

贵州省务川地区土法炼汞工人汞蒸汽暴露调查及健康影响评价

李平^{1,2}, 冯新斌^{1,*}, 仇广乐¹, 蒋红梅^{1,2}, 李仲根^{1,2}, 付学吾^{1,2}, 白薇扬^{1,2},
Minishi Sakamoto³, 刘晓洁³, Minoru Yoshida⁴, Toyoto Iwata⁵, 王定勇^{1,6}, 张成⁶

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 100039
3. Ministry of the Environment National Institute for Minamata Disease, 4058-18 Hama, Minamata, Kumamoto, Japan
4. Department of Biochemistry, Division of Chemistry, St. Marianna University School of Medicine, 216-8511 Sugao Miyamae-ku Kawasaki, Japan
5. Environmental Health Sciences, Department of Social Medicine, Akita University School of Medicine, 010-8543, Akita, Hondo, Japan
6. 西南农业大学资源环境学院, 重庆 400716

摘要:为探讨土法炼汞过程中汞蒸汽暴露对炼汞工人健康的影响,测定了贵州省务川土法炼汞区和对照区(贵州省长顺县)人群的尿汞、尿常规参数(pH、葡萄糖、尿胆红素原、潜血、尿蛋白)、尿肌酐和尿 $\beta 2$ 微球蛋白含量,并对两地区人群进行了详细的健康检查。测定结果显示,土法炼汞区人群尿汞和尿 $\beta 2$ 微球蛋白的平均含量分别高达 $779 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\text{Cr}$ 和 $208.5 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\text{Cr}$,远远高于对照区人群的尿汞 $1.24 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\text{Cr}$ 和尿 $\beta 2$ 微球蛋白 $75.4 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\text{Cr}$ 。分析表明,务川地区土法炼汞人群遭受了较严重的汞蒸汽暴露,部分暴露人群已经表现出轻度慢性汞中毒的症状,其肾脏已经遭受到一定程度的损伤。

关键词:汞蒸汽暴露; 健康影响评价; 土法炼汞; 务川

文章编号: 1673-5897(2006)1-030-05

中图分类号: X503.1

文献标识码: A

Mercury Vapor Exposure Survey and Health Impact Evaluation of Indigenous Smelting Method Workers in Wuchuan District, Guizhou Province

LI Ping^{1,2}, FENG Xin-bin^{1,*}, QIU Guang-le¹, JIANG Hong-mei^{1,2}, LI Zhong-gen^{1,2}, FU Xue-wu^{1,2},
BAI Wei-yang^{1,2}, Minishi Sakamoto³, LIU Xiao-jie³, Minoru Yoshida⁴, Toyoto Iwata⁵, WANG
Ding-yong^{1,6}, ZHANG Cheng⁶

1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002
2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039
3. Ministry of the Environment National Institute for Minamata Disease, 4058-18 Hama, Minamata, Kumamoto, Japan
4. Department of Biochemistry, Division of Chemistry, St. Marianna University School of Medicine, 216-8511 Sugao Miyamae-ku Kawasaki, Japan
5. Environmental Health Sciences, Department of Social Medicine, Akita University School of Medicine, 010-8543, Akita, Hondo, Japan
6. College of Resource & Environment, Southwest Agricultural University, Chongqing 400716

Received 24 February 2006

received in revised form 5 March 2006

accepted 6 March 2006

Abstract: To discuss health impact of mercury vapor exposure to workers using indigenous smelting method in Wuchuan District, we determined urinary mercury, urinary parameters, creatinine and $\beta 2$ -MG contents among the population in indigenous mercury smelting and control areas, and a particular physical check-up was conducted. Results indicated that the mean value of urinary mercury was up to $779 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\text{Cr}$ for smelting workers in polluted areas which were significantly higher than $1.24 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\text{Cr}$ for persons in the control areas. Urinary $\beta 2$ -MG contents showed the same trend, the mean value was up to $208.5 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\text{Cr}$ for smelting workers contrast to $75.4 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\text{Cr}$ for persons in control areas. Several workers in the polluted areas have developed some clinical symptoms of lightly chronic mercury poisoning. These all indicate that the workers with indigenous smelting method in Wuchuan District were seriously exposed to mercury vapor, even several persons have developed lightly chronic poisoning of mercury and their kidneys were damaged by mercury vapor to a certain extent.

Keywords: mercury vapor exposure; health impact evaluation; indigenous method of mercury smelting; Wuchuan District

收稿日期: 2006-02-24 修回日期: 2006-03-05 录用日期: 2006-03-06

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目(No. KZCX3-SW-443)

作者简介: 李平(1981-), 男, 博士研究生, E-mail: ping_ligyig@163.com; * 通讯作者(Corresponding author), E-mail: fengxinbin@vip.skleg.cn

汞是一种剧毒非必需元素, 所有形态的汞对人类和动物都具有极强的毒性. 人体汞暴露的途径主要为食用受甲基汞污染的鱼类等水产品, 而对于一些特殊行业的人群, 如炼汞工人、荧光灯泡厂工人等, 呼吸高浓度汞蒸汽则是最主要的汞暴露途径. 贵州是我国重要的汞工业基地, 目前大规模的汞生产活动已经停止, 但是境内依然存在着大量的非法土法炼汞活动, 其中尤以务川地区为最. 务川地区土法炼汞, 由于生产工艺简陋落后且没有任何环保措施, 土法炼汞的释汞因子高达 6.9%~32.1% (李平等, 2006), 炼汞土灶附近的大气汞浓度往往高达几十 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 远远高于国家职业标准 ($10\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). 炼汞工人以及附近居民因呼吸这种含高浓度汞蒸汽的大气, 必将对其身体造成伤害. 通常, 炼汞过程中挥发出来的汞主要是原子态汞 (Hg^0), 被吸入人体后很容易透过肺泡进入血液循环输送到全身各组织器官中, 对人体神经系统和肾脏造成损伤 (WHO, 2003; 赖小希等, 2001; 彭珊苒等, 2004). 由于气态汞的扩散性及亲脂性, 可透过血脑屏障及胎盘, 故汞蒸汽对中枢神经系统及胎儿的毒性远较无机汞化合物为强. 一般而言, 呼吸进入人体的汞蒸汽约有 80% 可以保留在体内 (WHO, 1990; 1991; 2003), 并主要通过尿液排出, 因此尿液是人体汞暴露的一个良好的生物标记物 (WHO, 2003). 为此, 本文对贵州省务川汞矿区土法炼汞工人的尿汞及有关医学参数指标进行了详细调查, 并与对照区人群进行了对比研究, 初步评价了土法炼汞活动对炼汞工人身体健康造成的影响.

1 试验方法 (Methods)

1.1 研究对象

以贵州省务川县土法炼汞区炼汞工人为研究对象, 同时选择贵州省长顺县改尧镇的居民作对比研究. 务川县位于贵州省东北部, 是贵州省乃至全国著名的汞矿区之一. 国营务川汞矿由于国际市场汞需求量的下降以及环境保护的压力, 已于 2002 年闭坑. 但是在一些偏僻的地区, 土法炼汞活动仍然是当地农民一个重要的经济来源, 因此这些地区土法炼汞活动还很猖獗. 长顺县位于贵州省中南部, 当地居民没有汞暴露历史.

1.2 样品采集

2005 年 6 月 23 日至 27 日, 分别采集了务川土法炼汞集中的银钱沟、老虎沟两地炼汞工人和对照区长顺县改尧镇当地居民的尿样, 其中土法炼汞工人 30 人, 对照区居民 54 人. 现场测定尿常规参数, 并进行详细的健康调查 (记录年龄、性别、职业、身体状况、生活习惯、汞接触历史及汞中毒症状等). 采集尿样 2mL 于预处理过的聚乙烯管中, 同时加 1 mL 浓 HNO_3 (优级纯) 防止汞的损失, 另取尿样 2mL 用于测定尿肌酐和 β_2 微球蛋白, 所有样品均冷藏 (4°C) 保存, 并迅速带回实验室待测.

1.3 分析方法

1.3.1 大气汞

采用俄罗斯 LUMEX 公司生产的 RA-915+ 自动测汞仪现场测定.

1.3.2 尿常规参数测定

尿样采集时用试纸现场定性测定, 测试项目包括 pH、葡萄糖、尿胆红素原、潜血、尿蛋白.

1.3.3 尿汞

土法炼汞区尿样因汞含量很高, 采用 HNO_3 95 $^\circ\text{C}$ 水浴消解, SnCl_2 还原, 冷原子吸收光谱法 (CVAAS, F732-S) 测定; 对照区尿样因汞含量低, 采用 HNO_3 95 $^\circ\text{C}$ 水浴消解, SnCl_2 还原, 金管预富集—冷原子荧光光谱法 (CVAFS, Tekran 2500) 测定 (阎海鱼等, 2003; 冯新斌等, 1998). 测定的同时进行空白试验和平行样分析, 以进行质量控制.

1.3.4 尿肌酐和 β_2 微球蛋白

由贵州省人民医院测定, 尿肌酐 (U-Cr) 采用 HITACHI 7170A 全自动生化仪测定, β_2 微球蛋白 (β_2 -MG) 采用放射免疫分析法 (RIA) 测定. 其中, 测定对照区的尿样 β_2 微球蛋白时, 仅选取了部分尿常规参数无异常的尿样进行测定.

1.4 统计分析

采用 SPSS for Windows 11.0 统计分析软件进行数据分析及差异显著性检验.

2 结果(Results)

2.1 土法炼汞区人群尿常规参数

通过试纸现场测定的土法炼汞区人群尿常规参数结果见表1。其中尿pH列于表2中进行对比分析。

表1 土法炼汞区人群尿常规参数分析结果

Table 1 Urinary parameters of workers in indigenous mercury smelting areas

	尿蛋白	潜血	尿胆红素原	葡萄糖
正常值	(-)阴性	(-)阴性	0.1	(-)阴性
异常分级	±,(+)30,(++)100, (+++)+300,(++++)+1000	±(非溶血), ±(溶血),+,++,+++	1,2,4,8	±0.1,(+)0.25,(++)0.5, (+++)+1,(++++)+2
异常人数	± 13人次 + 2人次	± 6人次 + 2人次 ++ 1人次	值1 9人次	全部正常
	15	9	9	0
异常率	50%	30%	30%	0%

表2 尿汞含量及相关参数结果

Table 2 Mercury contents in Urine and correlative parameters results

	土法炼汞区 (平均值±标准偏差, N=30)(分布范围)	对照区 (平均值±标准偏差, N=54)(分布范围)
年龄/岁	43.1±10.9(23~71)	40.3±13.0(23~67)
尿pH	5.48±0.62(5.0~7.5)	5.49±0.58(5.0~7.0)
尿肌酐/(g·L ⁻¹)	1.39±0.42(0.56~2.01)	1.08±0.44(0.57~2.85)
尿汞/(μg·g ⁻¹ Cr)	779±1361**(26~6151)	1.24±0.37(0.52~2.32)
β2微球蛋白 /(μg·g ⁻¹ Cr)	208.5±258.0(N=24)* (21.2~1027.6)	75.4±34.9(N=14) (32.0~133.7)

注:* 与对照区比较 $p < 0.05$; ** 与对照区比较 $p < 0.001$

土法炼汞区与对照区人群之间,平均年龄、尿pH和尿肌酐均值基本相近,经SPSS软件T检验,三种参数土法炼汞区与对照区人群之间的均衡性较好($p > 0.05$),无显著性差异,有可比性。为消除饮食、饮水等的影响,尿汞和β2微球蛋白含量均采用尿肌酐含量进行校正,对于尿肌酐含量 $> 3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 或 $< 0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的尿样不作监测使用(鲁长豪,1989)。对照区人群尿汞平均值仅为 $1.24 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \text{ Cr}$,而土法炼汞区人群高达 $779 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \text{ Cr}$,是对照区人群平均值的628倍;β2微球蛋白,土法炼汞区人群均值为 $208.5 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \text{ Cr}$,也显著高于对照区的 $75.4 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \text{ Cr}$ 。经检验,土法炼汞区与对照

2.2 尿汞含量及相关参数结果

通过分析测试,得到土法炼汞区和对照区人群的尿pH、尿肌酐、尿汞含量和尿β2微球蛋白含量结果,如表2所示。

区人群尿汞含量之间有极显著性差异($p < 0.001$),而β2微球蛋白二者之间也有显著性差异($p < 0.05$)。

2.3 土法炼汞区人群汞中毒临床症状表现

土法炼汞区土法炼汞工人已经表现出一定的汞中毒症状,如眼睑、手指等轻微震颤,口腔出现特征的青黑色“汞线”等。对应的尿汞含量、尿常规参数和β2微球蛋白含量也表现出异常。根据职业性汞中毒诊断标准(GBZ89-2002),判定在选取的30个研究对象中汞中毒人数达6人,汞中毒率为20%。具体的汞中毒临床症状和相关参数如表3所示。对照区人群没有发现类似的汞中毒症状。

3 讨论(Discussion)

3.1 土法炼汞区人群汞的外暴露水平和体内汞负荷

土法炼汞区炼汞土灶附近大气汞浓度高达 $30 \sim 40 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,超过国家最高容许浓度 $10 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 达3~4倍。尿汞是反映近期人体无机汞或汞蒸汽暴露的重要指标,对职业性汞暴露人员而言,世界卫生组织推荐最大尿汞含量为 $50 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \text{ Cr}$ (WHO,1991),而土法炼汞区人群尿汞平均值高达 $779 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \text{ Cr}$,炼汞工人尿汞含量异常率达86.7%。对比其他研究(表4),务川土法炼汞工人

表 3 土法炼汞区汞中毒人群临床症状表现及相关参数
Table 3 Clinical symptoms and correlative parameters of mercury poisoning workers in indigenous mercury smelting reas

	汞中毒症状	尿汞含量	尿常规	β2 微球蛋白
		$/(μg \cdot g^{-1} Cr)$	参数 异常	$/(μg \cdot g^{-1} Cr)$
工人 1	轻度手指震颤, 轻度上眼皮跳	3677	潜血 (++)	—
工人 2	轻度上眼皮跳	202	潜血(±)	72.7
工人 3	轻度上眼皮跳	567	正常	105.4
工人 4	牙齿呈青黑色线	1368	正常	52.7
工人 5	牙齿呈青黑色线, 口腔溃疡	586	正常	325.8
工人 6	轻度手指震颤, 轻度上眼皮跳, 口腔溃疡	229	尿蛋白 (±)	203.7

表 4 不同研究地区尿汞含量对比
Table 4 Urinary mercury concentrations in different regions

研究对象	尿汞含量 $/(μg \cdot g^{-1} Cr)$	含量范围 $/(μg \cdot g^{-1} Cr)$	作者
阿尔及利亚汞生产工厂工人	$138.6 \pm 80.9^*$	33 ~ 382	Abdennour 等(2002)
巴西 Para 州混汞法炼金工人	36.6 ± 44.7	0 ~ 255	Rosa 等(2000)
巴西 Suriname 混汞法炼金工人	27.5 ± 21.1		Julius 等(1998)
贵州省务川土法炼汞工人	779 ± 1361	26 ~ 6151	本研究

注：* 表示平均值 ± 标准偏差

尿汞含量平均值也远高于其他地区。而对照区人群尿汞平均值仅为 $1.24 \mu g \cdot g^{-1} Cr$, 说明土法炼汞区炼汞工人遭受了严重的汞蒸汽暴露, 且主要由呼吸高浓度的汞蒸汽所致。

3.2 污染区人群健康影响评价

土法炼汞区人群尿常规参数已见尿成分异常(如潜血、尿蛋白等), 污染区人群中 15 人次尿蛋白异常, 9 人次潜血出现异常。一般而言, 正常人尿液中蛋白质和红细胞含量很少, 出现异常说明肾脏已经遭受一定程度的损伤。

大量研究表明, 尿 β2 微球蛋白(β2-MG)是汞接触早期肾功能损伤的敏感指标之一(崔留欣等, 1999; 谢迎庆等, 2005; 王丽辉等, 2004; 严海东等, 2001)。β2-MG 是体内有核细胞合成并释放的一

种低分子蛋白, 分子量 11800。正常人 β2-MG 的合成和降解非常恒定, 通过肾小球滤过, 有 99.9% 的 β2-MG 从肾近曲小管重吸收并加以分解。当肾小管受到损伤, 重吸收功能下降, 可使尿中的 β2-MG 明显升高。

土法炼汞区人群 β2-MG 平均值为 $208.5 \mu g \cdot g^{-1} Cr$, 远高于对照区平均值 $75.4 \mu g \cdot g^{-1} Cr$, 且二者存在显著性差异($p < 0.05$)。说明土法炼汞区人群肾小管已经遭受一定程度的损伤。同时对尿汞含量和 β2-MG 含量进行线性回归(见图 1), 发现二者之间存在良好的线性关系($r^2 = 0.72$, $p < 0.0001$), 说明 β2-MG 值的升高确实是由于汞中毒所造成的, 也证实了尿 β2-MG 是汞接触者早期肾功能损伤的敏感指标之一。

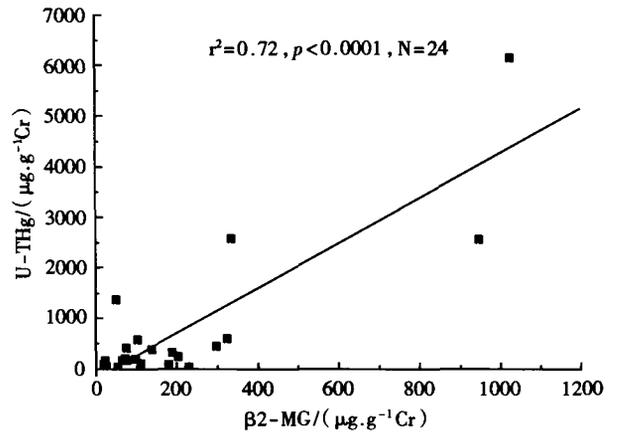


图 1 土法炼汞区人群尿汞含量与 β2-MG 含量之间的关系
Fig. 1 Correlativity between urinary mercury and β2-MG contents of workers in indigenous mercury smelting areas

金属汞主要通过呼吸道及皮肤吸收, 它具有高度弥散性和脂溶性, 能迅速透过肺泡膜而弥散, 以金属汞形式大部分或全部吸收溶解于血液, 弥散至全身组织内, 并可分布到唾液腺、口腔黏膜, 故有口腔炎表现。少数口腔卫生差者, 可见因硫化汞沉着而在齿龈边缘形成的青黑色“汞线”。金属汞极易透过血脑屏障, 引起中枢神经系统损害, 尤以小脑、脑干损害为甚, 故可出现震颤等表现。根据职业性汞中毒诊断标准(GBZ89-2002), 可判定为轻度慢性汞中毒。

可见, 务川土法炼汞区炼汞人群已遭受了严重的汞蒸汽暴露, 部分为轻度慢性汞中毒, 且暴露人群的肾脏已经遭受一定程度的损伤。

通讯作者简介: 冯新斌(1968—), 男, 中国科学院地球

化学研究所研究员, 博士生导师, 主要从事汞的环境生物地球化学研究。

References

- Abdenour C, Khelili K, Boulakoud M S, *et al.* 2002. Urinary markers of workers chronically exposed to mercury vapor [J]. *Environmental Research, Section A*, 89: 245-249
- Cui L X, Ba Y, Zhang Y, *et al.* 1999. The effects of exposure to low levels mercury in the air on human renal function [J]. *Journal of Environment and Health*, 16(13): 157-159 (in Chinese)
- Feng X B, Hong Y T. 1998. Determination of trace mercury in coal using pressurized digestion and two-stage amalgamation coupled with cold atomic absorption spectrometry [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 17(2): 10-13 (in Chinese)
- Julius F M de Kom, Gijbert B van der Voet, Frederik A de Wolff. 1998. Mercury exposure of maroon workers in the small scale gold mining in Suriname [J]. *Environmental Research, Section A*, 77: 91-97
- Lai X X, Fang G X. 2001. The index change of kidney function in workers chronic exposed to mercury [J]. *Hubei Journal of Preventive Medicine*, 12(1): 10-11 (in Chinese)
- Li P, Feng X B, Qiu G L, *et al.* 2006. Mercury emission from the indigenous method of mercury smelting in Wuchuan mercury mining areas, Guizhou province [J]. *Environmental Science*, in press (in Chinese)
- Lu C H. 1989. *Biomaterial test* [M]. Chengdu: Sichuan Science and Technology Press, 29-30 (in Chinese)
- Peng S Z, Zhang C S, Hu Y, *et al.* 2004. Monitoring indexes for early renal injury in the workers exposed to mercury [J]. *Chinese Journal of Industrial Hygiene Occupational Disease*, 22(2): 122-124 (in Chinese)
- Rosa M S Santa Rosa, Regina C S Muller, Claudio N Alves, *et al.* 2000. Determination of total mercury in workers' urine in gold shops of Itaituba, Para State, Brazil [J]. *The Science of the Total Environment*, 261: 169-176
- Wang L H, Xie L L, Lu Y W, *et al.* 2004. Study on the relationship between kidney function and mercury exposure [J]. *Occupational Health and Emergency Rescue*, 22(3): 142-143 (in Chinese)
- WHO. 1990. Environmental health criteria 101. Methyl mercury [S]. Geneva, Switzerland: IPCS, WHO
- WHO. 1991. Environmental health criteria 118. Inorganic mercury [S]. Geneva, Switzerland: IPCS, WHO
- WHO. 2003. Concise international chemical assessment document 50. Elemental mercury and inorganic mercury compounds: human health aspects [R]. Geneva, Switzerland: IPCS, WHO
- Xie Y Q, Wu Q Y, Peng D S, *et al.* 2005. Early indicator of renal damage in workers exposed to mercury and effect of drug treatment [J]. *Occupational Health and Emergency Rescue*, 23(1): 9-10 (in Chinese)
- Yan H D, Li Z L, Li M, *et al.* 2001. Significance of N-acetyl- β -glucosaminidase activity assay in finding early renal damage of workers exposed to mercury [J]. *Chinese Journal of Industrial Medicine*, 14(5): 286-287 (in Chinese)
- Yan H Y, Feng X B, Shang L H, *et al.* 2003. Speciation analysis of ultra trace levels of mercury in natural waters [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 22(5): 10-13 (in Chinese)

中文参考文献

- 崔留欣, 巴月, 张毅, 等. 1999. 低浓度空气汞污染对人群肾功能的影响 [J]. *环境与健康杂志*, 16(13): 157-159
- 冯新斌, 洪业汤. 1998. 密闭溶样两次金汞齐冷原子吸收光谱法测定煤中微量汞 [J]. *分析测试学报*, 17(2): 41-43
- 赖小希, 方国祥. 2001. 慢性汞接触者肾功能指标的变化 [J]. *湖北预防医学杂志*, 12(1): 10-11
- 李平, 冯新斌, 仇广乐, 等. 2006. 贵州省务川汞矿区土法炼汞过程中汞释放量的估算 [J]. *环境科学*, 待刊
- 鲁长豪. 1989. *生物材料检验* [M]. 成都: 四川科学技术出版社, 29-30
- 彭珊苗, 张春生, 胡元, 等. 2004. 职业接触汞工人肾脏早期损伤指标的探讨 [J]. *中华劳动卫生职业病杂志*, 22(2): 122-124
- 王丽辉, 谢兰兰, 鲁翼雯, 等. 2004. 汞接触者与肾功能指标的关系探讨 [J]. *职业卫生与应急救援*, 22(3): 142-143
- 谢迎庆, 吴乔水, 彭东生, 等. 2005. 汞接触工人的早期肾功能损伤指标与驱汞治疗效果分析 [J]. *职业卫生与应急救援*, 23(1): 9-10
- 严海东, 李子龙, 李曼, 等. 2001. N-乙酰- β -D 氨基葡萄糖苷酶在汞作业工人健康监护中的意义 [J]. *中国工业医学杂志*, 14(5): 286-287
- 阎海鱼, 冯新斌, 商立海, 等. 2003. 天然水体中痕量不同形态汞的分析方法的建立 [J]. *分析测试学报*, 22(5): 10-13 ◆