王达卫, 孔林, 徐晓航, 韩佳良, 刘杰民, 仇广乐. 2024. 贵州省典型铅锌矿区和贵阳市居民汞暴露以及健康风险评估. 生态 学杂志, **43**(3): 869-877.

Wang DW, Kong L, Xu XH, Han JL, Liu JM, Qiu GL. 2024. Mercury exposure and health risk assessment in typical lead-zinc mining areas and Guiyang City. *Chinese Journal of Ecology*, **43**(3): 869–877.

贵州省典型铅锌矿区和贵阳市居民汞暴露 以及健康风险评估

王达卫^{1,2} 孔 林³ 徐晓航¹ 韩佳良¹ 刘杰民^{4*} 仇广乐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,贵阳 550081; ²中国科学院大学,北京 100049; ³贵州医科大 学公共卫生学院环境污染与疾病监控教育部重点实验室,贵阳 550025; ⁴贵州省人民医院,贵阳 550002)

摘 要 选择贵州省赫章县铅锌矿区和贵阳市居民区,采集了居民日用食物(大米、土豆、鸡蛋、蔬菜、鱼肉、 猪肉)、饮用水和农作物根际土壤,共计503个,测定了总汞和甲基汞的含量,并结合蒙特卡洛模拟评估了居 民无机汞和甲基汞暴露风险。结果如下:(1)铅锌矿区的样品总汞和甲基汞的范围分别为 0.11~39 和 0.028~1.7 ng·g⁻¹,城市居民区的样品总汞和甲基汞的范围分别为 0.07~18 和 0.01~7.7 ng·g⁻¹,除蔬菜外 的样品总汞含量低于我国食品限量标准,蔬菜总汞含量分别有 14.7%(铅锌矿区)和 17.7%(城市居民区)的 样品超过我国《食品安全国家标准》(GB 2672—2017)规定的 10 ng·g⁻¹。(2)两个地区无机汞日暴露量无 差异(城市居民区:0.031 μg·kg⁻¹·d⁻¹,铅锌矿区:0.032 μg·kg⁻¹·d⁻¹),但城市居民区的甲基汞日暴露量 (0.006 μg·kg⁻¹·d⁻¹)高出铅锌矿区(0.0032 μg·kg⁻¹·d⁻¹)近1倍。(3)两个地区居民无机汞和甲基汞的 平均日暴露量分别低于联合国粮农组织/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 全无机汞的临时容许每周摄入量(PTWI) 4 μg·kg⁻¹·week⁻¹和美国环境保护署(USEPA)推荐的甲基汞参 考剂量(RfD) 0.1 μg·kg⁻¹·d⁻¹,暴露风险指数均小于1,表明处于健康安全水平。

关键词 铅锌矿区;贵阳市居民区;无机汞;甲基汞;风险评估

Mercury exposure and health risk assessment in typical lead-zinc mining areas and Guiyang City. WANG Dawei^{1,2}, KONG Lin³, XU Xiaohang¹, HAN Jialiang¹, LIU Jiemin^{4*}, QIU Guangle¹ (¹State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; ²University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; ³School of Public Health, Key Laboratory of Environmental Pollution Monitoring and Disease Control, Ministry of Education, Guizhou Medical University, Guiyang 550025, China; ⁴Guizhou Provincial People's Hospital, Guiyang 550002, China).

Abstract: To assess food contamination levels of organic (MeHg) and inorganic mercury associated with mining and urban environments in Guizhou, we analyzed 503 samples from Hezhang County (lead-zinc mining area) and Guiyang. The health risk associated with dietary consumption was assessed using Monte Carlo simulations. The highest levels of total mercury were 39 and 18 ng \cdot g⁻¹ in the samples from the mining area and the urban residential area, respectively. The corresponding highest measurement values for MeHg were 1.7 and 7.7 ng \cdot g⁻¹, respectively. The investigated foodstuffs such as rice, potatoes, chicken eggs, fish, pork did not contain significant levels of mercury contamination, with the exception of certain vegetables that frequently showed levels above the current limit standard of 10 ng \cdot g⁻¹. 14.7% (lead/zinc mining area) and 17.7% (residential area) of vegetable samples exceeded the limit specified in China's National Food Safety Standard (GB 2672-2017). Dietary inorganic mercury exposure was similar for food with different origins (residential area: 0.031 µg \cdot kg⁻¹ \cdot d⁻¹, lead-zinc mining area: 0.032 µg \cdot kg⁻¹ \cdot d⁻¹), while exposure to organic mercury was nearly twice greater in the urban environment (6.0 vs. 3.2 ng \cdot kg⁻¹ \cdot d⁻¹). In general, the average daily exposure to inorganic mercury and MeHg was lower than the provisional weekly tolerable intake (PTWI) of 4 µg \cdot kg⁻¹ \cdot week⁻¹ for IHg by WHO/JECFA and the reference

贵州省科技支撑项目(黔科合支撑[2020]1Y140)、贵州高层次创新型人才项目(黔科合平台人才[2020]6016)和国家自然科学基金项目 (81560773,82060850,42003065)资助。

收稿日期: 2022-08-03 接受日期: 2023-03-27

^{*}通信作者 E-mail: liujiemin@ 126.com

dose (RfD) of 0.1 μ g · kg⁻¹ · d⁻¹ for MeHg established by USEPA, respectively. Hazard index in both regions was much less than unity, suggesting no obvious non-carcinogenic health risks.

Keywords: lead-zinc mining area; Guiyang city; inorganic mercury; methylmercury; risk assessment

汞是一种剧毒的重金属,常温下为液态且易挥 发,通过大气循环在全球范围内进行长距离运输并 沉降到大陆和水环境里(Steve et al., 2007; 冯新斌 等, 2009; Amos et al., 2014), 对人和环境造成暴露 风险。环境中汞的来源有自然来源和人为来源。自 然来源包括火山爆发、地热活动以及自然风化等,人 为来源主要来自化石燃料燃烧、矿山活动和金属冶 炼等(冯新斌等, 2013a)。汞在自然界中通常以元 素汞、无机汞和有机汞化合物的形式存在于环境中, 甲基汞在汞化合物中毒性大,具有很强的神经毒性 (Clarkson et al., 2006),并容易通过人体的血脑屏 障及胎盘,影响胎儿的智力发育,从而对神经系统产 生不可逆转的影响(Antunes dos Santos et al., 2016)。无机汞在特定环境中被一些微生物利用生 成甲基汞,甲基汞进一步通过食物链生物富集和生 物放大,营养级越高对于甲基汞的富集越多,例如: 鱼体内的甲基汞含量比水体高 10⁶~10⁷倍(冯新斌 等, 2013a; Romero-Romero et al., 2022)。

目前,已经有许多研究对典型汞矿区的污染情况做出了详细的报导(Sakamoto et al., 2007; Li et al., 2008; Ping et al., 2008;冯新斌等, 2013b)。然 而,在一些非汞矿地区也存在汞污染。比如,陈敏等(2019)发现,湖南省铅锌冶炼区,存在大米的总汞 含量(30.7 µg・kg⁻¹)超过我国食品安全限制值的 污染问题。浙江省节能灯制造区的大米平均总汞和 甲基汞含量分别为 12.9±7.14 和 6.01±3.65 µg・kg⁻¹,显著高于我国市场大米样品(6.79±4.18 和 3.39±2.97 µg・kg⁻¹)(Liang et al., 2015)。湖南省 燃煤电厂附近的水稻样品的甲基汞浓度也相对较高,最高为 3.8 µg・kg⁻¹(Xu et al., 2017)。

贵州省赫章地区有着几百年土法炼锌的历史, 曾有 1000 多个土法炼锌"马槽炉",炼锌活动主要 集中在妈姑镇(杨元根等, 2003a)。土法炼锌的回 收率低,大量金属残留在矿渣堆中(吴攀等, 2002), 导致土壤中汞的平均浓度是贵州省农业土壤背景值 的 2.2 倍(李仲根等, 2011)。炼锌的过程中还会产 生大量含汞烟尘,研究显示,赫章土法炼锌的每年汞 排放量在 79~155 g Hg·t⁻¹(李广辉等, 2005),造 成土壤和地下水汞污染(吴攀等, 2002;杨元根等, 2003b;敖子强等, 2008),导致农作物汞含量是背景 区的 2 倍(Feng et al., 2004;李广辉, 2004; Feng et al., 2006)。最近,我们研究发现,赫章土法炼锌区 有 21.5%的居民血液总汞含量超标,2.27%的育龄 期妇女头发甲基汞含量高于安全值(孔林等, 2021)。贵阳市作为贵州省会城市,是人口密度最 大的城市居民聚集区。陈智虎等(2016)在贵阳市 近郊(观山湖区、花溪区、乌当区和白云区)发现土 壤汞含量大部分超过背景值,并且该区域内也存在 不同程度的大气污染(侯亚敏等, 2005)以及水体污 染(Feng et al., 2011;李强等, 2013)。目前,针对上 述两个地区汞污染的研究,主要集中在单一食物源 的汞含量和暴露的健康风险评估(Feng et al., 2004; Han et al., 2019),未见系统、多食物源对比 研究。

本研究选择铅锌矿区(赫章)及城市居民区(贵 阳市)为研究区,系统采集蔬菜、鱼肉、大米、土豆、 鸡蛋、猪肉和饮用水,测得其总汞和甲基汞,结合蒙 特卡洛模拟来估算当地居民通过饮食产生的汞暴露 剂量,揭示当地居民的饮食汞暴露健康风险,以及为 深入评估当地居民汞暴露风险提供科学数据支持。

1 研究地区与研究方法

1.1 研究区概况

赫章县(104°10′E—105°35′E,26°46′N— 27°28′N)位于贵州省的西北部,地势西北、西南和南 部较高,东北部偏低。海拔为1230~2900.6 m,属于 亚热带季风性湿润气候,年平均气温10~13.6 ℃, 年平均降雨量785.5~1068 mm。境内土法铅锌冶炼 活动始于17世纪,2004年1月后,铅锌冶炼活动完 全停止,期间所有土法炼锌炉均分布在赫章县妈姑 镇的150 km 范围内。

贵阳市(106°07′E—107°17′E,26°11′N— 26°55′N)地处云贵高原黔中山原丘陵中部,总地势 西南高、东北低。海拔约1100 m,属亚热带季风性 湿润气候,年平均气温15.3℃,年平均相对湿度为 77%,年平均降雨量1129.5 mm。调查研究区内汞 的排放主要来自燃煤发电等工业活动以及金属 冶炼。

1.2 样品的采集和处理

在铅锌矿区(贵州赫章县妈姑镇冶炼厂周边大

约10 km²区域内、德卓镇、哲庄镇、赫章城区)以及 城市居民区(贵阳市观山湖区、花溪区、乌当区和白 云区内)系统采集了当地大米(*n*=70)、蔬菜(*n*= 73)、土豆(*n*=56)、鱼肉(*n*=56)、猪肉(*n*=58)和鸡 蛋(*n*=65)以及水样(*n*=56)和蔬菜根际土壤(*n*= 55),见图1。水样采自当地居民家中饮用水,大米、 鸡蛋、鱼肉、猪肉样品采自居民购买的主要场所农贸 市场,铅锌矿区蔬菜样品为居民种植,城市居民区蔬 菜为市场购入和郊区居民种植,同时采集蔬菜根 际土。

土壤均匀混合后四分法取1kg作为1个土壤 样品,实验室内风干,除去碎石和动植物残渣等,研 磨过200目筛,装入自封袋密封保存。大米样品室 内经风干后,研磨过120目筛,装入自封袋待测。蔬 菜样品彻底清洗,-80℃冷冻干燥,研磨过120目 筛,保存在自封袋中待测。新鲜鱼肉和猪肉清洗后, 用锡纸包裹-80℃冷冻干燥。鸡蛋内容物转入50 mL离心管内,震荡混匀后-20℃保存待测。

1.3 总汞和甲基汞的测定

水样中总汞的测量按照美国环保局 USEPA Method 1631E,加入 0.5 mL BrCl 进行氧化 24 h,测 量前加入 0.25 mL NH₂OH · HCl 中和过量 BrCl 后, 加入 SnCl₂还原并结合冷原子荧光法(CVAFS)进行 测定(USEPA, 2002),方法检出限为 0.5 ng · L⁻¹。 对于蔬菜、鱼和猪肉等食物(土壤)的总汞,称取大 约 0.2 g 干燥样品用 5 mL 超纯硝酸(土壤用新鲜制 备的王水溶液 HCl : HNO₃ = 3 : 1, v/v)在 95 ℃水 浴中消解 0.5 h 后,加入 BrCl 继续消解 3 h,测量前 NH₂OH · HCl 中和并 SnCl₂进行还原,在汞蒸汽吹脱 和金管预富集后用冷原子荧光法(CVAFS)测定,参 考 USEPAMethod 1631E (USEPA, 2002)和李仲根 等(2005)。

食物样品甲基汞的测量,称取 0.2 g(大米 0.5

g)样品于聚乙烯离心管中,加入 5 mL KOH(25%) 后于 75 ℃水浴消解 3 h,用 HCl 酸化后加入二氯甲 烷提取样品中的甲基汞,将其反萃取到水中,最后用 NaBEt₄乙基化和 GC-CVAFS 联用系统分离测定 (USEPA 2001);鱼样则略有不同,其消解完后直接 富集和测定(阎海鱼等,2005)。水样甲基汞的测量 按照 USEPA Method 1630,蒸馏后用 NaBEt₄乙基化、 Tenax 富集的方法。

本文暴露风险评估中,参照联合国粮农组织/世 界卫生组织食品添加剂联合专家委员会(JECFA)建 议,对无机汞(非传统总汞)和甲基汞分别进行评 估,其中无机汞为总汞和甲基汞的差值(Shi et al., 2005a, 2005b; Lin et al., 2008)。

1.4 质量控制

通过空白试验、平行样和标准物质 (GWB10020、GBW07305a和TORT-2)的测定,对实 验数据进行质量控制。柑橘叶(GWB10020)测定值 0.15±0.01 mg·kg⁻¹(参考值:0.15±0.02 mg·kg⁻¹), 沉积物(GBW07305a)测定值 0.28±0.01 mg·kg⁻¹ (参考值:0.29±0.03 mg·kg⁻¹),龙虾肝胰腺(TORT-2)测定值 0.28±0.01 mg·kg⁻¹(参考值:0.27±0.06 mg·kg⁻¹),标准物质回收率为 92%~110%,平行样 品的 2 次测量结果的差异小于 10%。

1.5 汞暴露风险评估方法

研究区居民汞暴露健康风险评估,采用美国环保局(USEPA)制定的终生平均日暴露量 DI(Daily intake, μ g · kg⁻¹ · d⁻¹)、危害商 HQ(Hazard Quotient)以及危害指数 HI(Hazard Index)的公式进行计算:

$$DI_i = (EF \times ED \times C_i \times IR_i \times 10^{-3}) / (BW \times AT)$$
(1)

$$HQ_{\rm IHg} = DI_{\rm IHg} \times 7/PTWI \tag{2}$$

$$HQ_{\rm MeHg} = DI_{\rm MeHg} / RfD \tag{3}$$

$$HI = HQ_{\rm IHg} + HQ_{\rm MeHg} \tag{4}$$



图 1 采样点位置示意图 Fig.1 Location of sampling sites

式中: C_i 为样品中无机汞或甲基汞的浓度;EF为暴 露频率,365 d·a⁻¹;ED为暴露持续时间,在本研究 取平均寿命 70 a;AT为非致癌物的平均暴露时间, 365 d·a⁻¹×70 a;BW为平均体重,取值 60 kg; IR_i 表 示每日摄入量(g·d⁻¹),由贵州省统计年鉴获得(贵 州统计局, 2021)。PTWI (Provisional Tolerable Weekly Intake)为无机汞的临时容许每周摄入量,取 值 4 μ g·kg⁻¹·w⁻¹(JECFA, 2010),RfD为 USEPA 制定的甲基汞的参考剂量,取值 0.1 μ g·kg⁻¹·d⁻¹ (USEPA, 2019)。当 HI<1 时,一般不会对人体造 成危害,当 HI>1 时,会导致健康风险。相关暴露参 数见表 1。

1.6 数据处理

数据处理通过 Excel 2013 并结合 Crystal Ball 11.2.4蒙特卡洛模拟(100000 迭代)计算汞的暴露剂 量。用 IBM SPSS Statistics 25 进行描述统计分析, 采用 ArcGIS 10.2 和 OriginPro 2021 绘制相关图形。

2 结果与分析

2.1 食物、饮用水和土壤中汞含量

本研究中,部分蔬菜总汞超过我国《食品安全国家标准》(GB 2672—2017)规定限值 10 ng·g⁻¹,铅锌矿区和城市居民区超标率分别为 14.7%和 17.7%,其他食物的总汞含量都低于对应的标准限值。两个地区食物样品的总汞浓度无显著差异(*P*>0.05)(图 2a)。铅锌矿区食物的总汞含量呈现出 鱼类(7.1±4.7 ng·g⁻¹)>蔬菜(5.1±6.4 ng·g⁻¹)>大

表1 暴露参数

 Table 1
 Exposure risk assessment parameters used in this study

参数 Parameter	地区 Area	值 Value	单位 Unit	参考文献 Beference
1 arameter	mea	value	Olit	Reference
IR(饮水)	铅锌矿区	2	$L \cdot d^{-1}$	Zhang et al.,2010
	城市居民区	2	$L \cdot d^{-1}$	Zhang et al.,2010
IR(大米)	铅锌矿区	248.14	$\mathbf{g} \cdot \mathbf{d}^{-1}$	贵州统计局,2021
	城市居民区	218.99	$\mathbf{g} \cdot \mathbf{d}^{-1}$	贵州统计局,2021
IR(鱼类)	铅锌矿区	4.88	$\mathbf{g} \cdot \mathbf{d}^{-1}$	贵州统计局,2021
	城市居民区	8.22	$\mathbf{g} \cdot \mathbf{d}^{-1}$	贵州统计局,2021
IR(蔬菜)	铅锌矿区	213.92	$\mathbf{g} \cdot \mathbf{d}^{-1}$	贵州统计局,2021
	城市居民区	228.03	$\mathbf{g} \cdot \mathbf{d}^{-1}$	贵州统计局,2021
IR(猪肉)	铅锌矿区	58.79	$\mathbf{g} \cdot \mathbf{d}^{-1}$	贵州统计局,2021
	城市居民区	61.62	$\mathbf{g} \cdot \mathbf{d}^{-1}$	贵州统计局,2021
IR(鸡蛋)	铅锌矿区	10.66	$\mathbf{g} \cdot \mathbf{d}^{-1}$	贵州统计局,2021
	城市居民区	15.70	$\mathbf{g} \cdot \mathbf{d}^{-1}$	贵州统计局,2021
IR(土豆)	铅锌矿区	8.49	$\mathbf{g} \cdot \mathbf{d}^{-1}$	贵州统计局,2021
	城市居民区	8.49	$\mathbf{g} \cdot \mathbf{d}^{-1}$	贵州统计局,2021

米(3±1.1 ng・g⁻¹)>土豆(0.76±0.32 ng・g⁻¹)>猪 肉(0.59±0.54 ng・g⁻¹)>鸡蛋(0.57±0.89 ng・g⁻¹)。 城市居民区食物的总汞含量趋势与铅锌矿区一致, 亦表现为鱼类(6.1±3.9 ng・g⁻¹)>蔬菜(5.4±3.9 ng・g⁻¹)>大米(4±2.2 ng・g⁻¹)>土豆(0.75±0.22 ng・g⁻¹)>猪肉(0.60±0.59 ng・g⁻¹)>鸡蛋(0.37± 0.43 ng・g⁻¹)。两个地区的土壤(铅锌矿区:164± 188 ng・g⁻¹,城市居民区:154±133 ng・g⁻¹)分别有 73.5%和70%的样品总汞含量超过贵州省土壤背景 值 99.89 ng・g⁻¹(中国环境科学研究院, 2002),但 均低于我国土壤总汞的风险筛选标准值 1.8 mg・ kg⁻¹(5.5<pH<6.5)(GB 15618—2018)。此外,所有 水样的总汞含量(0.16~7.1 ng・L⁻¹)均远低于地表 水环境质量标准 1000 ng・L⁻¹(中国环境科学研究 院, 2002)。

铅锌矿区中大米和鱼肉的甲基汞含量比其他食物高(表 2),分别为 0.64±0.28 和 0.47±0.24 ng · g⁻¹,而蔬菜和水样的甲基汞含量最低(0.03±0.06 ng · g⁻¹和 0.05±0.09 ng · L⁻¹)。同样的,城市居民区的大米和鱼肉的甲基汞含量也最高,分别为 1.49±1.77和 0.74±1.59 ng · g⁻¹,蔬菜和水样的甲基汞含量较低,分别为 0.02±0.02 ng · g⁻¹和 0.10±0.19 ng · L⁻¹。贵阳市的食物甲基汞含量均值略高于铅锌矿区,但无显著性差异(P>0.05)。

如图 3 所示,两个地区所有食物样品对应 Me-Hg%无明显差异,分布范围为 0.01%~56.4%,其中 铅锌矿区平均为 5.8%±5.8%,城市居民区平均为 6.1%±4.7%,均低于三峡大坝地区食物的 MeHg% (18.3%)(Xie *et al.*, 2021)。其中,大米、鸡蛋和猪肉的平均 MeHg% 相对较高,城市居民区分别为 29.7%、26.2%、20.9%,铅锌矿区分别为 20.9%、17.4%、22.1%。

2.2 汞暴露及风险评估

本研究通过蒙特卡洛模拟(100000 次迭代)评 估了两个地区的汞暴露具体情况,在城市居民区和 铅锌矿区中,食物无机汞的日平均暴露量(城市居 民区:0.031 μ g·kg⁻¹·d⁻¹,铅锌矿区:0.032 μ g· kg⁻¹·d⁻¹)和甲基汞的日平均暴露量(城市居民区: 0.006 μ g·kg⁻¹·d⁻¹,铅锌矿区:0.0032 μ g·kg⁻¹· d⁻¹),均分别低于无机汞的临时容许每周摄入量 (PTWI) 0.571 μ g·kg⁻¹·d⁻¹(JECFA, 2010)和 USEPA 推荐的甲基汞的参考剂量(RfD)0.1 μ g· kg⁻¹·d⁻¹(USEPA, 2019)(图 4)。两个地区食物无 机汞的总暴露量无明显差异,其中蔬菜是无机汞暴

表2 钅	沿锌矿区和城市居民区的食物、	饮用水和土壤汞含量(「水样 ng・L ⁻¹	.其他为 ng・g ⁻¹)
------	----------------	------------	------------------------	-------------------------	---

Table 2 Hg concentrations in food, water and soil from lead-zinc mining area and residential area ($ng \cdot L^{-1}$ for water, $ng \cdot g^{-1}$ for others)

介质	区域	总汞 THg			甲基汞 MeHg				
Sample	Area	最小值 Min	最大值 Max	几何均值 Mean	标准偏差 SD	最小值 Min	最大值 Max	几何均值 Mean	标准偏差 SD
水样	铅锌矿区	0.16	7.1	1.5	1.8	0.00	0.41	0.05	0.09
Water	城市居民区	0.42	5.6	1.5	1.2	0.01	0.81	0.10	0.19
蔬菜	铅锌矿区	1.9	39	5.1	6.4	0.01	0.22	0.03	0.06
Vegetable	城市居民区	2.2	18	5.4	3.9	0.01	0.09	0.02	0.02
土豆	铅锌矿区	0.45	2.0	0.76	0.32	0.02	0.28	0.03	0.06
Potato	城市居民区	0.52	1.6	0.75	0.22	0.02	0.07	0.03	0.01
<u>鱼</u> Fish	铅锌矿区	2.8	28	7.1	4.7	0.18	1.2	0.47	0.24
	城市居民区	1.5	13	6.1	3.9	0.13	6.4	0.74	2
猪肉 Pork	铅锌矿区	0.11	2.6	0.59	0.54	0.04	0.53	0.17	0.12
	城市居民区	0.07	2.1	0.60	0.59	0.08	0.80	0.26	0.24
鸡蛋	铅锌矿区	0.19	4.1	0.57	0.89	0.02	1.7	0.14	0.44
Chicken egg	城市居民区	0.18	2.1	0.37	0.43	0.05	0.43	0.10	0.11
大米 Rice	铅锌矿区	1.6	5.7	3.0	1.1	0.20	1.2	0.64	0.28
	城市居民区	1.9	9.2	4	2.2	0.46	7.7	1.5	1.8
土壤 Soil	铅锌矿区	42	743	164	188	_	-	-	-
	城市居民区	56	530	154	133	-	-	_	-



图 2 铅锌矿区和城市居民区食物的总汞(a)和甲基汞(b)含量分布 Fig.2 Distribution of THg (a) and MeHg (b) concentration in food in lead-zinc mining area and residential area

露最主要的途径,分别为 $0.02 \ \mu g \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}(城市$ $居民区)和<math>0.018 \ \mu g \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}(铅锌矿区)(图$ 5a),其次为大米(城市居民区: $0.0093 \ \mu g \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$;铅锌矿区: $0.0098 \ \mu g \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$),土豆、鱼、猪



图 3 铅锌矿区和城市居民区的食物甲基汞/总汞比例 Fig.3 Ratios of MeHg/THg in food from lead-zinc mining area and residential area

肉、鸡蛋和水样的无机汞暴露相对较低。

对于甲基汞暴露而言,城市居民(0.006 μ g·kg⁻¹·d⁻¹)总暴露量高于铅锌矿区的居民(0.0032 μ g·kg⁻¹·d⁻¹)(图4),食用大米是两个地区甲基 汞暴露的主要途径(城市居民区为 0.0055 μ g·kg⁻¹·d⁻¹,铅锌矿区为 0.0026 μ g·kg⁻¹·d⁻¹)(图 5b)。城市居民食用猪肉带来的甲基汞暴露为 0.00027 μ g·kg⁻¹·d⁻¹,铅锌矿区中,猪肉和鸡蛋的 甲基汞暴露均为 0.00016 μ g·kg⁻¹·d⁻¹,通过食用 其他食物和饮水带来的甲基汞暴露很低。

本研究中,食用鱼、蔬菜和大米所造成的无机汞 暴露的比例大于 89% (图 6),其中食用蔬菜对两个 地区无机汞的暴露贡献率最高(城市居民区: 65.8%,铅锌矿区:57.1%)。此外,城市居民区和铅 锌矿区食用大米对甲基汞暴露量的占比分别高达



图 4 在蒙特卡洛模拟 100000 次迭代下铅锌矿区和城市居民区的无机汞和甲基汞暴露分布 Fig.4 The exposure of inorganic mercury and methylmercury in lead-zinc mining area and urban residential area under 100000 iterations of Monte Carlo simulation



图 5 铅锌矿区和城市居民区不同食物的无机汞(a)和甲基汞(b)暴露量 Fig.5 IHg (a) and MeHg (b) exposure of different food in lead-zinc mining area and residential area



图 6 不同途径汞暴露的比例 Fig.6 Percentage contribution of each exposure pathway to IHg and MeHg

91%和81.6%,食用猪肉对甲基汞暴露的贡献率位 于第二,分别为4.5%和5.1%,通过饮水带来的甲基 汞暴露很低,仅为0.1%(图6b、图6d)。

3 讨 论

本研究发现,调查的主要食物样品中鱼总汞 (7.06 ng · g⁻¹)含量最高,但低于国家食品标准值 500 ng · g⁻¹。本调查结果与前人报道的燃煤电厂区 (4.31 ng · g⁻¹)、金矿冶炼区(5.36 ng · g⁻¹)(陈敏 等, 2019), 以及青岛(12.7 ng · g⁻¹)、厦门(14.4 ng • g⁻¹)和武汉(12.1 ng • g⁻¹)等接近,显著低于汞 矿区(290 ng · g⁻¹)、节能灯厂区(157±11 ng · g⁻¹)、 电子垃圾回收区(229.8 ng · g⁻¹)以及三峡水库 $(40.8 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1})$ (Shao et al., 2012; Tang et al., 2015; Wang et al., 2021; Xie et al., 2021)。鱼甲基 汞含量(城市居民区:0.74 ng · g⁻¹;铅锌矿区:0.47 ng・g⁻¹)也明显低于百花湖(10.9 ng・g⁻¹)(闫海鱼 等, 2008)、红枫湖(12 ng · g⁻¹)(何天容等, 2010)、 汞矿区(60 ng · g⁻¹)(Zhang et al., 2010)和广东省 (48.7 ng · g⁻¹)(Shao et al., 2013)(包括广州城区、 南海城区、顺德渔村和中山渔村)和舟山渔村(180 ng · g⁻¹) (Cheng et al., 2009) 等沿海地区。本研究 中鱼的汞含量很低,这可能与它们多是人工养殖的 草食性鱼相关,其食物链和生长周期都较短(Li et al., 2009),不利于汞的富集。其次,较快的生长速 度可以对鱼体中的汞浓度起到生物稀释的作用 (Desta et al., 2007; 闫海鱼等, 2008)。有研究表 明,中国鱼类汞含量呈不断下降的趋势,过度捕捞和 广泛的人工养殖是导致下降的两个重要因素(Zhang *et al.*, 2022)_o

前人研究表明,鱼甲基汞含量普遍高于大米 (Qiu et al., 2008)。然而,本研究结果表明,城市居 民区和铅锌矿区的大米分别为 1.49 和 0.64 ng・ g⁻¹,略高于对应研究区的鱼体甲基汞含量(表 2)。 其中城市居民区的大米甲基汞含量与先前的研究结 果(1.16 ng・g⁻¹)(Han et al., 2019)很接近,与汞矿 区相比(万山:30.4 ng・g⁻¹,丹寨:20.8 ng・g⁻¹,滥 木厂:12.3 ng・g⁻¹)(Meng et al., 2014),两个地区 大米的甲基汞含量相对较低。两个地区大米总汞含 量(城市居民区:4.04 ng・g⁻¹;铅锌矿区:3.01 ng・ g⁻¹)与燃煤电厂(3.63 ng・g⁻¹)、金矿冶炼地区 (4.46 ng・g⁻¹)(陈敏等, 2019)和武汉、厦门、青岛 等城市地区(2.46 ng・g⁻¹)(Wang et al., 2021)以及 全国的市售大米(3.97 ng・g⁻¹)(Xu et al., 2020a) 相比差异不明显,但低于广东铅锌矿区(16.0 ng · g^{-1})、丹寨汞矿区(85.8 ng · g^{-1})和万山汞矿区 (93.6 ng · g^{-1})(Meng *et al.*,2014)。

如图 3 所示,两个地区的大米、猪肉和鸡蛋平均 MeHg%不仅高于其他食物,也高出了传统认为高 MeHg%的鱼(Cheng et al., 2009; Xie et al., 2021)。 在铅锌矿区中,猪肉的 MeHg%更是高达 46.5%,这 一现象与报道的舟山地区猪肉的 MeHg%(52.9%) 高比例相似(Cheng et al., 2009),除了大米的高 Me-Hg%需引起关注外,猪肉、鸡蛋的高 MeHg%现象亦 需要特别关注。

两个地区无机汞暴露量(城市居民区:0.031 μg·kg⁻¹·d⁻¹,铅锌矿区:0.032 μg·kg⁻¹·d⁻¹)差 异不明显,但对比甲基汞暴露量,城市居民区(0.006 μg·kg⁻¹・d⁻¹)显著高于铅锌矿区(0.0032 μg・ kg⁻¹ · d⁻¹)。一方面,与食物样品的甲基汞含量差 异有关,城市居民食用的大米和鱼的甲基汞含量分 别是铅锌矿区的 2.3 倍和 1.6 倍(表 1);另一方面, 城市居民区每天食用鱼、蔬菜、猪肉和鸡蛋的量高于 铅锌矿区(贵州统计局, 2021),这可能是造成城市 居民甲基汞暴露量高于铅锌矿区这一现象的重要因 素。此外,两个研究区域中蔬菜的无机汞暴露最高, 分别为0.02 μg·kg⁻¹・d⁻¹(城市居民区)和0.018 μg·kg⁻¹・d⁻¹(铅锌矿区),尽管低于我国东部地区 (0.045 µg · kg⁻¹ · d⁻¹)(Wai *et al.*, 2017)、万山汞 矿区(0.13 μg・kg⁻¹・d⁻¹)(冯新斌等, 2013b)和陕 西汞矿区(0.33 μ g · kg⁻¹ · d⁻¹)(Jia et al., 2018), 但占居民总暴露的 65.8% 和 57.1%, 成为一个主要 暴露途径;其次,大米的无机汞暴露量(城市居民 区:0.0093 µg · kg⁻¹ · d⁻¹;铅锌矿区:0.0098 µg · kg⁻¹ · d⁻¹),高于我国南方大米总体的平均日暴露 量(0.00069 μ g · kg⁻¹ · d⁻¹)(Xu *et al.*, 2020a),但 低于我国汞矿区 $(0.1 \ \mu g \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1})$ (冯新斌等, 2013b),占居民总暴露的 30.1%~30.9%。与上述途 径相比,两个地区中食用鱼(1.7%~2.4%)、鸡蛋 (0.2%)、猪肉(1.1%~1.3%)和土豆(0.3%~8.7%) 的无机汞暴露贡献率较低。通过饮水带来的无机汞 暴露只占本研究总暴露的0.1%,这些结果与贵州省 其他地区一致 (Zhang et al., 2010; Xu et al., 2020b)_o

我们的结果显示,大米对甲基汞的暴露贡献率 高达91%,接近万山、威宁和清镇地区居民食用大 米所造成的甲基汞暴露量的比例(96%、94%和 95%)(Zhang *et al.*, 2010),表明食用大米亦是研究 区域居民甲基汞暴露的重要途径(Zhang et al., 2010; Li et al., 2012)。本研究中,两个地区通过食 鱼带来的甲基汞暴露很低(0.00042 µg·kg⁻¹· d^{-1}),与顺德(0.25 µg·kg⁻¹· d^{-1})、舟山(0.43 µg· kg⁻¹· d^{-1})(Shao et al., 2013)等沿海地区不同,这 可能是因为本研究中城市居民区和铅锌矿区鱼的甲 基汞含量较低。其次,两个地区居民每日食鱼量仅 分别为 4.88 g 和 8.22 g,远低于沿海地区 52~341 g· d^{-1} (Shao et al., 2013)。

4 结 论

铅锌矿区和城市居民区分别有 14.7%和 17.7%的蔬菜样品超过了我国食品安全标准值。这表明两个地区均存在一定程度的汞污染。大米、猪肉和鸡 蛋均呈高 MeHg%的特征,并且平均 MeHg%高于鱼, 需要特别引起关注。

在城市居民区和铅锌矿区中,蔬菜的无机汞暴 露最高,分别占总暴露量的 65.8%和 57.1%。另外, 大米 对甲基汞的暴露贡献率分别高达 91% 和 81.6%,食用大米是本研究居民接触甲基汞的主要 途径。两个地区通过食物的消费带来的无机汞和甲 基汞的暴露分别低于 JECFA 推荐的人体临时容许 每周摄入量(PTWI) 0.571 μg·kg⁻¹·d⁻¹和 USEPA 推荐的甲基汞的参考剂量(RfD) 0.1 μg·kg⁻¹· d⁻¹。然而,大米对无机汞和甲基汞的暴露贡献都 较大。

两个地区的 HI 分别为 0.08 和 0.16,均小于 1, 表明无明显的健康风险。值得关注的是,城市居民 面临的甲基汞暴露(0.006 μg・kg⁻¹・d⁻¹)高于铅锌 矿区的居民(0.0032 μg・kg⁻¹・d⁻¹)。

参考文献

- 敖子强,林文杰,严重玲,等.2008. 土法炼锌区土壤重金属 形态及其转化. 农业环境科学学报, 27(2):564-569.
- 陈 敏, 丁 丽, 冯 琳, 等. 2019. 典型汞污染地区食物汞 含量及人体汞暴露健康风险. 生态毒理学报, 14: 287-295.
- 陈智虎,王 济,陆晓辉,等.2016.贵阳市近郊菜地土壤中 汞分布特征研究.河南农业大学学报,50(6):785-788.
- 冯新斌, 陈玖斌, 付学吾, 等. 2013a. 汞的环境地球化学研 究进展. 矿物岩石地球化学通报, **32**(5): 503-530.
- 冯新斌, 仇广乐, 付学吾, 等. 2009. 环境汞污染. 化学进展, **21**(Z1): 436-457.
- 冯新斌, 仇广乐, 王少锋, 等. 2013b. 我国汞矿区人群的无 机汞及甲基汞暴露途径与风险评估. 地球化学, 42(3): 205-211.

贵州统计局. 2021. 贵州统计年鉴. 北京: 中国统计出版社.

布特征. 西南大学学报(自然科学版), 32(7): 78-82.

- 侯亚敏, 冯新斌, 王少锋, 等. 2005. 贵阳市及其郊区土壤大 气界面间汞交换通量的初步研究. 土壤学报, 42(1): 52-58.
- 孔林,刘杰民,韦艳,等. 2021.贵州省典型铅锌矿区居 民血液总汞和甲基汞暴露及健康风险模型预测评估. 环境科学研究, 34(6):1499-1508.
- 李 强,张瑞卿,郭 飞,等. 2013.贵州重点地区土壤和水 体中汞的生态风险.生态学杂志, **32**(8):2140-2147.
- 李广辉, 冯新斌, 仇广乐. 2005. 贵州省赫章县土法炼锌过程 中汞的释放量初步研究. 环境科学学报, 25(6): 836-839.
- 李广辉. 2004. 贵州省土法炼锌中环境汞污染研究(硕士学 位论文). 重庆:西南农业大学.
- 李仲根, 冯新斌, 闭向阳, 等. 2011. 贵州省某土法炼锌点土 壤重金属污染现状. 生态学杂志, **30**(5): 897-901.
- 李仲根, 冯新斌, 何天容, 等. 2005. 王水水浴消解-冷原子 荧光法测定土壤和沉积物中的总汞. 矿物岩石地球化 学通报, 24(2): 140-143.
- 吴 攀, 刘丛强, 杨元根, 等. 2002. 土法炼锌废渣堆中的重 金属及其释放规律. 中国环境科学, 22(2): 14-18.
- 闫海鱼, 冯新斌, 刘 霆, 等. 2008. 贵州百花湖鱼体汞污染 现状. 生态学杂志, 27(8): 1357-1361.
- 阎海鱼, 冯新斌, Liang L, 等. 2005. GC-CVAFS 法测定鱼体 内甲基汞的分析方法研究. 分析测试学报, 24(6): 78-80.
- 杨元根, 刘丛强, 吴 攀, 等. 2003a. 贵州赫章土法炼锌导 致的重金属积累. 矿物学报, **23**(3): 255-262.
- 杨元根,刘丛强,张国平,等. 2003b. 铅锌矿山开发导致的 重金属在环境介质中的积累. 矿物岩石地球化学通报, 22(4):305-309.
- Amos HM, Jacob DJ, Kocman D, et al. 2014. Global biogeochemical implications of mercury discharges from rivers and sediment burial. Environmental Science & Technology, 48: 9514–9522.
- Antunes dos Santos A, Appel Hort M, Culbreth M, et al. 2016. Methylmercury and brain development: A review of recent literature. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, 38: 99-107.
- Cheng J, Gao L, Zhao W, et al. 2009. Mercury levels in fisherman and their household members in Zhoushan, China: Impact of public health. Science of the Total Environment, 407: 2625–2630.
- Clarkson TW, Magos L. 2006. The toxicology of mercury and its chemical compounds. *Critical Reviews in Toxicology*, 36: 609-662.
- Desta Z, Borgstrøm R, Rosseland BO, et al. 2007. Lower than expected mercury concentration in piscivorous African sharptooth catfish Clarias gariepinus (Burchell). Science of the Total Environment, 376: 134-142.
- Feng X, Bai W, Shang L, et al. 2011. Mercury speciation and distribution in Aha Reservoir which was contaminated by coal mining activities in Guiyang, Guizhou, China. Applied Geochemistry, 26: 213–221.
- Feng X, Li G, Qiu G. 2004. A preliminary study on mercury contamination to the environment from artisanal zinc smelting using indigenous methods in Hezhang county, Guizhou, China—Part 1: Mercury emission from zinc smelting and its influences on the surface waters. Atmospheric Environment, 38: 6223-6230.
- Feng X, Li G, Qiu G. 2006. A preliminary study on mercury contamination to the environment from artisanal zinc smel-

何天容, 吴玉勇, 潘鲁生, 等. 2010. 红枫湖鱼体中汞形态分

ting using indigenous methods in Hezhang County, Guizhou, China: Part 2. Mercury contaminations to soil and crop. *Science of the Total Environment*, **368**: 47–55.

- Han JL, Chen Z, Pang J, et al. 2019. Health risk assessment of inorganic mercury and methylmercury via rice consumption in the urban city of Guiyang, Southwest China. International Journal of Environmental Research and Public Health, 16: 216.
- Li G, Feng X, Qiu G, et al. 2008. Environmental mercury contamination of an artisanal zinc smelting area in Weining County, Guizhou, China. Environmental Pollution, 154: 21-31.
- Li P, Feng X, Yuan X, et al. 2012. Rice consumption contributes to low level methylmercury exposure in southern China. *Environment International*, 49: 18–23.
- Li S, Zhou L, Wang H, et al. 2009. Feeding habits and habitats preferences affecting mercury bioaccumulation in 37 subtropical fish species from Wujiang River, China. Ecotoxicology, 18: 204–210.
- Liang P, Feng X, Zhang C, et al. 2015. Human exposure to mercury in a compact fluorescent lamp manufacturing area: By food (rice and fish) consumption and occupational exposure. Environmental Pollution, 198: 126–132.
- Lin LY, Chang LF, Jiang SJ. 2008. Speciation analysis of mercury in cereals by liquid chromatography chemical vapor generation inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56: 6868-6872.
- Meng M, Li B, Shao J, et al. 2014. Accumulation of total mercury and methylmercury in rice plants collected from different mining areas in China. Environmental Pollution, 184: 179–186.
- Ping L, Feng X, Shang L, et al. 2008. Mercury pollution from artisanal mercury mining in Tongren, Guizhou, China. Applied Geochemistry, 23: 2055-2064.
- 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, 56: 2465–2468.
- Romero-Romero S, García-Ordiales E, Roqueñí N, et al. 2022. Increase in mercury and methylmercury levels with depth in a fish assemblage. *Chemosphere*, **292**: 133445.
- Sakamoto M, Feng X, Li P, et al. 2007. High exposure of Chinese mercury mine workers to elemental mercury vapor and increased methylmercury levels in their hair. Environmental Health and Preventive Medicine, 12: 66–70.
- Shao D, Kang Y, Cheng Z, et al. 2013. Hair mercury levels and food consumption in residents from the Pearl River Delta: South China. Food Chemistry, 136: 682–688.
- Shao DD, Wu SC, Liang P, et al. 2012. A human health risk assessment of mercury species in soil and food around compact fluorescent lamp factories in Zhejiang Province, PR China. Journal of Hazardous Materials, 221-222: 28-34.
- Shi JB, Liang LN, Jiang GB, et al. 2005b. The speciation and bioavailability of mercury in sediments of Haihe River, China. Environment International, 31: 357-365.
- Shi JB, Liang LN, Jiang GB. 2005a. Simultaneous determination of methylmercury and ethylmercury in rice by capillary gas chromatography coupled on-line with atomic fluorescence spectrometry. *Journal of AOAC International*, 88: 665 – 669.

- Steve L, Russell B, Ralf E, et al. 2007. A synthesis of progress and uncertainties in attributing the sources of mercury in deposition. Ambio, 36: 19–32.
- Tang W, Cheng J, Zhao W, et al. 2015. Mercury levels and estimated total daily intakes for children and adults from an electronic waste recycling area in Taizhou, China: Key role of rice and fish consumption. Journal of Environmental Sciences, 34: 107–115.
- The Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA). 2010. Seventy-Second Meeting: Summary and Conclusions: 1-16.
- The United States Environmental Protection Agency. 2002. Method 1631: Mercury in Water by Oxidation, Purge and Trap, and Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry: 1-33.
- The United States Environmental Protection Agency (EPA). 2019. Handbook of Exposure Factors. New York: Academic Press.
- The United States Environmental Protection Agency (EPA). 2001. Method 1630: Methyl Mercury in Water by Distillation, Aqueous Ethylation, Purge and Trap, and CVAFS. Draft January 2001. 4303: 1-41.
- Wai KM, Dai J, Yu PKN, et al. 2017. Public health risk of mercury in China through consumption of vegetables, a modelling study. Environmental Research, 159: 152–157.
- Wang B, Chen M, Ding L, et al. 2021. Fish, rice, and human hair mercury concentrations and health risks in typical Hgcontaminated areas and fish-rich areas, China. Environment International, 154: 106561.
- Xie Q, Wang Y, Li S, et al. 2021. Total mercury and methylmercury in human hair and food: Implications for the exposure and health risk to residents in the Three Gorges Reservoir Region, China. Environmental Pollution, 282: 117041.
- Xu X, Han J, Pang J, et al. 2020a. Methylmercury and inorganic mercury in Chinese commercial rice: Implications for overestimated human exposure and health risk. *Environmen*tal Pollution, 258: 113706.
- Xu X, Meng B, Zhang C, et al. 2017. The local impact of a coal-fired power plant on inorganic mercury and methylmercury distribution in rice (*Oryza sativa L.*). Environmental Pollution, 223: 11–18.
- Xu Z, Lu Q, Xu X, et al. 2020b. Multi-pathway mercury health risk assessment, categorization and prioritization in an abandoned mercury mining area: A pilot study for implementation of the Minamata Convention. *Chemosphere*, 260: 127582.
- Zhang H, Feng X, Larssen T, et al. 2010. In inland China, rice, rather than fish, is the major pathway for methylmercury exposure. Environmental Health Perspectives, 118: 1183-1188.
- Zhang H, Wang W, Lin C, et al. 2022. Decreasing mercury levels in consumer fish over the three decades of increasing mercury emissions in China. Eco-Environment & Health, 1: 46-52.

作者简介 王达卫,男,1999 年生,硕士研究生,主要方向为 重金属的污染与修复。E-mail: wangdawei@mail.gyig.ac.cn 责任编辑 魏中青