

# 典型矿区重金属的环境行为及 人群健康风险评估

孙宏飞 李永华 著

中国农业科学技术出版社

# 典型矿区重金属的环境行为及 人群健康风险评估



孙宏飞 李永华 著



## 图书在版编目 (CIP) 数据

典型矿区重金属的环境行为及人群健康风险评估 / 孙宏飞, 李永华著. —北京: 中国农业科学技术出版社, 2018. 1

ISBN 978-7-5116-3425-2

I. ①典… II. ①孙…②李… III. ①重金属污染-影响-健康-风险评估 IV. ①X5

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 330073 号

责任编辑 贺可香

责任校对 贾海霞

出版者 中国农业科学技术出版社

北京市中关村南大街 12 号 邮编: 100081

电话 (010) 82106632 (编辑室) (010) 82109704 (发行部)

(010) 82109709 (读者服务部)

传真 (010) 82106625

网址 <http://www.castp.cn>

经销者 各地新华书店

印刷者 北京建宏印刷有限公司

开本 880mm×1 230mm 1/32

印张 4. 625

字数 170 千字

版次 2018 年 1 月第 1 版 2018 年 1 月第 1 次印刷

定价 38. 00 元

◀ 版权所有 · 翻印必究 ▶

本书由国家自然科学基金项目（40571008）、中国科学院知识创新工程重要方向性项目（KZCX3SW437）和海南省重大科技计划项目（ZDKJ2017002）共同资助。

## 内容简介

本书是编者在从事多年环境科学与健康、持久性污染物及其风险评估教学与科学研究的基础上编写而成的。该书能较好地反映环境污染物与风险评估相关的学科发展动态，尤其关注多金属矿区这一污染严重、多金属同时并存下典型重金属的环境行为，和该区域人群的健康风险问题，填补了多金属背景下多种典型重金属的生态风险相关研究领域的空白。

本书从宏观大尺度上研究汞矿区汞和其他典型重金属在矿石、采矿废弃物、废矿下垫面、地表灌溉水、饮用水、土壤、粮食等环境介质中的分布特征、迁移规律，矿区重金属通过土壤—粮食作物系统向人体迁移和蓄积的规律；并从农作物根际微观环境研究矿区不同汞浓度土壤环境下汞和其他重金属胁迫农作物的根际动力特征，和重金属胁迫下不同生育期农作物的重金属含量变化和抗氧化体系的变化特征；最后通过健康风险评估模型对矿区人群不同暴露途径下的健康风险进行了评估。

本书可作为环境科学、风险评估、环境污染治理等相关学科的教育与科技工作者及大专院校师生阅读用书，对矿区农业的管理、人群健康的管理部门也有重要参考价值。

# 前 言

随着人们对食品安全的担心，重金属在人类食物链的累积成为焦点，矿区居民的生存环境和饮食安全更成为科研工作者关注的热点。本书通过对国内典型汞矿——湘西茶田汞矿区内环境样品和居民头发的重金属分布状况，矿区内重金属在土壤—作物的迁移、动力特征、作物的抗性反应，及当地居民各种暴露途径下的健康风险进行了深入、全面和系统的研究。在理论方面，丰富了农作物在多种重金属胁迫下不同生育期的根际动力和抗性应对的机理，在实证方面，探讨了在汞矿区这种地质高背景并存在采矿废弃物、选矿废水等污染周边环境的复杂区域，多种重金属对人体健康的影响，同时对矿区的污染治理、人群健康不利风险的规避进行展望。通过室内原位土壤盆栽试验研究重金属胁迫对作物不同生育期的重金属蓄积、根际动力变化和抗氧化的影响，从不同层面和角度探讨矿区多种重金属共存且高背景条件对作物的影响，对农作物应急机制的研究具有重要价值。

本书以野外环境样品和室内模拟研究为基础，吸收近期国内外最新研究成果，经系统修改、补充、整理完成。内容既反映了相关学科的研究动态和理论进展，又展示了国内外科技工作者在重金属的迁移蓄积和风险评价领域的长期积累，信息量大，理论和应用并重。全书共9章，第1章介绍了本书选题的意义及研究内容、技术路线；第2章对重金属的迁移、影响因素和作物的抗性机制进行了综述；第3章对健康风险评估的程序、相关模型进行介绍；第4章至第7章从矿区各环境样品中重金属分布、重金属在作物不同部位的分布、人头发中的重金属含量和重金属在作物不同生育期的含量分布、根际动力变化和抗氧化系统的变化，研究了在矿区环境中重金属的分布特征和对作物系统的影响；第8章按照健康风险评价模型对矿区人群的不同暴露

途径下的健康风险进行了评估；第9章总结了本书的一些重要结论，并对存在的不足进行剖析并对进一步的研究进行了展望。编写分工如下：孙宏飞编写第2~8章，并负责全书的构思和写稿，李永华编写第1章、第9章和全书章节的审核和修订。全书由孙宏飞修改定稿。

本书是国家自然科学基金项目（40571008）、中国科学院知识创新工程重要方向性项目（KZCX3SW437）和海南省重大科技计划项目（ZDKJ2017002）的部分研究成果。本书的研究还得到了中国科学院地理科学与资源研究所的谭见安老先生、王五一研究员、杨林生研究员、李海蓉老师、王丽珍老师、虞江萍老师、冯福建老师、张宏志老师、杨居荣老师、姬艳芳研究生，海南大学的葛成军教授、李佳桐研究生、李雪研究生、罗吉伟研究生等的参与和帮助，在此一并表示衷心的感谢。

本书在编写过程中参阅和引用了众多的出版资料，再次表示衷心的感谢！

本书的撰写还得到了中国科学院地理科学与资源研究所、海南大学热带农林学院分析测试中心的大力协助！样品采集过程中得到湖南省湘西自治州卫生防疫站、凤凰县卫生防疫站以及茶田汞矿、铜仁地区云场坪镇政府等单位的大力协助，向你们致以衷心的感谢！

由于水平有限，且知识更新的速度极为迅速，我国对于人群健康风险评估的相关研究基础薄弱，书中的不当之处在所难免，不足之处承望同行专家、学者、研究生、相关管理人员和其他读者批评指正，并提出宝贵意见，以便我们及时修改。

著 者

2017年8月于海南海口

# 目 录

|                               |      |
|-------------------------------|------|
| 第一章 导论 .....                  | (1)  |
| 第一节 研究的目的和意义 .....            | (1)  |
| 第二节 研究内容 .....                | (4)  |
| 第三节 技术路线 .....                | (5)  |
| 第二章 重金属的迁移、影响因素和作物的抗性机制 ..... | (6)  |
| 第一节 汞、铅、镉的生物地球化学 .....        | (6)  |
| 第二节 汞、铅、镉的迁移转化 .....          | (8)  |
| 第三章 健康风险评估 .....              | (24) |
| 第一节 健康风险评估程序 .....            | (24) |
| 第二节 汞生物标志物及健康风险 .....         | (29) |
| 第四章 样品采集与实验方法 .....           | (32) |
| 第一节 工作区的选择与当地的自然环境 .....      | (32) |
| 第二节 样品采集 .....                | (33) |
| 第三节 样品处理 .....                | (40) |
| 第四节 样品测定 .....                | (41) |
| 第五节 质量控制 .....                | (45) |
| 第六节 数据分析 .....                | (45) |
| 第五章 环境样品和人发中汞、铅、镉的含量与分布 ..... | (46) |
| 第一节 矿石、废矿及矿渣中重金属含量 .....      | (47) |
| 第二节 地表水中汞、铅、镉的含量 .....        | (48) |
| 第三节 水稻根层土壤及稻米中汞、铅、镉的含量 .....  | (50) |
| 第四节 人发中汞、铅、镉和其他元素含量分析 .....   | (53) |
| 第五节 各介质中重金属和其他元素的关系 .....     | (54) |

|                                          |       |
|------------------------------------------|-------|
| 第六节 居民人发中元素含量间的相关分析 .....                | (58)  |
| 第七节 小结 .....                             | (58)  |
| 第六章 汞、铅、镉及其他重金属元素在土壤剖面中的分布 .....         | (61)  |
| 第一节 矿区土壤剖面的基本理化性质 .....                  | (61)  |
| 第二节 土壤剖面中汞的含量分布 .....                    | (62)  |
| 第三节 土壤剖面中砷、铅、镉、锌的含量分布 .....              | (64)  |
| 第四节 重金属在剖面中的迁移特征 .....                   | (65)  |
| 第五节 讨论 .....                             | (68)  |
| 第六节 小结 .....                             | (70)  |
| 第七章 汞、铅、镉在土壤—植物系统中的迁移 .....              | (72)  |
| 第一节 汞、铅、镉在土壤—水稻系统中的迁移 .....              | (73)  |
| 第二节 汞、铅、镉在土壤—小麦系统中的迁移规律及影响<br>因素研究 ..... | (80)  |
| 第三节 本章小结 .....                           | (98)  |
| 第八章 汞矿区汞、铅、镉的健康风险评估 .....                | (101) |
| 第一节 不同暴露途径下汞的健康风险评估 .....                | (102) |
| 第二节 不同暴露途径的铅和镉的健康风险评估 .....              | (104) |
| 第三节 汞矿区人发与稻米中人发元素相关分析 .....              | (106) |
| 第四节 小结 .....                             | (108) |
| 第九章 结论及建议 .....                          | (109) |
| 第一节 结论 .....                             | (109) |
| 第二节 特色与创新 .....                          | (112) |
| 第三节 问题与建议 .....                          | (112) |
| 参考文献 .....                               | (114) |

## 图表目录

|        |                                        |      |
|--------|----------------------------------------|------|
| 图 1-1  | 技术路线图 .....                            | (5)  |
| 图 2-1  | 汞在各环境组分中的动态分布图 .....                   | (7)  |
| 图 2-2  | Rhizon SMS 取样器结构示意图 .....              | (16) |
| 表 2-1  | ROS 清除和抗氧化物酶 .....                     | (20) |
| 图 2-3  | 抗坏血酸-谷胱甘肽循环 (Halliwell-Asada 途径) ..... | (22) |
| 图 3-1  | 暴露示意图 .....                            | (27) |
| 图 4-1  | 环境样品的采样点分布 .....                       | (34) |
| 表 4-1  | 关于地表水样品的描述 .....                       | (34) |
| 表 4-2  | 关于居民头发和家藏稻米的描述 .....                   | (36) |
| 图 4-2  | 土壤剖面及废矿、矿石等的采样点 .....                  | (38) |
| 表 4-3  | 盆栽土壤重金属含量 .....                        | (39) |
| 表 5-1  | 矿石和采矿废弃物中的重金属含量 .....                  | (47) |
| 表 5-2  | 饮用水和灌溉水中汞、铅、镉的含量 .....                 | (49) |
| 表 5-3  | 根层土壤中的汞、铅、镉元素含量 .....                  | (50) |
| 表 5-4  | 田间水稻棕米和家藏稻米中的汞、铅、镉的含量 .....            | (52) |
| 表 5-5  | 居民人发中重元素的含量 .....                      | (53) |
| 表 5-6  | 居民人发中常量及微量元素含量 .....                   | (55) |
| 表 5-7  | 根层土壤中汞、铅、镉之间及其与其他元素之间的<br>相关系数 .....   | (55) |
| 表 5-8  | 地表水中汞、铅、镉之间及其与其他元素之间的相关<br>系数 .....    | (56) |
| 表 5-9  | 田间棕米中汞、铅、镉之间及其与其他元素之间的<br>相关系数 .....   | (57) |
| 表 5-10 | 人发中元素含量间的相关系数 .....                    | (60) |

|        |                                   |      |
|--------|-----------------------------------|------|
| 表 6-1  | 供试剖面土壤的基本理化性质 .....               | (62) |
| 图 6-1  | 剖面土壤中汞含量 .....                    | (63) |
| 图 6-2  | 剖面土壤中砷、铅、镉、锌的含量分布 .....           | (66) |
| 表 6-2  | 剖面土壤中的重金属的富集系数 .....              | (66) |
| 图 7-1  | 水稻各器官和其对对应根层土壤中汞的含量 .....         | (74) |
| 表 7-1  | 水稻各器官及土壤中汞的相关矩阵 ( $n=18$ ) .....  | (75) |
| 图 7-2  | 水稻各器官和其对对应根层土壤中镉的含量 .....         | (75) |
| 图 7-3  | 水稻各器官和其对对应根层土壤中铅的含量 .....         | (76) |
| 表 7-2  | 水稻各器官及土壤中镉的相关矩阵 ( $n=18$ ) .....  | (77) |
| 表 7-3  | 水稻各器官及土壤中铅的相关矩阵 ( $n=18$ ) .....  | (77) |
| 表 7-4  | 根际土壤中汞、铅和镉不同形态的含量 .....           | (78) |
| 表 7-5  | 水稻各器官汞含量与土壤不同形态汞之间的相关<br>系数 ..... | (79) |
| 表 7-6  | 水稻各器官铅含量与土壤不同形态铅之间的相关<br>系数 ..... | (79) |
| 表 7-7  | 水稻各器官镉含量与土壤不同形态镉之间的相关<br>系数 ..... | (79) |
| 图 7-4  | 三叶期和分蘖期土壤溶液中 DOM 和 pH 的变化 .....   | (81) |
| 表 7-8  | 土壤溶液中汞、铅和镉含量 .....                | (82) |
| 图 7-5  | 土壤溶液中汞的含量 .....                   | (83) |
| 图 7-6  | 土壤溶液中铅的含量 .....                   | (84) |
| 图 7-7  | 土壤溶液中镉的含量 .....                   | (84) |
| 图 7-8  | 土壤中汞、铅和镉含量 .....                  | (85) |
| 图 7-9  | 盆栽小麦不同时期根际土壤中各形态汞的变化 .....        | (86) |
| 图 7-10 | 盆栽小麦不同时期根际土壤中各形态铅的变化 .....        | (87) |
| 表 7-9  | 盆栽小麦不同生育期时根际土壤各形态镉的含量<br>变化 ..... | (88) |
| 图 7-11 | 不同生育期小麦各器官中铅的含量 .....             | (90) |
| 图 7-12 | 不同生育期小麦各器官中镉的含量 .....             | (91) |

---

|        |                           |       |
|--------|---------------------------|-------|
| 图 7-13 | 不同生育期小麦各器官中汞的含量 .....     | (92)  |
| 图 7-14 | 三叶期和分蘖期小麦各器官的蛋白含量 .....   | (94)  |
| 图 7-15 | 三叶期和分蘖期小麦各器官抗氧化物酶活性 ..... | (95)  |
| 表 8-1  | 风险评估中所需的参数 .....          | (101) |
| 表 8-2  | 不同暴露途径下当地居民汞日摄入量 .....    | (103) |
| 表 8-3  | 不同暴露途径下当地居民铅日摄入量 .....    | (105) |
| 表 8-4  | 不同暴露途径下当地居民镉日摄入量 .....    | (106) |
| 表 8-5  | 头发中元素与居民家中稻米元素的相关系数 ..... | (107) |

# 第一章 导 论

## 第一节 研究的目的和意义

### 一、选题背景

由于人为释放,当今汞的沉降速率较前工业时代增加了 1.5~3 倍,一些工业区汞的沉降速率在过去的 200 年内增加了 2~10 倍 (Sheppard, 1991; Bergan et al., 1999; Lindquist et al., 1984)。汞矿山和其他有色金属矿的开采和冶炼是全球汞的人为释放源之一。迄今为止,约有 68.9 万 t 金属汞从不同国家和地区的汞矿山产出 (Rytuba, 2003)。中国汞矿主要位于湘黔地区,据估算,该区汞的人为释放量占全球汞释放总量的 12% (Horvat et al., 2003; 谭红, 2002)。

湘西汞矿带(凤—桐汞矿带)位于环太平洋汞矿化带中,已发现汞矿床 72 处,汞地质储量约占中国汞总量的 50%。矿带内的万山汞矿、茶田汞矿汞地质储量位居中国的前两位 (易舜益, 1997; 丁振华, 2004)。对湘西矿带某些汞矿区的调查表明,矿区大气、土壤、水体中汞的含量比对照区高出数倍至数百倍 (丁振华, 2004; Tan et al., 2000; Xiao et al., 1998; 瞿丽雅, 2002)。研究还发现,矿区居民铅、汞中毒以及肝癌、肺癌等疾病的患病率普遍高于非矿区 (彭金定, 2001; 曾少华, 1999)。近年来,中国科学院地球化学研究所、地理科学与资源研究所等对多家科研单位的科研工作者及斯洛文尼亚 Milerna Horvat 工作组对本区有色金属开采过程中的环境重金属污染问题进行了大量的研究 (Horvat et al., 2003; 章佩群, 2004;

赵九江, 2003; Falnoga et al., 2000; 丁振华, 2004; Tan et al., 2000; Xiao et al., 1998; 瞿丽雅, 2002; 冯新斌, 1996, 2002; 王少锋, 2004)。

汞是世界卫生组织 (WHO) 等多家权威机构联合界定的环境毒物和神经毒物, 严重危害人体健康。WHO、国际化学药品安全计划署 (IPCS)、美国国家研究委员会 (NRC) 等多家权威机构基于大量动物试验和人类流行病学调查结果, 一致认为胎儿和新生儿正在发育的神经系统对甲基汞最为敏感 (WHO/IPCS, 1990; NRC, 2000)。美国疾病控制中心调查显示, 汞污染导致美国 1/10 的孕妇面临新生儿神经问题, 每年可能有大约 37 万名新生儿因为汞污染而影响智力和神经系统发育 (Gaines et al., 2002)。大量资料表明, 高浓度汞暴露影响人的认识机能、感觉器官、性格和神经功能等 (Sexton et al., 1978; Aronow et al., 1990; Ehrenberg et al., 1991; Fagala and Wigg, 2000; USEPA, 1997)。职业性汞暴露者表现出了血管性肾炎、蛋白尿和肾脏综合征等症状 (Kazantzis, 1962; Tubbs et al., 1982)。伊拉克乙基汞中毒重症患者发现心脏异常 (Jalilit and Abbasi, 1961)。另外, 汞具有基因毒性, 汞污染地区癌症死亡率较高。

除职业性汞暴露外, 鱼类和水产品的摄入是人类暴露于汞的主要来源, 但对处于内地的汞矿区居民来说, 鱼类和水产品的摄入较少, 其他饮食或者大气暴露途径就可能成为汞的主要暴露途径。对贵州某矿区的评估发现, 当地居民通过进食稻米引发的汞暴露风险最大 (仇广乐, 2005), 因此, 汞在根际土壤—作物—人体系统中的迁移转化和累积是影响人类健康的最重要的暴露途径。以土壤作为切入点, 研究重金属在土壤中的环境地球化学特征, 和通过土壤—植物系统的迁移传输机理及影响因素具有重要意义, 为在源头上控制食物暴露给人类带来的健康风险提供科学依据。

## 二、研究的意义

目前, 对汞的研究集中在大气、土壤、水体中汞的含量和形态;

土壤—大气、水体—大气界面间的相互关系和形态转化,如水体表面和土壤中汞的挥发(冯新斌,1996;王少锋,2004)、大气中汞的沉降(谭红,2002; Tan et al., 2000; Xiao et al., 1998)、汞对大气环境的影响、汞在水生生态系统中的生物放大效应等领域。

实际上,湘西汞矿带内还分布着其他多金属矿产,多处地质储量较高的铅矿床如花垣铅锌矿、凤凰官寨铅锌矿等,就与带内的汞矿床交错分布。比如铅锌矿就有120余处,还有硒矿、矾矿等。多种金属矿床的交错式分布,以及对资源的掠夺式开采,导致大量有害重金属进入该区陆地表层生态系统。因此,在湘西汞矿区内,由于多种金属矿共存导致地质背景中除汞含量较高外,还存在其他共存的重金属元素,如铅、镉、锌等典型重金属元素的污染。例如前期研究发现,汞矿区还存在铅的污染,汞矿区稻米中的铅含量超过国家粮食卫生标准(李永华,2005)。镉作为汞矿和铅锌矿的伴矿元素,汞矿的开采无疑也伴随着镉的释放。在这样的现实条件下,研究汞矿区汞的迁移转化的同时研究铅、镉的环境行为具有重要意义。

目前,对汞矿区内的汞及其他有毒元素通过不同暴露途径带给居民的健康风险,及多金属在土壤—植物系统的迁移、影响因素、植物自身在中金属胁迫下的反应等这些方面研究的较少。因此,本研究项目以湘西汞矿区为对象,研究典型汞矿区汞、铅、镉在生态环境各介质中的分布和迁移,并结合研究区内居民饮食特征,着重研究汞、铅、镉在土壤—植物—人这一系统中的迁移规律、元素在迁移过程中的影响因素、各污染元素之间的相互作用特征。通过对矿区环境中汞的不同暴露途径评估进行污染元素的健康风险评估,并结合风险标志物进一步评估湘西汞矿区汞的健康风险特征。另外,探讨矿区根际土壤/尾矿—作物根系微区中的可溶性有机物(DOM)、pH-Eh等理化参数的水平、动态变化趋势及其与汞、铅、镉等元素向植物迁移富集程度之间的关系,有助于发现影响汞及其伴矿元素向作物迁移的主要影响因素,找出矿区汞及伴矿元素的生物有效性及植物富集机理,为其他生物或工程措施减少汞向作物的迁移提供基本思路,进而减少矿

区居民的主要汞暴露途径。

## 第二节 研究内容

(1) 对湘西汞矿区内的土壤、水、植物进行采样,分析测定各介质中污染元素及其他元素,研究矿区释放的汞及铅、镉在生态环境中的分布,了解其对周围生态环境的污染状况。

(2) 确定典型的地质—土壤剖面,分析深层岩石—表层风化岩石—上覆土壤,尾矿—下垫土壤中汞和铅、镉含量特征,探讨污染元素的活化释放和迁移机制。

(3) 研究汞、铅、镉在土壤—植物间的迁移规律研究及影响因素。通过矿区土壤—植物的匹配采样,研究汞和铅、镉从土壤到植物的迁移规律,土壤理化形状及重金属在土壤中的赋存形态对植物吸收的影响;植物体各部位对汞和铅、镉的富集规律,污染元素吸收与其他营养元素之间的关系,并对粮食籽粒中的污染状况进行评价。利用盆栽试验,在小麦的不同生育期,利用根际土壤溶液原位采集装置等获取根际土壤的、土壤溶液中汞及铅、镉的有效态和可溶性含量,探讨根际土壤微区中的可溶性有机物(DOM)、pH-Eh等理化参数的含量在植物不同生理期间的动态变化,及DOM、理化参数与土壤中汞和铅、镉的释放量之间的关系以及植物对汞及铅、镉的富集的影响,揭示矿区植物吸收富集汞及铅、镉的机理。同时通过对生长在不同浓度梯度上植物的抗氧化物酶的测定,研究作物生长的抗氧化系统对重金属的反应。

(4) 汞矿区人群的健康风险。根据茶田汞矿区内人群的重金属暴露途径,结合该区人群的暴露特征参数,对不同暴露途径下汞和其他重金对该区人群的不利健康风险进行评估。同时通过对矿区环境中居民的头发、居民家中的粮食分析测定,研究头发汞含量与粮食中汞含量的相关性;并结合环境中饮用水的汞含量特征,找出头发汞的主要来源,即找出汞暴露最高的主要途径。

### 第三节 技术路线

本研究通过对湘西汞矿区矿石、风化岩石及环境样品和土壤—植物—人（生物标志物）的匹配采样，并进行室内分析和盆栽试验模拟，研究汞和伴矿元素从岩石圈进入土壤圈的途径和机制，并从土壤圈进入生物圈（农作物）的影响因素和规律，同时对汞和伴矿元素通过食物链在人体蓄积后人体的健康风险进行评估。具体技术路线如图 1-1。

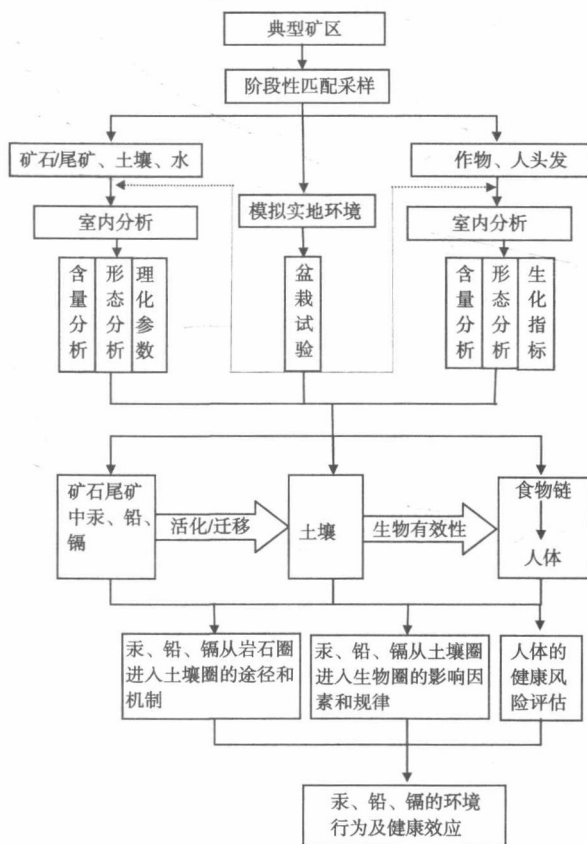


图 1-1 技术路线图