

沿海和内陆地区居民汞暴露量对比*

牛小丽 张 瑛** 周集体

(大连理工大学化工与环境生命学部环境学院, 工业生态与环境工程教育部重点实验室, 大连, 116024)

摘 要 通过对沿海和内陆居民食用水产品消费情况调查以及居民头发汞含量的分析, 对不同地区普通居民的汞暴露水平进行了对比研究. 居民水产品的消费情况采用调查问卷的形式, 对沿海地区大连和内陆地区河南两地普通居民进行了随机调查, 并同时采集被调查者的头发作为汞暴露情况的生物样本. 本次研究共收集到有效调查问卷及头发样本 213 份 (大连 112 份; 河南 101 份), 两地居民水产品消费量分别为: 大连 $104 \text{ g}\cdot\text{d}^{-1}$, 河南 $74 \text{ g}\cdot\text{d}^{-1}$; 收集到的头发样本采用 DMA-80 测汞仪 (按美国 EPA-7473 的方法) 进行总汞含量的测定. 头发总汞含量分析结果显示, 大连为 $(0.363 \pm 0.256) \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 河南地区为 $(0.192 \pm 0.167) \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. 两地区对同一年龄段居民发汞水平比较发现, 大连地区居民发汞水平明显高于河南地区. 以美国环境保护署 (EPA) 参考剂量 $1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 作为发汞基准, 大连地区的超出比例为 3%, 河南地区的超出比例为 1%. 该研究结果为了了解我国普通居民的汞暴露情况以及后续的汞暴露风险的定量计算提供了基础数据.

关键词 汞暴露风险, 发汞含量, 水产品食用量, 沿海与内陆.

自 20 世纪 50 年代日本九州水俣湾 (Minamata Bay) 发生第一次汞中毒事件以来, 在瑞典、伊拉克、巴基斯坦及我国松花江流域等地相继发生了汞中毒事件^[1]. 存在于自然环境中的汞可在微生物作用下转化为毒性更强的甲基汞, 通过水生食物链富集于鱼类和其它水生动物体内, 最终通过食物链进入人体^[2-3]. 随着工业化进程的不断深入, 汞污染正在对人类的健康和生存环境造成极大危害, 汞已经成为一种全球性的污染物^[4-5].

大量研究已经表明人体汞暴露会对人类健康产生不利影响, 影响胎儿神经系统等的发育、对成人的肾脏、心血管等也可能造成危害^[6-7]. 据研究表明, 人体汞的暴露主要是食用了被汞污染的鱼、贝类等水产品^[8]. 美国食品与药品管理局 (FDA) 和环境保护署 (EPA) 于 2004 年联合建立了鱼类食用建议, 建议将要怀孕的女性、孕妇、哺乳期妇女和儿童不要摄取某些鱼类, 而是食用含汞较低的水产品^[9]. 随着汞污染的不断加剧, 建立与完善不同地区汞暴露风险与水产品消费间的定量关系已成为一个迫切的任务.

为减少来自鱼类的汞暴露风险, 世界各国及国际组织对鱼体汞含量进行了限定, 如美国 FDA 规定鱼体甲基汞限值为 $1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (2001 年)^[10], EPA 规定标准为 $0.3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[11] (2001); 我国对鱼体汞含量也做了相应规定, 即非肉食性鱼类汞含量限定为 $0.5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 肉食性鱼类为 $1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (GB2762—2005)^[12]. 同时, 关于鱼类^[13]、谷物^[14]等食品及人体汞含量^[15-17]的调查研究也有很多的报道, 但是对汞的深入研究主要集中在汞矿或汞中毒地区, 如在贵州汞矿区及松花江流域类似的研究比较多^[18-19]. 对于非职业普通人群的汞暴露, 大都停留在对人体内的汞暴露量的调查研究上, 且大都为二十世纪七八十年代的数据, 随着工业的发展及汞的不断排放, 以及人们对于健康要求的提高, 现如今人群体内的汞暴露水平成为了人们迫切想要了解的问题. 近年来有关汞暴露及其影响因素的研究较少, 有研究表明, 位于中国贵州汞矿附近及周边的南方地区, 大米是人群汞暴露的一个主要途径^[20-21]; 而对于沿海地区, 水产品已被证实是影响人体汞暴露的重要因素^[22-24]. 大连是中国北方的沿海城市, 海产品的食用量相对较多, 所以有必要对大连地区的人群汞暴露情况进行系统的研究.

本研究以沿海城市大连的普通居民为研究对象, 选择内陆河南地区作为对照, 对沿海和内陆地区普通居民的汞暴露量进行对比研究, 以期了解沿海与内陆居民汞暴露现状及差别, 为建立沿海和内陆居民

2012 年 3 月 8 日收稿.

* 国家自然科学基金 (20947002); 大连理工大学研究生教改基金 (JG1024); 大连理工大学基本科研业务费科研专题项目 (理科基础科研专题) 资助.

** 通讯联系人, Tel: 0411-84706251; E-mail: yzhang@dlut.edu.cn

不同的汞暴露风险与水产品消费间的定量关系奠定基础,从而为我国汞暴露评估标准提供依据。

1 材料与方 法

1.1 调查对象与方式

居民水产品消费情况采用问卷调查的形式进行,调查问卷内容主要包括调查者的年龄、身高、体重、水产品的消费情况(主要包括水产品的消费种类、水产品每天的消费量,最近 3 d 的食用次数等)。大连地区的调查于 2010 年 9—12 月进行,调查范围主要为大连理工大学周边地区;河南地区的调查于 2011 年 1—2 月进行,调查对象主要是开封和焦作两地的普通居民。本次调查采取随机调查的方式进行。

1.2 头发样本的收集

头发样本的收集在被调查者完成调查问卷后自愿提供。样本的采集、保存及预处理按美国 EPA-7473 规定的方法进行:在被调查者的后枕部距头皮 2.5 cm 之内的部分头发采用不锈钢剪刀剪下 1—2 g 的头发作为分析样品,装入纸封袋,编号,常温保存,带回实验室,放入 4 ℃ 冰箱中备用。

1.3 发汞的分析与质量控制

收集到的头发样本先用中性洗发水清洗,再用自来水冲洗干净,然后用蒸馏水冲洗 3 次,置于阴凉通风处风干。发汞含量分析采用 DMA-80 自动测汞仪(美国 Milestone 公司),按照美国 EPA-7473 规定的方法进行。头发总汞含量的检测方法如下:取大约 20 mg 头发样品加入进样舟,放入 DMA-80 自动测汞仪,进行汞含量检测。每个样本重复测定 3 次,最后取平均值。每次实验开始以及每测定 50 次样本分析一次质控品(标准物质黄鱼 DORM-3),以确保测定样品的精确性(参考值 $(0.355 \pm 0.056) \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,实测值 $(0.350 \pm 0.007) \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,回收率为 94.4%—101.4%,12 次测定结果的相对标准偏差 RSD = 2.1%)。每次实验前及每间隔 30 个样本进行一次空白测定,以确保系统处于无污染状态。

1.4 数据分析

所有数据均采用 SPSS17.0 进行统计分析。利用非参数 Kolmogorov-Smirnov 检验是否服从正态分布,采用非参数 Mann-Whitney 检验比较两地区及不同因素下发汞浓度的差异,利用 Spearman 相关系数检验两变量的相关性,分析过程中显著性水平定为 0.05 和 0.01 ($P < 0.05, P < 0.01$)。

2 结果与讨论

2.1 大连地区样本特征及发汞水平

大连地区共收集样本 112 份(女性占 38%,男性占 62%),平均年龄为 22.1(17—32)岁,平均身高 170.7 cm,平均体重 59.6 kg,水产品食用量平均为 $104 \text{ g} \cdot \text{d}^{-1}$;居民发汞浓度的频率分布见图 1。

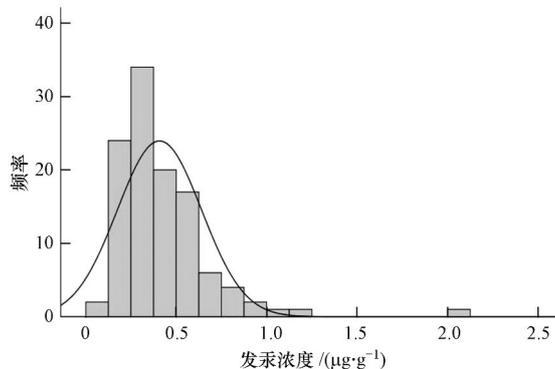


图 1 大连地区居民发汞频率分布

Fig. 1 Frequency distribution of total hair mercury of residents in Dalian

发汞浓度服从对数正态分布($P = 0.958$),几何平均值为 $0.363 \pm 0.256 (0.109—2.025) \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,其中女性为 $0.357 (0.111—2.025) \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,男性 $0.368 (0.109—1.156) \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,由图 2 可以看出男性发汞

的浓度与女性差别不大.按照美国 EPA 的参考剂量 $1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 作为发汞的基准浓度,在本研究中收集到的 112 份样本中,有 3 份发汞浓度大于 $1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,超出比例大约为 3% (其中 1 份大于 $2 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$).

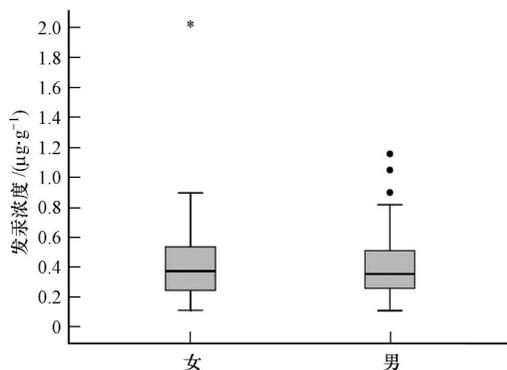


图2 大连地区男女居民的发汞浓度

箱式图线由上到下分别为最大值、75%分位数、50%分位数、25%分位数、最小值,●为异常值,*为极值.下同

Fig.2 Hair mercury concentrations of male and female in Dalian

2.2 河南地区样本特征及发汞水平

河南地区共收集样本 101 份,其中女性占 55%,男性占 45%,平均年龄为 23.6 (9—56) 岁,平均身高 163.2 cm,平均体重 56.6 kg,水产品每日的食用量平均为 74 g.河南地区样本的居民发汞含量服从对数正态分布 ($P=0.410$) (图 3),居民发汞浓度几何平均值为 $0.192 \pm 0.167 (0.072—1.418) \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,其中女性为 $0.185 (0.072—1.418) \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,男性为 $0.200 (0.091—0.603) \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (图 4,经非参数检验两者没有显著性差异 ($P=0.433$)).河南收集的 101 份样本中有 1 人发汞浓度大于 $1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,高于 EPA 规定的参考剂量,超出比例大约为 1%.

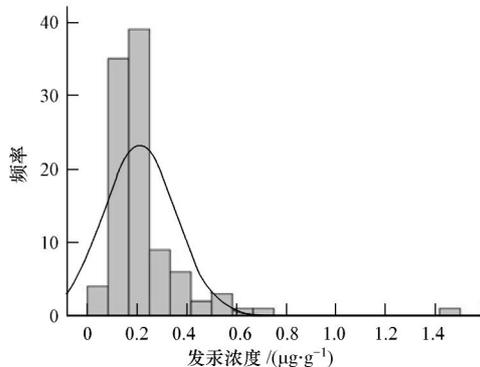


图3 河南地区居民发汞频率分布

Fig.3 Frequency distribution of total hair mercury of residents in Henan

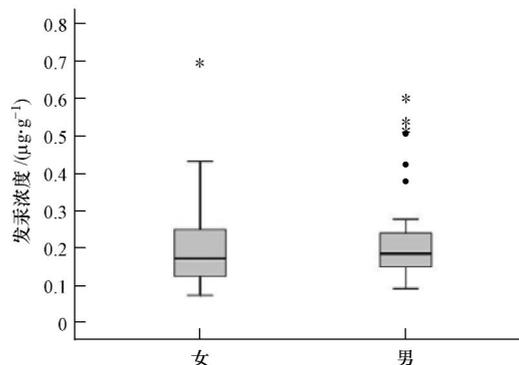


图4 河南地区男女居民的发汞浓度

Fig.4 Hair mercury concentrations of male and female in Henan

同时,对于本地区不同年龄段的头发样本进行了分类比较,结果发现该区居民发汞水平随年龄的增加有不断增加的趋势,30—39 岁人群发汞含量最高.但是,由于受到收集到的样本数量的限制,有关年龄和发汞含量的关系还需要进行更为深入的研究.

2.3 两地区居民发汞水平比较

为了更好地比较两地区居民发汞浓度的差异,选取两地被调查者年龄比较集中的年龄段,10—29 岁之间的人群样本进行对比.结果显示,大连地区居民发汞几何平均浓度为 $(0.362 \pm 0.257) \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (女: $0.355 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,男: $0.367 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$),其 95% 置信区间为 $0.156—0.853 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$;河南地区发汞几何平均为 $(0.184 \pm 0.118) \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (女: $0.175 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,男: $0.192 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$),其 95% 置信区间为 $0.084—0.504 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.大连地区发汞浓度明显高于河南地区,大约为河南地区的两倍 (图 5);两地区居民发汞浓度存在显著性差异 ($P < 0.01$).

2.4 发汞水平的相关因素分析

利用 Spearman 相关系数对可能影响发汞浓度水平的因素(如年龄、身高、体重及水产品消费情况等)进行相关性分析,结果发现在大连地区,发汞浓度与年龄、食用量、食用次数呈正相关,而与身高、体重呈负相关,但相关性都很小;在河南地区,发汞含量与年龄、身高、体重、食用量及食用次数均呈正相关,其中与年龄相关性最大,相关系数为 $r=0.306$ ($P=0.002$). 这可能与收集到的样本年龄范围有关,河南地区年龄在 9—56 岁,年龄范围相对较大,而大连地区为 17—32 岁,样本年龄范围比较小. 对河南地区居民发汞浓度与年龄进行线性拟合,拟合方程为 $y=0.0024x+0.168$, $r=0.027$ (图 6).

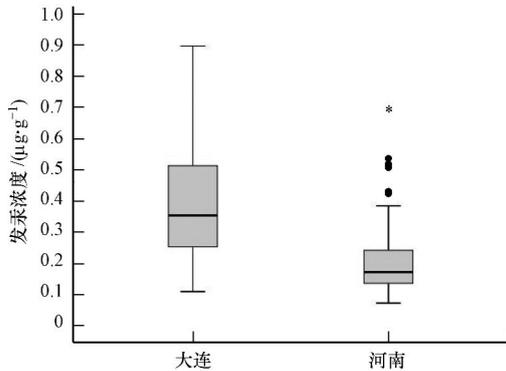


图 5 同一年龄段(10—29)两地居民发汞浓度

Fig. 5 Hair mercury concentrations of residents of the same age (10—29 years old) in Dalian and Henan

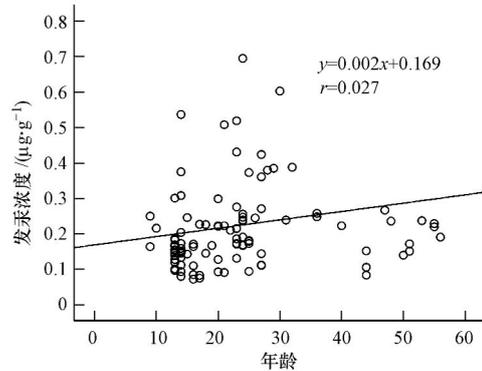


图 6 河南地区居民年龄与发汞浓度的关系

Fig. 6 Relationship between age and total hair mercury of residents in Henan

关于人体发汞水平的影响因素,其他的学者也进行了相应的研究. 如 Lee^[25] 等人对韩国首尔居民发汞研究发现,男性发汞浓度在不同的年龄段有显著的不同($P<0.01$),且年龄大于 40 岁人群的发汞含量最高;Li^[24] 等人的研究发现居民发汞的水平受年龄、体重等因素的影响不明显.

但是大量研究表明居民发汞水平受鱼类等食用量的影响较为显著. Salehi^[26] 等人研究了伊朗地区孕妇体内汞含量与鱼类消费量的关系,发现汞含量随着鱼类食用量增加有明显的上升($P=0.04$). Hsiao^[27] 等人对渔民和非渔民的发汞含量进行了对比研究,其结果显示渔民发汞水平平均为 $1.623 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,而非渔民发汞水平平均为 $0.440 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,两者存在显著性差别. 本研究中通过对水产品食用量明显不同的沿海和内陆两地区居民发汞浓度比较也发现,水产品食用量较多的大连地区发汞水平明显高于河南地区;随着居民水产食用量的增多,两地居民的发汞浓度逐渐增大,经相关性检验发现,大连、河南两地居民发汞含量与水产品食用量都呈显著的正相关(图 7).

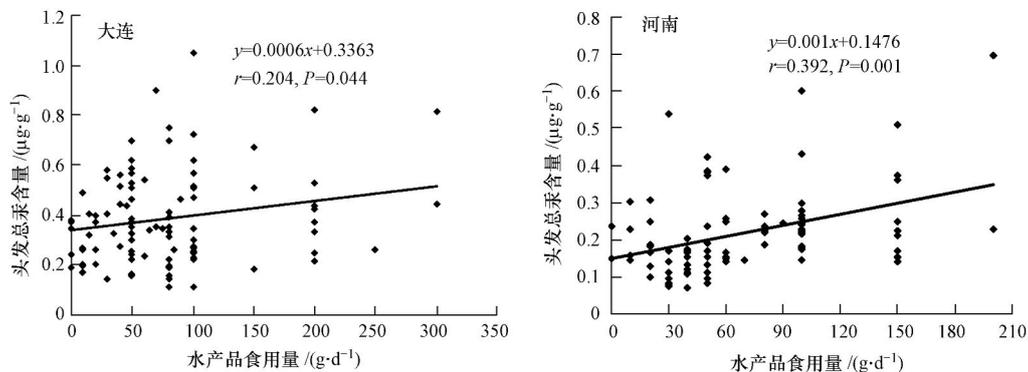


图 7 大连及河南发汞-水产品食用量关系

Fig. 7 Relationship between hair mercury and consumption of aquatic products in Dalian and Henan

另外,本研究也发现在不同地区内发汞及其影响因素之间的相关性略有差异,这可能跟样品采样地及当地居民食用鱼类有关. Lincoln^[28] 等人研究了食鱼量较多的业余垂钓者的汞暴露,发现汞含量与当

地鱼种有很大关系. 在本研究中, 河南属于内陆地区, 居民食用的主要是淡水鱼类, 而大连属于沿海城市, 除了大量的淡水鱼类, 还包括丰富的海水鱼类等, 这可能也是造成两地居民人体汞含量不同的主要原因之一.

3 结论

本研究针对沿海大连地区和内陆河南地区居民的水产品食用情况进行问卷调查, 并对发汞浓度水平进行分析研究, 结果发现大连地区和河南地区居民发汞水平存在显著性差异($P < 0.01$), 大连地区居民发汞含量要显著高于河南地区. 大连地区发汞几何平均浓度 $0.363 (0.109—2.025) \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 其中男性为 $0.368 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 女性为 $0.357 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$; 河南地区发汞浓度几何平均值为 $0.192 (0.072—1.418) \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 其中男性为 $0.200 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 女性为 $0.185 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. 两地区男女发汞没有显著性差异, 发汞浓度与身高、体重等因素的相关性不大, 其中河南地区发汞含量与年龄呈正相关($r = 0.306, P = 0.002$). 按照美国 EPA 的参考剂量 $1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 作为发汞的浓度基准, 大连地区的超出比例为 3%, 河南地区的超出比例为 1%, 两地居民均存在一定的甲基汞暴露的健康风险. 本研究结果表明, 沿海和内陆地区居民的汞暴露量存在显著性差异, 其原因可能跟两地水产品消费情况有关. 居民汞暴露水平与其水产品的消费情况之间的定量关系, 还有待于进一步研究.

参 考 文 献

- [1] 原田正纯, 王柏祥, 冯佳永. 世界汞环境污染事件[J]. 环境科学与技术, 1983, 4: 45-47
- [2] Zhang Z, Wang Q, Zheng D, et al. Mercury distribution and bioaccumulation up the soil plant grasshopper spider food chain in Huludao City, China[J]. J Environ Sci, 2010, 22(8):1179-1183
- [3] Carrasco L, Benezam L, Benito J, et al. Methylmercury levels and bioaccumulation in the aquatic food web of a highly mercury-contaminated reservoir[J]. Environ Int, 2011, 37(7):1213-1218
- [4] Ebinghaus R, Pirrone N, Lindberg S. 7th International conference on mercury as a global pollutant[J]. Atmos Environ, 2005, 39(39): 7449-7450
- [5] 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]. Atmos Environ, 2010, 44(20): 2487-2499
- [6] 王海燕, 吴金华, 应婷儿, 等. 胎儿期汞暴露对新生儿神经行为发育影响[J]. 中国公共卫生, 2011(2): 180-182
- [7] 康家琦, 郑徽, 刘迎春, 等. 慢性汞暴露对接触者人群肾小球功能影响[J]. 中国公共卫生, 2011, 27(3):286-287
- [8] Yamaguchi S, Matsumoto H, Kaku S, et al. Factors affecting amount of mercury in human scalp hair[J]. Am J Public Health, 1975, 65(5): 484-488
- [9] USFDA/EPA. What You Need to Know About Mercury in Fish and Shellfish, EPA-823-R-04-005[EB/OL]. [2012-02-17]. <http://www.epa.gov/mercury/advisories.htm>
- [10] USFDA. Fish and Fishery Products Hazards and Controls Guidance, Fourth-Edition[EB/OL]. [2012-02-17] <http://www.fda.gov/Food/GuidanceComplianceRegulatoryInformation/GuidanceDocuments/Seafood/FishandFisheriesProductsHazardsandControlsGuide/default.htm>
- [11] USEPA. Guidance for Implementing the January 2001 Methylmercury Water Quality Criterion. EPA 823-R-10-001[EB/OL]. [2012-02-23] <http://water.epa.gov/scitech/swguidance/standards/criteria/aqlife/pollutions/methylmercury>
- [12] GB2762—2005, 食品中污染物限量[S]
- [13] Zhu L, Yan B, Wang L, et al. Mercury concentration in the muscle of seven fish species from Chagan Lake, Northeast China[J]. Environ Monit Assess, 2011:1-12
- [14] Rothenberg S E, Feng X, Li P. Low-level maternal methylmercury exposure through rice ingestion and potential implications for offspring health[J]. Environ Pollut, 2011, 159(4):1017-1022
- [15] 张磊, 王起超. 第二松花江下游居民甲基汞健康风险研究[J]. 环境与健康杂志, 2008(8):691-692
- [16] 宋玉玲, 杨君予, 励佳, 等. 宁波市 262 例居民发汞含量的调查[J]. 职业与健康, 2007(4):282-283
- [17] 王鉴清, 张义光. 成都地区发汞含量正常值的研究[J]. 环境科学丛刊, 1981(1):50-53
- [18] Li P, Feng X, Qiu G, et al. Mercury exposure in the population from Wuchuan mercury mining area, Guizhou, China[J]. Sci Total Environ, 2008, 395(2/3):72-79
- [19] Zhang L. Total Mercury and Methyl Mercury Concentration of Hair in the Residents in Di'er Songhua River Region, Northeast China: Influencing Factors and Health Risk//2011 5th International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering[C]. Piscataway,

- NJ, USA: IEEE, 2011, 4
- [20] Zhang H, Feng X, Larssen T, et al. Bioaccumulation of methylmercury *versus* inorganic mercury in rice (*Oryza sativa* L.) grain[J]. Environ Sci Technol, 2010, 44(12):4499-4504
- [21] Feng Xinbin, Li Ping, Qiu Ping, et al. Human exposure to methylmercury through rice intake in mercury mining areas, Guizhou province, China[J]. Environ Sci Technol, 2008, 42(1):326-332
- [22] Liu X, Cheng J, Yuling S, et al. Mercury concentration in hair samples from Chinese people in coastal cities[J]. J Environ Sci, 2008, 20(10):1258-1262
- [23] Cheng J, Gao L, Zhao W, et al. Mercury levels in fisherman and their household members in Zhoushan, China: Impact of public health[J]. Sci Total Environ, 2009, 407(8):2625-2630
- [24] Li Z, Wang Q, Luo Y. Exposure of the urban population to mercury in Changchun City, Northeast China[J]. Environ Geochem Health, 2006(1/2):61-66
- [25] Lee W, Lee M, Lee S, et al. An observation on the mercury contents of scalp hair in the urban residents of South Korea[J]. Environ Toxicol Pharmacol, 2000, 8(4):275-278
- [26] Salehi Z, Esmaili-Sari A. Hair mercury levels in pregnant women in Mahshahr, Iran: Fish consumption as a determinant of exposure[J]. Sci Total Environ, 2010, 408(20):4848-4854
- [27] Hsiao H, Ullrich S M, Tanton T W. Burdens of mercury in residents of Temirtau, Kazakhstan: I: Hair mercury concentrations and factors of elevated hair mercury levels[J]. Sci Total Environ, 2011, 409(11):2272-2280
- [28] Lincoln R A, Shine J P, Chesney E J, et al. Fish consumption and mercury exposure among Louisiana Recreational Anglers[J]. Environ Health Perspect, 2011, 119(2):245-251

Comparison of mercury levels of general residents in coastal and inland areas

NIU Xiaoli ZHANG Ying* ZHOU Jiti

(Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering (MOE), School of Environmental Science and Technology,
Dalian University of Technology, Dalian, 116024, China)

ABSTRACT

The mercury exposure risk of general residents in coastal and inland areas was studied by investigating the fish consumption and detecting the hair mercury content. The daily fish consumption of general residents in Dalian and Henan was interviewed randomly face to face with the well designed questionnaire, and their hair was collected as mercury exposure biomarker. This study collected 213 effective questionnaires and hair samples in all (Dalian: 112, Henan: 101). The aquatic products consumption in Dalian were $104 \text{ g} \cdot \text{d}^{-1}$, while $74 \text{ g} \cdot \text{d}^{-1}$ in Henan. The total mercury content of the hair samples collected was determined by DMA-80 mercury analyzer (according to the US EPA-7473 method.). The analytical results of total mercury were $(0.363 \pm 0.256) \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ in Dalian and $(0.192 \pm 0.167) \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ in Henan. Comparing the hair mercury level of the same age between these two regions, we found that the hair mercury level in Dalian was higher than Henan obviously. Using the reference dose $1 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ of US EPA as the benchmark, about 3% residents in Dalian were above the benchmark, and about 1% in Henan. The study provided the basic data for understanding the mercury exposure situation of the general residents in our country and quantitative calculation of the subsequent mercury exposure risk.

Keywords: mercury exposure risk, hair mercury, consumption of aquatic products, coastal and inland.