

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20180906003

陈敏, 丁丽, 冯琳, 等. 典型汞污染地区食物汞含量及人体汞暴露健康风险 [J]. 生态毒理学报 2019, 14(5): 287-295

Chen M, Ding L, Feng L, et al. Mercury pollution in foods and related risk of human mercury exposure in typical mercury contaminated areas [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2019, 14(5): 287-295 (in Chinese)

典型汞污染地区食物汞含量及人体汞暴露健康风险

陈敏¹, 丁丽¹, 冯琳¹, 王惠群¹, 李平^{1,2,*}

1. 贵州医科大学公共卫生学院, 贵阳 550025

2. 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

收稿日期: 2018-09-06 录用日期: 2018-11-20

摘要: 系统采集典型汞污染地区(铅锌冶炼、金矿冶炼和燃煤电厂)食物样品(大米、蔬菜和鱼肉) 409 个, 测定其总汞含量以评估当地居民食物摄入汞暴露的健康风险。结果显示: 铅锌冶炼地区大米总汞含量的几何均值为 $5.99 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ($3.02\sim 30.7 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$), 仅有 1 个样品总汞含量超过我国大米汞限量标准 ($20 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$); 蔬菜和鱼肉总汞含量分别为 $0.646\sim 5.44 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $1.80\sim 26.4 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 均未超过我国食品汞限量标准; 金矿冶炼地区大米总汞含量的几何均值为 $4.46 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ($3.13\sim 8.67 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$), 蔬菜和鱼肉总汞含量分别为 $0.760\sim 7.83 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $1.59\sim 21.9 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 所有食物均未超过我国食品汞限量标准; 燃煤电厂地区大米总汞含量的几何均值为 $3.63 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ($1.05\sim 11.4 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$), 蔬菜和鱼肉总汞含量分别为 $1.12\sim 3.78 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $2.24\sim 12.3 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 所有食物均未超过我国食品汞限量标准。铅锌冶炼、金矿冶炼和燃煤电厂 3 个地区居民通过食用食物(大米、鱼肉和蔬菜途径)总汞摄入量的均值分别为 0.068 、 0.038 和 $0.031 \mu\text{g}\cdot\text{d}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$, 均未超出联合国粮农组织和世界卫生组织食品添加剂联合专家委员会(JECFA)推荐的人体安全总汞摄入量 $0.71 \mu\text{g}\cdot\text{d}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$; 表明 3 个研究地区居民汞暴露的风险较低。大米汞摄入量占 3 个地区居民食物总汞摄入量的比例分别为 77.2%、70.8% 和 71.4%, 食用大米是当地居民汞暴露的主要途径。

关键词: 总汞; 汞污染地区; 健康风险; 食物; 摄入量

文章编号: 1673-5897(2019)5-287-09 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

Mercury Pollution in Foods and Related Risk of Human Mercury Exposure in Typical Mercury Contaminated Areas

Chen Min¹, Ding Li¹, Feng Lin¹, Wang Huiqun¹, Li Ping^{1,2,*}

1. School of Public Health, Guizhou Medical University, Guiyang 550025, China

2. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China

Received 6 September 2018 accepted 20 November 2018

Abstract: To evaluate the risk of mercury (Hg) exposure through foods consumption for local residents, a total of 409 rice, vegetables, and fish samples were collected from Pb/Zn smelting, gold mining, and coal-fired power plants areas. Total Hg (THg) concentrations in rice samples collected from Pb/Zn smelting area averaged at $5.99 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (geomean) with a range of 3.02 to $30.7 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ and 1 sample exceeded the national food standard for THg in rice ($20 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$). THg concentrations in vegetable and fish samples ranged from 0.646 to $5.44 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ and from 1.80 to $26.4 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, respectively, which did not exceed national food safety standard. THg concentrations in rice

基金项目: 国家自然科学基金项目(41622208)

作者简介: 陈敏(1991—), 女, 硕士, 研究方向为营养与食品卫生学, E-mail: chenmin3991@163.com

* 通讯作者(Corresponding author), E-mail: liping@mail.gyig.ac.cn

samples collected from gold mining area averaged at $4.46 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (geomean) with a range of 3.13 to $8.67 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. THg concentrations in vegetable and fish samples ranged from 0.760 to $7.83 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ and from 1.59 to $21.9 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, respectively, which did not exceed national food safety standard. THg concentrations in rice samples collected from coal-fired power plants area averaged at $3.63 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (geomean) with a range of 1.05 to $11.4 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. THg concentrations in vegetable and fish samples ranged from 1.12 to $3.78 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ and from 2.24 to $12.3 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, respectively, with no exceeding of national food safety standard. The averages of probable daily intakes (PDI) of THg through foods (rice, fish, and vegetables) consumption for local residents in Pb/Zn smelting, gold mining, and coal-fired power plants areas were 0.068, 0.038, and $0.031 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$, respectively, which did not exceed the limit ($0.71 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$) recommended by the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA). Rice is the main route of THg exposure for local residents, which contributed to 77.2%, 70.8%, and 71.4% of the total PDI in three studied areas, respectively.

Keywords: total mercury; mercury contaminated area; health risk; food; probable daily intake

汞是一种有毒的重金属元素,《十二五重金属污染防治规划》将汞元素列为重点防控的重金属。气态单质汞能够长时间在大气中滞留(半衰期 0.5~2 年)^[1-2],并通过大气循环进行长距离跨国界传输,因此被认为是一种全球性污染物。进入环境后的汞在特定条件下可转化为毒性和生物有效性更强的甲基汞^[3],并通过水生食物链富集对人类健康及生态系统造成严重影响^[4]。为控制和减少全球的环境汞污染,联合国环境规划署通过了国际公约《水俣公约》^[5],我国于 2013 年 10 月签署《水俣公约》,公约已于 2017 年 8 月 16 日生效。

一般而言,人类甲基汞暴露的主要途径是食用鱼类及其他水产品^[6],但近年来研究发现我国部分内陆城市水产品汞含量较低,均未超过我国食用卫生标准^[7-11]。而汞矿区的农作物(卷心菜、玉米和稻米)汞含量远远超出我国食品汞限值标准(GB2762—2017)(蔬菜 $10 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,粮谷类 $20 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)。更值得关注的是,万山汞矿区的稻米富集甲基汞,含量高达 $174 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,食用大米是汞矿区人群甲基汞暴露的主要途径,并对当地人群造成健康威胁^[12-17]。大米作为我国南方居民的主食,摄入量较大,且大米不含鱼肉中的多种有益营养物质(如长链多不饱和脂肪酸、硒和必需氨基酸等)^[18-19],因此,食用大米汞暴露,相对于食用鱼肉的汞暴露途径,造成的健康风险更大^[20]。

我国是全球人为源大气汞排放量最大的国家^[5, 21-23],2014 年汞排放量达 530 t^[24],汞排放和汞污染的行业和区域十分广泛。2014 年我国不同行业人为源的汞排放量依次为:燃煤、有色金属(铜铅锌及工业黄金)冶炼、废物焚烧和水泥生产等^[24];而全球人为源大气汞排放量行业依次为手工和小规模黄金生

产、燃煤、有色金属冶炼和水泥生产等^[4]。Wu 等^[25-26]对有色金属冶炼的汞物质流和排放特征的研究发现,有色金属冶炼大气汞排放的环节主要为沸腾炉、焙烧炉和熔炼炉产生的烟气。惠霖霖等^[27]对我国燃煤电厂汞排放研究表明,煤炭中汞进入环境的途径主要包括:在电厂燃烧一次排放到大气、燃煤副产物以及副产物的综合利用过程中汞向大气的二次排放。大型黄金生产工业(LSGP)的汞输入主要是金精矿,汞输出方式主要为废酸、硫酸、氰化物浸出残渣和大气^[28]。

燃煤、有色金属(铜铅锌及工业黄金)冶炼、废物焚烧和水泥生产等为主要的人为汞排放源。湖南省某铅锌冶炼厂作为中国最大的铅锌冶炼厂^[29],该厂区周围 4 km 区域土壤汞含量达 $2\ 890 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,2 km 范围内的蔬菜和稻田土壤受到严重污染^[30];贵州省某县是我国黄金生产的主要基地之一,该县某金矿为特大型金矿,已探明储存量近 100 t,远景储存量达 200 t 以上^[31];贵州省某县煤炭资源丰富,已查明储存量 7.8 亿 t,该县某燃煤发电厂装机 120 万千瓦,是“西电东送”、“黔电送粤”的主要电源点之一^[32]。目前前后两地汞污染研究还未见报道。我国的环境汞污染十分严重,但是典型汞污染行业对当地食物尤其是对大米造成的汞污染情况并不清楚,因此,本文选择湖南省铅锌冶炼、贵州省金矿冶炼和燃煤电厂 3 个典型汞污染地区作为研究区域,通过测定当地居民食用的大米、蔬菜和鱼肉等食物的汞含量,以全面评估重点汞污染行业和环境地区的环境健康风险,为我国汞《水俣公约》的履约提供科技支撑。

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 样品采集和处理

于 2017 年 9—11 月,在湖南省某铅锌冶炼、贵

州省某金矿冶炼和贵州省某燃煤电厂周边 3 km 范围内,系统采集当地居民食用的大米(*Oryza sativa*)、蔬菜和鱼肉等食物样品。大米和蔬菜样品均采集于居民家中,鱼肉样品采集自当地菜市场,为当地生产。蔬菜包括小白菜(*Brassica chinensis*)、白菜(*Brassica pekinensis* Rupr.)、空心菜(*Ipomoea aquatica*)、生菜(*Lactuca sativa*)、豇豆(*Vigna unguiculata*)和四季豆(*Phaseolus vulgaris*)等,鱼类主要为草鱼(*Ctenopharyngodon idellus*)、江团鱼(*Leiocassis longirostris*)、鲤鱼(*Cyprinus carpio*)、黄颡鱼(*Pelteobagrus fulvidraco*)、鲫鱼(*Carassius auratus*)和鳊鱼(*Aristichthys nobilis*)等。

大米样品 晾干后以微型植物碎样机粉碎至 120 目,装入自封袋待测;蔬菜样品用自来水反复清洗,去除附在其表面上的泥土,用去离子水清洗至少 3 次,将样品分别装于尼龙网兜中悬于通风干燥处自然风干,测定其含水率,样品干燥后以微型植物碎样机粉碎至 120 目,装入自封袋待测;鲜活鱼样运回实验室,记录其名称、测量体长、称量体重,除去鱼皮,用不锈钢刀片沿着鱼侧线切开取背部肌肉约 20 g,用锡纸包好装入自封袋,于 -80 °C 冷冻干燥,并测定其含水率,研磨过 100 目筛装入干净聚乙烯自封袋待测。

1.2 分析方法

称取 0.2 g 左右样品,置于 25 mL 硼硅玻璃比色管中,加入 5 mL 工艺超纯浓 HNO₃,水浴 95 °C 加热消解,采用 BrCl 氧化、SnCl₂还原、金管富集、冷原子荧光光谱法(Tekran 2500 测汞仪,加拿大)测定总汞含量^[33]。由于不同样品的汞含量差异,大米样品的进样量为 3~5 mL,蔬菜和鱼肉样品的进样量为 1 mL。

1.3 质量控制

以空白试验、平行样和标准物质(BCR-482、GWB10021、GWB10024 和 TORT-3)的测定,对实验数据进行质量控制。不同标准物质的实验测定结果与参考值的对比如表 1 所示,平行样品测定的相对偏差 < 10%。

1.4 居民汞摄入量计算

为对研究区域居民汞暴露健康风险进行评估,居民食物汞每日摄入量(probable daily intake, PDI) ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$) 按式(1)进行计算:

$$\text{PDI} = (\text{C} \times \text{IR} \times 10^{-3}) / \text{bw} \quad (1)$$

式中: C 为食物中总汞含量($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$); IR 为每人每日食物摄入量($\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$),根据中国统计年鉴^[34]获得,具体数值如表 2 所示; bw 为人的体重(kg),中国成年人平均体重为 61.8 kg^[35]。

1.5 数据统计分析

采用 SPSS for Windows 20.0 统计软件,对数据进行正态性检验,偏态分布数据经对数转换呈正态分布数据,采用几何均数表示。用 Dunnett' T3 法两两比较组间数据,检验水准 $P < 0.05$ 。

2 结果(Results)

2.1 食物汞含量特征

2.1.1 铅锌冶炼地区

研究区域食物中总汞含量,结果如表 3 所示。铅锌冶炼地区大米总汞含量(干重)几何均值为 5.99 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (3.02~30.7 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$),其中仅有 1 个样品总汞含量超过我国《食品安全国家标准》(GB2762—2017)

表 1 标准物质实验测定值与参考值的对比

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

标准物质 Certified reference material	生产商 Manufacturer	基质 Matrix	测定值 / ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) Determined values / ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	参考值 / ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) Certified values / ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	回收率 / % Recovery / %
BCR-482	欧盟委员会联合研究中心 European Commission-Joint Research Centre Institute	苔藓 Lichen	480±7	480±20	100
GWB10021	中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所 Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences	豆角 Beans	4.12±0.10	3.8±1.4	108
GWB10024	中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所 Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences	扇贝 Scallop	44±1	40±7	110
TORT-3	加拿大国家研究委员会 National Research Council Canada	龙虾 Lobster-Hepatopancreas	297±5	292±22	102

(大米中总汞限量 $20 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$), 鱼肉总汞含量(鲜重)几何均值为 $6.17 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ($1.80\sim 26.4 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$), 蔬菜总汞含量(鲜重)几何均值为 $2.32 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ($0.646\sim 5.44 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)。大米和鱼肉中总汞含量显著高于蔬菜总汞含量, 差异具有统计学意义 ($P<0.001$)。鱼肉和蔬菜样品中总汞含量均低于我国《食品安全国家标准》(GB2762—2017) (鱼肉中甲基汞限量 $500 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 蔬菜中总汞限量 $10 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)。

2.1.2 金矿冶炼地区

金矿冶炼地区大米总汞含量(干重)几何均值为 $4.46 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ($3.13\sim 8.67 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$), 鱼肉总汞含量(鲜重)几何均值为 $4.31 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ($1.59\sim 21.9 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$), 蔬菜总汞含量(鲜重)几何均值为 $2.22 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ($0.76\sim 7.83 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$), 薏米总汞含量(干重)几何均值为 $2.22 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ($1.38\sim 3.63 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)。大米中总汞含量显著高于蔬菜和薏米, 差异具有统计学意义 ($P<0.001$)。所有食物样品总汞含量均低于国家标准。

2.1.3 燃煤电厂地区

燃煤电厂地区大米总汞含量(干重)几何均值为 $63 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ($1.05\sim 11.4 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$), 鱼肉总汞含量(鲜重)几何均值为 $5.62 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ($2.24\sim 12.3 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$), 蔬菜总汞含量(鲜重)几何均值为 $2.15 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ($1.12\sim 3.78 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)。大米、鱼肉中总汞含量显著高于蔬菜, 差异具有统计学意义 ($P<0.001$), 所有的样品总汞含量均低于国家标准, 未出现食物中汞含量超标现象。

2.2 大米汞的空间分布

A1~C3 9 个研究地点的大米汞含量分布如图 1 所示。铅锌冶炼 A2 点(距厂周 2 km)和燃煤电厂 C3 点(距厂周 1.8 km)处, 大米汞含量显著高于同地

区另外 2 个采样点 ($P<0.01$)。

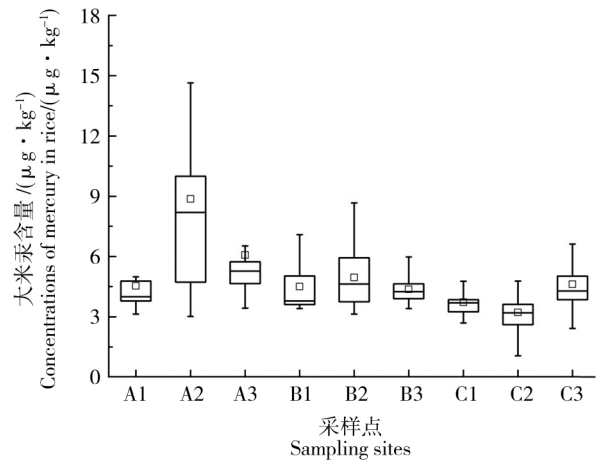


图 1 不同采样点大米汞含量分布

注: A1~A3 为铅锌冶炼厂采样点, 分别距厂周 0.2、2.0 和 2.8 km; B1~B3 为金矿冶炼厂采样点, 分别距厂周 0.15、1.4 和 2.0 km; C1~C3 为燃煤电厂采样点, 分别距厂周 0.1、1.4 和 1.8 km。

Fig. 1 Comparison of total Hg concentrations in rice samples collected from different sites

Note: Sampling points A1~A3 for Pb/Zn smelting sites were away from the factory 0.2, 2.0 and 2.8 km, respectively; B1~B3 for gold mining areas were away from the factory 0.15, 1.4 and 2.0 km, respectively; C1~C3 for coal-fired power plants sites were away from the factory 0.1, 1.4, and 1.8 km, respectively.

表 2 2016 年不同地区农村居民每日食物摄入量

Table 2 Daily intake of foods for inhabitants in different regions in 2016

地区 Sites	大米 Rice	鱼肉 Fish	蔬菜 Vegetable
湖南 Hunan	480	24.7	275
贵州 Guizhou	364	3.29	236

表 3 3 个研究地区食物可食部分总汞含量

Table 3 Total Hg concentrations in the edible parts of the foods in three studied areas

地点 Sites	食物 Foods	样本量 N	最小值/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) Min/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	最大值/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) Max/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	几何均值/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) Geomean/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
铅锌冶炼 Pb/Zn smelting	大米 Rice	70	3.02	30.7	5.99
	鱼肉 Fish	16	1.80	26.4	6.17
	蔬菜 Vegetable	24	0.646	5.44	2.32
金矿冶炼 Gold mining	大米 Rice	65	3.13	8.67	4.46
	鱼肉 Fish	13	1.59	21.9	4.31
	蔬菜 Vegetable	17	0.760	7.83	2.22
	薏米 Adlay	45	1.38	3.63	2.22
燃煤电厂 Coal-fired power plants	大米 Rice	126	1.05	11.4	3.63
	鱼肉 Fish	13	2.24	12.3	5.62
	蔬菜 Vegetable	20	1.12	3.78	2.15

2.3 居民汞暴露的健康风险评估

联合国粮农组织和世界卫生组织食品添加剂联合专家委员会(JECFA)推荐的人体总汞每日可耐受摄入量为 $0.71 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ ^[36]。如表 4 所示,由公式(1)计算得铅锌冶炼、金矿冶炼和燃煤电厂地区居民通过食用大米、鱼肉和蔬菜平均总汞摄入量分别为 0.068 、 0.038 和 $0.031 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$,研究区域内居民通过食用大米、鱼肉和蔬菜的平均总汞摄入量均低于 JECFA 推荐的人体安全总汞摄入量。

2.4 汞暴露来源

如图 2 所示,铅锌冶炼地区居民通过食用大米、鱼肉和蔬菜摄入汞占总膳食汞比例分别为 77.2%、17.8% 和 5.0%,金矿冶炼地区为 70.8%、28.4% 和 0.8%,燃煤电厂地区为 71.4%、27.5% 和 1.1%。研究

区域内居民汞暴露来源主要为食用大米。

3 讨论(Discussion)

3 个研究区域食物汞含量整体水平较低,除铅锌冶炼地区 1 个大米样品汞含量为 $30.7 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 超过国家标准外,其余样品汞含量均在安全限值以内。并且大米汞含量水平与汞矿地区研究结果比较如表 5 所示,其含量远低于汞矿地区大米汞含量,也低于我国南方 7 省市大米汞含量。结果显示,铅锌冶炼、金矿冶炼和燃煤电厂地区汞污染情况显著低于汞矿区的汞污染。

吴清茹等^[39]研究预测 2020 年,铅锌冶炼通过完善大气汞污染控制措施将减少 51.0 t 的大气汞排放量,2020 年前,铅锌冶炼通过淘汰落后产能和完善协同控制设备,将贡献该行业 88.8% 的减排量。铅

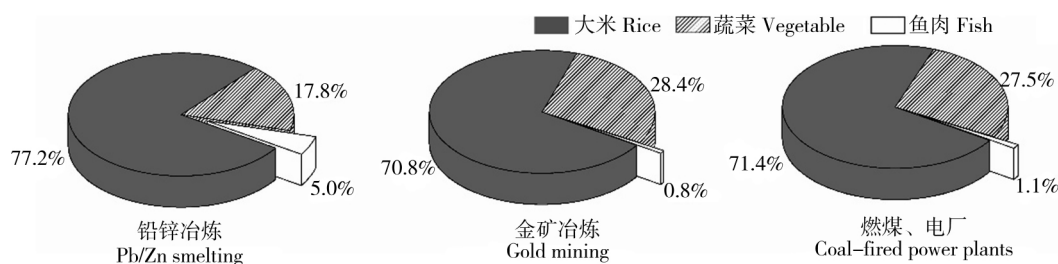


图 2 3 个研究区域内居民通过不同食物汞摄入所占比例

Fig. 2 Relative contribution of probable daily intake of total Hg from different foods for local residents in three studied areas

表 4 3 个研究区域居民食物总汞日摄入量

Table 4 Probable daily intake of total Hg through foods consumption for local residents in three studied areas

地点 Sites	食物 Foods	样本量 N	最小值	最大值	几何均值	算术均值	标准差
			$/(\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1})$ Min	$/(\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1})$ Max	$/(\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1})$ Geomean	$/(\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1})$ Mean	$/(\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1})$ Stdev
铅锌冶炼 Pb/Zn smelting	大米 Rice	70	0.308	0.313	0.0466	0.0528	0.0331
	鱼肉 Fish	16	0.0005	0.0069	0.0025	0.0035	0.0032
	蔬菜 Vegetable	24	0.0041	0.0338	0.0103	0.0121	0.0064
	合计 Total		0.0005	0.313	0.0594	0.0684	0.0338
金矿冶炼 Gold mining	大米 Rice	65	0.0151	0.0418	0.0263	0.0271	0.0073
	鱼肉 Fish	13	0.0001	0.0011	0.0002	0.0003	0.0003
	蔬菜 Vegetable	17	0.0029	0.0299	0.0085	0.0108	0.0082
	合计 Total		0.0001	0.0418	0.0350	0.0382	0.0122
燃煤电厂 Coal-fired power plants	大米 Rice	126	0.0051	0.0547	0.0214	0.0223	0.0072
	鱼肉 Fish	13	0.0001	0.0006	0.0003	0.0004	0.0002
	蔬菜 Vegetable	20	0.0043	0.0145	0.0082	0.0086	0.0027
	合计 Total		0.0001	0.0547	0.0299	0.0313	0.0096

锌冶炼虽为我国重要的汞污染源之一,但通过污染防治手段,可以很大程度地降低汞排放。对铅锌冶炼厂地区的食物汞含量测定结果表明,当地汞污染情况并不十分严重,或许与该厂有效的减排控制措施有关。

大型黄金生产工业(LSGP)的汞输入主要源于金精矿,而不同于用汞作原料提取金的小型或手工业黄金生产^[40]。LSGP大气汞排放仅占10%~17%,与其他重要汞排放源相比,LSGP因为酸和污泥的汞输出比例很高,主要作为潜在的汞释放源^[28]。本次研究所选的金矿是我国滇黔桂“金三角”中最具代表性的超大型金矿床之一,也是我国第一个I勘查类型的卡林型金矿床^[41],与可致严重汞污染的混汞法炼金不同的冶炼工艺及汞排放方式,可能是该地区食物汞含量较低的重要原因。

燃煤电厂的汞排放与煤种及其消耗量、锅炉类型、发电负荷、污控设备及除尘效率等因素有关^[42-43]。我国燃煤电厂目前主要依靠除尘、脱硫脱硝等措施实现汞排放控制并基本上能满足排放要求^[44]。燃煤电厂地区食物汞含量远低于国家食品卫生标准,并且整体水平显著低于铅锌冶炼与金矿冶炼地区食物汞含量($P<0.01$)。除有效地减排防控措施外,所使用的煤种也许是该地区汞污染较轻的另一主要原因。

对大米样品测定结果表明在距铅锌冶炼厂2 km处A2采样点,大米汞含量显著高于0.2 km处A1和2.8 km处A3点($P<0.05$),以及距燃煤电厂1.8 km处C3采样点,大米汞含量显著高于0.1 km处C1和1.4 km处C2点($P<0.05$)。郑剑铭等^[45]研究指出,环境空气Hg浓度分布是高斯扩散与干湿沉降共同作用的结果,Hg浓度最大值出现在距排放源1~2 km的环形区域内,在2.0 km范围外,环境空气

平均Hg浓度随采样点与污染源距离的增大而减小;高兰兰等^[46]研究发现,燃煤电厂下风向环境空气中Hg的浓度随着距离的增加浓度值呈现先增后降的趋势,拐点在距离排放口2~3 km处,本次研究结果与前人研究一致。

对3个研究区域内居民食物(大米、蔬菜和鱼肉)汞摄入量计算结果表明,湖南铅锌冶炼地区居民食物汞摄入量为 $0.068 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ 显著高于贵州金矿冶炼地区 $0.038 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ 和贵州燃煤电厂 $0.031 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ ($P<0.05$),但均低于我国成年男子汞摄入量 $0.11 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ ^[47],远低于贵州万山地区成年人 $1.9 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ 汞摄入量^[17]。

在2000年中国总膳食研究中^[47],我国居民汞的膳食来源主要为谷类食品,占总摄入量的48.6%,水产类占10.8%;Zhang等^[17]的研究显示,贵州4个地区成年人大米汞摄入量占总汞摄入量的比例为34%~50%,鱼类占比小于1%。贵州金矿冶炼和燃煤电厂地区居民鱼肉汞摄入量占总摄入量的比例,与Zhang等^[17]研究结果相近,均为1%左右。大米作为当地居民的主食,日摄入量较大,铅锌冶炼、金矿冶炼和燃煤电厂地区居民食用大米汞贡献率分别为77.2%、70.8%和71.4%,是当地居民汞暴露的主要来源。

综上所述:

(1) 铅锌冶炼、金矿冶炼和燃煤电厂地区食物汞含量水平较低,大米汞含量分别为5.99、4.46和 $3.63 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,远低于我国食品安全卫生标准。仅有湖南铅锌冶炼地区所采集的1个大米样品汞含量超标,而金矿冶炼和燃煤发电未对当地食物造成一定的汞污染。

(2) 铅锌冶炼、金矿冶炼和燃煤电厂3个地区居民

表5 不同地区大米汞含量的比较

Table 5 Comparison of total Hg concentrations in rice samples in different areas

地区 Sites	样本量 N	平均值/ $(\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$ Mean/ $(\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$	范围/ $(\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$ Range/ $(\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$	参考文献 Reference
务川汞矿 Wuchuan Hg mining	9	54.3	8.8~550	[37]
务川汞矿 Wuchuan Hg mining	17	26.8	6.0~113	[15]
万山汞矿 Wanshan Hg mining	70	36.2	4.39~215	[13]
万山汞矿 Wanshan Hg mining	168	42.4	2.4~401	[38]
中国南方7省市 Southern China	284	10.1	0.86~47.2	[20]
铅锌冶炼 Pb/Zn smelting	70	5.99	3.02~30.7	This study
金矿冶炼 Gold mining	65	4.46	3.13~8.67	This study
燃煤电厂 Coal-fired power plants	126	3.63	1.05~11.4	This study

通过食用食物(大米、鱼肉和蔬菜)途径总汞的平均摄入量分别为 0.068、0.038 和 0.031 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$, 远低于 JECFA 推荐的人体安全总汞摄入量 0.71 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ 。

(3) 大米汞摄入量占食物总汞摄入量比例分别为 77.2%、70.8% 和 71.4%, 提示食用大米是当地居民汞暴露的主要途径。

通讯作者简介: 李平(1981—), 男, 地球化学专业, 博士, 研究员, 研究方向为环境地质学, 发表学术论文 50 余篇。

参考文献(References):

- [1] Lindqvist O. Mercury as a global pollutant: Referred papers from the international conference held in Gaule, Sweden, June 11-13, 1990 [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1991, 56: 11-13
- [2] Schroeder W H, Munthe J. Atmospheric mercury: An overview [J]. *Atmospheric Environment*, 1998, 32: 809-822
- [3] 胡海燕, 冯新斌, 曾永平, 等. 汞的微生物甲基化研究进展 [J]. *生态学杂志*, 2011, 30(5): 874-882
Hu H Y, Feng X B, Zeng Y P, et al. Progress in research on microbial methylation of mercury [J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2011, 30(5): 874-882 (in Chinese)
- [4] Arctic Monitoring and Assessment Programme and United Nations Environment Programme (AMAP/UNEP). Technical background report for the global mercury assessment [R]. Geneva, Switzerland: AMAP/UNEP, 2013
- [5] United Nations Environment Programme (UNEP). Minamata Convention on Mercury [R]. Minamata, Japan: UNEP, 2013
- [6] Mergler D, Anderson A H, Chan H M, et al. Methylmercury exposure and health effects in humans: A worldwide concern [J]. *AMBIO*, 2007, 36: 3-11
- [7] Fu Z, Wu F, Amarasiriwardena D, et al. Antimony arsenic and mercury in the aquatic environment and fish in a large antimony mining area Hunan, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2010, 408(16): 3403-3410
- [8] Zhu L, Yan B, Wang L, et al. Mercury concentration in the muscle of seven fish species from Chagn Lake, Northeast China [J]. *Environmental Monitoring & Assessment*, 2012, 184(3): 1299-1310
- [9] 余杨, 王雨春, 周怀东, 等. 三峡水库蓄水初期鱼体汞含量及其水生食物链累积特征 [J]. *生态学报*, 2013, 33(13): 4059-4067
- Yu Y, Wang Y C, Zhou H D, et al. Mercury contents in fish and its biomagnification in the food web in Three Gorges Reservoir after 175 m impoundment [J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2013, 33(13): 4059-4067 (in Chinese)
- [10] Pan K, Chan H, Yin K T, et al. Low mercury levels in marine fish from estuarine and coastal environments in southern China [J]. *Environmental Pollution*, 2014, 185(4): 250-257
- [11] Liu B, Yan H Y, Wang C P, et al. Insights into low fish mercury bioaccumulation in a mercury-contaminated reservoir, Guizhou Reservoirs, China [J]. *Environmental Pollution*, 2012, 160(1): 109-117
- [12] Qiu G L, Feng X B, Li P, et al. Methylmercury accumulation in rice grown at abandoned mercury mines in Guizhou, China [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2008, 56(7): 2465-2468
- [13] Feng X B, Li P, Qiu G L, et al. Human exposure to methylmercury through rice intake in mercury mining areas, Guizhou Province, China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(1): 326-332
- [14] Li P, Feng X B, Qiu G L, et al. Mercury exposure and symptoms in smelting workers of artisanal mercury mines in Wuchuan, Guizhou, China [J]. *Environmental Research*, 2008, 107(1): 108-114
- [15] Li P, Feng X B, Qiu G L, et al. Mercury exposure in the population from Wuchuan mercury mining area, Guizhou, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2008, 395(2-3): 72-79
- [16] Zhang H, Feng X B, Larssen T, et al. Bioaccumulation of methylmercury versus inorganic mercury in rice grain [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(12): 4499-4504
- [17] Zhang H, Feng X B, Larssen T, et al. In inland China, rice, rather than fish, is the major pathway for methylmercury exposure [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2010, 118(9): 1183-1188
- [18] Li L, Wang F Y, Meng B, et al. Speciation of methylmercury in rice grown from a mercury mining area [J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(10): 3103-3107
- [19] Li P, Feng X B, Qiu G L. Methylmercury exposure and health effects from rice and fish consumption: A review [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2010, 7(6): 2666-2691
- [20] Li P, Feng X B, Yuan X B, et al. Rice consumption contributes to low level methylmercury exposure in southern China [J]. *Environment International*, 2012,

- 49(1): 18-23
- [21] Arctic Monitoring and Assessment Programme and United Nations Environment Programme (AMAP/UNEP). Technical background report to the global atmospheric mercury assessment [R]. Geneva, Switzerland: AMAP/UNEP, 2008
- [22] 吴晓云, 郑有飞, 林克思. 我国大气环境中汞污染现状[J]. 中国环境科学, 2015, 35(9): 2623-2635
Wu X Y, Zheng Y F, Lin K S. Chinese atmospheric mercury pollution status [J]. China Environmental Science, 2015, 35(9): 2623-2635 (in Chinese)
- [23] Pacyna E G, Pacyna J M, Sundseth K, et al. Global emission of mercury to the atmosphere from anthropogenic sources in 2005 and projections to 2020 [J]. Atmospheric Environment, 2010, 44(20): 2487-2499
- [24] Wu Q R, Wang S X, Li G L, et al. Temporal trend and spatial distribution of speciated atmospheric mercury emissions in China during 1978—2014 [J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(24): 13428-13435
- [25] Wu Q R, Wang S X, Zhang L, et al. Flow analysis of the mercury associated with nonferrous ore concentrates: Implications on mercury emissions and recovery in China [J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(4): 1796-1803
- [26] Wu Q R, Wang S X, Zhang L, et al. Update of mercury emissions from China's primary zinc, lead and copper smelters 2000~2010 [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2012, 12(22): 11153-11163
- [27] 惠霖霖, 张磊, 王祖光, 等. 中国燃煤电厂汞的物质流向与汞排放研究[J]. 中国环境科学, 2015, 35(8): 2241-2250
Hui M L, Zhang L, Wang Z G, et al. The mercury mass flow and emissions of coal-fired power plants in China [J]. China Environmental Science, 2015, 35(8): 2241-2250 (in Chinese)
- [28] Wu Q R, Wang S X, Yang M, et al. Mercury flows in large-scale gold production and implications for Hg pollution control [J]. Journal of Environmental Sciences, 2018, 68: 91-99
- [29] Li X Y, Li Z G, Lin C J, et al. Health risks of heavy metal exposure through vegetable consumption near a large-scale Pb/Zn smelter in central China [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018, 161: 99-110
- [30] Li Z G, Feng X B, Li G H, et al. Mercury and other metal and metalloid soil contamination near a Pb/Zn smelter in east Hunan Province, China [J]. Applied Geochemistry, 2011, 26: 160-166
- [31] 贞丰县人民政府网. 贞丰县优势资源概况[EB/OL]. [2018-09-06]. http://www.gzzf.gov.cn/zftz/cyjs/201803/t20180316_3204575.html
- [32] 普定县人民政府网. 投资环境[EB/OL]. (2018-04-27) [2018-09-06]. http://www.aspd.gov.cn/wsfw/gg-fw/zsyz/tzhj/201608/t20160826_1233667.html
- [33] 闫海鱼, 冯新斌, 李仲根, 等. 半封闭溶样冷原子荧光测定鱼体中总汞分析方法的建立[J]. 地球与环境, 2005, 33(1): 89-92
Yan H Y, Feng X B, Li Z G, et al. A methodological development in measuring total mercury in fish using semi-closed digestion and CVAFS [J]. Earth and Environment, 2005, 33(1): 89-92 (in Chinese)
- [34] 中华人民共和国国家统计局. 中国统计年鉴[M]. 北京: 中国统计出版社, 2017: 6-33
- [35] 顾景范. 《中国居民营养与慢性病状况报告(2015)》解读[J]. 营养学报, 2016, 38(6): 525-529
Gu J F. Interpretation of the Report on Nutrition and Chronic Diseases of Chinese Residents (2015) [J]. Acta Nutrimenta Sinica, 2016, 38(6): 525-529 (in Chinese)
- [36] Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA). Methylmercury in safety evaluation of certain food additives and contaminants [R]. Geneva: World Health Organization, 2000: 4-48
- [37] Qiu G L, Feng X B, Wang S F, et al. Environmental contamination of mercury from Hg mining areas in Wuchuan, northeastern Guizhou, China [J]. Environmental Pollution, 2006, 142(3): 549-558
- [38] 王娅, 李平, 吴永贵, 等. 万山汞矿区大米汞污染及人体甲基汞暴露风险[J]. 生态学杂志, 2015, 34(5): 1396-1401
Wang Y, Li P, Wu Y G, et al. Mercury pollution in rice and related risk of human methylmercury exposure in Wanshan mercury mining area [J]. Chinese Journal of Ecology, 2015, 34(5): 1396-1401 (in Chinese)
- [39] 吴清茹, 王书肖, 王玉晶. 中国有色金属冶炼行业大气汞排放趋势预测[J]. 中国环境科学, 2017, 37(7): 2401-2413
Wu Q R, Wang S X, Wang Y J. Projections of atmospheric mercury emission trends in China's nonferrous metals industry [J]. China Environmental Science, 2017, 37(7): 2401-2413 (in Chinese)
- [40] Yang M, Wang S X, Zhang L, et al. Mercury emission and speciation from industrial gold production using roasting process [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2016, 170: 72-77
- [41] 刘建中, 邓一明, 邱林, 等. 中国第一个 I 类型卡林

- 型金矿床: 水银洞金矿地质 [J]. 矿床地质, 2006, 25 (增刊): 175-178
- Liu J Z, Deng Y M, Qiu L, et al. Geological characteristics of the Shuiyindong gold deposit, the first I-type Carlin-type gold deposit in China [J]. Mineral Deposits, 2006, 25(suppl.): 175-178 (in Chinese)
- [42] 刁星, 苑春刚, 桂兵, 等. 燃煤电厂固体废物中汞分布特征及排放量估算 [J]. 环境化学, 2016, 35 (2): 229-236
- Diao X, Yuan C G, Gui B, et al. Mercury distribution in solid waste and mercury emission estimation from coal-fired power plants [J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(2): 229-236 (in Chinese)
- [43] 张成, 张雅惠, 王永敏, 等. 重庆市燃煤电厂汞排放特征及排放量 [J]. 环境科学, 2017, 38(2): 495-501
- Zhang C, Zhang Y H, Wang Y M, et al. Characteristics of mercury emissions from coal-fired power plants in chongqing [J]. Environmental Science, 2017, 38(2): 495-501 (in Chinese)
- [44] 王磊, 王李娟. 我国燃煤电厂汞污染防治现状及建议 [J]. 环境科学与技术, 2014, 37(S2): 285-289
- Wang L, Wang L J. Current situation and advice of coal-fired power plants mercury pollution prevention in China [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 37 (S2): 285-289 (in Chinese)
- [45] 郑剑铭, 周劲松, 何胜, 等. 燃煤电厂汞排放对周边环境的影响 [J]. 化工学报, 2009, 60(12): 3104-3111
- Zheng J M, Zhou J S, He S, et al. Environmental impact of mercury emission from a coal-fired power plant [J]. CIESC Journal, 2009, 60(12): 3104-3111 (in Chinese)
- [46] 高兰兰, 傅成诚, 冯新斌, 等. 贵州东部某燃煤电厂汞排放对周边环境空气及土壤的影响 [J]. 中国环境监测, 2018, 34(3): 51-58
- Gao L L, Fu C C, Feng X B, et al. Mercury influence of a coal-fired power plants in east Guizhou on the ambient air and soil [J]. Environmental Monitoring in China, 2018, 34(3): 51-58 (in Chinese)
- [47] 李筱薇, 高俊全, 陈君石. 2000 年中国总膳食研究——膳食汞摄入量 [J]. 卫生研究, 2006, 35(3): 323-325
- Li X W, Gao J Q, Chen J S. Chinese total diet study in 2000—The dietary mercuric intakes [J]. Journal of Hygiene Research, 2006, 35(3): 323-325 (in Chinese)
- ◆