution, **56**: 1

Meng B, Feng XB, Qiu GL, et al. 2010 Distribution patterns of inorganic mercury and methylmercury in tissues of rice (*Oryza sativa* L.) plants and possible bioaccumulation pathways. Journal of Agricultural and Food Chemistry, **58**: 4951-4958

Mergler D, Anderson AH, Chan HM, et al. 2007 Methylmercury exposure and health effects in humans: A worldwide concern. Ambio, **36**: 3-11

National Research Council (NRC). 2000. Toxicological effects of methylmercury. Washington: National Academy Press

Qiu G, Feng X, Wang S, et al. 2005a Mercury and methyl

- mercury in riparian soil sediments mine.waste calcines and moss from abandoned Hg mines in east Guizhou Province southwest China. *Applied Geochemistry* **20**: 627—638
- Qiu G, Feng X, Wang S et al. 2005b. Environmental contamination of mercury from Hg mining areas in Wuchuan nonheastern Guizhou, China. *Environmental Pollution* **142**: 549—558
- Qiu G, Feng X, Wang S et al. 2006. Mercury contaminations from historic mining to water, soil and vegetation in Lanmchang, Guizhou, southwest China. *Science of the Total Environment* **368**: 56—68
- Qiu G, Feng X, Li P et al. 2008. Methylmercury accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) grown at abandoned mercury mines in Guizhou, China. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **7**: 2465—2468
- Sakamoto M, Nakano A, Akagi H. 2001. Declining Minamata male birth ratio associated with increased male fetal death due to heavy methylmercury pollution. *Environmental Research* **87**: 92—98
- Schroeder WH, Munthe J. 1998. Atmospheric mercury: An overview. *Atmospheric Environment* **32**: 809—822
- Stem AH. 2005. A review of the studies of the cardiovascular health effects of methylmercury with consideration of their suitability for risk assessment. *Environmental Research* **98**: 133—142
- U.S. Environmental Protection Agency (USEPA). 1997. Mercury Study Report to the Congress. Washington: USEPA.
- World Health Organization (WHO). 1990. Environmental health criteria 101: Methylmercury. Geneva: World Health Organization.
- World Health Organization (WHO). 2003. Elemental Mercury and Inorganic Mercury Compounds. Human Health Aspects. Concise international chemical assessment document 50. Geneva: World Health Organization.
- Zhang G, Liu CQ, Wu P et al. 2004. The geochemical characteristics of mine.waste calcines and runoff from the Wanshan mercury mine, Guizhou, China. *Applied Geochemistry* **19**: 1735—1744
- Zhang H, Feng XB, Larssen T et al. 2010. Bioaccumulation of methylmercury versus inorganic mercury in rice (*Oryza sativa* L.) grain. *Environmental Science & Technology* **44**: 4499—4504

作者简介 李平, 男, 1981年生, 博士。主要从事汞矿区环境地球化学和人体汞暴露方面的研究, 发表论文 12篇。
E-mail: ping_ligyi@163.com

责任编辑 魏中青
