

三种典型汞污染源暴露人群的发汞水平调查

唐蔚^{1,2}, 程金平², 赵晓祥¹, 冀秀玲¹, 王文华²

摘要: [目的] 研究典型汞污染源暴露人群的发汞含量, 为保护相关人群健康提供依据。[方法] 收集浙江某电子废弃物回收区人群发样 64 份, 辽宁某煤矿区人群发样 145 份、尿样 145 份, 上海某医院医护人员发样 62 份。采用冷原子吸收法测定发总汞和尿汞含量, 采用盐酸-甲苯萃取, 气相色谱测定甲基汞含量。[结果] 电子废弃物回收区人群中酸洗工人头发总汞含量为 1.64 $\mu\text{g/g}$, 工业区管理人员为 0.84 $\mu\text{g/g}$; 当地市民头发甲基汞含量为 1.25 $\mu\text{g/g}$, 酸洗工人仅为 0.23 $\mu\text{g/g}$ 。辽宁铁岭煤矿区人群发汞含量为煤矿工人 0.87 $\mu\text{g/g}$ 、矿区管理人员 0.65 $\mu\text{g/g}$ 、当地居民 0.60 $\mu\text{g/g}$, 上述 3 种人群的尿汞含量分别为 12.13、2.74、2.14 $\mu\text{g/L}$; 上海某医院不同科室的医务人员发汞含量均低于美国环境保护署规定的发汞安全限值 1.0 $\mu\text{g/g}$ 。[结论] 台州电子废弃物回收区和铁岭煤矿区工人存在一定的汞污染暴露风险。

关键词: 汞污染源; 发汞; 甲基汞; 健康风险

Hair Mercury Levels in Populations Exposed to Three Typical Mercury Pollution Sources TANG Wei^{1,2}, CHENG Jin-ping², ZHAO Xiao-xiang¹, JI Xiu-ling¹, WANG Wen-hua² (1.School of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2.School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China). Address correspondence to ZHAO Xiao-xiang, E-mail: hjkxx@126.com • The authors declare they have no actual or potential competing financial interests.

Abstract: [Objective] To analyze mercury levels in hair of populations with exposure to typical mercury pollution sources, and to provide reference for health protection for exposed populations. [Methods] Hair samples were collected from individuals in an electronic waste recycling area in Taizhou, Zhejiang Province ($n=64$), from individuals in a coal mine area in Tieling, Liaoning Province ($n=145$), and from medical staff of a hospital in Shanghai ($n=62$), and urine samples were collected from the same individuals in the coal mine area ($n=145$). Hair and urine mercury levels were measured by cold vapor atomic adsorption spectrometry. Methyl mercury levels were analyzed using hydrochloric acid-toluene extraction and gas chromatography. [Results] In the electronic waste recycling area, the highest total mercury concentration in hair samples was found in acid pickling workers (1.64 $\mu\text{g/g}$), and the lowest in administrators (0.84 $\mu\text{g/g}$); the highest hair methyl mercury level was in the samples of local urban residents (1.25 $\mu\text{g/g}$), and the lowest in acid pickling workers (0.23 $\mu\text{g/g}$). In the coal mine area, the leading hair and urine mercury level in coal miners (0.87 $\mu\text{g/g}$ and 12.13 $\mu\text{g/g}$), followed by administrators (0.65 $\mu\text{g/g}$ and 2.74 $\mu\text{g/g}$) and local residents (0.60 $\mu\text{g/g}$ and 2.14 $\mu\text{g/g}$). In the hospital, the human hair mercury levels in medical staff across departments were all lower than the U.S Environmental Protection Agency safety limits 1.0 $\mu\text{g/g}$. [Conclusion] The workers in the Taizhou electronic waste recycling area and the Tieling coal mine area are at risks of mercury exposure.

Key Words: mercury pollution source; hair mercury; methyl mercury; health risk

汞作为环境中毒性极强的重金属污染物, 其毒性具有持久性和生物累积性, 20 世纪 90 年代以来汞被视为全球性污染物而受到普遍关注。环境中人为汞污染源主要包括燃煤和以燃煤为动力的产业、汞矿开采及其他冶金工业、含汞产品制造或使用行业等^[1-3]。人体汞暴露的健康影响主要取决于汞的化学形

态、暴露途径以及暴露量。无机汞的人体暴露对于普通人群主要为补牙^[4]、服用中药以及使用高汞含量的化妆品等; 职业暴露则主要为生产或使用汞及其化合物的职业人群, 呼吸道吸入是无机汞蒸气暴露的最重要途径^[5]。人体甲基汞暴露的主要途径是食用汞受污染的鱼类等水产品以及含汞的污染稻米等^[6]。人体头发具有采集简单、无破坏性, 无机汞和有机汞都能在头发组织中存在等特点, 而且能够真实反应一段时期汞暴露状况, 已被广泛应用于衡量人群汞暴露水平^[7]。进入人体的无机汞主要通过肾脏随尿排出, 因此尿汞是评价无机汞暴露的标志物^[8]。我国是全球汞排放量最大的国家^[9], 研究表明我国每年人为大气排放量约 500~800 t, 约占全球总排放量的 30%。2010 年国家环保部将原生汞生产、电池生产、医用体温计和血

DOI: 10.13213/j.cnki.jeom.2014.0085

[基金项目] 国家自然科学基金项目(编号: 21177087)

[作者简介] 唐蔚(1987—), 男, 硕士生; 研究方向: 环境化学与生态毒理学; E-mail: twsywt@163.com

[通信作者] 赵晓祥, E-mail: hjkxx@126.com

[作者单位] 1. 东华大学环境科学与工程学院, 上海 201620; 2. 上海交通大学环境科学与工程学院, 上海 200240

压计生产、燃煤、金属冶炼和焚烧等 14 个涉汞行业列为重点汞排放源^[10]。目前关于汞矿工人等人群的汞暴露水平已有广泛报道^[11-12]，但针对电子垃圾拆解回收场地、煤矿暴露人群和医务人员的发汞含量水平尚鲜有报道。为了探讨这类典型汞污染源人群暴露水平，本研究拟对电子垃圾拆解回收场人群、煤矿工人和医务人员的发汞水平以及煤矿暴露人群的尿汞水平进行研究。

1 材料与方法

1.1 现场选择

本研究选取 3 种不同汞污染源地区进行现场采样。浙江省台州某废弃电子电器拆解回收地区(我国规模最大的废弃电子电器拆解回收基地之一)；辽宁省铁岭市某煤田(我国八大煤炭生产基地之一，有矿工数万人，至今已经有 50 余年开采历史)；上海某三级甲等医院(该医院以口腔、整复外科和骨科为特色)。

1.2 样品采集

电子废弃物拆解回收区选择 56 名志愿者为发样提供者，按照工种分为管理人员、酸洗工人、拆解工人和熔炼工人，并且从事各自工种工作至少 12 个月以上；同时选取该回收区非职业接触的农民 8 人和当地普通市民 8 人作为对照。煤矿区域选择 145 名志愿者采集头发和尿液，其中采矿工人 50 名，管理者 50 名，45 名当地市民为对照。选择 62 名医务人员采集发样，这些志愿者分别为口腔科、急诊室、急诊抢救室、外科门诊、儿科等科室的医护人员和医疗废物清洁员。记录其在该区域的日停留时间、是否染发，在采样过程中为了尽量减少某些染发剂以及复杂化学物品对发汞含量的影响，所有志愿者均未染发。用不锈钢剪刀剪取志愿者脑后枕部头发 1~2 g 发样，装于自封袋中密封保存，待分析。在白天志愿者工作结束后用无汞聚乙烯瓶收集尿液，于 4℃ 冰箱中保存待分析。

1.3 样品分析

取适量头发放入烧杯中洗净，然后加入丙酮，覆盖发样，用玻璃棒搅拌后倒掉丙酮。数分钟后(待丙酮挥发干)取出头发在干净的滤纸上用镊子夹头发放入小烧杯中，然后用剪刀剪碎。参照日本水俣病研究所制定的方法^[13]，采用冷原子吸收测定头发总汞和尿汞含量，头发甲基汞采用盐酸—甲苯萃取—气相色谱法测定(岛津 GC-14B)。

2 结果

2.1 电子电器拆解回收区人群发汞含量

电子电器拆解回收区人群发汞含量如图 1 所示。头发总汞含量以酸洗工人最高(1.64 μg/g)，其次为熔炼工人(1.53 μg/g)，其余依次为当地市民(1.52 μg/g)、拆解工人(1.07 μg/g)、当地农民(0.88 μg/g)、工业区管理人员(0.84 μg/g)。其中电子拆解区职业暴露人群平均头发总汞含量为 1.19 μg/g，低于当地市民。不同人群头发甲基汞含量从高到低依次为：当地市民(1.25 μg/g) > 当地农民(0.66 μg/g) > 工业区管理人员(0.39 μg/g) > 拆解工人(0.30 μg/g) > 熔炼工人(0.26 μg/g) > 酸洗工人(0.23 μg/g)。其中电子拆解区职业暴露人群平均头发甲基汞含量为 0.35 μg/g，

低于当地市民。

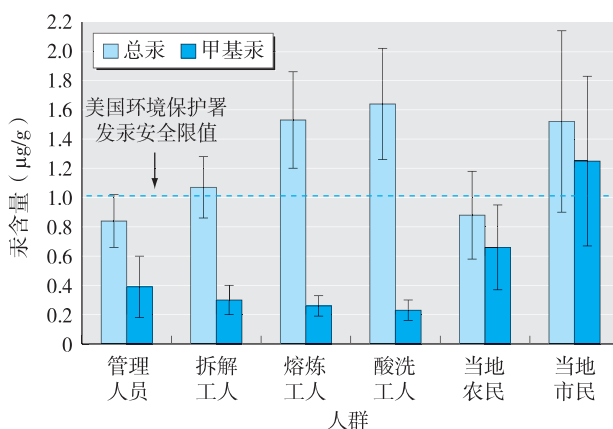


图 1 电子电器拆解回收区人群发总汞和甲基汞含量 (n=56)

2.2 煤矿人群发汞及尿汞含量

煤矿区人群发汞和尿汞含量如图 2 所示。煤矿区人群头发总汞含量从高到低依次为采矿工人(0.87 μg/g) > 矿区管理人员(0.65 μg/g) > 当地居民(0.60 μg/g)。煤矿区人群尿汞含量亦为采矿工人(12.13 μg/L) > 矿区管理人员(2.74 μg/L) > 当地居民(2.14 μg/L)。

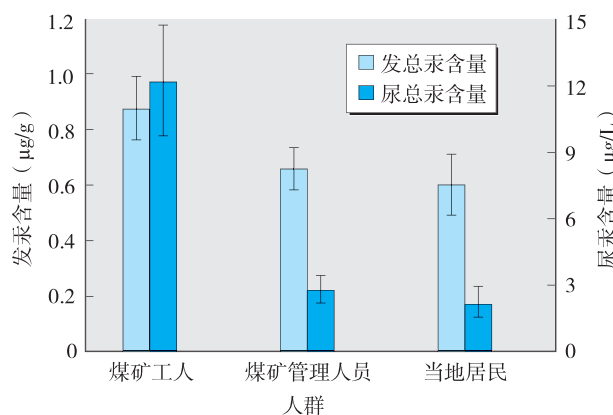


图 2 煤矿区域人群发汞和尿汞含量水平 (n=145)

2.3 医院人群发汞含量

医务区人群发汞含量如表 1 所示。医院医护人员头发总汞含量急诊室和口腔科较高(分别为 0.83 μg/g 和 0.71 μg/g)，儿科最低(0.35 μg/g)。发汞值均低于美国环境保护署(EPA)规定的发汞安全限值(1.0 μg/g)。

表 1 医院医护人员发汞平均含量 (n=62)

科室	样本量	发汞含量(μg/g)	
		均值	标准差
口腔科	14	0.71	0.18
急诊室	9	0.83	0.16
急诊抢救室	6	0.70	0.12
外科	14	0.40	0.08
儿科	11	0.35	0.09
医疗废物处置室	8	0.63	0.15

3 讨论

某电子废弃物回收区使用分拣、焚烧、酸洗等粗放的拆解回收方法,操作工人经常在缺乏必要的污染防治措施条件下进行工作。由于不恰当的电子废弃物回收处置方式,导致该电子废弃物回收区汞污染严重。电子电器回收区人群的发总汞含量较高,平均值为 $1.19 \mu\text{g/g}$ 。酸洗、熔炼等操作易使以结合态等不同形式存在的汞释放进入环境,导致酸洗工人和熔炼工人发总汞含量高于拆解工(分别为 $1.64 \mu\text{g/g}$ 、 $1.53 \mu\text{g/g}$ 和 $1.07 \mu\text{g/g}$)。当地市民头发甲基汞含量为 $1.25 \mu\text{g/g}$,高于电子电器拆解回收区人群($1.19 \mu\text{g/g}$)和当地农民($0.66 \mu\text{g/g}$)。人体甲基汞暴露的主要途径是食用鱼类等水产品^[6]。台州是沿海城市,当地市民吃鱼频率很高,可能与头发中甲基汞含量较高有关;电子废弃物拆解回收区人群收入较低,吃鱼频率较低,头发甲基汞含量不高。当地农民由于吃鱼频率不高,并且没有长期的职业汞污染暴露,头发总汞水平也较低。根据世界卫生组织(WHO)估计,人体通过饮食暴露,对无机汞的吸收效率仅为 8%,而对甲基汞的吸收效率超过 95%^[14]。文献报道呼吸道是无机汞蒸气暴露的最重要途径^[5],可见电子电器拆解回收区工人较高的发汞水平主要由吸入的无机汞蒸气所致,而当地市民较高的发汞水平主要来源于饮食导致的甲基汞暴露。该地区电子废弃物回收区工人(特别是酸洗和熔炼工人)和当地市民发汞浓度均高于美国环境保护署推荐的 1 mg/kg 的发汞安全浓度限值^[15],具有潜在汞暴露健康风险。

我国煤炭的汞平均含量为 0.19 mg/kg ^[16],煤炭中的汞主要通过煤的开采和燃烧进入大气环境中。煤洗是煤矿脱汞的关键步骤,煤矿工人在煤洗等过程中可能暴露在较高浓度的汞环境之中,因此其发汞含量较高($0.87 \mu\text{g/g}$)。煤矿管理者不直接参与煤矿开采过程,所以其发汞含量($0.65 \mu\text{g/g}$)低于煤矿工人。采矿工人的尿汞水平明显高于管理者和居民。人体通过呼吸等途径摄入的无机汞,进入血液后可弥散至全身各器官,其中肾脏是人体最主要的蓄积器官,进入肾脏的无机汞主要通过尿液排出体外。对职业暴露人群,WHO 推荐的最大允许尿汞含量为 $50 \mu\text{g/g}$ 肌酐^[14],我国职业性汞中毒诊断标准规定尿汞正常参考值为 $10 \mu\text{g/L}$ ^[17]。而煤矿工人尿汞($12.13 \mu\text{g/L}$)高于此参考值,具有一定的无机汞暴露风险。

体温计、血压计以及牙齿填充材料等医用器械耗材和一些药品中均含有汞。急诊科室由于患者较多,增加了医护人员检查医治病人过程中接触含汞器材的可能性;口腔科医生在为患者进行堵牙等过程,可能接触含汞填充物。本研究结果发现,医务人员发汞含量分别为 $0.83 \mu\text{g/g}$ 和 $0.71 \mu\text{g/g}$,总体低于美国环境保护署的发汞安全限值,这可能与现在医院推行“医院无汞化”有关。

文献报道的我国汞矿区人群发汞含量明显高于本研究区域人群发汞含量^[18-22]。我国铜仁、万山等汞矿区大气、水、土壤等均受到严重污染,在高汞环境下,矿区居民食用的稻米、蔬菜和鱼类等亦受到污染^[23]。汞矿区工人不仅在日常饮食中存在汞污染暴露,而且在矿区开采过程中长期吸入汞蒸气^[20],其发汞含量高于 HARADA 等^[24]报道的人体发汞含量上限值($10 \mu\text{g/g}$)2~3 倍,可能对汞矿工人造成了一定的健康损害。与

汞矿区相类似,电子废弃物回收区不恰当的废物处置回收亦导致大量负载着重金属和其他有毒有害物质的颗粒物的产生,使得大气、地表水、土壤环境受到污染甚至食品亦受到污染破坏,从而增加了人体污染物暴露的风险^[25-26]。

相关文献报道^[27-33],我国沿海地区如上海、舟山等城市居民发汞含量普遍较高,而内地无明显汞污染源地区人群发汞含量较低。这与沿海居民吃鱼频率较高,存在更多的甲基汞暴露可能性有关。本研究中该电子废弃物回收行业地区居民发总汞含量为 1.52 ng/mg ,与文献报道的舟山居民发汞含量接近(1.51 ng/mg)。内陆城市地区铁岭煤矿区居民发总汞含量为 0.60 ng/mg ,明显低于该市居民发汞水平,并与文献报道的吉林长春市居民发总汞含量接近(0.75 ng/mg)。

本研究的三种典型汞污染区职业人群的发汞含量,反映了不同行业汞污染特征以及职业人群汞污染暴露风险性差异。其中电子废弃物回收区工人发汞含量超过美国环境保护署发汞安全浓度,煤矿区工人尿汞超过我国职业性汞中毒诊断标准,沿海城市居民发汞含量亦超过美国环境保护署发汞安全限值。今后应该深入研究导致其发汞含量过高的主要因素重点关注电子废弃物回收区及矿区职业人群,以及沿海地区居民汞污染暴露的健康风险。

·作者声明本文无实际或潜在的利益冲突。

参考文献:

- [1] WONG C S, DUZGOREN-AYDIN N S, AYDIN A, et al. Sources and trends of environmental mercury emissions in Asia[J]. *Sci Total Environ*, 2006, 368(2-3): 649-662.
- [2] ZHANG L, WONG M H. Environmental mercury contamination in China: source and impacts[J]. *Environ Int*, 2007, 33(1): 108-121.
- [3] LIN Y, VOGT R, LARSEN T. Environmental mercury in China: a review[J]. *Environ Toxicol Chem*, 2012, 31(11): 2431-2444.
- [4] AL-SALEH L, AL-SEDAIRI A A. Mercury (Hg) burden in children: The impact of dental amalgam[J]. *Sci Total Environ*, 2011, 409(16): 3003-3015.
- [5] CLARKSON T W. The three modern faces of mercury[J]. *Environ Health Perspect*, 2002, 110(Suppl 1): 11-23.
- [6] ZHANG H, FENG X, LARSEN T, et al. In inland China, rice, rather than fish, is the major pathway for methylmercury exposure[J]. *Environ Health Perspect*, 2010, 118(9): 1183-1188.
- [7] FENG X, LI P, QIU G, 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.
- [8] BARREGARD L. Biological monitoring of exposure to mercury vapor[J]. *Scand J Work Environ Health*, 1993, 19(Suppl. 1): 45-49.
- [9] WU Y, WANG S, STREETS D G, et al. Trends in anthropogenic mercury emissions in China from 1995 to 2003[J]. *Environ Sci Technol*, 2006, 40(17): 5312-5318.
- [10] 环境保护部污染防治司. 全国汞污染排放现状调查技术指南[Z]. 2010.
- [11] LIU X, CHENG J, SONG Y, et al. Mercury concentration in hair

- samples from Chinese people in coastal cities[J]. J Environ Sci, 2008, 20(10): 1258-1262.
- [12] PARUCHURI Y, SIUNIAK A, JOHNSON N, et al. Occupational and environmental mercury exposure among small-scale gold miners in the Talensi-Nabdam District of Ghana's Upper East region[J]. Sci Total Environ, 2010, 408(24): 6079-6085.
- [13] National Institute for Minamata Disease. Preventive Measures against Environmental Mercury Pollution and Its Health Effects[S]. Japan Public Health Association, 2001.
- [14] World Health Organization. Environmental Health Criteria 118-Inorganic Mercury[S]. World Health Organization, 1991.
- [15] US Environmental Protection Agency. Mercury Study Report to Congress[S]. US EPA, 1997.
- [16] 郑刘根. 煤中汞的环境地球化学研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2008.
- [17] 中华人民共和国卫生部. GBZ 89—2002 职业性汞中毒诊断标准[S]. 北京: 法律出版社, 2002.
- [18] LI P, FENG X, QIU G, et al. Mercury exposures and symptoms in smelting workers of artisanal mercury mines in Wuchuan, Guizhou, China[J]. Environ Res, 2008, 107(1): 108-114.
- [19] 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.
- [20] LI P, FENG X, QIU G, et al. Hair can be a good biomarker of occupational exposure to mercury vapor: simulated experiments and field data analysis[J]. Sci Total Environ, 2011, 409(20): 4484-4488.
- [21] LI P, FENG X, QIU G, et al. Human hair mercury levels in the Wanshan mercury mining area, Guizhou Province, China[J]. Environ Geochem Health, 2009, 31(6): 683-691.
- [22] LI P, FENG X, SHANG L, et al. Human co-exposure to mercury vapor and methylmercury in artisanal mercury mining areas, Guizhou, China[J]. Ecotoxicol Environ Saf, 2011, 74(3): 473-479.
- [23] QIU G, FENG X, LI P, et al. Methylmercury accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) grown at abandoned mercury mines in Guizhou, China[J]. J Agric Food Chem, 2008, 56: 2465-2468.
- [24] HARADA M, NAKACHI S, CHEU T, et al. Monitoring of mercury pollution in Tanzania: relation between head hair mercury and health[J]. Sci Total Environ, 1999, 227(2-3): 249-256.
- [25] LEUNG A O, LUKSEMBURG W J, WONG A S, et al. Spatial distribution of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in soil and combusted residue at Guiyu, an electronic waste recycling site in southeast China[J]. Environ Sci Technol, 2007, 41(8): 2730-2737.
- [26] LI H, YU L, SHENG G, et al. Severe PCDD/F and PBDD/F pollution in air around an electronic waste dismantling area in China[J]. Environ Sci Technol, 2007, 41(16): 5641-5646.
- [27] 宋连环. 上海地区居民发汞含量特征与环境影响因子的研究[D]. 上海: 华东师范大学, 2010.
- [28] 康虹, 杨增, 何滢. 包头市昆区居民发汞正常值[J]. 包头医学, 1994, 18(4): 44-45.
- [29] 李国发, 周芳. 黄石市区正常人群发汞含量的研究[J]. 环境科学与技术, 1993, 63(4): 40-41.
- [30] 宋玉玲, 杨君予. 宁波市 262 例居民发汞含量的调查[J]. 职业与健康, 2007, 23(4): 282-283.
- [31] 张磊. 青岛不同功能区居民发汞含量及影响因素分析[J]. 安全与环境学报, 2009, 9(4): 95-97.
- [32] 张磊, 王起超. 松原市区居民发汞水平及影响因素分析[J]. 微量元素与健康研究, 2008, 25(2): 11-13.
- [33] 牛小丽, 张瑛, 周集体. 沿海和内陆地区居民汞暴露量对比[J]. 环境化学, 2012, 31(12): 1942-1947.

(收稿日期: 2013-08-02)

(英文编辑: 汪源; 编辑: 洪琪; 校对: 王晓宇)

【精彩预告】

500 kV 全敞开式变电站作业场所工频电场强度分析

刘跟生, 周灿, 巩泉泉

为了检测分析 500 kV 全敞开式变电站作业场所的工频电场强度, 研究人员利用 PMM 8053A/PMM EHP-50C 电磁场强度测试仪检测作业场所的工频电场, 通过构建变电站平面坐标体系详细显示变电站工频电场强度的空间分布, 并将检测结果与相关标准进行比较。结果显示, 共检测 554 个作业点, 500 kV 配电装置区检测的 296 个作业点中, 检测结果 > 10 kV/m 的作业点有 17 个, ≥ 5 kV/m、< 10 kV/m 的作业点有 137 个, 220 kV、35 kV 配电装置区及主变区的检测结果均 < 10 kV/m。由此认为, 变电站部分作业点的工频电场强度超过 10 kV/m, 可以通过调整作业人员的巡视路线和接触时间来减轻工频电场对作业人员的危害。

此文将于近期刊出, 敬请关注!