

锡矿山矿区和贵阳市人发中锑、砷和汞的污染特征

刘碧君^{1,2}, 吴丰昌^{1*}, 邓秋静^{1,2}, 莫昌^{1,2}, 朱静^{1,2}, 曾理^{1,2}, 符志友^{1,2}, 黎文¹

(1. 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 550002; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要:采用氢化物发生-原子荧光光谱法(HG-AFS),对经过硝酸-高氯酸消解后的锡矿山矿区和贵阳市人体头发样品中重金属锑(Sb)、砷(As)、汞(Hg)含量进行分析.结果表明,锡矿山矿区人体头发中 Sb、As、Hg 平均含量分别为 15.9、4.21、1.79 $\mu\text{g/g}$, 贵阳市人体头发中 Sb、As、Hg 平均含量分别为 0.532、0.280、0.338 $\mu\text{g/g}$.锡矿山矿区人体头发中 Sb、As、Hg 含量明显高于贵阳市人体头发中相应元素的含量.通过独立样本的 *t* 检验发现, Sb、As 在锡矿山矿区和贵阳市两地男性人体发样中和女性人体发样中含量不具显著差异($p > 0.05$); Hg 在锡矿山矿区男性和女性人体头发中含量差异不显著($p > 0.05$),而在贵阳市则男性人体头发样品中 Hg 含量显著高于女性($p < 0.05$).人发中重金属 As 与 Sb、As 与 Hg 含量之间有明显的相关性, Sb 与 Hg 含量之间不具有显著相关性($p \leq 0.01$).研究结果说明, 锑矿开采和冶炼区域重金属 Sb、As、Hg 对人体健康的危害明显比非锑矿开采区域相应的重金属对人体健康的危害严重.

关键词: 人发; 锑; 砷; 汞

中图分类号: X18 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)03-0907-06

Pollution Characteristics of Antimony, Arsenic and Mercury in Human Hair at Xikuangshan Antimony Mining Area and Guiyang City, China

LIU Bi-jun^{1,2}, WU Feng-chang¹, DENG Qiu-jing^{1,2}, MO Chang-li^{1,2}, ZHU Jing^{1,2}, ZENG Li^{1,2}, FU Zhi-you^{1,2}, LI Wen¹

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The concentration levels of antimony, arsenic and mercury in human hair collected from Xikuangshan antimony mining area and Guiyang City were determined by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry after having been digested by nitric acid and perchloric acid. The contents of Sb, As and Hg are 15.9, 4.21, 1.79 $\mu\text{g/g}$ in the samples from Xikuangshan antimony mining area and 0.532, 0.280, 0.338 $\mu\text{g/g}$ in the samples from Guiyang City respectively. The contents of Sb, As and Hg in human hair of Xikuangshan antimony area are much higher than those of Guiyang City. The independent-samples *t*-test shows that there are no marked differences in the contents of Sb and As between male and female hair samples from both Xikuangshan antimony mining area and Guiyang City ($p > 0.05$), while Hg contents in male hair are apparently higher than those in female hair from Guiyang City ($p < 0.05$). There is positive correlation observed between As and Sb, as well as between As and Hg, while Sb is weakly correlated with Hg ($p \leq 0.01$). These results show that the heavy metals (Sb, As and Hg) in antimony mining area may significantly affect human health than in the un-mining areas.

Key words: human hair; antimony; arsenic; mercury

由于潜在的毒性和环境持久性,重金属成为最危险的人类环境污染物之一. As 是一种有毒并致癌、致畸的化学元素^[1],由 As 引起的全世界环境和人体健康问题,在印度、孟加拉国和中国已有过大量的相关报道^[2]. Sb 在元素周期表中与 As 同族,其化学性质和毒性机制与 As 相似^[3]. Sb 的某些化合物对人体有害,甚至可以致癌^[4],已被美国国家环保局(EPA)和欧盟(EU)列为优先控制污染物^[5]. Hg 在美国毒物和疾病登记署/美国国家环保局(ATSDR/EPA)优先控制污染物名单中仅次于 Pb、As,列于第三位,其毒性较强,能对污染区域造成持久影响^[6].

中国是世界上 Sb 蕴藏量和开采量最大的国家^[7],其中湖南省锡矿山是世界著名的超大型锑矿床,锑金属储量为 200 万 t^[8],被称作“世界锑都”,已

有 110 a 的开采历史^[9]. 由于 Sb 在岩石圈中与 As 等的硫化物和氧化物共存^[3,10,11], Sb 开采和冶炼的同时也加重了其他重金属元素对环境的污染,而目前国内关于锑矿开采引起污染的报道还很缺乏.

人发是人体暴露于某些毒性元素的很好的指示物,被世界卫生组织(WHO)、美国国家环保局(EPA)和国际原子能机构(IAEA)推荐为环境监测的一种重要的生物材料^[12].

本研究通过对比锡矿山矿区和贵阳市人体头发

收稿日期: 2008-04-01; 修订日期: 2008-06-19

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2-YW-102); 国家自然科学基金项目(40525011, 40632011, 40740440016); 贵州省科学技术基金项目(黔科合 J 字[2007]2172)

作者简介: 刘碧君(1979~),女,博士研究生,主要研究方向为环境地球化学, E-mail: bijun_liu@163.com

* 通讯联系人, E-mail: wufengchang@vip.skleg.cn

中重金属元素 Sb、As、Hg 的含量状况,分析锑矿区和远离矿区的城市人发中 Sb、As、Hg 含量的差异,以期 为环境中重金属 Sb、As、Hg 标准的制定和重金属污 染评价提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 试剂及仪器

HClO₄、KOH、HCl、HNO₃ 为优级纯,硫脲、抗坏血 酸、KHBO₄ 为分析纯.水为超纯水,由美国 Millipore 公司的纯水设备制备.人发成分分析标准物质 (GB W07601)和 Sb、As、Hg 标准溶液均由国家标准 物质中心提供.

AFS820 双通道原子荧光光谱仪(北京吉天仪器 有限公司),As、Sb、Hg 空心阴极灯(北京吉天仪器有 限公司),EH/EC 电热板(美国莱伯泰科仪器有限公 司).

1.2 样品采集及前处理

于 2006 年 12 月分别在锡矿山矿区附近和贵阳 市区选择在本地居住 2 a 以上居民为取样对象,按 1 ~ 9、10 ~ 19、20 ~ 29、30 ~ 39、40 ~ 49、≥ 50 年龄层 分别取样,头发为自然状态下的人发(未染、未烫). 用不锈钢剪刀剪取人体脑后枕部距离发根约 2 cm 处长度不超过 4 cm 头发作为样品,分别封装于聚乙 烯封口袋中并记录被采集者的性别和年龄.所采集 的样品基本能代表矿区和非矿区居民人发.

由于重金属与人发角蛋白中的二硫化物有较强的 络合作用,洗涤过程从本质上不会影响样品中重 金属的含量^[12].本实验采用“白猫”洗洁精作为洗涤 液去除样品的外源物质.将采集来的样品用不锈钢 剪刀剪成约 0.5 cm 的小段置于烧杯中,注入 5%“白 猫”洗洁精浸泡 0.5 h,用自来水冲洗至无泡沫,再用 去离子水洗涤 3 ~ 5 次.洗涤后的样品于 60℃烘箱中 干燥 8 h 后放入纸袋中在室温下保存备用.

称取0.500 0 g样品于 100 mL 三角烧杯中,加入 10 mL HNO₃、1 mL HClO₄,盖上表面皿浸泡过夜.同 时做重复样品和试剂空白.置 90℃电热板上加热, 待红棕色烟较少,反应不再剧烈,趋于平稳后提高温 度至 170℃^[13],保持三角烧杯中的反应液沸腾,控制 反应最后体积 < 0.5 mL,若有机质较多,底部有粘糊 现象,应取下放冷,再加少许 HNO₃.注意烧杯中溶液 不要蒸干.消解完全后,用超纯水洗瓶冲洗表面皿, 加 1 mL HNO₃,分数次将消解液转入 20 mL 刻度试 管中,用超纯水定容,该溶液为原液.

1.3 分析方法

1.3.1 样品中 Hg 的分析

移取 100 μg/L 汞标准储备液 0.05、0.1、0.3、 0.5、0.8、1.2 mL 分别置于 10 mL 刻度试管中,用 5% HNO₃ 定容.此标准系列 Hg 的浓度依次为:0.5、 1.0、3.0、5.0、8.0、12.0 μg/L,放置 30 min 后测定.

采用 HG-AFS 测量 Hg 含量时仪器工作条件见 表 1.在本实验条件下所得 Hg 标准曲线线性方程为 $I_f = 37.271 6c - 0.354 0$,相关系数为 0.999 1.

取样品原液 1 mL,用 5% HNO₃ 稀释至 10 mL 后 采用 HG-AFS 法测量,浓度较低的样品直接测原液.

表 1 原子荧光光谱仪测 Hg 工作条件

Table 1 Instrumental and operative conditions of HG-AFS for Hg	
工作参数	数值
光电倍增管负高压/V	200
原子化器高度/mm	8
载气(Ar)流量/mL·min ⁻¹	400
灯电流/mA	45
原子化器温度/℃	200
屏蔽气 Ar 流量/mL·min ⁻¹	1 000
读数时间/s	10
延迟时间/s	1
载流	5% HCl
反应液	0.5% KBH ₄ + 0.5% KOH
测量方式	标准曲线
读数方式	峰面积

1.3.2 样品中 Sb、As 含量的测量

移取 100 μg/L 锑标准储备液 0.1、0.3、0.5、 1.0、1.5、2.0 mL, 1 000 μg/L 锑标准储备液 0.3、1.2 mL 分别置于 10 mL 刻度试管中,用 5% HCl + 2% 抗 坏血酸 + 2% 硫脲混合溶液定容.此标准系列 Sb 的 浓度依次为:1.0、3.0、5.0、10.0、15.0、20.0、 30.0、120.0 μg/L,放置 30 min 后测定.

移取 100 μg/L 砷标准储备液 0.05、0.1、0.3、 0.5、1.0、1.5、2.0 mL,分别置于 10 mL 刻度试 管中,用 5% HCl + 2% 抗坏血酸 + 2% 硫脲混合溶液定 容.此标准系列 As 的浓度依次是:0.5、1.0、3.0、 5.0、10.0、15.0、20.0 μg/L,放置 30 min 后测量.

测量 Sb、As 含量时 HG-AFS 工作条件见表 2.本 实验条件下所得 Sb 标准曲线线性方程为 $I_f = 6.039 9c - 14.677 9$,相关系数为 0.999 2; As 标准曲 线线性方程为 $I_f = 19.92c - 9.165 1$,相关系数为 0.999 5.

取样品原液 1 mL,用 5% HCl + 2% 抗坏血酸 + 2% 硫脲混合溶液定容至 20 mL 后用 HG-AFS 法分别 测量 Sb 和 As 含量.浓度过高的样品先将原液稀释

表2 原子荧光光谱仪测 Sb、As 工作条件

Table 2 Instrumental and operative conditions of HG-AFS for Sb and As	
工作参数	数值
光电倍增管负高压/V	270
原子化器高度/mm	8
载气(Ar)流量/mL·min ⁻¹	400
灯电流/mA	45
原子化器温度/℃	200
屏蔽气 Ar 流量/mL·min ⁻¹	1 000
读数时间/s	10
延迟时间/s	1
载流	5% HCl
反应液	0.5% KBH ₄ + 0.5% KOH
测量方式	标准曲线
读数方式	峰面积

10 倍,取 1 mL 稀释后的液体用 5% HCl + 2% 抗坏血酸 + 2% 硫脲混合溶液定容至 20 mL,再测量。

1.3.3 标准物质(GB W07601)的测量结果

为了保证分析方法的可靠性,测量采用人发成分分析标准物质(GB W07601)进行质量控制。标准物质 GB W07601 测量结果见表 3。

表3 标准物质中 Sb、As 和 Hg 含量/μg·g⁻¹

Table 3 Sb, As and Hg concentrations found in reference hair sample/μg·g ⁻¹		
元素	参考值	测量值
Sb	0.095 ± 0.016	0.12 ± 0.04
As	0.28 ± 0.05	0.28 ± 0.06
Hg	0.36 ± 0.08	0.24 ± 0.06

2 结果与讨论

2.1 人发样品中 Sb 污染特征

锡矿山矿区和贵阳市居民人发重金属 Sb 含量状况见图 1。矿区男性人发样品($n = 41$)中 Sb 浓度范围为 0.250 ~ 63.1 μg/g, 平均值和中位数分别是 16.9、10.3 μg/g; 矿区女性发样($n = 26$)Sb 浓度范围为 0.249 ~ 82.4 μg/g, 平均值和中位数分别是 14.4 μg/g、7.71 μg/g。贵阳市男性人发样品($n = 11$)中 Sb 浓度范围为 0.147 ~ 2.87 μg/g, 平均值和中位数分别是 0.703、0.240 μg/g; 贵阳市女性发样($n = 11$)中 Sb 浓度范围为 0.065 ~ 2.24 μg/g, 平均值和中位数分别是 0.361、0.152 μg/g。锡矿山矿区居民人发中 Sb 平均值(15.9 μg/g)高出贵阳市居民发 Sb 平均值(0.532 μg/g)29 倍。

采用独立样本的 t 检验对两地居民人发中 Sb 含量进行比较发现,锡矿山矿区居民人发中 Sb 含量明显高于贵阳市居民人发中 Sb 的含量($p < 0.05$)。

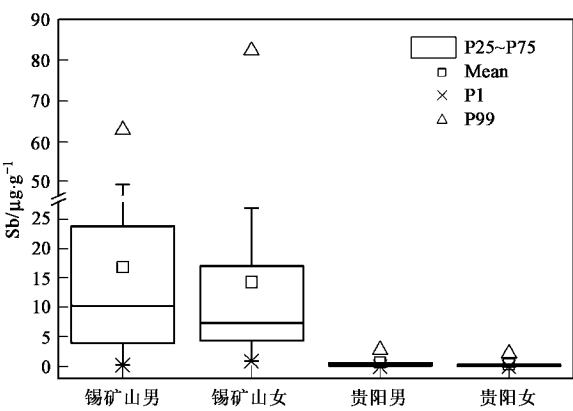


图1 锡矿山矿区和贵阳市人发中 Sb 含量状况

Fig.1 Content of Sb in human hair from Xikuangshan antimony mining area and Guiyang City

相同地区人体头发样品中的 Sb 含量按不同性别进行 t 检验结果显示,锡矿山矿区和贵阳市两地男性居民和女性居民人体头发样品中 Sb 含量均不存在显著的差异($p > 0.05$)。Ramakrishna 等^[14]的研究表明,印度那格浦尔焊接工人发 Sb 含量范围为 0.091 ~ 4.18 μg/g, 平均值 0.570 μg/g, 中位数 0.270 μg/g; 学生与办公室工作人员发 Sb 含量范围为 0.021 ~ 3.99 μg/g, 平均值 0.360 μg/g, 中位数 0.136 μg/g。研究结果表明,在高 Sb 环境中,人发中 Sb 含量相对较高。

矿区居民人发样品中 Sb 含量显著高于贵阳市居民发 Sb 含量。这种现象可能缘于锡矿山矿区开采和冶炼规模较大,大量 Sb 通过粉尘、尾矿渗滤液等途径进入环境中,造成严重的重金属 Sb 污染。我国土壤中 Sb 的背景含量范围为 0.38 ~ 2.98 μg/g^[15]。何孟常等^[10]的研究表明,锡矿山矿区土壤 Sb 浓度范围 5.54 ~ 54.0 μg/g, 其中萝卜叶最高含 Sb 量达到 121 μg/g,说明锑矿区环境中重金属 Sb 污染严重。矿区居民工作、生活在锑矿开采和冶炼区域附近,长时期暴露于含高浓度 Sb 的环境中,大量的重金属 Sb 通过皮肤接触、呼吸、食用当地被污染的食物等方式进入人体,蓄积在人体器官中,因此在人体头发样品中 Sb 的含量普遍较高。贵阳市居民人体头发中 Sb 的含量相对较低,可能是因为贵阳市远离锑矿区,基本不受采矿和冶炼活动引起的重金属影响,环境中 Sb 含量远远低于矿区,进入人体组织中的重金属 Sb 含量也相对较少。

对不同性别人发中 Sb 含量进行比较,发现锡矿山矿区和贵阳市居民发 Sb 含量男性高于女性,但差

异不显著,可能与大多数男性居民参与采矿、冶炼和焊接等活动有关.在这些活动中,重金属 Sb 通过皮肤接触或呼吸等途径进入人体,蓄积在人体头发等组织中,表现为男性发 Sb 含量略高于女性.男女发 Sb 含量差异不显著可能与性别间 Sb 代谢差异有关.

2.2 人发样品中 As 污染特征

锡矿山矿区和贵阳市居民人发重金属 As 含量状况见图 2.矿区男性($n = 41$)人体头发样品 As 浓度范围为 $0.236 \sim 48.4 \mu\text{g/g}$,平均值和中位数分别是 4.96 、 $2.77 \mu\text{g/g}$,女性($n = 26$)发样 As 浓度范围为 $0.249 \sim 10.7 \mu\text{g/g}$,平均值和中位数分别是 3.03 、 $2.11 \mu\text{g/g}$.贵阳市男性($n = 11$)人发样品中 As 浓度范围为 $0.211 \sim 0.752 \mu\text{g/g}$,平均值和中位数分别为 0.349 、 $0.287 \mu\text{g/g}$;女性($n = 11$)发样 As 浓度范围为 $0.104 \sim 0.796 \mu\text{g/g}$,平均值和中位数分别为 0.211 、 $0.144 \mu\text{g/g}$.锡矿山矿区居民人发中 As 平均值($4.21 \mu\text{g/g}$)高出贵阳市居民发 As 平均值($0.28 \mu\text{g/g}$) 14 倍.

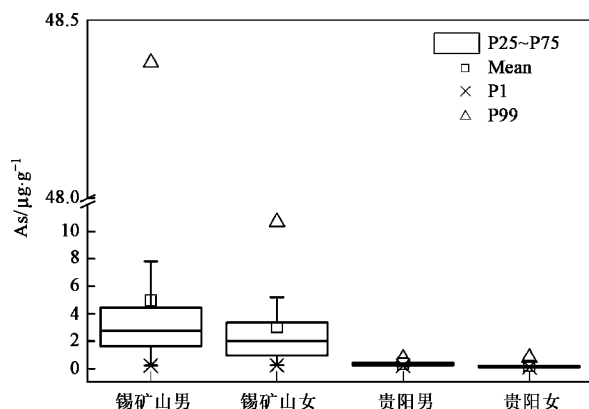


图 2 锡矿山矿区和贵阳市人发中 As 含量状况

Fig.2 Content of As in human hair from Xikuangshan antimony mining area and Guiyang City

对锡矿山矿区和贵阳市居民人发中 As 含量进行独立样本的 t 检验表明,锡矿山矿区居民发 As 浓度显著高于贵阳市居民发 As 浓度($p < 0.05$).相同地区不同性别人体头发中 As 含量的 t 检验结果显示,锡矿山和贵阳市两地男性居民和女性居民发 As 含量均不存在显著的差异($p > 0.05$).

中国卫生部在《地方性砷中毒病区划分和临床诊断暂行规定》中给定砷中毒病区发砷参考值为 $> 0.600 \mu\text{g/g}$ ^[16].Uchino 等^[17]认为人发中 As 的正常水平是 $0.08 \sim 0.25 \mu\text{g/g}$,高于 $1.00 \mu\text{g/g}$ 出现中毒症状.内蒙古土默特左旗地方性 As 中毒区域,男病人(n

$= 10$)发 As 含量为 $(1.87 \pm 1.48) \mu\text{g/g}$,女病人($n = 10$)发 As 含量为 $(0.534 \pm 0.106) \mu\text{g/g}$ ^[18].本研究中,锡矿山矿区居民发 As 含量 98.5% 高出人发 As 正常水平, 95.5% 高于卫生部标准 $0.600 \mu\text{g/g}$, 86.6% 高于 As 的人体危险临界指标 $1.00 \mu\text{g/g}$ ^[19];贵阳市居民发 As 含量 31.8% 超出发 As 正常水平, 9.1% 高于卫生部标准,而全部低于 As 的人体危险临界指标.

锡矿山矿区人发中 As 含量较高,可能是因为自然界中 As 与 Sb 往往共生.矿区 Sb 矿的开采和冶炼释放出大量重金属污染物 Sb 的同时,与 Sb 共生的 As 也随之通过粉尘、废水等介质进入到环境中.锡矿山矿区土壤中 As 含量范围为 $3.56 \sim 250 \mu\text{g/g}$,萝卜根、叶中 As 平均含量分别为 14.9 和 $9.45 \mu\text{g/g}$,其中萝卜根中最高为 $85.1 \mu\text{g/g}$ ^[10].由于锡矿山矿区土壤、植物已经受到较严重的重金属 As 污染,当地居民长期居住在含高浓度 As 的环境中,含重金属 As 的污染进入人体组织中,导致居民发 As 含量有增高的趋势.

贵阳市居民发 As 的含量低于锡矿山矿区,可能是因为贵阳市周围没有大型的重金属矿山,受采矿和冶炼活动引起的重金属污染影响较小,环境中 As 含量明显低于矿区,进入人体组织中的重金属 As 含量比矿区少.但由于贵州省是世界最严重的燃煤污染型 As 中毒病区之一^[20],环境中 As 背景值高于其他非污染区,因此仍有部分居民发 As 含量超出人发中正常水平.

对不同性别人发中 As 含量进行比较,发现锡矿山矿区和贵阳市男性发 As 含量与女性发 As 含量不具有显著差异.有研究表明,在燃煤型 As 中毒患者和病区人群中男性发 As 含量不一定高于女性,且反有女性高于男性的倾向^[19].锡矿山矿区 As 污染较严重,居民通过呼吸、饮水、食物等途径吸收环境中的 As,在较高浓度 As 环境中,男性和女性人发对 As 蓄积水平的差异性不显著.贵阳市男性发 As 与女性发 As 含量差异不显著,可能是因为该城市大部分居民在冬季仍以燃煤为主要取暖能源,加之居民燃用的煤中 As 含量较高,通过日常生活进入人体的重金属 As 在男性和女性人发中的蓄积程度基本相当.该结果与林匡飞等^[17]研究中气型污染区男女人发 As 含量差异不显著的结果一致.

2.3 人发中 Hg 污染特征

锡矿山矿区和贵阳市居民人发重金属 Hg 含量状况见图 3.锡矿山矿区男性($n = 41$)人发样品中 Hg 浓度范围为 $0.199 \sim 17.8 \mu\text{g/g}$,平均值和中位数

分别是 2.07、1.23 $\mu\text{g/g}$; 女性($n = 26$)发 Hg 浓度范围为 0.196 ~ 5.28 $\mu\text{g/g}$, 平均值和中位数分别是 1.36、1.07 $\mu\text{g/g}$. 贵阳市男性($n = 11$)人发样品中 Hg 浓度范围为 0.247 ~ 0.701 $\mu\text{g/g}$, 平均值和中位数分别是 0.400、0.379 $\mu\text{g/g}$; 女性($n = 11$)发 Hg 浓度范围为 0.132 ~ 0.495 $\mu\text{g/g}$, 平均值和中位数分别是 0.277、0.243 $\mu\text{g/g}$. 锡矿山矿区居民人发中 Hg 平均值(1.79 $\mu\text{g/g}$)高出贵阳市居民发 Sb 平均值(0.338 $\mu\text{g/g}$)4.3 倍.

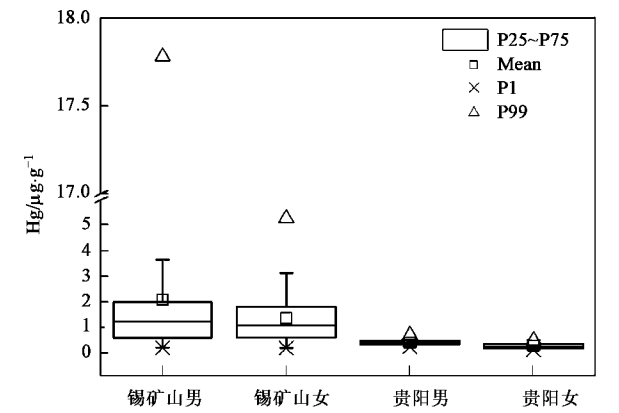


图3 锡矿山矿区和贵阳市人发中 Hg 含量状况
Fig.3 Content of Hg in human hair from Xikuangshan antimony mining area and Guiyang City

采用独立样本的 t 检验对两地居民人群发样中 Hg 含量进行分析可知, 锡矿山矿区居民人体头发样品中 Hg 含量显著高于贵阳市居民人体头发中含量($p < 0.05$). 对相同地区不同性别发样中 Hg 含量进行 t 检验发现, 锡矿山矿区男性和女性发 Hg 含量差异不显著($p > 0.05$), 贵阳市男性居民发 Hg 含量则显著高于女性($p < 0.05$).

中国土壤 Hg 背景值为 0.065 $\mu\text{g/g}$ ^[21]. 锡矿山矿区土壤中 Hg 含量范围为 9.67 ~ 21.3 $\mu\text{g/g}$, 萝卜根、叶中 Hg 平均值分别为 0.193 和 0.856 $\mu\text{g/g}$, 其中萝卜叶中最高含量达到 2.52 $\mu\text{g/g}$ ^[10]. 表明锡矿山矿区土壤和植物受到了 Hg 的污染. 矿区居民长期暴露于高浓度 Hg 环境中, 进入人体的 Hg 含量相对较高, 引起人发组织中 Hg 的蓄积. 贵阳市远离矿区, 基本不受采矿和冶炼活动产生的重金属污染, 进入人体组织中的重金属含量相对较少, 因此人发中重金属 Hg 的含量显著低于受重金属污染较重的矿区.

贵阳市居民燃烧用煤绝大部分为含 Hg 较高的原煤, 加之燃煤技术普遍落后, 燃煤释放 Hg 引起的环境污染问题较严重^[22, 23]. 同样的情况在其它地区也有类似报道, 例如在我国产煤大省山西太原地区

143 例正常人发样品中 Hg 的浓度范围为 0 ~ 0.660 $\mu\text{g/g}$, 中位数是 0.200 $\mu\text{g/g}$ ^[24]; 以燃煤为主要能源的长春市居民人发中 Hg 的平均值为 0.448 $\mu\text{g/g}$ ^[25], 其中男性平均值为 0.422 $\mu\text{g/g}$, 女性平均值为 0.474 $\mu\text{g/g}$. 贵阳市居民发 Hg 的含量范围是 0.132 ~ 0.701 $\mu\text{g/g}$, 平均值是 0.338 $\mu\text{g/g}$, 与受燃煤污染影响较大的太原及长春居民人发中 Hg 含量接近. 本研究中贵阳市男性发 Hg 含量高于女性, 该研究结果与 Nagakawa^[26] 研究中关于日本人群男性发 Hg 高于女性的研究结果相符合.

2.4 人发中 As、Sb、Hg 相关性分析

将人发样品中重金属 As、Sb、Hg 含量进行相关性分析, 结果表明当 $p \leq 0.01$ 时, 人发中重金属 As 与 Sb、As 与 Hg 含量之间有明显的相关性, 相关系数分别为 0.533 和 0.318, 人发中 Sb 与 Hg 含量之间不具有显著相关性.

3 结论

(1) 锡矿山矿区居民人体头发中 Sb、As、Hg 含量显著高于贵阳市居民人体头发中相应元素的含量. 锡矿区 95.5% 居民发 As 含量高于中国卫生部《地方性砷中毒病区划分和临床诊断暂行规定》中给定砷中毒病区发 As 参考值 0.600 $\mu\text{g/g}$.

(2) 对比相同区域不同性别人发中重金属 Sb、As、Hg 含量发现, Sb、As 在锡矿山矿区和贵阳市男性和女性人体发样中含量均不具有显著差异($p > 0.05$); Hg 在锡矿山矿区男性和女性居民人发中含量差异不显著($p > 0.05$), 而在贵阳市则男性发 Hg 显著高于女性($p < 0.05$).

(3) 当 $p \leq 0.01$ 时, 人发中重金属 As 与 Sb、As 与 Hg 含量之间有明显的相关性, 相关系数分别为 0.533 和 0.318, 人发中 Sb 与 Hg 含量之间不具有显著相关性.

(4) 锑矿的开采和冶炼活动释放出大量的重金属 Sb 的同时, 也引起了 As、Hg 的污染, 矿区环境中高浓度的 Sb、As、Hg 可能危害当地居民的身体健康. 应规范管理锑矿开采和冶炼活动, 减少排放, 加大环保设施投入, 尽可能降低锑矿区环境污染, 预防因锑矿的开采和冶炼产生的污染物引起重金属中毒事件的发生.

参考文献:

[1] 韦朝阳, 陈同斌. 高砷区植物的生态与化学特征[J]. 植物生态学报, 2002, 26(6): 695-700.
[2] Wei C Y, Wang C, Sun X, et al. Arsenic accumulation by ferns: a

- field survey in southern China[J]. *Environment Geochemistry and Health*, 2007, **29**: 169-177.
- [3] 武汉大学, 吉林大学, 等. 无机化学[M]. (第三版). 北京: 高等教育出版社, 1994, 696.
- [4] He M C. Distribution and phytoavailability of antimony at an antimony mining and smelting area Hunan, China [J]. *Environment Geochemistry and Health*, 2007, **29**: 209-219.
- [5] Filella M, Belzile N, Chen Y W. Antimony in the environment: a review focused on natural waters I. Occurrence[J]. *Earth-Science Reviews*, 2002, **57**: 125-176.
- [6] Srogi K. Mercury content of hair in different populations relative to fish consumption[J]. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 2007, **189**: 107-130.
- [7] 何孟常, 万红艳. 环境中锑的分布、存在形态及毒性和生物有效性[J]. *化学进展*, 2004, **16**(1): 131-135.
- [8] 陈建明, 宋艳秋. 锡矿山锑矿成矿流体特征分布[J]. *安徽地质*, 2004, **14**(2): 91-94.
- [9] http://www.lm.cn/miningmarket/miningmarketnews/200701/t20070115_22231.htm, 2007-01-15[EB/OL].
- [10] 何孟常, 季海冰, 赵承易, 等. 锑矿区土壤和植物中重金属污染初探[J]. *北京师范大学学报(自然科学版)*, 2002, **38**(3): 417-420.
- [11] 陶琰, 金景福. 湘中锡矿山式锑矿锑与砷、金的共生分异现象[J]. *矿物学报*, 2001, **21**(1): 67-72.
- [12] Gautam S, Ramesh S, Tarit R, *et al.* Arsenic and other elements in hair, nails, and skin-scales of arsenic victims in West Bengal, India [J]. *Science of the Total Environment*, 2004, **326**(326): 33-47.
- [13] 许莱辉, 陈敏, 王洪玮, 等. 人发中砷含量的氢化物发生原子荧光光谱测定方法的研究[J]. *中国卫生检验杂志*, 2004, **14**(1): 8-9.
- [14] Ramakrishna V V S, Singh V, Garg A N. Occupational exposure amongst locomotive shed worker and welders using neutron activation analysis of scalp hair[J]. *Science of the Total Environment*, 1996, **192**: 259-267.
- [15] 宁增平, 肖唐付. 锑的表生地球化学行为与环境危害效应[J]. *地球与环境*, 2007, **35**(2): 176-182.
- [16] 杨林生, 侯少范, 谭见安, 等. 中国人发砷背景值及其区域分布特征[J]. *地理学报*, 1996, **51**(2): 135-141.
- [17] Uchino T, Roychowdhury T, Ando M, *et al.* Intake of arsenic from water, food composites and excretion through urine, hair from a studied population in West Bengal, India[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2006, **44**: 455-461.
- [18] 杨瑞琰, 张智勇, 朱旭萍. 中子活化法研究砷中毒病区人发中微量元素的分布[J]. *核化学与放射化学*, 2003, **25**(4): 215-218.
- [19] 林匡飞, 徐小清, Anid Pal, 等. As 污染区农民头发中 As 含量与环境中 As 含量的关系[J]. *中国环境科学*, 2001, **21**(5): 440-444.
- [20] 李达圣, 安冬. 贵州燃煤污染型地方性砷中毒的流行病学[J]. *中华临床医学杂志*, 2005, **6**(6): 50-53.
- [21] 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[J]. *环境科学*, 2005, **26**(5): 187-191.
- [22] Feng X, Tang S, Shang L, *et al.* Total gaseous mercury in the atmosphere of Guiyang, PR China [J]. *Science of the Total Environment*, 2003, **304**: 61-295.
- [23] 郑伟, 冯新斌, 闫海鱼. 贵阳市一居民区大气颗粒态汞的污染状况[J]. *地球与环境*, 2007, **35**(2): 154-158.
- [24] 曹明山. 太原地区 143 例正常人发汞含量的测定[J]. *实用医技杂志*, 2002, **9**(11): 841.
- [25] Li Z B, Wang Q C, Luo Y M. Exposure of the urban population to mercury in Changchun city, Northeast China [J]. *Environment Geochemistry and Health*, 2006, **28**: 61-66.
- [26] Nagakawa R. Concentration of mercury in hair of Japanese people[J]. *Chemosphere*, 1995, **30**: 127-133.