

铊对生态环境和人体健康危害的研究进展

段维霞, 宋云波, 周取

重庆市职业病防治院实验医学中心, 重庆 400060

摘要:

铊是一种剧毒重金属, 因其独特理化特性, 易导致急慢性中毒。铊广泛存在于自然环境中且含量很低, 但含铊矿产资源的开发、加工和利用等人类活动显著增加了环境中铊负荷, 导致大气、土壤、耕地和水源等被污染, 严重危害生态环境。近年来, 许多高铊环境污染地区在多个国家被发现, 各国已积极采取措施治理。铊富集在植物可食部分, 主要通过食物链进入人体, 蓄积在骨骼、肾脏、肝脏和中枢神经系统等多个器官, 而且能穿过胎盘屏障、血脑屏障。环境铊暴露可导致地方性铊中毒, 影响胎儿、幼儿生长发育等, 而且研究还表明近年来人群铊浓度呈上升趋势, 铊对人类健康的长期潜在危害无法估量。综上, 鉴于环境铊污染及其对人体健康的危害已成为重要的公共卫生问题, 本文简要介绍了铊的来源、应用及污染现状等, 总结了其在大气、土壤、耕地、水源中的污染状况, 重点阐述了铊对生态环境和人体健康的危害, 指出了目前研究存在的不足, 以期为进一步研究铊对健康的危害和采取有效防治措施提供参考依据。

关键词: 铊; 环境污染; 健康危害; 地方性铊中毒

Research progress on adverse impacts of thallium on ecological environment and human health DUAN Wei-xia, SONG Yun-bo, ZHOU Qu (Center of Laboratory Medicine, Chongqing Prevention and Treatment Center for Occupational Diseases, Chongqing 400060, China)

Abstract:

Thallium (TI) is a highly toxic heavy metal. Due to its unique physical and chemical characteristics, it is easy to cause acute and chronic TI poisoning. It is generally present in the environment at low levels; however, emissions from anthropogenic activities including exploitation, processing, and utilization of TI mineral resources lead to obviously increased concentrations of TI in the environment and contaminate air, soil, farmland, and water, seriously jeopardizing the ecological environment. Nowadays, many countries have found multiple high-TI contaminated zones, and have put forward measures to control environmental TI contamination. TI accumulates in the edible parts of plants and enters the human body through the food chain. It is stored in bones, kidneys, liver, central nervous system, and other organs, and can cross the placental barrier and the blood-brain barrier. Exposure to TI at an environmental level can lead to endemic TI poisoning, and affect the growth and development of fetuses and infants, etc. Besides, studies have shown that the concentration of TI in the population has been on the rise in recent years. Thus, the long-term harm of TI on human health may be incalculable. Environmental TI pollution and its damage to human health have become an essential public health issue. In this review, we briefly introduced TI sources, its application, and current pollution status; summarized TI induced pollutions in atmosphere, soil, farmland, and water; underscored its harm to ecological environment and human health; and pointed out the limitations of current studies. Overall, we aimed to provide references for further research on the adverse health impacts of TI and taking effective prevention and remediation measures.

Keywords: thallium; environmental pollution; health hazard; endemic thallium poisoning

铊 (thallium, TI) 是一种广泛存在于地壳中的微量元素。纯金属铊柔软、韧性强、蓝白色, 铊盐无色、无气味和无味道。铊属高毒性金属, 其毒性远大于铅、镉、镍、铜、汞等重金属^[1]。铊盐独特的理化特性和高毒性, 易导致急慢性铊中毒, 甚至死亡^[2-5]。职业铊暴露可导致慢性铊中毒^[6-7]。随着含铊矿产资源开发增多和铊在高新技术领域广泛应用, 近年来大量的环境铊污染地区在

DOI 10.13213/j.cnki.jeom.2019.19069

基金项目

重庆市委属单位能力提升计划 (2019NLTS006)

作者简介

段维霞 (1985—), 女, 博士, 主治医师;

E-mail: dwx-angel@163.com

通信作者

周取, E-mail: 513880071@qq.com

利益冲突 无申报

收稿日期 2019-02-11

录用日期 2019-04-11

文章编号 2095-9982(2019)09-0884-07

中图分类号 R124

文献标志码 A

引用

段维霞, 宋云波, 周取. 铊对生态环境和人体健康危害的研究进展 [J]. 环境与职业医学, 2019, 36 (9): 884-890.

本文链接

www.jeom.org/article/cn/10.13213/j.cnki.jeom.2019.19069

Funding

This study was funded.

Correspondence to

ZHOU Qu, E-mail: 513880071@qq.com

Competing interests None declared

Received 2019-02-11

Accepted 2019-04-11

To cite

DUAN Wei-xia, SONG Yun-bo, ZHOU Qu. Research progress on adverse impacts of thallium on ecological environment and human health [J]. Journal of Environmental and Occupational Medicine, 2019, 36(9): 884-890.

Link to this article

www.jeom.org/article/en/10.13213/j.cnki.jeom.2019.19069

中国、德国、墨西哥、波兰、西班牙和意大利等多个国家被发现^[8-12]，铊成为潜在的环境污染物和“隐形健康杀手”^[13]，已被美国环境保护署 (United States Environmental Protection Agency, USEPA)^[14]和欧洲水管理框架指南 (European Water Framework Directive, EWFd)^[15]列为重点限制清单中主要危险废物，也被我国列入优先控制的污染物名单^[16]。环境铊污染已成为重要的公共卫生问题^[1]。

1 铊的来源

作为地壳自然成分，铊存在于几乎所有的环境介质中，但在自然环境中的含量普遍较低，在大陆地壳中平均含量为5.81 mg/kg，在海洋地壳中为0.15 mg/kg，无污染的土壤中为0.01~3 mg/kg，水中为0.25 μg/L，在海洋中极少超过20 ng/L，谷物中为0.03~0.3 mg/kg，但在侏罗纪有机页岩和煤中可高达1000 mg/kg^[17-18]。由于铊独特的亲铜和亲石的地球化学性质，自然存在于含亲铜元素 (Pb, Zn, Cu, Hg, As, Sb) 和亲石元素 (K, Rb, Cs, Na) 的矿产资源中^[19]。在硫化物矿物和火成岩有关的成矿低温环境 (<200°C) 中含量很高，如在墨西哥矿区的采矿样本中发现铊高达184.4 mg/kg^[18]。许多热液矿床和蚀变带中铊含量也很高，如新西兰罗托卡瓦地热系统中的热液沉淀铊含量高达5000 mg/kg^[20]，比利时的锌铅矿中含铊量为30~6800 mg/kg，波兰矿区含铊量为1.85~2.05 mg/kg^[21]，西班牙2个铝矾土矿区含铊量为0.67~2.43 mg/kg^[12]，前南斯拉夫的沉积岩型浸染型金矿场、瑞士的伦根巴赫铅锌钡热液也具有极高的自然铊含量^[22-23]，我国贵州省兴仁县滥木厂铊矿床是世界上唯一的铊独立矿床，矿区含铊量高达25~35000 mg/kg^[13]。含铊矿产资源的开发、加工和利用等人类活动，是铊的另一重要来源。此外，由于香烟中含有少量铊，也是铊的来源之一^[24]。

2 铊的应用及污染现状

2.1 铊的应用

20世纪及以前，铊及铊盐广泛用于杀鼠药、杀虫剂、脱发剂，以及治疗头皮癣、性病、肺结核和疟疾等疾病^[25]。但由于铊的高毒性，这些医学用途目前在许多国家已被禁止，例外的是由于2009—2011年全球缺乏医用同位素^{99m}Tc，放射性铊同位素²⁰¹Tl替代其用于心血管成像检测心脏病^[26]。20世纪20年代后，铊及其盐被广泛应用于工业生产，如制造人造珠宝、

低温温度计、陶瓷半导体材料、闪烁计数器、具有高折射率的光学透镜、红外光谱仪、晶体、合金、特种玻璃等产品。如今，铊在半导体和激光工业、光纤 (光学玻璃)、闪烁成像、超导电性以及作为模拟碱金属离子生物功能的分子探针中也有着日益广泛的应用^[18]。铊也可用作地球化学勘探的示踪剂，对指示金矿 (化) 体准确、灵活^[16]。此外，少量的铊用于科学研究。

2.2 铊污染现状

全世界每年的铊产量约为10t，燃煤、发电厂、水泥厂、铜/铅/锌等矿石的冶炼厂释放大量的铊到环境中，主要以蒸汽和灰尘、液体和固体形式排放，每年约2000~5000t^[27-28]。巴西、中国等国已发现了大量富含铊的矿床^[26]，大量的环境铊污染地区在中国、德国、墨西哥、波兰、西班牙和意大利等多个国家被发现^[8-12]。

我国是世界上含铊矿产资源最丰富的国家^[8]，也是少数几个进行铊商业生产的国家，所生产含铊产品供应全球市场^[26]。自1960年，我国含铊硫化物矿大面积开采和应用于多种工业，导致土壤和淡水中铊的蓄积量不断增加，铊环境污染形势非常严峻^[29]。目前发现的高铊污染区，有广东西部和北部、贵州省西南、云南、安徽、广西和湖北部分区域^[8]。在各省河流附近区域发生了严重的环境铊污染事件，包括2010年10月广东省珠江，2013年7月广西合江，2016年4月江西省新余市一些河流，2017年5月陕西和四川嘉陵江流域，2018年8月江西和湖南泸水河^[27]。伴随着含铊矿物在各种工业活动中的大量使用，以及偏远地区频繁地非法采矿和废水排放，我国已面临严重的铊污染问题^[28]。

3 铊对环境的危害与治理措施

自然环境中普遍存在的铊，从岩石矿物中浸出或由于火山爆发，释放到环境中，而人类活动如燃煤、采矿冶炼、生产铊产品等显著增加了环境中铊负荷^[30]，导致大气、土壤和水源被污染，铊在环境中转运、迁移，最终通过食物链进入人体。近些年，越来越多的高铊污染区被发现，铊对环境的污染和对生态平衡的破坏引发公众的担忧。

3.1 主要危害

3.1.1 铊污染大气 铊在工业加工过程中以粉尘、蒸汽或液体的形式排放到大气中。美国职业安全与健康管理局规定铊含量限值为0.1 mg/m³^[31]。铊化合物较低的

熔点和沸点导致了其挥发性,因此在高温时不稳定,煤燃烧、亚铁和有色金属开采、冶炼等过程中铊回收率不高,释放到空气中,鸟类和人类通过呼吸进入体内,或被植物叶子吸收蓄积在植物体内^[32]。煤燃烧是环境中铊最重要的人为来源之一,煤的燃烧产物(炉渣和炉灰)中含有高浓度的铊(平均值1.7~10.7 mg/kg)^[33],估计每年释放到环境中的铊约有1/5源于煤的燃烧。来自波兰水泥厂的粉煤灰中铊含量为18~40 mg/kg,开采冶金工厂的烟囱过滤器中含有882 mg/kg铊^[32]。纳米比亚当地浮选尾矿坝排放的粉尘中铊含量为7 mg/kg,大气中铊通过细(尘)颗粒从尾矿向临近土壤转移^[34]。

3.1.2 铊侵蚀土壤,影响耕地质量 铊矿化区自然土壤的侵蚀增加了环境中铊含量,如在我国贵州省西南部兴仁县滥木厂矿区土壤铊含量为40~124 mg/kg,坡面冲洗材料中含铊20~28 mg/kg,下游冲积层中含铊14~62 mg/kg,原状天然土中含铊1.5~6.9 mg/kg,在背景区的土壤中含铊小于0.2~0.5 mg/kg^[13]。在天然富含铊的硫化物和煤矿地区,采矿活动进一步增加了矿区附近区域土壤中含铊量,除了促使铊分散到矿化区以外,其在水、土壤和作物中的丰度也可能会超过允许的水平^[13]。家用煤的使用和小规模的农业活动可导致可耕地土壤中铊含量增高^[35]。在已被铊污染的土壤中,由于它们与其他土壤成分连接比较弱,更易移动,再加上有利的水文状况,从而污染环境,并最终影响生物圈^[13]。

3.1.3 铊污染水源 燃煤厂、有色金属开采冶炼以及含铊产品生产过程中,产生的废水排入河流或渗透入地下水,严重污染水源。由于长期的化学风化、矿化岩石的自然侵蚀、间歇性洗涤和淋溶事件,促进铊从废物堆中释放、扩散和再分配,成为潜在的长期污染源,使土壤、地下水和地表水受到污染,并可能最终到达市政含水层系统,从而影响整个生态系统^[30]。天然水体(饮用水和海水)中铊的含量一般为几 pmol/L 或 ng/L,而在被污染水体中含量可达几 nmol/L 或 mg/L^[18]。在大多数金属矿区附近的河流发现铊,浓度达到1~828 mg/L^[18]。广东一家大型钢铁厂调查显示,原材料中含极低剂量的铊(0.02~1.03 mg/kg)可在烧结炉除尘废水中富集^[16]。在滥木厂河流沉积物中,发现铊的总含量很高,且对环境容易造成危害的有效态含量也很高^[28]。意大利托斯卡纳一个被铊严重污染的酸性矿山排水系统、地表水和泉水中检测到 Tl^{3+} 和 Tl^+ ^[36],该地饮用水的公共分配系统也被铊污染^[37]。

3.1.4 铊富集在植物可食部分,通过食物链蓄积在人体

农作物种植在铊污染土壤或灌溉被铊污染的水,可导致农作物根部吸收铊,并进一步富集于可食部分,如在我国贵州省滥木厂铊矿,岩床(6~35 000 mg/kg)、深层地下水(13~1 100 μ g/L)、浅表水(0.01~31 μ g/L)和浅层土壤(1.5~124 mg/kg)富含铊,种植农作物平均含铊量为1~500 mg/kg(以干重计),且呈现物种特异性,不同农作物可食部分铊的富集程度排序:包心菜>萝卜>红辣椒>水稻>包菜 \approx 玉米,其中在包心菜中铊含量高达500 mg/mg,高于包心菜生长土壤中铊含量(14~124 mg/mg)^[13],也远高于可食用植物铊世界限值(0.03~0.3 mg/kg)(表1)。例如,意大利托斯卡纳北部饮用水分配系统中生锈部分富含铊,导致饮用被铊污染,铊蓄积在水生物体、动物和人体内^[38]。一项针对波兰南部一个锌冶炼厂附近哺乳动物的研究显示,高铊环境污染导致当地生物种群单一、密度低、数量少、年龄结构畸形、雄性减少^[33]。最终通过食物链,铊蓄积在人体组织内,威胁人体健康。

表1 铊的环境安全限值

类型	铊	参考文献
空气	0.1 mg/m ³	[29]
饮用水	2 μ g/L	[39]
耕地	1 mg/kg	[40]
陆生植物	0.008~1.0 mg/kg (干重)	[41]
可食用植物	0.03~0.3 mg/kg (干重)	[41]
平均每日摄入量	2 μ g/d	[42]
口服参考剂量	0.056 mg/d	[43]

3.2 环境铊污染治理措施

为了治理和预防铊环境污染,多国已采取了积极措施。专家建议:首先,应加大科学研究力度,加强高铊污染地区环境监测,了解铊在矿区、工业废物、水体和土壤中的含量;调查清楚铊的潜在污染源,特别要对生产规模达数百万t的钢铁工厂开展深入调查^[35];掌握铊在环境中的动力机制、扩散途径和生物暴露情况,为评估铊对生态环境和人体健康的影响提供数据^[12-13, 19]。第二,建立铊地球环境标准和指南,如墨西哥专家提出建立水系统环境标准和指南^[19],我国专家提出制定与健康有关的环境规划和法规^[35]。第三,将土壤铊污染作为一个重要的参数,指导合理利用土地^[13]。第四,禁止可能加剧铊的扩散、迁移的活动,如使用尾矿作梯田、灌溉被铊污染的水、用含有铊矿物的岩石衬砌灌溉渠以及在梯田

山坡上手工开采煤层等^[13]。第五,开发废水除铊技术,如采用活性氧化铝与离子交换方法去除饮用水中的铊,采用二氧化锰吸附、铁素体吸附和金属还原等方法减少矿井水中铊含量^[1]。

4 环境铊暴露对人体健康的危害

铊通过胃肠道、呼吸道、皮肤和黏膜等途径吸收,迅速进入血液,广泛分布到机体各组织,主要蓄积在骨骼、肾脏、肝脏和中枢神经系统中。在哺乳动物中,铊能穿过胎盘屏障、血脑屏障。通常铊摄入量为2 ng/d,而摄入被铊污染的食物(蔬菜、鱼类、肉制品)和饮水,将导致体内铊含量增加。研究显示,人体器官铊含量依次为:大脑(0.42~1.5 ng/g) < 肝脏(1.5 ng/g) < 肾脏(6.1 ng/g) < 头发(650 ng/g) < 骨骼(0.6 μg/g) < 指甲(1.2 μg/g),表明铊倾向于蓄积在外周组织如指甲^[32]。铊主要通过尿液排泄,其次是粪便。因此,尿铊是检测人体内铊含量最可靠和精确的指标。人体内检出任何剂量的铊都被认为异常,我国规定正常人血铊 < 2 μg/L,尿铊 < 5 μg/L,生物接触限值为20 μg/L^[44]。发铊在暴露后2~4个月内保持相对稳定,是反映既往暴露的特异指标^[45],但发铊含量尚无标准。一般人群发铊含量在不同国家人群中不一样,我国最高达0.14 mg/kg,依次为伊朗0.036 mg/kg、巴基斯坦0.047 mg/kg,瑞典0.007 mg/kg,印度0.001 mg/kg^[46],铊中毒患者发铊平均含量为0.60~2.04 μg/mm^[45]。

铊在环境中广泛存在,通常为慢性低剂量暴露,研究表明从1999—2014年,人群铊浓度呈上升趋势^[47-48],其对人类健康的长期潜在危害无法估量。目前研究发现环境铊暴露可导致地方性铊中毒,影响胎儿、幼儿生长发育。流行病学研究发现,高尿铊水平与男性估算肾小球滤过率升高成正比^[49],铊与其他重金属(铅、镉、汞、钡)联合暴露可增加肥胖、高血压及II型糖尿病的风险^[50]。

4.1 地方性铊中毒

20世纪70年代起,研究者反复监测德国西北部一个小城水泥厂附近居民铊暴露情况,检测了1265个居民的24 h尿铊和1163个居民的发铊,结果显示尿铊平均值为2.6 μg/L,最高可达76.5 μg/L,而2组对照人群尿铊平均值分别为0.2 μg/L和0.4 μg/L;发铊也明显增加,平均值为9.5 ng/g。调查还发现,当地空气、土壤、植物和动物被铊污染,这些居民体内铊增加的主要原因是食用了水泥厂附近自家种植的蔬菜和水

果,而这些蔬菜水果经检测证实已被水泥厂排放的含铊粉尘污染。当地许多居民出现了类神经症、睡眠障碍、头痛、疲劳和其他精神衰弱等症状^[51]。距离该水泥厂0.5 km的一所幼儿园的297名儿童,先天性畸形患儿数量多于预期,但与铊含量增加没有因果关系^[9]。

自从20世纪60年代起,学者们开始关注我国贵州省西南部兴仁县滥木厂铊污染对村民健康的危害。流行病学调查显示,当地居民食用自产的农作物摄入的铊含量约为1.9 mg/(人·d) [27 μg/(kg·d)],是无铊背景区居民每日摄入量的50倍,是世界平均摄入量的1000倍,远高于铊口服参考剂量(0.056 mg/d,最高摄入量为2 μg/d)^[42]。当地居民尿铊水平始终较高,70年代为600~3000 μg/L,90年代为77.7~2660 μg/L,2003年为2.51~2668 μg/L;改用标准水后,至今当地许多居民尿铊仍高达153~2668 μg/L^[35]。自20世纪60年代以来,滥木厂共有400余村民铊中毒,出现了脱发、周围神经痛、视力下降、失明等严重中毒症状,多人死亡^[52]。2000年后仍有居民出现慢性铊中毒的症状,包括厌食、头痛、腹部上肢和大腿甚至全身疼痛,严重者出现了脱发、失明和死亡^[53-54]。对30个铊中毒患者随访4~27年,发现所有患者都有脱发史、视力不同程度下降和视神经损伤,儿童不能坚持学习^[55]。长期饮用当地污染源,食用被铊污染土壤种植的谷物、蔬菜、水果和当地饲养的动物是这些居民尿铊增高和铊中毒的主要原因^[35]。研究者根据滥木厂村民尿铊含量和临床表现轻重,初步将地方性铊中毒分为轻度、中度和中毒,尿铊分别为 < 100 μg/L、100~1000 μg/L、> 1000 μg/L^[56]。

4.2 产前铊暴露影响胎儿、幼儿生长发育

铊可以跨越胎盘屏障直接作用于发育中的胎儿,并可通过乳汁影响胎儿和幼儿生长发育。流行病学研究表明,铊中毒孕妇可出现胎儿死亡、早产、出生低体重或严重中毒后遗症^[57],而母亲孕期暴露于环境水平铊也影响胎儿发育,增加不良生育结局(胎儿死亡、先天畸形、早产和出生低体重)的风险^[56,58]。如我国一项病例对照研究发现,尿铊含量相对较高的母亲(尿铊中位数0.64 μg/g肌酐)生育低出生体重婴儿的风险是对照组母亲(尿铊中位数0.55 μg/g肌酐)的1.9倍^[59]。此外,体内研究表明,铊可引起母体循环甲状腺激素的减少,影响子代整个生长发育^[60]。

同铅、镉和汞类似,母亲所处的铊污染环境对儿童的成长亦有负面影响。安徽省马鞍山市一铊污染地

区3 080名孕妇的队列研究显示,胎儿经胎盘的铊暴露可影响其出生后的生长发育,铊对幼儿2岁前的影响有性别差异,脐带血铊浓度和女孩的身高、体重呈负相关^[61]。铊具有致畸作用,特别是在软骨和骨形成方面,可直接影响儿童骨骼发育^[62]。

5 总结和展望

铊暴露对环境和人体健康的危害已引起了政府、学者的重视,已采取了一些行之有效的措施降低铊对健康的危害,如我国政府在高铊地区更换饮用水供给,建议居民不种植包心菜^[13],德国政府建议居民不食用高铊地区种植的蔬菜和水果^[9],近年有学者设计了改性阴离子交换树脂、分子设计大环化合物等去除工业废水中的铊^[63-64]。目前,很多国家已开展了铊环境的地球化学研究,深入评估铊对环境污染和生态环境的危害,但低水平铊暴露对人体健康的危害研究还不足,主要表现在:一是流行病学数据仍不足,如WHO认为尿铊在5~500 μg/L的风险和危害程度尚不确定,尽管有研究推测高铊污染区居民尿铊高于4.5~6 μg/L可能会引起早期的健康损害^[55],尚缺乏有力证据;二是健康风险评估较少,尤其是早期暴露与儿童健康的关联相对成人较少^[17];三是环境铊暴露引起健康危害的机理还未阐明。未来新兴技术和高科技产业对铊的需求量将逐渐增多,铊对环境和人体健康的危害需引起人们的更多关注。

参考文献

- [1] PETER A L, VIRARAGHAVAN T. Thallium : a review of public health and environmental concerns [J]. *Environ Int*, 2005, 31 (4) : 493-501.
- [2] CURTO-BARREDO L, SEGURA S, MARTÍN-EZQUERRA G, et al. Anagen effluvium due to thallium poisoning derived from the intake of Chinese herbal medicine and rodenticide containing thallium salts [J]. *J Dermatol*, 2015, 42 (10) : 1027-1029.
- [3] HUANG C, ZHANG X, LI G, et al. A case of severe thallium poisoning successfully treated with hemoperfusion and continuous veno-venous hemofiltration [J]. *Hum Exp Toxicol*, 2014, 33 (5) : 554-558.
- [4] GHADERI A, VAHDATI-MASHHADIAN N, OGHABIAN Z, et al. Thallium exists in opioid poisoned patients [J]. *DARU J Pharm Sci*, 2015, 23 : 39.
- [5] DESENCLOS J C, WILDER M H, COPPENGER G W, et al. Thallium poisoning : an outbreak in Florida, 1988 [J]. *South Med J*, 1992, 85 (12) : 1203-1206.
- [6] HIRATA M, TAODA K, ONO-OGASAWARA M, et al. A probable case of chronic occupational thallium poisoning in a glass factory [J]. *Ind Health*, 1998, 36 (3) : 300-303.
- [7] 徐希娴. 职业性及环境污染性铊中毒的临床与职业卫生学研究回顾 [C] // 第十次全国劳动卫生与职业病学术会议论文集. 杭州: 中华预防医学会, 2009 : 37-43.
- [8] XIAO T, YANG F, LI S, et al. Thallium pollution in China : a geo-environmental perspective [J]. *Sci Total Environ*, 2012, 421-422 : 51-58.
- [9] DOLGNER R, BROCKHAUS A, EWERS U, et al. Repeated surveillance of exposure to thallium in a population living in the vicinity of a cement plant emitting dust containing thallium [J]. *Int Arch Occup Environ Health*, 1983, 52 (1) : 79-94.
- [10] KARBOWSKA B, ZEMBRZUSKI W. Fractionation and mobility of thallium in volcanic ashes after eruption of Eyjafjallajökull (2010) in Iceland [J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 2016, 97 (1) : 37-43.
- [11] CAMPANELLA B, ONOR M, D'ULIVO A, et al. Human exposure to thallium through tap water : a study from Valdicastello Carducci and Pietrasanta (northern Tuscany, Italy) [J]. *Sci Total Environ*, 2016, 548-549 : 33-42.
- [12] GOMEZ-GONZALEZ M A, GARCIA-GUINEA J, LABORDA F, et al. Thallium occurrence and partitioning in soils and sediments affected by mining activities in Madrid province (Spain) [J]. *Sci Total Environ*, 2015, 536 : 268-278.
- [13] XIAO T, GUHA J, BOYLE D, et al. Naturally occurring thallium : a hidden geoenvironmental health hazard? [J]. *Environ Int*, 2004, 30 (4) : 501-507.
- [14] US EPA. Toxic and Priority Pollutants under the Clean Water Act. [2019-07-01]. <http://www2.epa.gov/sites/production/files/2015-09/documents/priority-pollutant-list-epa.pdf>.
- [15] Comission of the European Communities. A framework for community action in the field of water policy [EB/OL]. [2019-07-01]. <https://www.mendeley.com/catalogue/framework-community-action-field-water-policy/>.
- [16] LIU J, WANG J, TSANG D C, et al. Emerging thallium pollution in China and source tracing by thallium isotopes [J]. *Environ Sci Technol*, 2018, 52 (21) : 11977-11979.
- [17] LI S, XIAO T, ZHENG B. Medical geology of arsenic, selenium and thallium in China [J]. *Sci Total Environ*, 2012, 421-422 : 31-40.
- [18] BELZILE N, CHEN Y W. Thallium in the environment : a critical

- review focused on natural waters, soils, sediments and airborne particles [J]. *Appl Geochem*, 2017, 84 : 218-243.
- [19] LIU J, WANG J, CHEN Y, et al. Thallium transformation and partitioning during Pb-Zn smelting and environmental implications [J]. *Environ Pollut*, 2016, 212 : 77-89.
- [20] KRUPP RE, SEWARD TM. The Rotokawa geothermal system, New Zealand : an active epithermal gold-depositing environment [J]. *Econ Geol*, 1987, 82 (5) : 1109-1129.
- [21] PAVONI E, PETRANICH E, ADAMI G, et al. Bioaccumulation of thallium and other trace metals in *Biscutella laevigata* nearby a decommissioned zinc-lead mine (Northeastern Italian Alps) [J]. *J Environ Manage*, 2017, 186 : 214-224.
- [22] PERCIVAL T J, RADTKE A S. Sedimentary-rock-hosted disseminated gold mineralization in the Alšar district, Macedonia [J]. *Can Mineral*, 1994, 32 : 649-665.
- [23] HOFMANN BA, KNILL MD. Geochemistry and genesis of the Lengenbach Pb-Zn-As-Tl-Ba-mineralisation, Binn Valley, Switzerland [J]. *Miner Depos*, 1996, 31 (4) : 319-339.
- [24] GHADERI A, NASEHGHAFOORI P, RASOULI-AZAD M, et al. Examining of thallium in cigarette smokers [J]. *Biol Trace Elem Res*, 2018, 182 (2) : 224-230.
- [25] ANGULO A F, JACOBS M V, VAN DAMME E H, et al. Colistin sulfate as a suitable substitute of thallium acetate in culture media intended for mycoplasma detection and culture [J]. *Biologicals*, 2003, 31 (3) : 161-163.
- [26] USGS (United States Geological Survey). Thallium. USGS mineral resources program [EB/OL]. [2019-03-22]. <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/thallium/mcs-2019-thall.pdf>.
- [27] JEROME O, NRIAGU, JOZEF M, PACYNA. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals [J]. *Nature*, 1988, 333 (6169) : 134-139.
- [28] KARBOWSKA B, ZEMBRZUSKI W, JAKUBOWSKA M, et al. Translocation and mobility of thallium from zinc-lead ores [J]. *J Geochem Exp*, 2014, 143 : 127-135.
- [29] 黄林, 许露曦, 钟格梅. 环境铊污染及其对人体健康影响的研究进展 [J]. *应用预防医学*, 2017, 23 (2) : 170-172.
- [30] CRUZ-HERNÁNDEZ Y, RUIZ-GARCÍA M, VILLALOBOS M, et al. Fractionation and mobility of thallium in areas impacted by mining-metallurgical activities : Identification of a water-soluble Tl (I) fraction [J]. *Environ Pollut*, 2018, 237 : 154-165.
- [31] Occupational safety and health administration (OSHA) [EB/OL]. [2019-03-22]. <https://www.ada.org/en/member-center/oral-health-topics/occupational-safety-and-health-administration>.
- [32] KARBOWSKA B. Presence of thallium in the environment : sources of contaminations, distribution and monitoring methods [J]. *Environ Monit Assess*, 2016, 188 (11) : 640.
- [33] SMOLKA-DANIELOWSKA D, FIEDOR D. Potentially toxic elements in fly ash dependently of applied technology of hard coal combustion [J]. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2018, 25 (25) : 25091-25097.
- [34] GRÖSSLOVÁ Z, VANĚK A, OBORNÁ V, et al. Thallium contamination of desert soil in Namibia : chemical, mineralogical and isotopic insights [J]. *Environ Pollut*, 2018, 239 : 272-280.
- [35] XIAO T, GUHA J, BOYLE D, et al. Environmental concerns related to high thallium levels in soils and thallium uptake by plants in southwest Guizhou, China [J]. *Sci Total Environ*, 2004, 318 (1/2/3) : 223-244.
- [36] AGUILAR-CARRILLO J, HERRERA L, GUTIÉRREZ E J, et al. Solid-phase distribution and mobility of thallium in mining-metallurgical residues : environmental hazard implications [J]. *Environ Pollut*, 2018, 243 : 1833-1845.
- [37] CAMPANELLA B, CASIOT C, ONOR M, et al. Thallium release from acid mine drainages : speciation in river and tap water from Valdicastello mining district (northwest Tuscany) [J]. *Talanta*, 2017, 171 : 255-261.
- [38] BIAGIONI C, D'ORAZIO M, LEPORE G O, et al. Thallium-rich rust scales in drinkable water distribution systems : a case study from northern Tuscany, Italy [J]. *Sci Total Environ*, 2017 (587/588) : 491-501.
- [39] United States Environmental Protection Agency (USEPA). National primary drinking water regulations [EB/OL]. [2019-03-22]. <https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/national-primary-drinking-water-regulations>.
- [40] Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME). Summary of existing Canadian environmental quality guidelines [EB/OL]. [2019-03-22]. http://www.minem.gob.pe/minem/archivos/file/dgaam/publicaciones/curso_cierreminas/02_T%C3%A9cnico/03_Calidad%20de%20Aguas/TecCalAg-L2_CCME%20WQ%20Standards.pdf.
- [41] KABATA-PENDIAS A, PENDIAS H. Trace elements in soils and plants [M]. 2nd ed. Boca Raton, FL : CRC Press, 1992.
- [42] SABBIONI E, COETZ L, BIGNOLI G. Health and environmental implications of trace metals released from coal-fired power plants : an assessment study of the situation in the European

- Community [J]. *Sci Total Environ*, 1984, 40 (1) : 141-154.
- [43] Risk Assessment Information System (RAIS). Toxicity profiles [EB/OL]. [2019-03-22]. https://rais.ornl.gov/tools/tox_profiles.html.
- [44] 赵金垣. 临床职业病学 [M]. 3版. 北京: 北京大学医学出版社, 2017: 260-261.
- [45] MATSUKAWA T, CHIBA M, SHINOHARA A, et al. Changes in thallium distribution in the scalp hair after an intoxication incident [J]. *Forensic Sci Int*, 2018, 291 : 230-233.
- [46] EQANI SA, TANVEER ZI, CHI Q, et al. Occurrence of selected elements (Ti, Sr, Ba, V, Ga, Sn, Tl, and Sb) in deposited dust and human hair samples: implications for human health in Pakistan [J]. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2018, 25 (13) : 12234-12245.
- [47] SCHOETERS G, GOVARTS E, BRUCKERS L, et al. Three cycles of human biomonitoring in Flanders—time trends observed in the Flemish environment and health study [J]. *Int J Hyg Environ Health*, 2017, 220 : 36-45.
- [48] SHAO W, LIU Q, HE X, et al. Association between level of urinary trace heavy metals and obesity among children aged 6-19 years: NHANES 1999-2011 [J]. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2017, 24 (12) : 11573-11581.
- [49] WU W, ZHANG K, JIANG S, et al. Association of co-exposure to heavy metals with renal function in a hypertensive population [J]. *Environ Int*, 2018, 112 : 198-206.
- [50] WANG X, MUKHERJEE B, PARK S K. Associations of cumulative exposure to heavy metal mixtures with obesity and its comorbidities among U.S. adults in NHANES 2003-2014 [J]. *Environ Int*, 2018, 121 : 683-694.
- [51] BROCKHAUS A, DOLGNER R, EWERS U, et al. Intake and health effects of thallium among a population living in the vicinity of a cement plant emitting thallium containing dust [J]. *Int Arch Occup Environ Health*, 1981, 48 (4) : 375-389.
- [52] ZHANG Z, ZHANG B, LONG J, et al. Thallium pollution associated with mining of thallium deposits [J]. *Sci China Ser D Earth Sci*, 1998, 41 (1) : 75-81.
- [53] XIAO T, BOYLE D, GUHA J, et al. Groundwater-related thallium transfer processes and their impacts on the ecosystem: southwest Guizhou Province, China [J]. *Appl Geochem*, 2003, 18 (5) : 675-691.
- [54] XIAL T, GUHA J, LIU C Q, et al. Potential health risk in areas of high natural concentrations of thallium and importance of urine screening [J]. *Appl Geochem*, 2007, 22 (5) : 919-929.
- [55] 冯慈影, 郭昌清, 黄丽春. 30例慢性铊中毒病例分析 [J]. *工业卫生与职业病*, 2001, 27 (4) : 253-254.
- [56] 张忠, 陈国丽, 张宝贵, 等. 滥木厂铊矿床及其环境地球化学研究 [J]. *中国科学 (D辑)*, 1999, 29 (5) : 433-440.
- [57] HOFFMAN RS, HOFFMAN R. Thallium poisoning during pregnancy: a case report and comprehensive literature review [J]. *J Toxicol Clin Toxicol*, 2000, 38 (7) : 767-775.
- [58] XIA W, DU X, ZHENG T, et al. A case-control study of prenatal thallium exposure and low birth weight in China [J]. *Environ Health Perspect*, 2016, 124 (1) : 164-169.
- [59] JIANG Y, XIA W, ZHANG B, et al. Predictors of thallium exposure and its relation with preterm birth [J]. *Environ Pollut*, 2018, 233 : 971-976.
- [60] YORITA CHRISTENSEN KL. Metals in blood and urine, and thyroid function among adults in the United States 2007-2008 [J]. *Int J Hyg Environ Health*, 2013, 216 (6) : 624-632.
- [61] QI J, LAI Y, LIANG C, et al. Prenatal thallium exposure and poor growth in early childhood: a prospective birth cohort study [J]. *Environ Int*, 2019, 123 : 224-230.
- [62] RODRÍGUEZ-MERCADO JJ, ALTAMIRANO-LOZANO MA. Genetic toxicology of thallium: a review [J]. *Drug Chem Toxicol*, 2013, 36 (3) : 369-383.
- [63] ZHAO Z, TIAN H, ZHANG M, et al. Molecular design of macrocyclic compounds for complete removal of thallium (I) from wastewater [J]. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2018, 25 (34) : 34550-34558.
- [64] LI H, CHEN Y, LONG J, et al. Simultaneous removal of thallium and chloride from a highly saline industrial wastewater using modified anion exchange resins [J]. *J Hazard Mater*, 2017, 333 : 179-185.

(英文编辑: 汪源; 编辑: 王晓宇; 校对: 葛宏妍)