

李瑞阳, 徐晓航, 许志东, 等. 贵州某典型汞矿区流域水稻中总汞和甲基汞含量及暴露风险[J]. 环境科学研究, 2016, 29(12): 1829-1839.
LI Ruiyang, XU Xiaohang, XU Zhidong, et al. Total mercury and methylmercury concentrations and risk assessments in rice plants collected from a river watershed in a typical mercury mining area of Guizhou[J]. Research of Environmental Sciences, 2016, 29(12): 1829-1839.

贵州某典型汞矿区流域水稻中总汞和甲基汞含量及暴露风险

李瑞阳^{1,2}, 徐晓航^{2,3}, 许志东^{2,3}, 敖明^{2,4}, 商立海², 仇广乐², 汤顺林^{1*}

1. 河南理工大学资源与环境学院, 河南 焦作 454000
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, 贵州 贵阳 550081
3. 中国科学院大学, 北京 100049
4. 贵州大学资源与环境工程学院, 贵州 贵阳 550025

摘要: 鉴于流域尺度内水稻植株不同组织中总汞和甲基汞含量及人群进食稻米的汞暴露风险研究较少, 系统采集了贵州省铜仁市受万山废弃汞矿影响的瓦屋河流域内水稻植株及对应根际土壤样品, 分析水稻植株不同组织中的 w (总汞)、 w (甲基汞) 及其影响因素, 以及流域内人群食用稻米的汞暴露风险. 结果表明: 瓦屋河流域水稻精米中 w (总汞) 平均值为 $(14.2 \pm 7.0) \mu\text{g}/\text{kg}$ (范围为 $4.1 \sim 34.0 \mu\text{g}/\text{kg}$, $n=24$), 精米中 w (甲基汞) 平均值为 $(7.229 \pm 3.957) \mu\text{g}/\text{kg}$ (范围为 $1.974 \sim 17.364 \mu\text{g}/\text{kg}$, $n=24$). 精米中 w (总汞) 与水稻茎、叶中 w (总汞) 均呈较显著正相关 ($R=0.531$, $P<0.01$; $R=0.499$, $P<0.05$), 精米中 w (甲基汞) 与水稻根、茎中 w (甲基汞) 也均呈显著正相关 ($R=0.525$, $P<0.01$; $R=0.612$, $P<0.01$); w (总汞)、 w (甲基汞) 均与土壤理化参数存在一定正相关关系, 并均与距污染源距离呈负相关. 根据精米中 w (甲基汞) 平均值, 并按照 US EPA(美国国家环境保护局) 推荐的甲基汞日暴露量 (ID) 和危害指数 (HI) 的评估方法计算的瓦屋河流域居民甲基汞日暴露量为 $(0.075 \pm 0.041) \mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$, 低于较为严厉的 US EPA 推荐的甲基汞日安全摄入量 (RfD), 危害指数为 0.75. 从平均状况来看, 人体摄入该地区生产的精米相对较为安全.

关键词: 汞矿区; 水稻; 土壤; 汞; 甲基汞; 风险评估

中图分类号: X502 文章编号: 1001-6929(2016)12-1829-11
文献标志码: A DOI: 10.13198/j.issn.1001-6929.2016.12.11

Total Mercury and Methylmercury Concentrations and Risk Assessments in Rice Plants Collected from a River Watershed in a Typical Mercury Mining Area of Guizhou

LI Ruiyang^{1,2}, XU Xiaohang^{2,3}, XU Zhidong^{2,3}, AO Ming^{2,4}, SHANG Lihai², QIU Guangle², TANG Shunlin^{1*}

1. Institute of Resources and Environment, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China
2. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China
3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China
4. College of Resource and Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China

Abstract: In view of the lack of knowledge of total mercury (THg) and methylmercury (MeHg) in different tissues of rice plants and the risk of mercury exposure to rice at the river basin scale, rice plants and the rhizosphere soil in Wawu River Watershed flowing through the Tongren Wanshan abandoned mercury (Hg) mining area in Guizhou Province were collected. The goal was to clearly understand concentrations of THg and MeHg in different tissues of rice plants and Hg exposure risks via rice consumption. The results showed that mean

收稿日期: 2016-06-23 修订日期: 2016-08-27
基金项目: 国家重点基础研究计划项目(2013CB430004); 国家自然科学基金项目(41273152, 41372360)

作者简介: 李瑞阳(1991-), 女, 河南洛阳人, liruiyang1017@163.com.
* 责任作者: 汤顺林(1968-), 男, 云南陆良人, 教授, 博士, 主要从事环境地球化学研究, tangshunlin@hpu.edu.cn

concentration of THg in rice grain was $(14.2 \pm 7.0) \mu\text{g}/\text{kg}$ with range of 4.1 to 34.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ($n=24$), and MeHg in rice grain ranged from 1.974 $\mu\text{g}/\text{kg}$ to 17.364 $\mu\text{g}/\text{kg}$ with the mean value of $(7.229 \pm 3.957) \mu\text{g}/\text{kg}$ ($n=24$). Grain THg was significantly positively correlated with stalk and leaf THg ($R=0.531$, $P<0.01$; $R=0.499$, $P<0.05$), and MeHg was positively correlated with root and stalk MeHg ($R=0.525$, $P<0.01$; $R=0.612$,

$P < 0.01$). A positive correlation between THg and MeHg concentrations with soil parameters, and a significant negative correlation with distance from Hg contaminated sites, were observed. According to the mean value of MeHg in rice grain and the calculation method of the ID and HI recommended by US EPA, MeHg ID and HI values were $(0.075 \pm 0.041) \mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$ and 0.75, which were lower than the severe RfD level recommended by US EPA. On average, it is still relatively safe for humans to eat rice produced by the region.

Keywords: mercury mining area; rice; soil; mercury; methylmercury; risk assessment

汞是一种具有严重生理毒性的全球性重金属污染物,一旦进入生态环境(尤其是水生态与湿地生态环境),无机汞可以被转化为毒性更强的甲基汞,甲基汞的脂溶性和较长的半衰期使其在生物体内具有极高的生物富集系数(10^4 以上),并通过食物链富集起来,进而置野生生物和人类于甲基汞暴露风险之中^[1]. 进食鱼、贝类等水产品是非职业人群汞暴露的主要途径^[2],FAO(世界粮农组织)、WHO(世界卫生组织)和JECFA(世界卫生组织食品添加剂联合专家委员会)发布了无机汞和甲基汞的暂定每周可耐受摄入量(provisional tolerable weekly intake,PTWI)^[3]分别为 $4.1.6 \mu\text{g}/\text{kg}$,相当于每日可耐受摄入量(tolerable daily intake,TDI)分别为 $0.57、0.23 \mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$;US EPA(美国国家环境保护局)也早于1997年就制定了更加严厉的无机汞和甲基汞日安全摄入量(RfD)值^[4](分别为 $0.30、0.10 \mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$),以提醒人们规避由于食用鱼类而带来的甲基汞蓄积和中毒风险.

近年来的研究^[5-6]发现,水稻对汞尤其是甲基汞具有极强的富集能力,稻米中甲基汞累积可高达 $180 \mu\text{g}/\text{kg}$. 进食稻米的动物汞暴露试验表明,白鼠进食汞矿区的大米20 d后,它们的脑、肝组织中汞含量明显升高,组织也发生了显著病理变化^[7-8],表明稻米已成为高汞区以稻米为主食的人群甲基汞暴露的另一重要途径^[9-11]. 目前,针对水稻中总汞与甲基汞的暴露风险研究主要集中在水稻主产区的稻米可食部分(精米),但对流域尺度的水稻植株不同组织中总汞和甲基汞含量及进食稻米的汞暴露风险研究较少.

流域是由分水岭分割而成的相对封闭的自然地域单元,反映了流域内“水-土-气-生-人”各要素^[12]包括汞在内的生物地球化学循环与相互作用的结果. 该研究系统采集了受贵州省铜仁市万山废弃汞矿影响的瓦屋河流域内的水稻植株及对应根际土壤,分析水稻植株不同组织中的总汞和甲基汞含量及其影响因素,评估流域内人群食用稻米的汞暴露风险,以期为流域尺度下汞污染暴露评估和生态修复提供参考.

1 材料与方法

1.1 研究区概况

贵州万山素有“中国汞都”之称,拥有国内开采历史最长、规模最大的汞矿. 尽管贵州万山汞矿的大型开采活动由于汞矿资源枯竭已于2001年陆续停产,但长期的汞矿山开采和冶炼活动导致大量的废矿石、炼汞废渣露天堆积于地表,这些废弃物中的汞不断向环境中渗滤扩散^[13-14],致使汞矿区甚至周边非汞矿区的大气、地表水体和土壤遭受严重的汞污染^[15-20]. 汞矿区的稻米就是在高汞环境下生长直至收割成为当地居民的主要食物. 贵州万山汞矿的三大矿坑冶炼点(梅子溪十八坑、大水溪五坑和岩屋坪矿区)分别位于瓦屋河的三条支流源头. 瓦屋河包括敖寨河、下溪河和瓮慢河三条支流,最后经瓦屋乡至漾头镇汇入锦江.

1.2 样品采集与处理

2015年9月系统采集了受贵州万山汞矿区主要废弃冶炼点和汞矿废石、废渣堆放地影响的瓦屋河流域内24个采样点的水稻种植地水稻植株及根际土壤样品. 采样点分布见图1.

分别选择瓦屋河源头(3个汞矿坑)附近河床两岸20~50 m处的水稻田,随机选取2~3簇整株水稻人工连根拔起,用自来水清洗泥土和灰尘后,再用超纯水(Milli-Q,18.5 Ω)清洗3次获得水稻植株样品,记录采集信息后用自封袋密封至实验室进行样品前处理. 分别在采集的水稻植株样品处用铁铲挖取约30 cm深的水稻耕作土壤剖面,刻槽采集 $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm} \times 30 \text{ cm}$ 的根际土壤样品,用自封袋密封至实验室进行样品前处理. 共采集了24个水稻样品和对应的24个根际土壤样品. 水稻植株样品用剪刀分为根、茎、叶和稻米四部分,然后用冷冻干燥机(FDU-1100,日本东京理化器械株式会社)干燥后用微型植物粉碎机(IKA-A11,德国IKA集团)粉碎装袋待测. 稻米部分经脱壳、去麸后获精米,再以微型植物粉碎机粉碎,装袋后待测. 土壤样品经风干后用研钵研磨,过 $75 \mu\text{m}$ 筛,装入自封袋. 分别获得24个水稻样品的根、茎、叶和精米部分待测.



图 1 采样点分布

Fig. 1 Location of sampling sites in the study area

1.3 水稻样品中 w (总汞) 和 w (甲基汞) 的测定

1.3.1 w (总汞) 的测定

水稻植株组织中 w (总汞) 的测定: 分别称取已处理好的水稻植株根、茎、叶和精米样品 0.050 0 ~ 0.200 0 g 置于 LumexRA915⁺ 塞曼效应汞分析仪(俄罗斯 Lumex 公司)的固体分析附件——PYRO915 热解室, 先经 800 °C 高温将样品中各形态的汞热解转变为气态单质汞, 然后随载气进入 800 °C 的恒温热解室进行二次热解, 再随载气导入 LumexRA915⁺ 塞曼效应汞分析仪, 利用高频塞曼效应背景校正技术的冷原子吸收光谱法于 253.7 nm 波长处测定 w (总汞)^[21], 该方法的检出限为 0.2 ~ 5.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$. 每个样品重复检测 3 次, 取算术平均值为样品的 w (总汞).

根际土壤中 w (总汞) 的测定: 准确称取土壤样品 0.200 0 g 于 50 mL 离心管中, 加入 5 mL 无汞超纯水, 再加入 5 mL 新配制的王水, 摇匀, 在 95 °C 水浴中消解 5 min; 加入少量无汞超纯水和 1 mL 氯化溴, 继续在 95 °C 水浴中消解 30 min 后放置至室温, 用无汞超纯水定容至接近 25 mL, 放置 24 h 以上(使氯化溴充分将各形态汞转化为 Hg^{2+}); 加入 0.4 mL 盐酸羟胺溶液, 还原多余的氯化溴^[22], 摇匀, 0.5 h 后用 F732-V 型冷原子吸收测汞仪(F-732 型, 上海华光仪器仪表厂)测定 w (总汞). 该测汞仪的绝对检出限为 0.1 $\mu\text{g}/\text{L}$. 每个样品重复检测 3 次, 取算术平均值为土壤样品的 w (总汞).

采用标准工作曲线、平行样、标准物质等对

w (总汞) 分析结果进行质量控制. LumexRA915⁺ 标准曲线相关系数为 0.999 1, 测定的标准物质——柑橘叶 (GBW 10020) 中 w (总汞) 参考值为 (150.0 \pm 20.0) $\mu\text{g}/\text{kg}$, 测定值为 (144.0 \pm 4.5) $\mu\text{g}/\text{kg}$; F732-V 型冷原子吸收测汞仪的工作曲线相关系数为 0.999 0, 测定的河口沉积物标准物质 (ERM CC580) 中 w (总汞) 参考值为 (132 000.0 \pm 3.0) $\mu\text{g}/\text{kg}$, 测定值为 (130 648.1 \pm 5.3) $\mu\text{g}/\text{kg}$; 测定方法的总汞空白均低于仪器检出限; 对同一样品进行 3 次重复测定, RSD(相对标准偏差) < 10%; 每测定 10 个样品, 即测定一次标准物质以检验仪器稳定性.

1.3.2 w (甲基汞) 的测定

水稻植株组织中 w (甲基汞) 分析: 准确称取植物粉碎样品 0.100 0 ~ 0.200 0 g, 加入 5 mL 25% KOH 溶液, 在 75 ~ 80 °C 水浴中消解 3 h, 冷却至室温后, 以浓盐酸调节消解液 pH 呈酸性值, 加入 10 mL 二氯甲烷萃取剂后称量, 振荡 30 min, 离心分离 25 min, 转移萃取液并准确称量, 立即加入约 45 mL 无汞超纯水; 置于 50 °C 水浴锅内, 气化二氯甲烷, 以竹签去气泡, 待气泡消失时, 升温至 80 °C, 吹入约 8 min 氮气, 以确保反萃取液内完全没有二氯甲烷, 以无汞超纯水定容至 50 mL; 经水相乙基化-Tenax 富集, 最后用气相色谱-冷原子荧光法 (GC-CVAFS)^[23] 分离测定 w (甲基汞). 测定方法的最低检出限为 0.003 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 每个样品重复测试 2 ~ 3 次, 取算术平均值为样品的 w (甲基汞).

根际土壤中 w (甲基汞) 的分析: 准确称取土壤样品 0.050 0~0.100 0 g, 加入 1.5 mL CuSO_4 饱和溶液和 7.5 mL 25% 的 HNO_3 溶液; 加入 10 mL 二氯甲烷萃取剂称量, 振荡 30 min, 离心分离 30 min, 转移萃取液并准确称量, 立即加入约 45 mL 无汞超纯水; 后续测定方法与水稻植株组织中 w (甲基汞) 的分析相同。

采用标准工作曲线、平行样、标准物质回收率等对甲基汞含量分析结果进行质量控制。标准曲线相关系数大于 0.990, 水稻植株中 w (甲基汞) 使用龙虾肝胰腺标准物质 (TORT-2) 进行质量控制, w (甲基汞) 参考值为 $(152.000 \pm 13.000) \mu\text{g}/\text{kg}$, 测定值为 $(140.318 \pm 5.559) \mu\text{g}/\text{kg}$; 土壤中 w (甲基汞) 测试时使用河口沉积物 (ERM CC580) 进行质量控制, w (甲基汞) 参考值为 $(75.500 \pm 4.000) \mu\text{g}/\text{kg}$, 测定值为 $(75.461 \pm 5.918) \mu\text{g}/\text{kg}$; 测定方法空白组 w (甲基汞) 均为 $0 \mu\text{g}/\text{kg}$; 对同一样品进行 2~3 次的重复测定, $\text{RSD} < 10\%$ 。

1.3.3 根际土壤理化性质分析

分别对根际土壤的 pH、 w (有机质)、 w (TC) (TC 为总碳)、 w (TN) (TN 为总氮)、 w (TS) (TS 为总硫) 进行测定。pH 的测定: 称取土壤样品 10.0 g 置于 50 mL 离心管中, 加入 25 mL 无汞超纯水, 室温下振荡 5 min 后静置 1~3 h, 使用 PHS-3C 型 pH 计 (上海仪电科学仪器股份有限公司) 测定^[24]。 w (有机质) 的测定: 称取土壤样品 0.250 0 g 于 50 mL 具塞消解玻璃管中, 加入 0.05 g 硫酸汞和 2.5 mL 重铬酸钾溶液后, 再加入 3.75 mL H_2SO_4 , 在 135 °C 恒温加热器中消解 30 min, 水浴冷却至室温, 加入 25 mL 无汞超纯水, 继续冷却至室温, 定容至 50 mL, 使用 72 系列分光光度计 (上海菁华科技仪器有限公司) 于波长 585 nm 处测定吸光度^[25]。称取适量土壤样品, 采用 Elementar vario MACRO cube 分析仪 (德国 ELEMENTAR 公司) 测定 w (TC)、 w (TN)、 w (TS)。

1.4 汞暴露风险评估方法

汞暴露健康风险评估采用 US EPA 推荐的终生平均日暴露量和危害指数, 根据式 (1) (2)^[26-27] 计算:

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

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

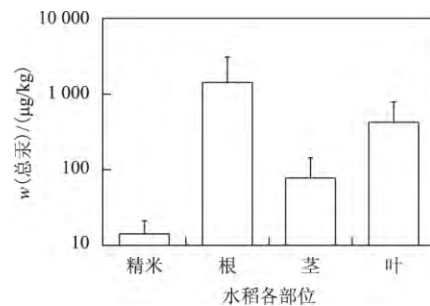
式中: ID 为日暴露量, $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$; CM 为精米中汞 (无机汞和甲基汞) 的质量分数, $\mu\text{g}/\text{kg}$; IR 为每人每天精米摄入量, 取 $0.625 \text{ kg}/\text{d}$ ^[28]; EF 为接触频率, 取 365 d/a; ED 为暴露周期, 取 75 a; BW 为成人个体平均体质量, 取 60 kg; AT 为终生时间 ($\text{ED} \times \text{EF}$) , d; HI

为危害指数; RfD 为 JECFA 和 US EPA 推荐的汞日安全摄入量, 无机汞和甲基汞的相应指标值分别为 0.57 、 $0.23 \mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$ 和 0.30 、 $0.10 \mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$ 。

2 结果与讨论

2.1 水稻植株及根际土壤中的 w (总汞)

瓦屋河流域水稻植株各部位的 w (总汞) 表现为根 > 叶 > 茎 > 精米 (见图 2), 其中根中 w (总汞) 为 $56.7 \sim 7717.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ ($n = 24$), 平均值为 $(1426.4 \pm 1654.5) \mu\text{g}/\text{kg}$; 茎中 w (总汞) 为 $17.5 \sim 308.0 \mu\text{g}/\text{kg}$, 平均值为 $(77.9 \pm 65.9) \mu\text{g}/\text{kg}$; 叶中 w (总汞) 为 $100.3 \sim 1152.7 \mu\text{g}/\text{kg}$, 平均值为 $(422.9 \pm 362.7) \mu\text{g}/\text{kg}$; 精米中 w (总汞) 为 $4.1 \sim 34.0 \mu\text{g}/\text{kg}$, 平均值为 $(14.2 \pm 7.0) \mu\text{g}/\text{kg}$, 约 17% 的精米中 w (总汞) 超过了 GB 2762—2012 《食品安全国家标准》中谷物中汞含量的标准限值 ($20 \mu\text{g}/\text{kg}$)^[29]。



注: $n = 24$ 。

图2 瓦屋河流域水稻植株各部位总汞含量

Fig. 2 THg content in different parts of rice plants in Wawu River Watershed

水稻植株的根和叶中汞的来源不同。根和叶是植物新陈代谢最旺盛的器官, 根主要从土壤和水体中吸收汞。该研究显示, 土壤中 w (总汞) 在一定范围内与水稻中 w (总汞) 呈正相关, 表 1 列出了瓦屋河流域水稻根际土壤和河流水体中总汞和甲基汞含量, 可以看出根际土壤样品中的总汞有 90% 以上超过了 GB 15618—2008 《土壤环境质量标准》的 II 级标准限值 ($1000 \mu\text{g}/\text{kg}$), 而瓦屋河水体的总汞含量^[30] 还远低于 GB 5084—2005 《农田灌溉水质标准》的水作灌溉水质限值 ($1000 \text{ ng}/\text{L}$), 也说明了根际土壤汞是水稻植株中总汞的主要来源之一。叶不仅可以通过根和茎累积吸收土壤中的汞, 亦可以通过呼吸作用吸收大气中的汞^[31], 并且叶中的汞主要来自对大气中汞的吸收^[32-33]。MENG 等^[34] 研究发现, 在大气汞含量为 $12 \sim 152 \text{ ng}/\text{m}^3$ 的汞矿区, 水稻叶片中无机汞平均含量为 $9.1 \text{ mg}/\text{kg}$, 最高时达到 $15 \text{ mg}/\text{kg}$ 。精米中的汞主

要来自根吸收的污染土壤中的汞和叶片吸收的大气沉降汞. 另外, 在开采冶炼活动过程中, 汞污染的水体也是稻田土壤汞的重要来源之一, 但 2004 年后, 研究区除非法的小规模土法炼汞活动外, 大规模汞冶炼活动已全部停止, 水体汞含量得到了显著下降(见表 1), 河水已经不是稻田中汞的重要来源^[35].

表 1 瓦屋河流域水稻根际土壤和河流水体中总汞与甲基汞含量

Table 1 The concentrations for THg and MeHg of rhizosphere soil and water in Wawu River Watershed

项目	平均值	最小值	最大值	超标率/%
土壤总汞含量 ¹⁾ / ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	22 617.0	426.2	107 451.4	91.7
水体总汞含量 ²⁾ / (ng/L)	13.6	3.8	51.1	0
土壤甲基汞含量 ¹⁾ / ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1.309	0.307	4.249	—
水体甲基汞含量 ²⁾ / (ng/L)	0.678	0.139	2.676	—

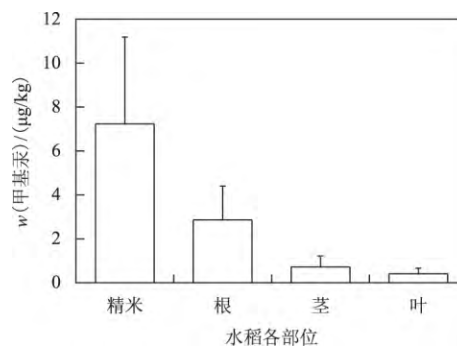
注: 1) 源自该研究; 2) 源自文献[30].

水稻植株中的 w (总汞) 明显受到炼汞活动的影响. 距离废弃矿坑越近, 水稻植株中 w (总汞) 越高, 如距离梅子溪十八坑、大水溪五坑和岩屋坪矿区最近的 3 个采样点(AZ-1、XX-13 和 LLS-20) 水稻植株样品各部位 w (总汞) 均最高, 明显受到炼汞废弃物淋漓汞的影响, 向下游水稻植株各部位 w (总汞) 明显降低. 另外, 距离废弃汞矿坑较远的 AZ-4、XX-15 和 XX-19 采样点精米中 w (总汞) 也较高, 可能与当地土法炼汞有关.

2.2 水稻植株及根际土壤中的 w (甲基汞)

瓦屋河流域水稻植株及根际土壤中 w (甲基汞) 和 w (总汞) 的分布明显不同, 水稻植株各部位 w (甲基汞) 的分布规律为精米 > 根 > 茎 > 叶(见图 3). 精米中 w (甲基汞) 为 1.974 ~ 17.364 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 平均值为 $(7.229 \pm 3.957) \mu\text{g}/\text{kg}$, 最高值出现在距离矿坑最近的 XX-14 采样点(与大水溪五坑距离较近). 另外, 距离汞矿坑较远的 AZ-4、XX-18 和 XX-19 采样点, 精米 w (甲基汞) 亦偏高, 这与当地的土法炼汞造成土壤与水体中 w (总汞) 较高有关. 精米中的甲基汞主要来源于土壤, 稻田作为典型的湿地环境, 土壤在水稻生长期处于水淹的还原环境, 其中微生物使土壤中的汞甲基化, 从而导致水稻根从土壤中吸收甲基汞, 并在精米累积达到最高^[36]. 我国南方地区居民的主食为大米, 汞矿开采活动会导致精米甲基汞含量升高, 进而严重危害人体健康^[37].

瓦屋河流域水稻根中 w (甲基汞) 为 0.778 ~ 7.297 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 平均值为 $(2.860 \pm 1.540) \mu\text{g}/\text{kg}$; 茎中



注: $n = 24$.

图 3 瓦屋河流域水稻各部位甲基汞含量

Fig. 3 MeHg content in different parts of rice plants in Wawu River Watershed

w (甲基汞) 为 0.183 ~ 1.827 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 平均值为 $(0.724 \pm 0.502) \mu\text{g}/\text{kg}$; 叶中 w (甲基汞) 为 0.135 ~ 1.150 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 平均值为 $(0.413 \pm 0.254) \mu\text{g}/\text{kg}$. 距离矿坑最近的 3 个采样点(AZ-1、XX-13、LLS-20) 水稻各部位 w (甲基汞) 均偏高; 另外, 对于 AZ-4、XX-18 和 XX-19 采样点, 尽管距离上游大规模汞矿冶炼区较远, 水稻各部位 w (甲基汞) 仍然较高, 可能是由于当地存在土法炼汞活动所致.

2.3 精米中 w (总汞) 与 w (甲基汞) 的关系

精米中 w (总汞) 与 w (甲基汞) 之间呈显著正相关 ($R = 0.816, P < 0.01, n = 24$) [见图 4(a)], w (甲基汞) 占 w (总汞) 的比例较高, 为 25% ~ 79%, 平均值为 51%; 而根、茎、叶中 w (甲基汞) 所占比例均较小, 依次为 0.038% ~ 1.957% (平均值为 0.471%)、0.276% ~ 4.472% (平均值为 1.246%)、0.0248% ~ 0.3330% (平均值为 0.1410%). 说明精米是水稻中甲基汞的主要富集组织. 利用精米中 w (总汞) 或 w (甲基汞) 分别除以对应土壤中 w (总汞) 或 w (甲基汞) 可获得精米中总汞或甲基汞的生物富集因子^[6], 结果显示, 精米中甲基汞的生物富集因子远高于总汞 [见图 4(b)], 前者为后者的 460 ~ 62 031 倍, 也表明甲基汞主要富集在精米中.

2.4 水稻中汞含量的影响因素

2.4.1 水稻中 w (总汞) 的影响因素

采用 IBM SPSS 20 Statistics(美国 IBM 公司) 软件对水稻各部位 w (总汞) 与土壤各参数及与废弃矿坑的距离进行相关性分析, 结果见表 2.

由表 2 可见, 精米中 w (总汞) 与水稻茎、叶中 w (总汞) 呈较显著正相关 ($R = 0.531, P < 0.01$; $R = 0.499, P < 0.05$), 与水稻根、土壤中 w (总汞) 呈微弱

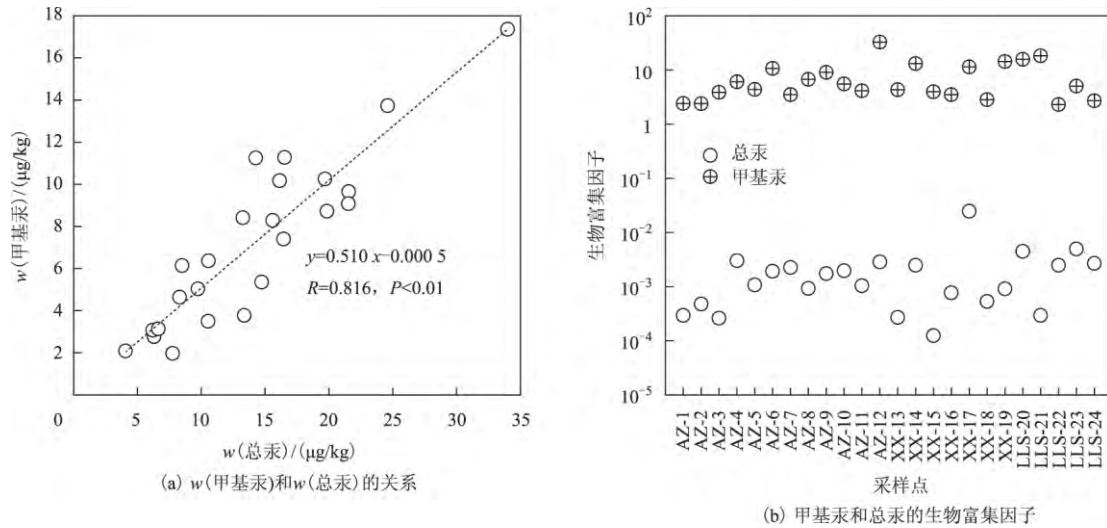


图4 瓦屋河流域精米中 w (总汞) 和 w (甲基汞) 的关系及生物富集因子

Fig. 4 Correlation between THg and MeHg concentrations in grain in Wawu River Watershed and bioaccumulation factors in grain-soil system

表2 瓦屋河流域水稻各部位 w (总汞) 与土壤各参数及与废汞矿坑距离的相关性分析结果

Table 2 The correlation analysis results among THg levels in different parts of rice plants, soil properties and the distance to the abandoned mercury mine in Wawu River Watershed

项目	w (总汞)					土壤参数				与废矿坑距离
	精米	根	茎	叶	土壤	w (TN)	w (TS)	pH	w (有机质)	
精米	1									
w (总汞)	根	0.254	1							
	茎	0.531**	0.317	1						
	叶	0.499*	0.470*	0.714**	1					
	土壤	0.248	0.860**	0.414*	0.561**	1				
土壤参数	w (TN)	0.274	0.175	0.584**	0.602**	0.418*	1			
	w (TS)	-0.089	-0.139	0.447*	0.528**	0.011	0.518**	1		
	pH	0.039	0.279	0.568**	0.519**	0.471*	0.403	0.517**	1	
	w (有机质)	0.092	0.066	0.435*	0.479*	0.281	0.945**	0.577**	0.388	1
与废矿坑距离	-0.324	-0.445*	-0.504*	-0.561**	-0.452*	-0.396	-0.321	-0.438*	-0.300	1

注: **表示显著相关水平 $P < 0.01$; *表示显著相关水平 $P < 0.05$. $n = 24$.

正相关。王定勇等^[38]研究认为,水稻可以通过多个途径(如土壤、水体和大气)吸收汞; MENG等^[39]认为,大气汞是水稻地上部分汞的重要来源。另外,在汞矿区这种特殊的环境条件下,水稻根系容易形成一层红棕色的铁锰胶膜^[40],作为一种潜在的天然屏障阻止汞向地上部分迁移^[41],因此,与水稻根相比,叶中的总汞更易向精米部分迁移^[42]。

稻田土壤中 w (总汞) 与水稻根中 w (总汞) 呈显著正相关 ($R = 0.860, P < 0.01$),说明稻田土壤是水稻根中总汞的主要来源。Fay等^[43]研究显示,大气汞水平是一年生植物叶总汞含量的重要指示,茎中的总汞含量同时受大气汞和土壤汞的影响。表1中水稻茎中 w (总汞) 与叶中 w (总汞) 呈显著正相关 ($R =$

$0.714, P < 0.01$),表明水稻茎和叶中的总汞主要来自于大气。

水稻茎、叶中 w (总汞) 均与土壤 w (TN) 呈显著正相关 ($R = 0.584, P < 0.01; R = 0.602, P < 0.01$),说明土壤中的 N 元素对水稻汞含量产生一定影响。王建旭等^[44]研究发现,随着土壤中硫代硫酸铵含量的增加,水溶态汞含量随之增加,植物各部位中汞含量也显著增加; Eriksson等^[45]研究显示,施加氮肥可以促进植物对 Cd 的吸收。水稻茎、叶中 w (总汞) 与土壤 w (有机质) 呈较显著正相关 ($R = 0.435, P < 0.05; R = 0.479, P < 0.05$),相对较高的 w (有机质) 可促进环境中的汞甲基化^[46]。水稻茎、叶中 w (总汞) 与土壤 pH 同样呈显著正相关 ($R = 0.568, P < 0.01$;

$R = 0.519, P < 0.01$), 土壤 pH 在 4.8 ~ 7.1 之间, 土壤中 Hg^{2+} 和 Hg_2^{2+} 的释放通量会随着 pH 的升高而增加, 导致生物体内汞含量的升高^[47]。

水稻叶中 w (总汞) 与距污染源距离呈显著负相关 ($R = -0.561, P < 0.01$)。水稻根、茎中 w (总汞) 与距污染源距离也呈负相关 ($R = -0.445, P < 0.05$;

$R = -0.504, P < 0.05$)。

2.4.2 水稻中 w (甲基汞) 的影响因素

采用 IBM SPSS 20 Statistics(美国 IBM 公司)对水稻各部位的 w (甲基汞)、土壤中 w (甲基汞)、 w (TN)、 w (TS)、pH、 w (有机质) 及与废弃汞矿坑距离进行相关性分析, 结果见表 3。

表 3 瓦屋河流域水稻各部位中 w (甲基汞) 与各土壤参数及与废弃汞矿坑距离的相关性分析结果
Table 3 The correlation analysis results among MeHg levels in different parts of rice plants, soil properties and the distance to the abandoned mercury mine in Wawu River Watershed

项目	w (甲基汞)					土壤参数				与废弃汞矿坑距离
	精米	根	茎	叶	土壤	w (TN)	w (TS)	pH	w (有机质)	
精米	1									
w (甲基汞)										
根	0.525**	1								
茎	0.612**	0.482*	1							
叶	0.318	0.361	0.711**	1						
土壤	0.296	0.454*	0.536**	0.525**	1					
w (TN)	0.123	-0.074	0.332	0.230	0.285	1				
w (TS)	-0.097	-0.074	0.192	0.442*	0.478*	0.518**	1			
pH	0.015	0.307	0.248	0.338	0.580**	0.403	0.517**	1		
w (有机质)	-0.054	-0.146	0.222	0.177	0.230	0.945**	0.577**	0.388	1	
与废弃汞矿坑距离	-0.159	-0.096	-0.404	-0.177	-0.320	-0.396	-0.321	-0.438*	-0.300	1

注: ** 表示显著相关水平 $P < 0.01$; * 表示显著相关水平 $P < 0.05$. $n = 24$ 。

由表 3 可见, 水稻根、茎、叶中 w (甲基汞) 与土壤 w (甲基汞) 呈显著或较显著正相关。精米中 w (甲基汞) 与水稻根、茎中 w (甲基汞) 均呈较显著正相关, 同时水稻茎、叶中 w (甲基汞) 与土壤 w (甲基汞) 呈显著正相关, 说明水稻植株中的甲基汞主要来自水稻土。淹没的水稻田处于厌氧环境^[48], 再加上丰富的微生物作用, 都有利于水稻土壤汞的甲基化, 甲基汞在水稻生长过程中会在水稻植株各组织中累积。

稻田土壤中 w (甲基汞) 与 w (TS) 呈较显著正相关 ($R = 0.478, P < 0.05$)。Wiener 等^[49]研究表明, 硫沉降可促使土壤中甲基汞增加, 酸雨可进一步促使土壤总汞的甲基化。稻田土壤中 w (甲基汞) 与 w (有机质) 也呈正相关, 土壤有机质在一定程度上可促进汞的甲基化, 淹水的湿地土壤会促进硫酸盐还原菌和铁还原细菌等重要的甲基化微生物和浮游生物的活动, 提高

汞的甲基化速率^[50]。稻田土壤中 w (甲基汞) 与 pH 呈显著正相关 ($R = 0.580, P < 0.01$)。 w (甲基汞) 较高的土壤呈现出高 pH 的特征, 碱性条件会促进稻田厌氧环境下沉积物中汞的甲基化作用^[51]。

水稻各组织(根、茎、叶和精米)及稻田土壤中 w (甲基汞) 与距污染源距离呈负相关, 表明随着与污染源距离的增加, w (甲基汞) 呈逐渐降低的趋势, 位于汞矿坑流域上游附近水稻中 w (甲基汞) 较高, 流域下游水稻中 w (甲基汞) 随着与汞矿坑距离的增加而逐渐递减, 这与 w (总汞) 的变化趋势相一致。

2.5 汞暴露风险评估

汞日暴露量和危害指数计算结果如表 4 所示, 二者仅涉及居民食用稻米情况, 并假设汞矿区居民所食用的稻米皆为矿区内生产, 而未考虑汞矿区居民直接吸入的大气汞和畜产品摄入等其他汞暴露途径。汞暴

表 4 瓦屋河流域居民对无机汞和甲基汞的日暴露量和危害指数

Table 4 The daily intake of IHg and MeHg and hazard index for human exposures in Wawu River Watershed

汞形态	RfD	日暴露量/ $[\mu g/(kg \cdot d)]$			危害指数		
		平均值	最小值	最大值	平均值	最小值	最大值
无机汞	0.57 ¹⁾	0.072 ± 0.040	0.021	0.170	0.130 ± 0.070	0.036	0.300
	0.30 ²⁾	0.072 ± 0.040	0.021	0.170	0.240 ± 0.130	0.069	0.580
甲基汞	0.23 ¹⁾	0.075 ± 0.041	0.021	0.180	0.330 ± 0.180	0.089	0.790
	0.10 ²⁾	0.075 ± 0.041	0.021	0.180	0.750 ± 0.410	0.210	1.800

注: 1) 源自 JECFA; 2) 源自 US EPA.

露风险评估了摄入精米的无机汞和甲基汞形态,其中精米中 w (无机汞)为 w (总汞)与 w (甲基汞)的差值。危害指数小于 1.0 时不会对人体造成危害,大于 1.0 时将会有可能导致健康风险^[52],并且数值越大,受到的风险胁迫越高。

由表 4 可见,瓦屋河流域居民食用精米终生平均无机汞日暴露量为 0.021 ~ 0.170 $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$,平均值为 $(0.072 \pm 0.040) \mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$;终生平均甲基汞日暴露量为 0.021 ~ 0.180 $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$,平均值为 $(0.075 \pm 0.041) \mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$ 。按照 JECFA 推荐的日安全摄入量评估方法,无机汞和甲基汞的危害指数均小于 1.0;若按照 US EPA 推荐的日安全摄入量评估方法,无机汞日暴露量和危害指数均未超过 1.0,依据精米中 w (无机汞)平均值计算的日暴露量为 $(0.075 \pm 0.041) \mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$,危害指数为 0.75,低于较为严厉的 US EPA 推荐的甲基汞日安全摄入量,从平均状况来看,人体摄入受此污染的稻米相对安全,但部分精米样品(29%)的甲基汞危害指数超过 1.0,会对长期食用该部分精米的居民人体健康产生潜在威胁。ZHANG 等^[53]于 2010 年对万山汞矿区人群食用当地精米、蔬菜、猪肉、空气吸入和其他(家禽、鱼、玉米、饮用水)摄入途径的人体摄汞比例的研究表明,食用精米摄入的总汞占有摄汞途径的 42%,折算成无机汞摄入比例为 84%(其中甲基汞占总汞的平均比例为 51%),说明汞矿区人体的无机汞摄入主要来自食用精米;而人体摄入的甲基汞几乎都来自精米,食用精米摄入的甲基汞占有摄汞途径的 96%。对比分析表明,瓦屋河流域人群的所有无机汞摄入途径的日暴露量和危害指数略高于表 4 所示结果;而所有甲基汞摄入途径的日暴露量和危害指数与表 4 所示结果相当,几乎全部来自食用精米。因此,必须采取相应的生态修复措施降低水稻土和汞矿区环境中的汞含量,减轻当地居民尤其是孕妇及幼儿等敏感人群的汞暴露风险。

尽管人们不会对水稻根、茎和叶等直接食用,但这些部位的总汞含量远高于稻米可食部分,也会进一步加大人体的汞暴露风险。一方面,水稻植株多会被居民加工成为家畜饲料使用,无疑会造成家畜的汞暴露,进而造成汞在食物链中的富集与传递,从而间接导致人群汞暴露风险^[54];另一方面,秸秆也常被还田用作肥料,导致根、茎、叶中的汞再次释放到环境中,这部分汞的活性及生物可利用性高于土壤汞,很可能在微生物作用下更易转化成为毒性更强的甲基

汞^[55],通过再次被生物利用富集传递至食物链,进而造成人体健康风险。

3 结论

a) 瓦屋河流域水稻精米中 w (总汞)为 4.1 ~ 34.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$, w (甲基汞)为 1.974 ~ 17.364 $\mu\text{g}/\text{kg}$;根中 w (总汞)为 56.7 ~ 7717.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$, w (甲基汞)为 0.778 ~ 7.297 $\mu\text{g}/\text{kg}$;茎中 w (总汞)为 17.5 ~ 308.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$, w (甲基汞)为 0.183 ~ 1.827 $\mu\text{g}/\text{kg}$;叶中 w (总汞)为 100.3 ~ 1152.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$, w (甲基汞)为 0.135 ~ 1.150 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。 w (总汞)在水稻植株各部位的分布规律为根 > 叶 > 茎 > 精米, w (甲基汞)则表现为为精米 > 根 > 茎 > 叶。

b) 精米中 w (总汞)与水稻茎、叶中 w (总汞)均呈较显著正相关($R=0.531$, $P<0.01$; $R=0.499$, $P<0.05$)。精米中 w (甲基汞)与水稻根、茎中 w (甲基汞)均呈较显著正相关($R=0.525$, $P<0.01$; $R=0.612$, $P<0.01$)。 w (总汞)与 w (甲基汞)均与土壤理化参数存在一定关系,并均与距污染源距离呈显著负相关。

c) 瓦屋河流域居民食用稻米汞暴露健康风险评估显示,按照 JECFA 制定的汞暂定每周可耐受摄入量(PTWI)评估方法,无机汞与甲基汞的危害指数均小于 1.0;按照 US EPA 推荐的汞日安全摄入量(RfD)评估方法,无机汞危害指数未超过 1.0,依据精米中 w (甲基汞)平均值计算的日暴露量为 $(0.075 \pm 0.041) \mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$,低于较为严厉的 US EPA 推荐的甲基汞日安全摄入量,危害指数为 0.75。从平均状况来看,人体摄入受此污染的精米相对安全。

参考文献 (References):

- [1] CLARKSON T W. The three modern faces of mercury [J]. Environmental Health Perspectives Supplements, 2002, 110 (S1): 11-23.
- [2] World Health Organization. Environmental health criteria 101: methylmercury [R]. Geneva, Finland: International Program on Chemical Safety, 1990: 1-144.
- [3] JECFA. Joint FAO/WHO expert committee on food additives [R]. Rome, Italy: Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2010: 1-16.
- [4] HASSETT-SIPPLE B, SEARTOUT J, SCHOENY R. Mercury study report to Congress. volume 5: health effects of mercury and mercury compounds [R]. Washington DC: US EPA, 1997: 1-146.
- [5] QIU Guangle, FENG Xinbin, LI Ping, et al. Methylmercury accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) grown at abandoned mercury mines in Guizhou, China. [J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2008, 56(7): 2465-2468.

- [6] ZHANG Hua ,FENG Xinbin ,LARSEN T *et al.* Bioaccumulation of methylmercury versus inorganic mercury in rice (*Oryza sativa* L.) grain [J]. *Environmental Science & Technology* ,2010 ,44 (12) : 4499-4504.
- [7] 程金平 ,王文华 ,贾金平 ,等. 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.
CHENG Jinping ,WANG Wenhua ,JIA Jinping ,*et al.* Stimulating study on ecological effect of mercury pollution in typical mercury mine on gene level [J]. *Metal Mine* 2004 (11) : 57-60.
- [8] 金桂文 ,冀秀玲 ,卢静 ,等. 汞矿地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 Guiwen ,JI Xiuling ,LU Jing ,*et al.* Oxidative damage in the tissues of rats induced by rice harvested in mercury mining area [J]. *Journal of Environment and Health* 2005 22 (3) : 180-182.
- [9] FENG Xinbin ,LI Ping ,QIU Guangle ,*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.
- [10] LI Ping ,FENG Xinbin ,QIU Guangle. 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.
- [11] 李平 ,冯新斌 ,仇广乐. 贵州汞矿区居民食用大米的甲基汞暴露及健康风险评估[J]. *生态学杂志* 2011 30 (5) : 914-921.
LI Ping ,FENG Xinbin ,QIU Guangle. Methylmercury exposure through rice consumption and its health risk assessment for the residents in Guizhou mercury mining areas [J]. *Chinese Journal of Ecology* 2011 30 (5) : 914-921.
- [12] 程国栋 ,李新. 流域科学及其集成研究方法[J]. *中国科学: 地球科学* 2015 45 (6) : 811-819.
CHENG Guodong ,LI Xin. Integrated research methods in watershed science [J]. *Science China: Earth Sciences* 2015 45 (6) : 811-819.
- [13] QIU Guangle ,FENG Xinbin ,WANG Shaofeng ,*et al.* Mercury and methylmercury in riparian soil ,sediments ,mine-waste calcines ,and moss from abandoned Hg mines in east Guizhou Province , southwestern China [J]. *Applied Geochemistry* ,2005 20 (3) : 627-638.
- [14] 杨海 ,李平 ,仇广乐 ,等. 世界汞矿地区汞污染研究进展[J]. *地球与环境* 2009 37 (1) : 80-85.
YANG Hai ,LI Ping ,QIU Guangle ,*et al.* Mercury pollution in mercury mining areas throughout the world: an overview [J]. *Earth and Environment* 2009 37 (1) : 80-85.
- [15] KOTNIK J ,HORVAT M ,DIZDAREVIC T. Current and past mercury distribution in air over the Idrija Hg mine region ,Slovenia [J]. *Atmospheric Environment* 2005 39 (39) : 7570-7579.
- [16] ZHANG Guoping ,LIU Congqiang ,WU Pan ,*et al.* The geochemical characteristics of mine-waste calcines and runoff from the Wanshan mercury mine ,Guizhou ,China [J]. *Applied Geochemistry* ,2004 19 (11) : 1735-1744.
- [17] 丁振华 ,王文华 ,瞿丽雅 ,等. 贵州万山汞矿区汞的环境污染及对生态系统的影响[J]. *环境科学* 2004 25 (2) : 111-114.
DING Zhenhua ,WANG Wenhua ,QU Liya ,*et al.* Mercury pollution and its ecosystem effects in Wanshan Mercury Miner Area ,Guizhou [J]. *Environmental Science* 2004 25 (2) : 111-114.
- [18] QIU Guangle ,FENG Xinbin ,WANG Shaofeng ,*et al.* Environmental contamination of mercury from Hg-mining areas in Wuchuan , northeastern Guizhou ,China [J]. *Environmental Pollution* 2006 142 (3) : 549-558.
- [19] LI Ping ,FENG Xinbin ,SHANG Lihai ,*et al.* Mercury pollution from artisanal mercury mining in Tongren ,Guizhou ,China [J]. *Applied Geochemistry* 2008 23 (8) : 2055-2064.
- [20] ZHANG Hua ,FENG Xinbin ,LARSEN T ,*et al.* Fractionation , distribution and transport of mercury in rivers and tributaries around Wanshan Hg mining district ,Guizhou Province ,southwestern China: Part 2. methylmercury [J]. *Applied Geochemistry* ,2010 25 (5) : 642-649.
- [21] 刘少玉. RA-915⁺型测汞仪快速测定土壤中的总汞[J]. *环境与可持续发展* 2014 39 (6) : 207-209.
LIU Shaoyu. Rapid determination of total mercury in soil with RA-915⁺ mercury analyzer [J]. *Environment and Sustainable Development* 2014 , 39 (6) : 207-209.
- [22] 李仲根 ,冯新斌 ,何天容 ,等. 王水水浴消解-冷原子荧光法测定土壤和沉积物中的总汞[J]. *矿物岩石地球化学通报* ,2005 24 (2) : 140-143.
LI Zhonggen ,FENG Xinbin ,HE Tianrong ,*et al.* Determination of total mercury in soil and sediment by aquaregia digestion in the water bath coupled with cold vapor atom fluorescence spectrometry [J]. *Bulletin of Mineralogy ,Petrology and Geochemistry* ,2005 24 (2) : 140-143.
- [23] 仇广乐 ,冯新斌 ,梁琰 ,等. 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[J]. *分析测试学报* , 2005 24 (1) : 29-32.
QIU Guangle ,FENG Xinbin ,LIANG Lian ,*et al.* Determination of methylmercury in moss by ethylation-gas chromatography-cold vapor atomic fluorescence spectrometry with solvent extraction [J]. *Journal of Instrumental Analysis* 2005 24 (1) : 29-32.
- [24] 农业部. NY/T 1377—2007 土壤 pH 的测定[S]. 北京: 中国农业出版社 2007.
- [25] 环境保护部. HJ 615—2011 土壤有机碳的测定 重铬酸钾氧化-分光光度法[S]. 北京: 中国环境科学出版社 2011.
- [26] US EPA. Risk assessment guidance for superfund. volume I : human health evaluation manual (Part A) [R]. Washington DC: Office of Solid Waste and Emergency Response ,1999: 1-18.
- [27] National Center for Environmental Assessment ,US EPA. Guidelines for ecological risk assessment [R]. Washington DC: Office of Science and Technology Policy ,1998: 1-124.
- [28] 冯新斌 ,仇广乐 ,王少锋 ,等. 我国汞矿区人群的无机汞及甲基汞暴露途径与风险评估[J]. *地球化学* 2013 42 (3) : 205-211.

- FENG Xinbin, QIU Guangle, WANG Shaofeng, *et al.* Risk assessments and exposure pathways of inorganic mercury and methylmercury to populations from mercury mining regions in China [J]. *Geochimica* 2013 42(3):205-211.
- [29] 卫生部. GB 2762—2012 食品安全国家标准食品中污染物限量[S]. 北京: 中国标准出版社 2012.
- [30] QIU Guangle, FENG Xinbin, MENG Bo, *et al.* Environmental geochemistry of an abandoned mercury mine in Yanwuping, Guizhou Province, China [J]. *Environmental Research* 2013 125: 124-130.
- [31] LI Ping, FENG Xinbin, QIU Guangle, *et al.* Atmospheric mercury emission from artisanal mercury mining in Guizhou Province, southwestern China [J]. *Atmospheric Environment* 2009 43(14): 2247-2251.
- [32] ROTHENBERG S E, FENG Xinbin, DONG Bin, *et al.* Characterization of mercury species in brown and white rice (*Oryza sativa* L.) grown in water-saving paddies [J]. *Environmental Pollution* 2011 159(5): 1283-1289.
- [33] YIN Runsheng, FENG Xinbin, MENG Bo. Stable mercury isotope variation in rice plants (*Oryza sativa* L.) from the Wanshan Mercury Mining District, SW China [J]. *Environmental Science & Technology* 2013 47(5): 2238-2245.
- [34] MENG Bo, FENG Xinbin, QIU Guangle, *et al.* Distribution patterns of inorganic mercury and methylmercury in tissues of rice (*Oryza sativa* L.) plants and possible bioaccumulation pathways [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2010 58(8): 4951-4958.
- [35] ZHAO Lei, ANDERSON C W N, QIU Guangle, *et al.* Mercury methylation in paddy soil: source and distribution of mercury species at a Hg mining area, Guizhou Province, China [J]. *Biogeosciences Discussions* 2016 13(8): 1-31.
- [36] MENG Bo, FENG Xinbin, QIU Guangle, *et al.* The process of methylmercury accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) [J]. *Environmental Science & Technology* 2011 45(7): 2711-2717.
- [37] LI Ping, FENG Xinbin, YUAN Xiaobo, *et al.* Rice consumption contributes to low level methylmercury exposure in southern China [J]. *Environment International* 2012 49(4): 18-23.
- [38] 王定勇, 牟树森, 青长乐. 大气汞对土壤-植物系统汞累积的影响研究[J]. *环境科学学报* 1998 18(2): 194-198.
- WANG Dingyong, MOU Shusen, QING Changle. The effect of atmospheric mercury on the accumulation of mercury in soil-plant system [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae* 1998 18(2): 194-198.
- [39] MENG Bo, FENG Xinbin, QIU Guangle, *et al.* Inorganic mercury accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) [J]. *Environmental Toxicology & Chemistry* 2012 31(9): 2093-2098.
- [40] 李云云, 赵甲亭, 高愈希, 等. 根表铁膜的形和添加硒对水稻吸收转运无机汞和甲基汞的影响 [J]. *生态毒理学报* 2014 9(5): 972-977.
- LI Yunyun, ZHAO Jiating, GAO Yuxi, *et al.* Effects of iron plaque and selenium on the absorption and translocation of inorganic mercury and methylmercury in rice (*Oryza sativa* L.) [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology* 2014 9(5): 972-977.
- [41] HIGUERAS P, OYARZUN R, BIESTER H, *et al.* A first insight into mercury distribution and speciation in soils from the Almadén mining district, Spain [J]. *Journal of Geochemical Exploration* 2003 80(1): 95-104.
- [42] 姬艳芳, 李永华, 孙宏飞, 等. 凤凰铅锌矿区土壤-水稻系统中重金属的行为特征分析 [J]. *农业环境科学学报* 2008 27(6): 2143-2150.
- Ji Yanfang, LI Yonghua, SUN Hongfei, *et al.* Translocation and accumulation of heavy metals in soil-paddy system at Fenghuang lead-zinc deposit area [J]. *Journal of Agro-Environment Science* 2008 27(6): 2143-2150.
- [43] FAY L, GUSTIN M. Assessing the influence of different atmospheric and soil mercury concentrations on foliar mercury concentrations in a controlled environment [J]. *Water, Air, & Soil Pollution* 2007 181(1/2/3/4): 373-384.
- [44] 王建旭, 冯新斌, 商立海, 等. 添加硫代硫酸铵对植物修复汞污染土壤的影响 [J]. *生态学杂志* 2010 29(10): 1998-2002.
- WANG Jianxu, FENG Xinbin, SHANG Lihai, *et al.* Effect of ammonium thiosulphate amendment on phytoremediation of mercury-polluted soil [J]. *Chinese Journal of Ecology* 2010 29(10): 1998-2002.
- [45] ERIKSSON J E. Effects of nitrogen-containing fertilizers on solubility and plant uptake of cadmium [J]. *Water, Air, & Soil Pollution* 1990 49(49): 355-368.
- [46] HE Tianrong, LU Julia, FAN Yang, *et al.* Horizontal and vertical variability of mercury species in pore water and sediments in small lakes in Ontario [J]. *Science of the Total Environment* 2007 386(1/2/3): 53-64.
- [47] YANG Yongkui, ZHANG Cheng, SHI Xiaojun, *et al.* Effect of organic matter and pH on mercury release from soils [J]. *Journal of Environmental Sciences* 2007 19(11): 1349-1354.
- [48] 刘慧, 马文, 戴九兰. 水稻汞污染研究进展 [J]. *山东建筑大学学报* 2015(2): 170-176.
- LIU Hui, MA Wen, DAI Jiulan. Research progress of mercury pollution on rice [J]. *Journal of Shandong Jianzhu University* 2015(2): 170-176.
- [49] WIENER J G, KNIGHTS B C, SANDHEINRICH M B, *et al.* Mercury in soils, lakes, and fish in Voyageurs National Park (Minnesota): importance of atmospheric deposition and ecosystem factors [J]. *Environmental Science & Technology* 2006 40(20): 6261-6268.
- [50] YU Riqing, FLANDERS J R, MACK E E, *et al.* Contribution of coexisting sulfate and iron reducing bacteria to methylmercury production in freshwater river sediments [J]. *Environmental Science & Technology* 2011 46(5): 2684-2691.
- [51] ULLRICH S M, TANTON T W, ABDRAHITOVA S A. Mercury in the aquatic environment: a review of factors affecting methylation [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 2001 31(3): 241-293.

- [52] 仇广乐. 贵州省典型汞矿区汞的环境地球化学研究 [D]. 贵州: 中国科学院地球化学研究所, 2005: 98-99.
- [53] ZHANG Hua, FENG Xinbin, LARSEN 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.
- [54] MILLER E K, CHEN C, KAMMAN N *et al.* Mercury in the pelagic food web of Lake Champlain [J]. *Ecotoxicology* 2012, 21(3): 705-718.
- [55] ZHU Huike, ZHONG Huan, WU Jialu. Incorporating rice residues into paddy soils affects methylmercury accumulation in rice [J]. *Chemosphere* 2016, 152: 259-264.

(责任编辑: 周巧富)

• 小知识 •

科技期刊常用量的符号、名称及释义

符号	量名称	单位	说明
c	摩尔浓度	mol/m^3 或 mol/L	某物质的量除以混合物的体积, 如污染物 A 的摩尔浓度应表示为 $c(A)$
ρ	质量浓度	kg/L	某物质的质量除以混合物的体积, 如污染物 A 的质量浓度应表示为 $\rho(A)$
w	质量分数	$1 \text{ mg}/\text{kg}$	某物质的质量与混合物的质量之比, 如污染物 A 的质量分数应表示为 $w(A)$
φ	体积分数	$1 \text{ mL}/\text{L}$	某物质的体积与混合物的体积之比, 如污染物 A 的体积分数应表示为 $\varphi(A)$
n	物质的量	mol	如污染物 A 的量应表示为 $n(A)$

注: 源自 GB 3102.8—1993《物理化学和分子物理学的量和单位》等。