

DOI: 10.3724/EE.1672-9250.2025.53.011

CSTR: 32253.14.EE.1672-9250.2025.53.011

贵州喀斯特典型汞污染区表层土壤汞含量及健康风险评估

刘洪江^{1,2}, 宁曙光³, 许志东², 梁隆超¹, 陈卓¹, 仇广乐^{2,*}

(1. 贵州师范大学 化学与材料科学学院, 贵阳 550001; 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;
3. 山东省煤田地质局第五勘探队, 济南 250102)

摘要: 为探究贵州喀斯特典型汞污染区不同功能区土壤汞污染及其暴露风险, 系统采集了常见3类功能区(工业园、旱地、稻田)表层土壤样品($n=286$), 运用地累积指数法进行土壤污染生态风险评价, 同时结合蒙特卡洛模拟和土壤暴露健康风险评价模型, 对研究区居住的不同年龄段人群(0~1岁、1~3岁、3~6岁、6~18岁、18~60岁和大于60岁)进行了土壤暴露健康风险评价。结果表明, 工业园附近土壤、旱地土壤和稻田土壤平均汞含量分别为 (136 ± 122) 、 (13.8 ± 39.4) 和 (17.3 ± 43.9) mg/kg, 均超过了贵州省土壤背景值(0.11 mg/kg)。在工业园附近、旱地和稻田中, 土壤污染地累积指数风险分别为9.24、3.60和3.10。土壤暴露健康风险评价表明, 经口摄入是土壤汞暴露中主要的途径, 占比达58.4%, 不同年龄段中0~6岁儿童汞日暴露量要高于18~60岁成人。鉴于汞污染土壤导致的健康风险水平, 当地居民, 尤其是儿童和孕妇等较为敏感人群, 应考虑控制或减少在汞污染地区的户外活动, 以尽可能降低土壤汞污染造成的潜在健康风险。

关键词: 汞矿区; 土壤汞污染; 健康风险评价

中图分类号: X53 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-9250(2025)05-0654-09

汞(Hg)是一类具有神经毒性、持久性和生物富集特性的全球性污染物^[1], 不仅在土壤、水、空气和食物中广泛存在, 还可以通过经口摄入、皮肤接触和呼吸吸入等多种途径进入人体。汞的摄入会对人体的神经系统、肾脏系统、免疫系统以及生殖系统等产生影响^[2-3]。鉴于汞的毒性及负面健康效应, 旨在全球范围内控制和减少汞排放的《关于汞的水俣公约》于2017年正式生效, 使得环境汞污染问题成为各国政府高度关注的热点之一。

原生汞矿和涉汞化工厂是两类重要的汞污染场地^[4], 也是汞公约履约的重点内容之一。我国是汞矿资源大国, 其中贵州省的汞矿资源尤其丰富。然而, 由于早期大量粗放型的汞矿开采冶炼活动和对环境保护关注力度的不足, 导致贵州境内土壤汞污染问题非常突出^[5]。例如, 李秀华等^[6]报道万山敖寨乡附近旱地土壤汞含量为 $0.07 \sim 128$ mg/kg, 尹德良等^[7]调查发现万山汞矿区稻田土壤总汞含量为 $0.49 \sim 188$ mg/kg。此外, 贵州万山还

建立了国内大型的汞循环化工产业园, 涉及废汞触媒制造与含汞废物回收, 亦造成了周围环境的汞污染^[8-9]。贵州境内广泛发育喀斯特地貌, 生态系统脆弱^[10], 大量涉汞污染场地的叠加, 使得环境汞污染评价和治理成为一个急需解决的关键问题。

土壤是重要的环境介质, 也是人类接触污染物的潜在途径之一^[11], 人体可以通过经口摄入、皮肤接触和呼吸吸入土壤颗粒物等3种途径摄入土壤中的污染物并造成暴露风险。目前, 有关汞污染场地健康风险研究主要参考美国环境保护署推荐的健康风险评价模型, 并结合本土化参数对土壤污染物暴露的健康风险进行估算。例如, Zhao等^[12]在西部某矿区农田土壤的研究中发现, 长期接触汞污染土壤会对人体健康产生较大风险。朱小龙等^[13]等查明某水银体温计厂区土壤汞污染能对儿童等敏感人群造成严重的非致癌健康风险。目前, 有关贵州境内汞污染区土壤汞污染的研究多集中于稻田土壤, 缺乏从区域角度出发对其他功能类型, 如旱

收稿日期: 2024-10-06; 改回日期: 2024-12-01

基金项目: 国家自然科学基金项目(42363008); 贵州省科技计划项目(黔科合基础-ZK[2023]一般256)。

第一作者简介: 刘洪江(1999—), 男, 硕士研究生, 主要从事环境汞的生物地球化学方面的研究。email: liuhongjiang@163.com。

*通信作者: 仇广乐(1971—), 男, 博士, 研究员, 主要从事重金属的迁移转化及风险评价方面的研究。email: qiuguangle@mail.gyig.ac.cn。

© Editorial office of Earth and Environment. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license.

地和化工厂区及周围的土壤汞污染的系统性调查,尤其针对在该地区土壤的人群健康风险研究更是鲜有报道。

本研究以贵州典型喀斯特汞污染区表层土壤为研究对象,系统采集了工业园、稻田和旱地等3类表层土壤样品并进行了汞含量分析,利用地累积指数法评价了土壤汞污染水平,同时结合蒙特卡洛模拟方法、健康风险评估模型和土壤汞的生物可给性,系统估算了3类土壤汞污染对不同年龄段人群造成的汞暴露健康风险。本研究可为深入研究当地不同功能区土壤汞污染水平及因土壤暴露造成的居民健康风险提供了基础数据,亦为当地政府制定土壤汞污染防治策略提供决策。

1 材料和方法

1.1 研究区概况及样品采集

研究区位于贵州省东北部的铜仁市万山区,属中亚热带季风湿润气候,为典型的喀斯特地貌,曾因汞矿资源丰富被冠以“中国汞都”的称号。汞矿开采始于秦汉时期,工业化大规模开采始于20世纪50年代,于2004年因汞矿资源枯竭而全部停止。目前,承接已有的成熟技术,研究区内建立了一个大型的汞循环化工产业园,从事全国各地的废汞触媒等含汞废物的回收利用。

工业园区土壤样本采集自厂区周边300 m范围内的仍在耕种的农田土壤,稻田土壤与旱地土壤涉及研究区5个乡镇,覆盖了梅子溪、五坑和垢溪等历史汞矿开采点和土法炼汞点。旱地采样点主要种植蔬菜(辣椒、瓜果、叶菜、块茎类)和谷物(玉米)。本研究中采用梅花点法(GB 36197—2018)^[14],每个采样点采集5个子样,子样采集时除去表面植物残体,采集表层土,深度约20 cm,5个子样各采集1 kg,充分混合,取混合样1 kg为最终样品。本研究共采集286个表层土壤样品,其中工业园区附近农田土壤34个、稻田土壤118个、旱地土壤134个。采集的样品放置于洁净自封袋中,转移至室内自然风干,使用陶瓷研钵研磨并过200目筛后存放待用。

1.2 样品测定与数据质量控制

土壤汞测定方法参考李仲根等^[15],称取0.1~0.2 g土壤样品,加入5 mL超纯水和5 mL新配制王水95 ℃水浴消解3 h,加入0.5 mL氯化溴过夜,准确定容至25 mL待测。测样前,加入适量盐酸羟胺以除去卤素,以智能型冷原子荧光测汞仪(F732-VJ,上海华光)测定土壤汞含量。

样品测定过程中,以河口沉积物(ERM-CC580)作

为标准物质,标准样品的汞测定值(130±1.48) mg/kg,回收率为97%~99%。同时,按10%的比例设置平行样进行质量控制,相对偏差低于5%。

1.3 土壤汞污染风险评估方法

1.3.1 生态风险评价

本研究采用传统采用的地质累积指数法,评价土壤汞污染程度^[16],计算方法如下:

$$I_{geo} = \log_2 \left[\left(\frac{C_n}{1.5B_n} \right) \right] \quad (1)$$

式中, C_n 为土壤汞含量, B_n 为贵州省土壤汞的背景含量(0.11 mg/kg)^[17]。污染程度分为7个等级: $I_{geo} \leq 0$,无污染; $0 < I_{geo} \leq 1$,介于无污染与中污染; $1 < I_{geo} \leq 2$,中污染; $2 < I_{geo} \leq 3$,介于中污染与强污染; $3 < I_{geo} \leq 4$,强污染; $4 < I_{geo} \leq 5$,介于强污染与极强污染; $I_{geo} > 5$,极强污染。

1.3.2 健康风险评价

本研究考虑土壤污染物的暴露途径主要为经口摄入、呼吸和皮肤接触等3种途径,参考化学物质环境健康风险评估技术指南^[18]及美国环境保护署推荐的健康风险评估模型^[19-20],并考虑Jiang等^[8]报道的土壤汞的生物可给性进行健康风险评价。土壤重金属健康风险评估模型中的暴露参数均参考于中国生态环境部分布的HJ 25.3—2019中风险评估模型参数推荐值和《中国人群暴露参数手册(儿童卷)概要》^[21-22]。本次研究具体暴露参数值见表1,不同土壤途径的汞污染日均暴露量计算公式如下:

$$ADD_{ing} = C \times Bio_{oral} \times CF \times IR_{ing} \times EF \times ED / (BW \times AT) \quad (2)$$

$$ADD_{inh} = C \times Bio_{lung} \times IR_{inh} \times EF \times ED / (PEF \times BW \times AT) \quad (3)$$

$$ADD_{der} = C \times CF \times AF \times SA \times ABS \times EF \times ED / (BW \times AT) \quad (4)$$

式中,ADD为日均暴露量[mg/(kg/d)],其中 ADD_{ing} 、 ADD_{inh} 和 ADD_{der} 分别为经口摄入、呼吸吸入和皮肤接触暴露的日暴露量; C 为土壤汞含量(mg/kg); Bio_{oral} 和 Bio_{lung} 为经口和呼吸途径汞的生物给性(%); CF 为转换因子,为 1×10^{-6} kg/mg; IR 为摄入率(mg/d); EF 为暴露频率(d/a); ED 为暴露周期(a); BW 为体重(kg); AT 为平均时间(d); PEF 为颗粒排放因子(m^3/kg); SA 为皮肤暴露面积(cm^2); ABS 为皮肤吸附因子。计算过程参考暴露参数,见表1。

1.4 数据处理与分析制图

采用Origin Pro 2021(OriginLab公司,美国)进行描述性统计和绘图。使用SPSS 22(IBM公司,美国)进行土壤汞含量正态分布检验,若为非正态分布则采用

表1 健康风险评估暴露参数参考值^[21-22]

Table 1 Definitions and reference values of exposure factors for health risk assessment^[21-22]

参数	分布	单位	年龄段					
			0~1岁	1~3岁	3~6岁	6~18岁	18~60岁	>60岁
经口摄入率IR _{ing}	对数	mg/d	45 [*]	45 [*]	45 [*]	74.5 [*]	74.5 [*]	74.5 [*]
	分布		202 ^{**}	202 ^{**}	202 ^{**}	257.5 ^{**}	257.5 ^{**}	257.5 ^{**}
呼吸摄入率IR _{inh}	对数	m ³ /d	4.9 [*]	5.9 [*]	8.4 [*]	12.5 [*]	16 [*]	12 [*]
	分布		6.5 ^{**}	7.6 ^{**}	9.6 ^{**}	16.3 ^{**}	20.6 ^{**}	15 ^{**}
暴露频率EF	点分布	d/a	350					
暴露持续时间ED	均匀分布	a	(0, 6) ^{***}			(19, 44) ^{***}		
平均体重BW	正态分布	kg	8.3 [*]	12.2 [*]	17.4 [*]	39.9 [*]	60.1 [*]	54.3 [*]
			10.7 ^{**}	15.5 ^{**}	22.6 ^{**}	57.3 ^{**}	83.8 ^{**}	75.1 ^{**}
平均暴露时间AT	点分布	d	365	365	1095	8760	8760	6935
颗粒排放因子PEF	点分布	m ³ /kg	1.36E+9					
皮肤暴露面积SA	对数分布	cm ²	4125 [*]	5650 [*]	7367 [*]	13075 [*]	16000 [*]	15000 [*]
			4925 ^{**}	6600 ^{**}	8733 ^{**}	16300 ^{**}	19000 ^{**}	18000 ^{**}
皮肤黏附因子SL	点分布	mg/cm ²	0.2	0.2	0.2	0.2	0.07	0.07
BiO _{oral}	点分布	无	11.7%					
BiO _{lung}	点分布	无	11.3%					
皮肤接触吸收因子ABS	点分布	无	0.05					

注: *分位数为50%对应值; **分位数为95%对应值; ***均匀分布(最小值, 最大值)。

Kruskal-Wallis秩和检验,以 $P<0.05$ 为差异有统计学意义。采用Oracle Crystal Ball 11.2.4(Oracle公司,美国)进行5万次的蒙特卡洛模拟和敏感性分析。模拟过程中,通过灵敏度分析进行随机抽样参数的方差贡献率计算,其数值越大代表对健康风险的影响越大。

2 结果与讨论

2.1 土壤汞含量特征

研究区不同功能区土壤汞含量如图1a所示。不同功能区土壤样品土壤汞含量总体呈对数正态分布,汞含量变化幅度较大。其中,工业园、稻田和旱地的土壤汞含量范围分别为14.3~469 mg/kg、0.08~248 mg/kg和0.03~246 mg/kg,平均含量表现为工业园(136±122) mg/kg>旱地(17.3±43.9) mg/kg>稻田(13.8±39.4) mg/kg,工业园区附近土壤的平均汞含量与旱地和稻田土壤的平均汞含量相比均有极强显著性差异。然而,稻田土壤与旱地土壤之间的平均汞含量差异并不显著。参考尹德良

等^[7]报道的土壤pH值并依据农用地土壤污染风险管控标准(GB15618—2018)确定风险筛选值,工业园区全部点位土壤汞含量高于风险筛选值(2.4 mg/kg)^[23],旱地和稻田土壤分别有49%和64%点位的土壤汞含量高于农用地土壤污染风险的筛选值(旱地1.8 mg/kg,水田0.5 mg/kg)。采集的土壤样品中,仅有3.8%点位的样品汞含量低于贵州省土壤背景值,说明研究区调查土壤汞普遍存在污染现象。由于工业园区涉汞生产活动可以排放大量的汞,并在厂区附近快速沉降,导致该区域土壤汞含量远超贵州省土壤的背景值(0.11 mg/kg)^[17]。

研究区位于西南地区重要的汞矿化带,具有典型的喀斯特地貌特征。该区域的土壤汞含量背景值高于全国平均水平,这不仅因为喀斯特石灰岩地区内源型母质和自然成土过程形成了较高的背景值,还与特殊的水文地质条件紧密相关,这些条件包括集中的强降雨、复杂的地形和发达的地下河系等。这些因素与工矿业活动相互作用,导致该区域土壤中汞的空间分布特征

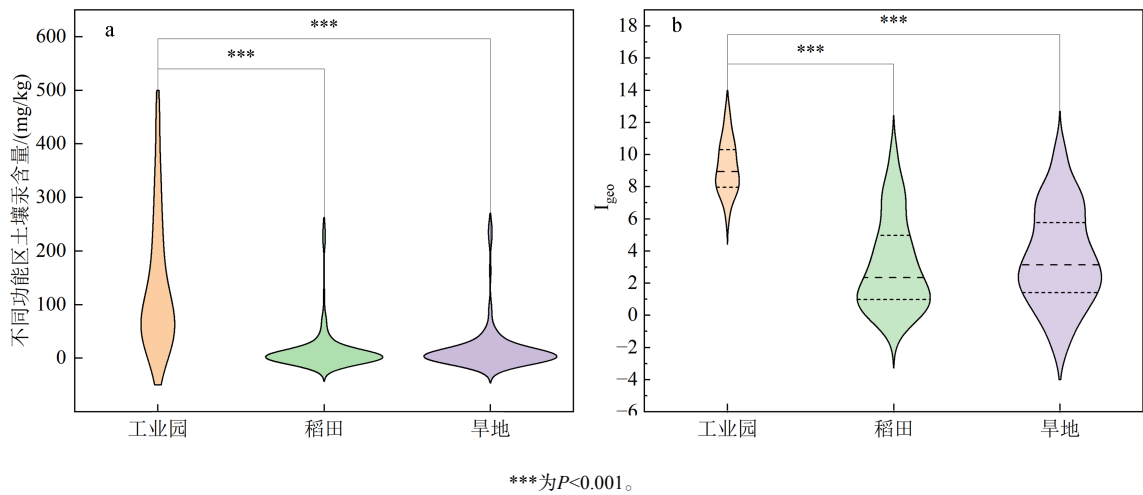


图1 汞污染区不同功能区土壤样品汞含量和地累积指数

Fig.1 Hg concentrations in different soil-using types and the I_{geo} of soil Hg

表2 不同污染区土壤汞含量

Table 2 Comparison of soil Hg concentrations in different polluted areas

污染区	研究区	汞含量/(mg/kg)	范围/(mg/kg)	变异系数/%	背景值	文献
汞矿区	贵州滥木厂汞矿	150 ^b	5.0~610	—	0.11	[24]
	贵州丹寨金汞矿	20.4±22.7 ^b	1.13~77.1	—	0.11	[25]
	湖南凤凰茶田汞矿	131±146 ^c	—	1.11	0.09	[26]
	伊德里亚汞矿	179±265 ^c	6.9~1 550	—	—	[27]
	西班牙阿尔马登汞矿	1 710±43 ^c	5~1 810	—	—	[28]
工业园区	重庆某体温计厂区	250±873 ^a	0.19~5 120	3.5	0.06	[13]
	广州某工业区	0.61 ^a	0.03~2.40	—	0.16	[29]
	衡南县松江工业园	0.29±0.17 ^a	0.082~0.784	0.6	0.12	[30]
	重庆长寿区工业园	45±16 ^a	18.8~79.5	0.37	0.06	[31]
	宁波某工业园	0.29±0.3 ^a	0.01~0.91	0.9	0.11	[32]
	霍尔立夫卡工业区	12±9 ^a	3.7~29	—	—	[33]
燃煤电厂区	山西阳泉市某电厂	0.62±0.51 ^c	0.07~1.02	—	0.02	[34]
	陕西宝鸡市千河电厂	0.78 ^b	0.09~1.97	0.57	0.03	[35]
	毕节金沙电厂	0.70±0.49 ^c	0.22~2.49	0.71	0.11	[36]
	贵州玉屏县大龙电厂	0.65±0.17 ^c	0.30~0.89	—	0.11	[37]
有色金属冶炼区	湖南株洲市铅锌冶炼厂	2.6±1.7 ^c	1.2~6.1	0.6	0.09	[38]
	贵州丹寨兴仁镇铅锌厂	0.56±0.12 ^c	0.23~1.13	—	0.11	[39]
	广东韶关某铅锌冶炼厂	3.78±1.35 ^c	0.007~13.0	1.3	0.1	[40]
	加拿大弗林弗隆冶炼厂	28±4 ^c	0.5~99	—	0.3	[41]
	华中某废弃冶铅厂	37.0±36.2 ^c	0.6~107.3	1	0.04	[42]

注：a-工业园区，b-稻田，c-厂/矿区，“—”无数据。

显著。

通过对比贵州省内及全国其他汞污染区的调查结果,如表2所示,研究区土壤汞含量高于其他地区,例如:贵州滥木厂汞矿^[24]、贵州丹寨金汞矿区^[25]及湖南凤凰茶田汞矿^[26],但低于国外汞矿区,例如:斯洛文尼亚伊德里亚汞矿^[27]、西班牙阿尔马登汞矿^[28]等,这可能与全球汞矿带的地质背景相关。对比研究区工业园区土壤样品汞含量,高于国内其他类型工业污染区,例如:广州^[29]、衡阳^[30]、重庆^[31]、宁波^[32]等工业园区、有色冶炼-化工生产基地、锌冶炼和氯碱工业等,这可能与这些行业原材料中的汞含量远低于废汞触媒的汞含量有关。

2.2 土壤汞污染生态风险评价

地累积指数通过比较当前重金属浓度与地质背景值来评估污染程度,这种方法不仅考虑了人为污染因素,还能够较好地考虑研究区典型喀斯特地貌地质背景的影响。

研究区不同类型土壤重金属汞的地累积指数评价结果如图1b所示,地累积指数平均值由大到小依次为工业园(9.24)、旱地(3.60)和稻田(3.10)。工业园土壤的

地累积指数属于极强污染等级,旱地土壤和稻田土壤中超标准的点位分别占88.1%和91.5%。与省内其他典型喀斯特地区相比,如毕节和六盘水等地的农田土壤污染程度为无污染至中污染水平^[17],研究区仅有8.7%的点位为无污染等级。这表明各类型土壤已整体受到不同程度的汞污染。地累积指数的大小可以指示生态风险的高低,较高的地累积指数值意味着重金属污染严重,其累积效应显著,可能对生态系统和人类健康构成较大风险。

工业园周边土壤汞污染程度较高,这与矿业非充分冶炼的汞矿废渣和废液等紧密相关。长时间、高负荷的汞排放会导致附近地区土壤汞含量升高。本研究所采集的旱地土壤远离工业园区,受矿山开采富汞物质的影响较小,污染程度轻微。个别旱地土壤汞含量较高可能源于历史上炼汞活动遗留的污染。同时,居民利用流经矿区的污染河水灌溉,进一步加重了稻田土壤的汞污染水平。

2.3 土壤暴露健康风险评价

2.3.1 健康风险水平

基于生物可给性(表1),各年龄人群中不同土壤暴

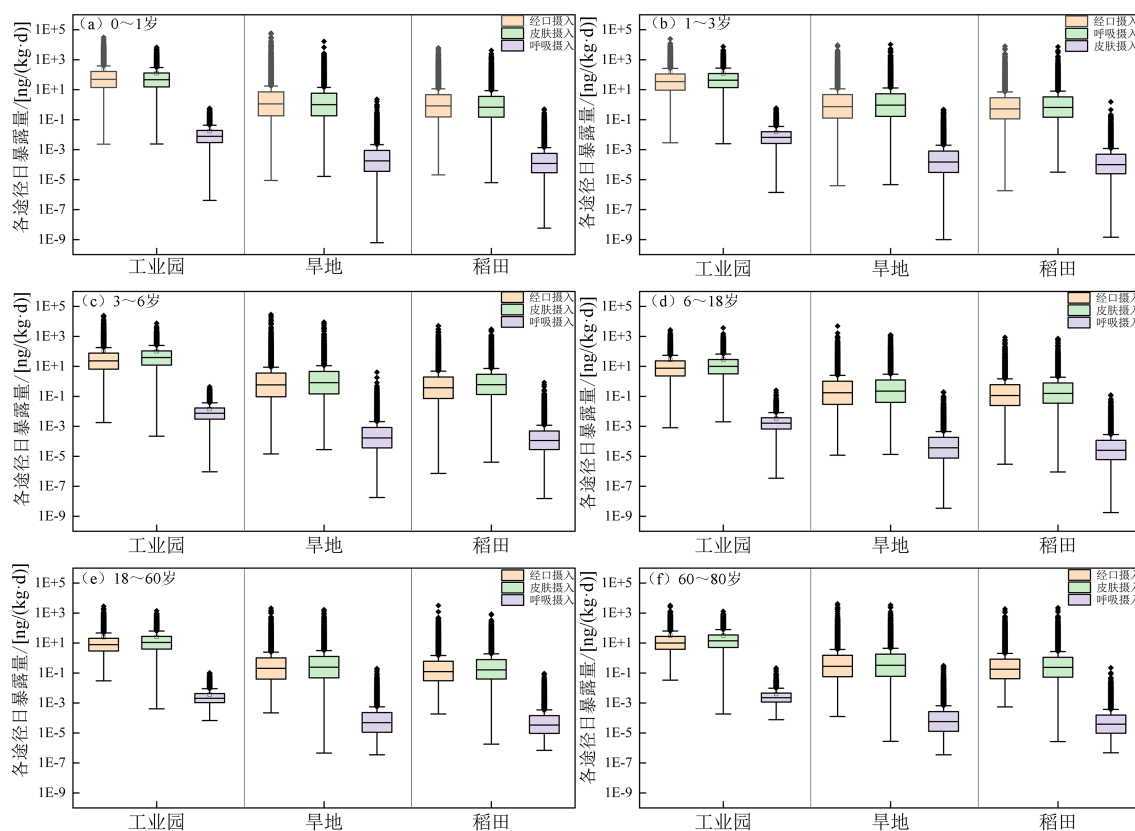


图2 基于蒙特卡洛模拟的3类摄入途径对各年龄段人群的汞暴露量评价

Fig.2 Evaluation of the average daily mercury exposure of three types of soils for different ages based on Monte Carlo simulations

露途径的汞日暴露量如图2所示。经口摄入、呼吸摄入及皮肤接触汞日暴露量范围分别为 $7.99 \times 10^{-4} \sim 3.11 \times 10^4$ 、 $3.45 \times 10^{-7} \sim 1.41 \times 10^{-1}$ 和 $2.19 \times 10^{-4} \sim 7.50 \times 10^3$ ng/(kg·d),其日暴露量阈值^[43]分别为 3×10^2 、 7.0×10^1 和 2.1×10^1 ng/(kg·d)。

工业园土壤、旱地土壤和稻田土壤的经口摄入日暴露量均值分别为 2.26×10^2 、 6.1×10^1 和 1.8×10^1 ng/(kg·d);呼吸摄入日暴露均值分别为 1.73×10^{-2} 、 3.89×10^{-3} 和 1.68×10^{-3} ng/(kg·d);皮肤摄入日暴露均值分别为 1.27×10^2 、 2.12×10^1 和 1.12×10^1 ng/(kg·d)。对于不同土壤类型而言,工业园土壤对人群的健康风险明显高于旱地土壤和稻田土壤。依据各途径的汞暴露量平均值,经口途径日暴露量的占比为58.4%,其次皮肤途径的41.6%和呼吸途径的0.01%。总体来看,经口摄入途径的汞暴露量可与皮肤接触途径汞暴露量相当,表明皮肤接触摄入途径的日暴露量不可忽视。同时,虽然3类土壤暴露途径的汞暴露量的平均值小于各对应阈值,但经口途径和皮肤途径有一定比例点位样品超过阈值。其中,工业园土壤分别有56.9%(经口摄入途径)和67.8%(皮肤接触途径)点位超过阈值,其次为旱地(经口摄入途径1.87%,皮肤接触途径8.11%),最低为稻田土壤(经口摄入途径1.06%,皮肤接触途径4.57%)超过阈值。

在呼吸吸入和皮肤接触途径中,儿童的健康风险高于成人可能与儿童特定的呼吸量、体表面积与体重比的生理特征差异有关。在同一类型土壤中,不同年龄阶段儿童的日暴露量从高到低依次为0~1岁>1~3岁>3~6岁>6~18岁。其中,0~1岁儿童的经口摄入途径汞日暴露量远高于其他阶段人群,这可能与其体重较轻和经口摄入土壤颗粒物量高于成人有关。在成人阶段,60岁以上人群汞日暴露量高于18~60岁人群,这可能与60岁以上老人因身体机能退化,免疫能力降低,并且老人的暴露时间过长有关。总体来看,年龄越小,其土壤暴露途径汞日暴露量越高。同时,不同类型土壤中,工业园土壤的汞日暴露风险远大于旱地和稻田土壤,这与周边地区的土壤高汞浓度紧密相关。因此,鉴于儿童每单位体重的呼吸率更高、接触土壤后经口活动较为频繁以及对重金属毒性的刺激反应更加敏感,应该培养儿童养成勤洗手、勤洗脸和勤刷牙的个人卫生习惯,尽可能避免接触污染土壤,从源头处预防和减少对儿童身体健康的威胁。

国内学者针对不同污染区土壤调查结果,例如:刘宏波等^[44]调查全国各省矿区周边土壤,报道了矿区周边土壤汞对儿童的经口、皮肤和呼吸摄入量分别为

1.1×10^1 、 8.8×10^{-2} 和 3.4×10^{-4} ng/(kg·d),徐平等^[45]报道陕西青铜沟汞矿区附近稻田居民的土壤经口摄入、皮肤和呼吸摄入途径汞日暴露量分别为 2.07×10^2 、 7.05×10^{-1} 和 1.5×10^1 ng/(kg·d),孙睿婕等^[46]报道在万山区瓦屋河下游某处稻田附近居民的土壤暴露途径经口摄入汞日暴露量为 0.71×10^1 ng/(kg·d),皮肤摄入为 3.4×10^{-1} ng/(kg·d),其非致癌风险小于1。这表明农田种植区和厂区附近农田土壤都可能对儿童和成人产生潜在的健康风险,但整体上工业园区附近土壤汞的人体健康风险高于农田种植区,这可能与矿产冶炼活动导致土壤汞积累相关。因此不同地区的土壤汞含量对健康风险评估的影响显著,且各地区的汞暴露风险存在差异。

总体来看,以上同类调查报道的3种不同土壤暴露途径的汞日暴露量均低于阈值和本研究结果,尤其是皮肤摄入途径上差距较大。这种差异可能与土壤汞含量的空间分布不均匀有关,这种分布特征与当地工业活动和采矿区域密切相关,在进行风险评估时应予以考虑。此外,当地的环境条件与生活方式也会影响皮肤暴露面积和暴露持续时间,例如天气炎热和长时间从事农作活动导致皮肤暴露面积和时间增加,从而在计算皮肤摄入途径时产生较大差异。以往研究与本研究在计算暴露风险时所使用的暴露参数并不一致,不同地区和民族的人群的暴露参数存在较大的差异,相同暴露剂量在不同的评估指标下也表现出极大的差异。因此,在计算人体暴露风险时,应首先考虑采取本国暴露参数手册,并结合当地实际情况进行调整后再计算。

2.3.2 敏感性分析

不同年龄段的暴露参数敏感性分析结果如图3所示。土壤汞日均暴露风险的预测因子包括汞含量、经口摄入率、体重、皮肤暴露面积、皮肤黏附因子、暴露频率和暴露持续时间。敏感度值越大代表对风险结果的影响程度越大^[47]。在不同暴露参数中,土壤汞含量对风险影响最大,贡献率达52.1%至67.5%,这可能与研究区土壤汞含量分布不均匀有关。经口摄入率的不确定性仅次于土壤汞含量,为49.7%至63.8%。0~6岁儿童由于卫生意识缺乏,经口摄入率不稳定导致其不确定性相对其他年龄段较高,成年后其经口摄入率相对稳定。其次是暴露频率、暴露持续时间和皮肤黏附因子,对不同人群的敏感性相对较小;最后是皮肤暴露面积对日暴露量几乎无影响。另外,体重对于不同人群的日暴露风险呈现负的敏感性,说明体重增加往往会使得日暴露风险降低。

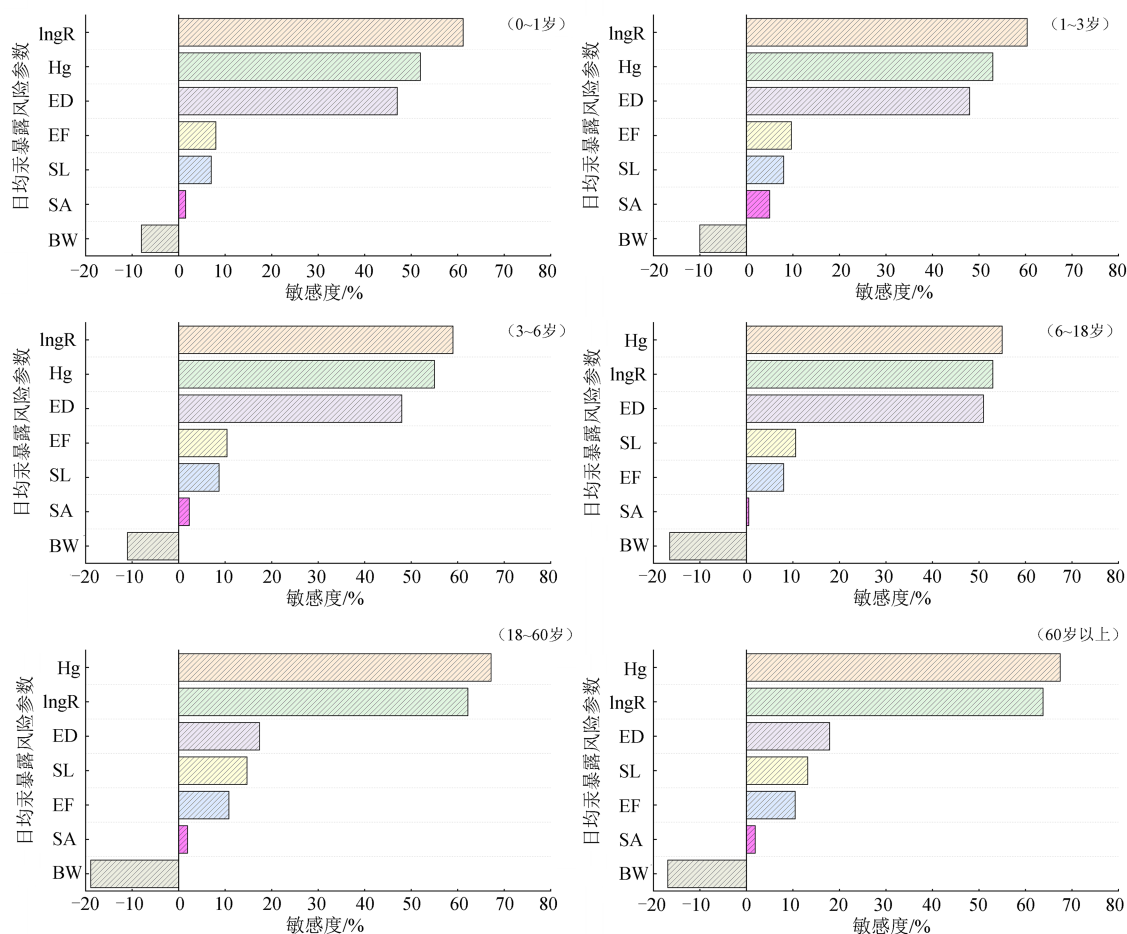


图3 不同年龄段日均汞暴露风险的敏感性分析

Fig.3 Sensitivity analysis of the risk of average mercury exposure in different age groups

3 结论

本文通过系统研究贵州喀斯特地区某汞污染区不同类型土壤,从不同土地利用类型角度出发,结合汞的生物可给性,系统评价汞污染水平和估算不同年龄段人群土壤汞暴露风险水平,并取得了以下几点主要结论:

1)研究区工业园土壤汞均为极重污染状态,而旱地和稻田土壤中点位超标率分别为88.1%和91.5%,存在较重的土壤汞累积。

2)考虑生物可给性,经口摄入为土壤汞暴露的主要途径,其次为皮肤接触途径,最低为呼吸吸入途径。不同年龄段个体的健康风险存在明显差异,其中儿童的

日暴露风险显著高于成年人。

3)儿童阶段(0~18岁)年龄段中敏感性最强的是经口摄入率,解释了49.7%~63.8%的日暴露风险的不确定性,而成年(18~60以上)后中敏感性最强的是土壤汞浓度,解释了52.1%~67.5%的日暴露风险的不确定性,其次分别为经口摄入率、暴露持续时间和暴露频率等。体重的增加则会使得日暴露风险降低。

4)鉴于工业园周边土壤对成人和儿童健康的严重威胁,建议居民应尽量减少或停止在其附近的户外活动,并注意个人清洁卫生。同时,应加强该地区重点区域汞污染土壤的监测和治理工作,切实降低汞及汞化合物等污染物对居民造成的潜在健康风险。

参 考 文 献

- [1] Zhao B, O'Connor D, Shen Z T, et al. Sulfur-modified biochar as a soil amendment to stabilize mercury pollution: an accelerated simulation of long-term aging effects[J]. Environmental Pollution, 2020, 264: 114687.
- [2] 仇荣亮, 仇浩, 雷梅, 等. 矿山及周边地区多金属污染土壤修复研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(6): 1085-1091.
- [3] Higuera P, Oyarzun R, Lillo J, et al. The almadén district (Spain): anatomy of one of the world's largest Hg-contaminated sites[J]. Science of the Total Environment, 2019, 688: 1328-1340.

- Environment, 2006, 356(1/2/3): 112–124.
- [4] 赵彬, 彭天玥, 张昊, 等. 汞污染场地特征识别与健康风险研究[J]. 环境工程, 2023, 41(4): 205–212.
- [5] 仇广乐, 冯新斌, 王少锋, 等. 贵州汞矿矿区不同位置土壤中总汞和甲基汞污染特征的研究[J]. 环境科学, 2006, 27(3): 3550–3555.
- [6] 李秀华, 赵玲, 滕应, 等. 贵州汞矿区周边农田土壤汞镉复合污染特征空间分布及风险评估[J]. 生态环境学报, 2022, 31(8): 1629–1636.
- [7] 尹德良, 何天容, 安艳玲, 等. 万山汞矿区稻田土壤甲基汞的分布特征及其影响因素分析[J]. 地球与环境, 2014, 42(6): 703–709.
- [8] Jiang L, Zhang R H, Zhang L N, et al. Improving the regulatory health risk assessment of mercury-contaminated sites[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 402: 123493.
- [9] Wu Z Y, Zhang L N, Xia T X, et al. Heavy metal pollution and human health risk assessment at mercury smelting sites in Wanshan district of Guizhou Province, China[J]. RSC Advances, 2020, 10(39): 23066–23079.
- [10] 侯文娟, 高江波, 彭韬, 等. 结构-功能-生境框架下的西南喀斯特生态系统脆弱性研究进展[J]. 地理科学进展, 2016, 35(3): 320–330.
- [11] Li J, Heap A D. Spatial interpolation methods applied in the environmental sciences: a review[J]. Environmental Modelling & Software, 2014, 53: 173–189.
- [12] Zhao B, O'Connor D, Huang Y, et al. An integrated framework for source apportionment and spatial distribution of mercury in agricultural soil near a primary ore mining site[J]. Chemosphere, 2024, 353: 141556.
- [13] 朱小龙, 卢再亮, 魏小芳, 等. 体温计生产企业场地汞污染特征及健康风险评价[J]. 地球环境学报, 2014, 5(4): 277–281, 291.
- [14] 国家市场监督管理总局、中国国家标准化管理委员会. 土壤质量 土壤采样技术指南: GB/T 36197—2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.
- [15] 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.
- [16] Muller G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine river [J]. Geojournal, 1969, 2(3): 108–118.
- [17] 刘南婷, 刘鸿雁, 吴攀, 等. 典型喀斯特地区土壤重金属累积特征及环境风险评价[J]. 农业资源与环境学报, 2021, 38(5): 797–809.
- [18] 国家卫生健康委员会. 化学物质环境健康风险评估技术指南: WS/T 777—2021[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.
- [19] Ye P Q, Abliz A, Sun X L, et al. Human health-risk assessment of heavy metal-contaminated soil based on Monte Carlo simulation[J]. Scientific Reports, 2023, 13(1): 7033.
- [20] USEPA. Exposure factors handbook [R]. Washington DC: Office of Research and Development, 2011.
- [21] 赵秀阁, 段小丽. 中国人群暴露参数手册(成人卷)概要[M]. 北京: 中国环境出版社, 2014.
- [22] 段小丽. 中国人群暴露参数手册(儿童卷)概要[M]. 北京: 中国环境出版社, 2016.
- [23] 生态环境部, 国家市场监督管理总局. 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准: GB 15618—2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.
- [24] 仇广乐. 贵州省典型汞矿区汞的环境地球化学研究[D]. 贵阳: 中国科学院研究生院(地球化学研究所), 2005.
- [25] 喻子恒, 黄国培, 张华, 等. 贵州丹寨金汞矿区稻田土壤重金属分布特征及其污染评估[J]. 生态学杂志, 2017, 36(8): 2296–2301.
- [26] 李永华, 孙宏飞, 杨林生, 等. 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[J]. 地理研究, 2012, 31(1): 63–70.
- [27] Teršič T, Gosar M. Preliminary results of detailed geochemical study of mercury at the ancient roasting site Pšenk (Idrija area, Slovenia)[J]. Geologija, 2009, 52(1): 79–86.
- [28] Millán R, Gamarra R, Schmid T, et al. Mercury content in vegetation and soils of the Almadén mining area (Spain)[J]. Science of the Total Environment, 2006, 368(1): 79–87.
- [29] 李军辉, 卢瑛, 张朝, 等. 广州石化工业区周边农业土壤重金属污染现状与潜在生态风险评价[J]. 土壤通报, 2011, 42(5): 1242–1246.
- [30] 彭友娣, 邱国良, 蒋慧丽, 等. 衡阳松江工业园土壤重金属的污染研究[J]. 安全与环境工程, 2013, 20(1): 45–48, 59.
- [31] 刘坤, 李雨桐, 余海, 等. 重庆某工业园土壤重金属污染特征、风险及源解析[J]. 中国环境监测, 2024, 40(2): 74–83.
- [32] 吕飞, 王慧倩, 陈益波, 等. 宁波市工业区周边小区域尺度耕地土壤重金属污染源解析及风险评价[J]. 皮革制作与环保科技, 2024, 5(1): 132–136.
- [33] Conko K M, Landa E R, Kolker A, et al. Arsenic and mercury in the soils of an industrial city in the Donets basin, Ukraine[J]. Soil and Sediment Contamination, 2013, 22(5): 574–593.
- [34] 边林秀, 霍俊锋, 任志刚, 等. 阳泉某燃煤电厂土壤汞污染及学生发汞含量的调查研究[J]. 山西卫生健康职业学院学报, 2020, 30(5): 76–77.
- [35] 张军, 李旭, 刘磊玉, 等. 某燃煤电厂周边农田土壤重金属污染特征及源解析[J]. 环境科学, 2023, 44(12): 6921–6932.
- [36] 范明毅, 杨皓, 黄先飞, 等. 典型山区燃煤型电厂周边土壤重金属形态特征及污染评价[J]. 中国环境科学, 2016, 36(8): 2425–2436.
- [37] 李家飞, 刘鸿雁, 陈竹, 等. 不同污染区土壤汞的分布特征及变化规律[J]. 土壤, 2020, 52(1): 160–166.
- [38] 梁增强, 杨菁. 典型冶炼厂场地土壤重金属污染特征及生态风险评价[J]. 河北环境工程学院学报, 2024, 34(1): 77–82.
- [39] 江丽, 钟九生, 黄国金, 等. 贵州丹寨县铅锌矿区小流域土壤重金属污染特征及生态风险评价[J]. 有色金属: 冶炼部分, 2021(3): 57–64.
- [40] 李强, 曹莹, 何连生, 等. 典型冶炼行业场地土壤重金属空间分布特征及来源解析[J]. 环境科学, 2021, 42(12): 5930–5937.
- [41] Eckley C S, Blanchard P, McLennan D, et al. Soil-air mercury flux near a large industrial emission source before and after closure (flin flon, Manitoba, Canada)[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(16): 9750–9757.
- [42] 张雨菲, 谭静强, 邓敏, 等. 华中某铅冶炼场地土壤重金属空间分布及其生态风险评价[J]. 中国科学院大学学报, 2022, 39(4): 481–489.
- [43] 中华人民共和国生态环境部. 建设用地土壤污染风险评估技术导则: HJ 25.3—2019[S]. 北京: 中国环境出版集团, 2019.
- [44] 刘宏波. 全国矿区周边土壤重金属浓度变化分析与风险评价[D]. 赣州: 江西理工大学, 2022.
- [45] 徐平平. 汞矿区汞污染的环境风险评价研究: 以青铜沟汞矿区为例[D]. 济南: 山东师范大学, 2013.
- [46] 孙睿婕. 贵州某汞矿区下游土壤-农作物系统汞污染现状及风险评估[D]. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2018.
- [47] 方晴, 洗萍, 蒙政成. 基于蒙特卡罗模拟的农用地土壤健康风险评价[J]. 环境工程, 2021, 39(2): 147–152.

Concentrations and Health Risk Assessment of Mercury in Surface Soil in a Typical Karst Mercury-polluted Area in Guizhou Province

LIU Hongjiang^{1,2}, NING Shuguang³, XU Zhidong², LIANG Longchao¹, CHEN Zhuo¹, QIU Guangle^{2,*}

(1. School of Chemistry and Materials Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China;

2. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 3. The Fifth Exploration Team of Shandong Bureau of Coal Geology, Jinan 250102, China)

Abstract: To investigate the mercury (Hg) pollution levels in different types of farmland soils and the risk of soil Hg exposure to residents in a typical Hg-polluted area in Guizhou Province, surface soil samples of different types were collected. The ecological risk assessment was conducted using the Geo-accumulation Index method. Combined with Monte Carlo simulation and a health risk assessment model, this study systematically evaluated the health risks caused by Hg-contaminated soils to different age populations including 0-1 years, 1-3 years, 3-6 years, 6-18 years, 18-60 years and >60 years. The results showed that the average Hg concentration (mean $\pm$ standard deviation) around industrial park soil, dry land soil, and paddy soil were (136 ± 122) , (13.8 ± 39.4) , and (17.3 ± 43.9) mg/kg, respectively, all exceeding the soil background value of Guizhou Province (0.11 mg/kg). The geo-accumulation index risks of soil pollution around the industrial park, dry land, and paddy field were 9.24, 3.60 and 3.10, respectively. The health risk assessment of soil exposure indicated that oral ingestion was the main route of exposure to soil mercury, accounting for 58.4%, and the daily exposure to mercury for children aged 0-6 years was higher than that for adults aged 18-60 years. Given the health risk levels caused by mercury-contaminated soil, local residents, especially sensitive populations such as children and pregnant women, should consider controlling or reducing outdoor activities in mercury-polluted areas to minimize potential health risks from soil mercury pollution.

Keywords: mercury mining area; soil mercury pollution; health risk assessment