

湖南凤凰茶田汞矿区土壤—水稻系统中 汞的传输及其健康风险

李永华¹, 孙宏飞^{1,2}, 杨林生¹, 李海蓉¹

(1. 中国科学院地理科学与资源研究所, 北京 100101; 2. 海南大学环境与植物保护学院, 海口 570228)

摘要: 通过野外系统采样和室内分析, 研究了湖南凤凰县茶田汞矿区耕层土壤及水稻中 Hg 的含量分布以及土壤—水稻系统中 Hg 的传输和分配。结果表明: 由于地质成因和人为采选矿活动导致矿区土壤及作物中 Hg 大量富集, 与对照区相比, 矿区耕作土壤、稻根、稻秆、稻米中 Hg 平均含量分别增加了 267.6 倍、8.6 倍、5.8 倍和 2.3 倍。土壤中的有机—硫化态 Hg 同稻根、稻秆、稻米中 Hg 含量间均呈现显著正相关性, 但整体而言, Hg 由土壤→稻根以及稻根→稻米的富集/迁移系数较低, 移动性弱。矿区稻米 Hg 平均含量为 $0.09 \pm 0.04 \mu\text{g/g}$, 与国家粮食卫生标准 (GB2762 - 2005) 的限值 ($0.02 \mu\text{g/g}$) 相比, 超标达 4.5 倍。当地居民终生平均每天摄入的 Hg 量为 $0.75 \mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$, 超过 WHO 推荐的可耐受剂量 [$0.71 \mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$], 面临较大的健康风险。对矿区中多种元素研究发现, 稻米中 Hg、Pb、Se 共同富集, 其复合污染机制的研究亟待开展。

关键词: 重金属; 汞; 矿区; 水稻; 土壤—植物系统; 湖南凤凰县

文章编号: 1000-0585(2012)01-0063-08

1 引言

近年来, 汞 (Hg) 等重金属在粮食中的累积及其引发的健康危害越来越受到关注^[1~4], 因此, 其在土壤—植物系统的传输特点和机制等成为研究的热点^[5~7]。汞矿山的开采是农田系统汞污染的重要来源之一。湘黔汞矿带是中国 Hg 的主产地, 矿带内 Hg 的人为释放量占全球 Hg 释放总量的 12%^[1, 8], Hg 的污染严重威胁着当地的农田生态安全及居民健康。前期研究显示, 湘西某矿区居民头发中 Hg 的平均含量是对照区的 7 倍多^[9], 鉴于当地居民鱼类消费极少, 因此其体内 Hg 蓄积主要来自膳食摄取或其他暴露途径。对黔东南山汞矿区内不同暴露途径 Hg 风险评估发现, 汞矿区居民通过进食稻米造成的 Hg 暴露风险最大^[10]。

本研究基于野外田间采样和室内分析, 调查湖南凤凰县茶田汞矿区耕层土壤以及稻根、稻秆、稻米中 Hg 的质量状况, 揭示矿区土壤—植物系统中 Hg 的迁移富集规律及其影响因子, 旨在对矿区 Hg 的风险评估提供基础数据, 并为研究和制定当地粮食安全和健康风险规避措施提供科学依据。

收稿日期: 2011-05-15; 修订日期: 2011-09-20

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41040014、40571008)

作者简介: 李永华 (1971-), 男, 湖南衡南人, 博士, 副研究员, 主要从事环境与健康研究。

E-mail: yhli@igsnrr.ac.cn

2 材料与方法

2.1 工作区的选择

选择湖南凤凰县茶田汞矿区作为典型矿区。该矿区是湘黔汞矿带内 Hg 地质储量最大的矿床之一, 至今已有上百年的开采历史。矿山采选产生的大量尾矿和废矿渣散乱堆放于山谷及小溪两侧阶地。这些矿山固体废物长期暴露于与地下环境相异的地表环境中, 在水、热、气、生物和人类活动等多因素的综合影响下, 通过风化、蚀变、分解等作用释放其所含的重金属进入农田生态系统中, 并通过食物链最终危害人体健康。选择距茶田汞矿区 40km 的齐梁桥自然风景区为对照区。齐梁桥对照区和茶田汞矿区都位于湘黔汞矿带上, 两者的地层发育相似; 但对照区作为自然风景区没有遭受人为活动的污染。

2.2 样品采集与测定

按生态系物质匹配法分别在汞矿区和对照区采集水稻耕层土壤 (0~20cm) 及对应土壤上生长的水稻植株样 (稻根、茎秆、稻谷) 10 套和 6 套, 相邻采样点间距 100~200m。土壤样品剔除砾石和碎根后自然风干, 四分法混匀后取约 10g 于玛瑙球磨机上细碎, 过 100 目尼龙筛, 储于干燥处备用; 植物样品经过预处理后 (稻谷去壳后得到糙米, 稻根和茎秆用 Teflon 剪刀剪短至 2 mm), 清水冲洗表面黏附的土壤及灰尘, 去离子水洗净, 105℃ 下烘干, 四分法混匀后取约 5g 于粉碎机中粉碎至过 40 目尼龙筛, 储于干燥器中备用。

按 BCR 三步法将土壤总 Hg 区分为酸交换态、Fe—Mn 氧化态、有机—硫化态和残渣态 4 种 Hg 形态^[11]。全部样品中 Hg 的测定采用氢化发生—等离子体发射光谱法 (HG-ICP-AES)^[12]。Se 的测定用荧光分光法^[13], Pb 及其他元素的测定用等离子体发射光谱法 (ICP-AES)^[14]。采用平行样品及国家标准样品 (土壤 GBW07401, 杨树叶 GBW07604 和茶叶 GBW08513) 进行质量控制。其中, Hg、Se 的平均回收率分别为 92.7% 和 98.9%, 平均相对误差分别为 6.8% 和 2.7%; Pb 及其他元素的平均回收率为 88%~107%, 平均相对误差为 1.6%~8.2%。

2.3 健康风险评估

Hg 的健康风险评估是指在一段时期内 Hg 暴露对人体的不利的健康效应发生的概率。评估程序包括四个阶段: (1) 风险识别; (2) 毒性评估 (剂量效应关系); (3) 暴露评估; (4) 风险表征。本研究中 Hg 的健康风险评估侧重于后两个阶段, 即食用 Hg 污染大米后的 Hg 摄入量估算, 及其产生的风险的表征。终生平均每天的 Hg 暴露量 [ADD, $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$] 计算公式如下^[15]:

$$ADD = \frac{C \times IR \times EF \times ED}{BW \times AT} \quad (1)$$

式中, C 为稻米中 Hg 的含量 ($\mu\text{g}/\text{g}$), IR 为摄入量 (g), EF 为暴露频率 (365d), ED 为暴露周期 (70a), BW 为体重 (60kg)^[16], AT 为终生时间 (365×70d)。估算的终生平均每天的 Hg 摄入量与人体可耐受剂量比较。如果前者大于后者, 则表明居民已经面临着较高的健康风险; 反之, 则无健康风险。JECFA 和 WHO^[17] 根据多家研究机构和众多科学家多年的动物临床试验和人类流行病学研究, 推荐总 Hg 的可耐受每周摄入量为 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 即每天的可耐受摄入量 (PTDI) 为 0.71 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

2.4 数据分析

为分析 Hg 在水稻植株不同器官的迁移能力，采用迁移系数（Hg 含量在不同器官之间的比值）来阐述；水稻根的迁移系数是水稻 Hg 含量与对应土壤中 Hg 含量的比值。本文还运用富集系数这一概念，即汞矿区糙米中各元素含量与对照区的比值，来研究汞矿区各元素的亏损和富集情况。数据的统计分析采用 Statistica 6（StatSoft, Inc., USA）软件完成。差异性分析采用学生氏 *t* 方差分析法算，显著性水平为两尾检测；稻米中 Hg 含量分布正态性检验采用 μ 检验法。

3 结果分析

3.1 矿区土壤中 Hg 的含量及形态

茶田汞矿区耕作土壤与齐梁桥对照区土壤中 Hg 的含量及土壤基本理化参数见表 1。矿区和对照区土壤在 pH、有机质和土壤质地组成上呈现较小的差异性（*t* 检验均未达到显著水平），显示矿区和对照区土壤在物质来源上的同源性。但两者 Hg 的含量分别为 $131.1 \pm 145.6 \mu\text{g/g}$ 和 $0.5 \pm 0.1 \mu\text{g/g}$ （ $t=0.048$, $P<0.01$ ），与对照相比，矿区耕作土壤中 Hg 平均含量增加了 267.6 倍；与湖南省土壤 Hg 背景均值（ $0.090 \mu\text{g/g}$ ）^[18]相比，茶田汞矿区和齐梁桥对照区 Hg 含量分别高出 1457 倍和 5.4 倍。上述结果表明，一方面，矿区的人为采选矿活动引起的外源输入是影响矿区土壤 Hg 含量的主要原因；另一方面，整个工作区域（包括汞矿区和对照区）均处于高 Hg 含量的地球化学背景区。同时，由表 1 中数据可推知，汞矿区 Hg 含量的变异系数高达 111%，可见矿区土壤 Hg 污染呈现出以点为中心污染源的面源污染^[19]。

表 1 供试土壤的基本理化参数及土壤 Hg 含量
Tah 1 Basic physico-chemical parameters and Hg concentration of the tested soils

采样区	pH	O. M. (g/kg)	土壤质地组成 (%)			Hg ($\mu\text{g/g}$)
			砂粒	粉砂粒	粘粒	
汞矿区	7.3 ± 1.0	26.5 ± 10.1	40.1 ± 8.7	47.1 ± 7.3	13.2 ± 13.6	$131.1 \pm 145.6^*$
对照区	7.2 ± 1.1	23.2 ± 11.0	38.8 ± 8.7	45.1 ± 11.3	16.1 ± 11.0	0.5 ± 0.1

注：汞矿区、对照区供试土壤样本数分别为 10、6；表中数值以平均含量±标准差表示；* 表示 *t* 检验显著性水平达到 $P<0.05$ 。

进一步的形态分析表明（图 1），汞矿区和对照区土壤中的 Hg 均以残渣态占绝对优势，有机—硫化态次之，而 Fe—Mn 氧化态和酸交换态含量较少。除有机—硫化态 Hg 外，其他各形态 Hg 的百分含量在汞矿区土壤和对照区土壤中均呈现显著性差异（ $P<0.05$ ）。与对照区土壤相比，汞矿区土壤中生物有效态（或潜在的生物有效态）Hg 的比例降低，但绝对含量增加。

3.2 水稻植株各部位中 Hg 的分布

匹配采集并分析了水稻土上生育的水稻植株不同部位中 Hg 的含量（表 2）。由表 2，汞矿区稻根、稻秆、稻米中 Hg 的含量分别为 $1.03 \pm 0.83 \mu\text{g/g}$ 、 $0.46 \pm 0.43 \mu\text{g/g}$ 和 $0.09 \pm 0.04 \mu\text{g/g}$ ，依次为对照区的 8.6 倍、5.8 倍和 2.3 倍。与国家粮食卫生标准（ $0.02 \mu\text{g/g}$ ）相比，矿区稻米 Hg 含量平均超标达 4.5 倍，超标率达到 100%。对矿区稻米中 Hg 含

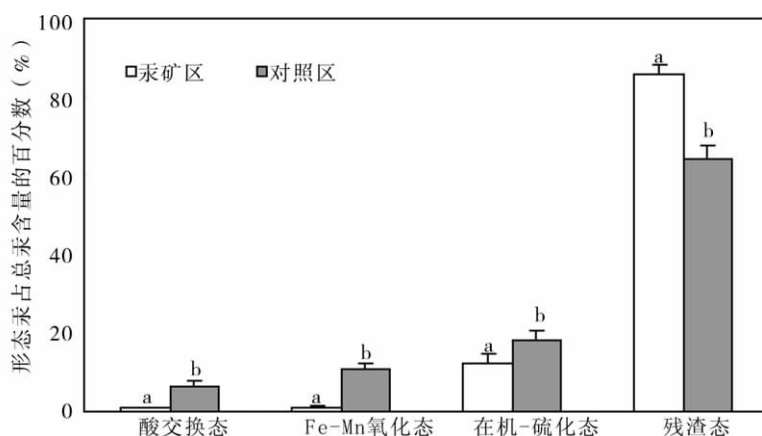


图 1 汞矿区和对照区土壤中 Hg 的形态分配

Fig. 1 Percentage of Hg fractions in soils in Chatian mining area and control area.

Data represent the mean \pm S. D. The data with different letters are significantly different at $P < 0.05$ by Student t -test.

表 2 水稻植株各部位 Hg 的含量 ($\mu\text{g/g}$)

Tab. 2 Hg concentrations in different organs of paddy rice in Chatian mining area and control area

	汞矿区			对照区			矿区与对照 Hg 含量 t 检验	
	均值	标准差	样本数	均值	标准差	样本数	t 值	P
稻根	1.03	0.83	10	0.12	0.03	6	1.84	0.125
稻秆	0.46	0.43	10	0.08	0.04	6	1.19	0.289
糙米	0.09	0.04	10	0.04	0.01	6	3.42	0.003

量分布的正态性进行 μ 检验, 结果显示其偏度检验 ($\mu_1 = 0.76$) 和峰度检验 ($\mu_2 = -0.67$) 均未达到显著水平, 即汞矿区稻米中 Hg 含量呈正态或接近正态分布。

3.3 土壤-植物系统中 Hg 的传输

3.3.1 水稻植株中 Hg 含量与土壤 Hg 含量间的关系 对比分析表 1 和表 2, 矿区高 Hg 土壤环境中, 植株各部位中 Hg 的含量也较高, 即土壤中 Hg 的浓度影响着其上生长的植物中 Hg 的含量水平。为了表征土壤与植物中 Hg 含量间的关系, 将水稻土中 Hg 含量同稻根、稻秆、稻米中的 Hg 含量进行线性相关分析, 结果表明, 稻根、稻秆、稻米中 Hg 含量与土壤 Hg 含量间均存在显著的正相关关系: $y_{\text{稻根汞}} = 0.005x_{\text{土壤汞}} + 0.2801$ ($r = 0.78$, $P < 0.01$), $y_{\text{稻秆汞}} = 0.0018x_{\text{土壤汞}} + 0.1357$ ($r = 0.79$, $P < 0.01$), $y_{\text{稻米汞}} = 0.0002x_{\text{土壤汞}} + 0.0574$ ($r = 0.76$, $P < 0.05$)。稻根、稻秆、稻米中的汞含量同土壤 Hg 含量显著相关, 随土壤中 Hg 含量增加而增加, 表明土壤 Hg 是水稻植株各部位中 Hg 含量的重要来源之一。

为了进一步了解水稻 Hg 含量与土壤 Hg 形态之间的关系, 把稻根、稻秆和稻米中 Hg 的含量同对应土壤中各形态 Hg 含量进行相关分析 (表 3)。由表 3 发现, 稻根 Hg 含量同土壤酸交换态 Hg、有机-硫化态 Hg 含量显著正相关, 相关系数分别为 0.93 ($P < 0.01$) 和 0.98 ($P < 0.01$); 稻秆 Hg 含量同 Fe-Mn 氧化态 Hg、有机-硫化态 Hg 含量显

著正相关，相关系数分别为 0.96 ($P<0.01$) 和 0.83 ($P<0.05$)；稻米 Hg 含量与有机—硫化态 Hg 含量显著相关，相关系数为 0.74 ($P<0.01$)。可见，水稻各部位 Hg 的含量均与土壤中有機—硫化态 Hg 含量相关。这表明，相对土壤中其他形态 Hg 而言，有机—硫化态 Hg 的生物可利用性强，并且该形态 Hg 经根际土壤吸收后，可较好地实现稻根→营养器官（茎叶）→生殖器官（稻米）间的传输。此结果与余贵芬等^[20]研究发现有机结合态 Hg 是果树吸收、积累 Hg 的重要来源的报道一致，体现了土壤中有機—硫化态 Hg 的不可忽视。矿区土壤中酸交换态 Hg 含量极低且变幅较大 ($0.07\pm0.83\text{ }\mu\text{g/g}$)，仅占总汞含量的 0.86%，这可能是导致酸交换态 Hg 与稻根和稻秆 Hg 含量相关性弱的主要原因。

表 3 水稻各部位 Hg 含量同土壤各形态 Hg 含量间的相关性检验
Tab 3 Correlation coefficients of Hg concentrations between different organs
of paddy rice and Hg fractions in paddy soils

	酸交换态 Hg	Fe—Mn 氧化态 Hg	有机—硫化态 Hg
稻根 Hg	0.93**	0.07	0.98**
稻秆 Hg	0.06	0.96**	0.83**
稻米 Hg	0.48	-0.33	0.74**

注：** 表示极显著相关 ($P<0.01$)。

3.3.2 水稻植株中 Hg 的含量分布 由表 2 可以看出，水稻植株内 Hg 的含量分布具有明显的不均一性，根中最高，茎秆次之，籽粒中最低，呈现出自下而上递减的变化趋势。矿区稻根、稻秆、稻米 3 者中 Hg 含量之比约为 11:5:1，显示 Hg 在水稻体内的迁移能力较弱，稻根对 Hg 具有极强的束缚力和耐受力。根部积累大量的 Hg 但只有极少部分运输到地上部，原因可能是稻根通过离子交换、质流运移和根毛表面接触等多种方式从土壤溶液中摄取 Hg，但根系内胚层对重金属元素 Hg 的通透性较低，当 Hg 从根部向中柱迁移时就会受到内皮层凯氏带的阻拦，导致植物吸收的 Hg 主要累积在根部。由稻根到稻米的迁移系数 0.09 远小于由茎秆到稻米的迁移系数 0.20，并且土壤—稻根中 Hg 的迁移系数为 0.008，这从一个侧面说明矿区土壤中的 Hg 较难由耕层向植株的地上部位迁移。水稻除从土壤摄取汞外，还能通过叶面气孔交换吸收大气中的颗粒态 Hg^[21]。本研究中的水稻是否从大气中吸收颗粒态 Hg 是另一个需要展开的研究内容。

3.3.3 稻米中 Hg 含量与其他元素间的关系 稻米中 Al 等 20 种元素的平均含量及其富集系数列于表 4。由表 4，矿区各测试元素的含量遵循如下数量级序列： $P(2\times10^{-3})>Mg(1\times10^{-3})>Ca(0.5\sim1\times10^{-4})>Na\approx Fe\approx Zn\approx Mn(1\sim2\times10^{-5})>Al(2\sim5\times10^{-6})>Cu\approx Pb(1\sim2\times10^{-6})>Ba\approx Cr(2\sim11\times10^{-7})>Ti\approx As\approx Ni(1\sim4\times10^{-7})>V\approx Se\approx Hg(5\sim30\times10^{-8})>Sr\approx Co(2\sim10\times10^{-8})$ 。与对照相比，汞矿区稻米中 Se、Hg、Pb 等明显富集（富集系数分别为 3.14、2.25、2.12），Co、Sr、Ba 等明显亏损（富集系数分别为 0.24、0.50、0.56），矿区各元素的富集顺序依次为 $Se>Hg>Pb>Cr>V>Mg>P>Fe\approx Mn\approx Cu>Zn>Ca\approx Al>As>Ni>Ti\approx Na>Ba>Sr>Co$ 。可见，在汞矿区粮食中，伴随 Hg 含量高异常的是元素 Se、Pb 明显富集，Co、Sr、Ba 明显亏损。

表 4 稻米中多种元素的平均含量 ($\mu\text{g/g}$) 及其对应的富集系数

Tab. 4 Average concentrations of elements in rice and corresponding enrichment coefficients

区域	Al	Fe	Na	Ca	Mg	Ti	P	Mn	Cu	Sr
汞矿区	5.02	14.90	11.43	98.26	1005	0.30	2409	17.41	1.92	0.09
对照区	5.68	14.92	18.86	109.45	952	0.48	2334	17.77	1.97	0.18
富集系数	0.88	1.00	0.61	0.90	1.06	0.63	1.03	0.98	0.97	0.50
区域	Ba	Co	Ni	V	Cr	Se	Pb	Zn	As	Hg
汞矿区	1.16	0.06	0.37	0.25	0.93	0.22	1.44	15.51	0.21	0.09
对照区	2.08	0.25	0.47	0.23	0.67	0.07	0.51	16.26	0.25	0.04
富集系数	0.56	0.24	0.79	1.09	1.39	3.14	2.12	0.95	0.84	2.25

注：汞矿区对照区稻米样本数分别为 10、6。

本研究区隶属中国 Hg、Pb 等有色金属的重要成矿带内^[22]。茶田汞矿区诸汞矿床中，除在汞矿体内含有伴生铅外，局部地段出现硒汞矿石和含硒黑辰砂矿石等，矿石成分中 Hg 可被 Pb、Zn 等类质同象代替，S 可被 Se 取代，形成 $\text{HgS}-\text{HgSe}-\text{PbS}$ 类质同象系列^[23]。在人为采选矿作用下，除成矿元素 Hg 外，其他伴生成矿元素 Pb、Se 也被释放进入陆地表层生态系统，导致矿带内土壤、粮食等环境介质存在 Hg、Pb、Se 等元素的复合污染。在食物链的作用下，上述元素将可能在人体和动物体内共同富集，并对其健康产生效应。已有研究表明，适量浓度的 Se 能拮抗动物体内 Hg 的毒性^[24]。目前亦有关于植物体内 Se—Hg 联合作用的报道，比如低浓度的 Se 能显著降低萝卜 (*Raphanus sativus*) 和西红柿 (*Lycopersicum esculentum*) 对 Hg 的吸收，其原因可能是上述作物的根际环境形成了不可溶的 Hg—Se 复合物^[25]。在本研究中，植物体内 Hg—Se 间的关系并不明显 [矿区稻米中的 Se—Hg 间仅存在极弱的正相关性 ($r=0.02$, $P>0.05$)]。这表明生物体内 Hg—Se 间的关系复杂，Se 对生物体内 Hg 吸收的影响有待于进一步研究。

3.4 Hg 的健康风险评估

稻米是茶田汞矿区所在区域的主要粮食作物，当地居民的饮食习惯也是以大米作为主食。根据中国营养协会为田间劳动力推荐每日的谷物摄入量为 500g，茶田汞矿区居民的平均体重为 60kg^[16]，平均寿命为 70a 且全年 365d 食用大米。茶田汞矿区糙米 Hg 含量变化在 0.049~0.147 $\mu\text{g/g}$ ，则当地居民终生平均每天摄入的 Hg 量 (ADD) 变化在 0.408~1.225 $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$ ，是 WHO 推荐的 PTDI 值 [0.71 $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$] 的 57.5%~172.5%。不计其他途径的 Hg 暴露，仅就大米食用带来的 Hg 摄入量而言，10 个糙米样品中就有 4 个超过 PTDI 值。糙米平均 Hg 含量为 0.09±0.04 $\mu\text{g/g}$ ，ADD 为 0.75 $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$ ，超过 PTDI。鉴于当地居民基本不购买外地商品粮，主要食用自产大米，因此当地居民面临着稻米 Hg 污染所致的健康风险。

4 结论

(1) 茶田汞矿区土壤和粮食作物均承受着高 Hg 污染风险。矿区耕作土壤、稻根、稻秆、稻米中 Hg 平均含量依次为 131.1±145.6 $\mu\text{g/g}$ 、1.03±0.83 $\mu\text{g/g}$ 、0.46±0.43 $\mu\text{g/g}$ 和 0.09±0.03 $\mu\text{g/g}$ ，分别较对照增加了 267.6 倍、8.6 倍、5.8 倍和 2.3 倍。

(2) Hg 在水稻植株内分布不均，根中最高，茎秆次之，籽粒中最低，呈自下而上递减的变化趋势。矿区稻根、稻秆、稻米三者中 Hg 含量之比约为 11:5:1，表明 Hg 在水稻体内的迁移能力较弱，稻根对 Hg 具有极强的束缚力和耐受力。汞矿区糙米中，伴随

Hg 含量高异常的是元素 Se、Pb 等元素的明显富集，Co、Sr、Ba 等明显亏损。因此，亟需开展矿区粮食中重金属 Hg、Pb 等复合污染的机理及健康风险研究。

(3) 相关分析发现，水稻各部位 Hg 的含量不仅与土壤 Hg 含量显著相关，也同土壤中有有机—硫化态 Hg 含量相关。表明土壤中的 Hg 是水稻植株各部位中 Hg 含量的重要来源之一，其中，土壤中有有机—硫化态的 Hg 的生物可利用性较强，可较好地实现稻根→稻茎→稻米间的传输。

(4) 仅食用自产稻米，不计其他 Hg 暴露途径，当地居民平均每天摄入的 Hg 量就超过 WHO 推荐的 PTDI 值，居民面临着 Hg 暴露风险。亟待开展宣传教育，使当地政府和居民认识到食用 Hg 污染大米可能产生的健康风险，并在矿区采取切实有效的工程措施以减少土壤 Hg 向水稻迁移，降低稻米 Hg 含量。

参考文献：

- [1] Horvat M, Nolde N, Fajon V. Total mercury, methylmercury and selenium in mercury polluted areas in the province Guizhou, China. *Science of the Total Environment*, 2003, 304:231~256.
- [2] 杨林生, 王五一, 谭见安, 等. 环境地理与人类健康研究成果与展望. *地理研究*, 2010, 29(9):1571~1583.
- [3] 邹晓锦, 仇荣亮, 周小勇, 等. 蔬菜重金属暴露接触对大宝山矿区及周边居民的健康风险. *地理研究*, 2008, 27(4):855~862.
- [4] 李晓燕, 陈同斌, 谭勇壁, 等. 北京市小麦籽粒的重金属含量及其健康风险分析. *地理研究*, 2008, 27(6):1340~1346.
- [5] Cui Y L, Zhu Y G, Zhai R H, *et al.* Transfer of metals from soil to vegetables in an area near a smelter in Nanjing, China. *Environment International*, 2004, 30:785~791.
- [6] 郑娜, 王启超, 郑冬梅. 锌冶炼厂周围重金属在土壤—蔬菜系统中的迁移特征. *环境科学*, 2007, 28(6):1349~1354.
- [7] Wang G, Su M, Chen Y, *et al.* Transfer characteristics of cadmium and lead from soil to the edible parts of six vegetable species in southeast China. *Environmental Pollution*, 2006, 144:127~135.
- [8] 谭红, 何绵林, 梁琰. 中国贵州大气汞的沉降. *贵州科学*, 2002, 18(1):34~42.
- [9] 李永华, 王丽珍, 王五一, 等. HG-ICP-AES 法测定多金属矿区人发中的汞和砷. *光谱学与光谱分析*, 2007, 27(4):789~791.
- [10] 仇广乐. 贵州典型汞矿区汞的地球化学研究. 北京:中国科学院研究生院博士学位论文, 2005. 96~99.
- [11] Rauret G, López-Sánchez J F, Sahuquillo A, *et al.* Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *Journal of Environmental Monitor*, 1999, 1:57~61.
- [12] 李永华, 杨林生, 李海蓉, 等. 湘黔汞矿区土壤汞的化学形态及污染特征. *环境科学*, 2007, 28(3):645~648.
- [13] Li Y H, Wang W Y, Luo K L, *et al.* Environmental behaviors of selenium in soil of typical selenosis area, China. *Journal of Environmental Sciences*, 2008, 20:859~864.
- [14] 王丽珍. 高频感耦等离子体发射光谱法测定毛发、粮食中多种元素. *分析化学*, 1989, 17(9):847~850.
- [15] USEPA. Risk assessment guidance for superfund: Volume I, Human health evaluation manual. EPA/540/1-89/002. Washington DC, 1989.
- [16] Sun H F, Li Y H, Ji Y F, *et al.* Environmental contamination and health hazard of lead/cadmium around the Chaotian mercury mining area, western Hunan Province, China. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2010, 20(2):308~314.
- [17] WHO (World Health Organization). Inorganic mercury. Environmental health criteria 118. IPCS, International Programme on Chemical Safety. Geneva, 1991.
- [18] 潘佑尼, 杨园治. 湖南省土壤背景值及研究方法. 北京:中国环境科学出版社, 1988. 238~268.
- [19] 李永华. 湘西多金属矿区汞铅的环境行为及健康效应. 北京:中国科学院地理科学与资源研究所博士后研究工作报告, 2004. 48~71.
- [20] 余贵芬, 吴泓涛, 蒋新, 等. 腐殖酸结合汞对多年生植物(*Citrus Sinensis* L. Osbeck)的生物有效性初探. 土壤,

2006, 38(4):435~440.

- [21] Zheng N, Wang Q, Zheng D, *et al.* Mercury contamination and health risk to crops around the zinc smelting plant in Huludao City, northeastern China. *Environmental Geochemistry and Health*, 2007, 29:357~455.
- [22] 李永华, 王五一, 杨林生, 等. 湘西多金属矿区汞铅污染土壤的环境质量. *环境科学*, 2005, 26(5):187~191.
- [23] 鲍振襄, 鲍珏敏. 湘西-黔东汞矿带硒的赋存特征. *有色金属矿产与勘查*, 1995, 4(1):30~34.
- [24] 杜式华, 于志洁. 汞与硒在植物中的相互作用. *环境科学*, 1987, 8(6): 43~46.
- [25] Shanker K, Mishra S, Srivastava S, *et al.* Study of mercury-selenium (Hg-Se) interactions and their impact on Hg uptake by the radish (*Raphanus sativus*) plant. *Food and Chemical Toxicology*, 1996, 34: 883~886.

Transmission and health risks of mercury in soil-paddy system in Chatian mercury mining area, Fenghuang County, Hunan Province

LI Yong-hua¹, SUN Hong-fei^{1, 2}, YANG Lin-sheng¹, LI Hai-rong¹

(1. Institute of Geographic Sciences and Natural Resources Research, CAS, Beijing 100101, China;

2. College of Environment and Plant Protection, Hainan University, Haikou 570228, China)

Abstract: Mercury (Hg) in paddy soils and rice as well as its translocation and accumulation in Chatian Hg mining area of Fenghuang County, Hunan Province were studied based on field systematic sampling and laboratory analysis. The results showed that Hg concentrations in the paddy soils and rice were significantly enriched, which were primarily due to the high natural geologic background levels and anthropogenic mining activities. The average concentration of Hg in paddy soils, rice root, rice shoots and rice grain in mercury deposit area were, in average, 276.6, 8.6, 5.8 and 2.3 folds of the corresponding parts in the control area, respectively. The concentration of Hg in paddy soils in organic-sulfide form was significant positively correlated with Hg contents in rice roots, rice shoots and rice grain. However, the transfer coefficients of Hg of paddy soils-rice roots and rice roots-rice grain were quite low. The content of Hg in rice grain in Chatian mercury mining area was $0.09 \pm 0.04 \mu\text{g/g}$, 4.5 times of the limited value ($0.02 \mu\text{g/g}$) of the National Food Sanitary Standard (GB2762-2005). Average daily intake dose (ADD) of Hg of local population ranged from 0.408 to $1.225 \mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$, mean $0.75 \mu\text{g}/\text{kg}$ body weight per day, exceeding $0.71 \mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$ of provisional tolerable daily intake (PTDI) recommended by WHO. The local inhabitants faced huge health risk due to high Hg exposure via rice consumption. In addition, Se and Pb were also found to be co-enriched in the rice grain in Chatian mining area, indicating that co-contamination of Hg and Pb may result in great risks to human health in this area.

Key words: heavy metal; mercury; mining area; paddy; soil-plant system; Fenghuang County in Hunan Province