

某铬盐厂职工及周围人群体内铬负荷水平调查

张广生¹, 程义斌¹, 康家琦¹, 刘娅¹, 辛鹏举¹, 金银龙^{1*}, 宋焰超², 孙强国²

摘要: [目的] 了解某铬盐厂职工及工厂周围人群体内铬负荷水平。[方法] 选择职业铬接触工人 146 人为职业暴露组、铬盐厂周围农村居民 103 人为环境暴露组、无环境铬污染地区农村居民 140 人为对照组, 进行流行病学调查, 并采集随机尿样和空腹静脉血样, 采用石墨炉原子吸收法测定尿铬和红细胞铬。[结果] 职业暴露组的红细胞铬含量明显高于对照组、尿铬明显高于环境暴露组和对照组, 差异均有统计学意义($P < 0.05$)。[结论] 职业暴露组红细胞铬和尿铬水平较高, 应密切关注其是否引起职业健康效应。

关键词: 铬酸盐; 铬负荷; 尿铬; 红细胞铬

Study on Chromium Content in Urine and Erythrocytes of Workers in a Chromate Factory and Nearby Villagers ZHANG Guang-sheng¹, CHENG Yi-bin¹, KANG Jia-qi¹, LIU Ya¹, XIN Peng-ju¹, JIN Yin-long^{1*}, SONG Yan-chao², SUN Qiang-guo² (1. Institute of Environmental Health and Related Product Safety, Chinese Center for Disease Control and Prevention, Beijing 100021, China; 2. Huangshi Center for Disease Control and Prevention, Huangshi, Hubei 420200, China). *Address correspondence to JIN Yin-long; E-mail: jinyinlong1951@yahoo.com.cn

Abstract: [Objective] To understand the chromium content in urine and erythrocytes of workers in a chromate factory and nearby villagers. [Methods] A total of 146 workers in a chromate factory near Yangtze river were chosen as occupational exposure group. A total of 103 villagers living in a nearby village were chosen as environmental exposure group. A total of 140 villagers living in a unpolluted village that was located 15 kilometers away from the factory on the upstream direction of Yangtze river were chosen as control group. All subjects were required to fill a questionnaire form and provide an urine sample and a venous blood sample. Graphite furnace atomic absorption spectrometry was used to determine chromium in urine and erythrocytes. [Results] Chromium in erythrocytes of occupational exposure group was significantly higher than control group ($P < 0.05$). Chromium in urine was significantly higher than environmental exposure group and control group respectively ($P < 0.05$). [Conclusion] Chromium contents in erythrocytes and urine of occupational exposure group were higher than that in control. Further surveillance and studies should be implemented to ascertain whether there were occupational and environmental hazardous effects to public health.

Key Words: chromates; body burden of chromium; chromium in urine; chromium in erythrocytes

工业生产是环境铬污染的主要原因, 所有生产和应用铬及其化合物的工业, 均可产生含铬的废水、废气和废渣, 都可对环境造成铬污染。在这些行业中, 铬酸盐及铬颜料制造业是最主要的环境铬污染源之一。我国铬盐生产企业分布广泛, 其铬渣多采取集中堆存方式, 但仅有个别厂家的渣场符合环保要求, 渗漏的含铬废水和大风扬起的含铬粉尘严重污染着堆存地的环境, 威胁着人民群众的身体健康。

华中地区某铬盐生产厂是始建于 1967 年的国营企业, 1997 年改制为私营企业, 主要产品为铬酸酐、氢氧化铬、铬粉和氧化铬绿, 年产量 3 万 t, 2005 年该企业厂区内堆放约 14 万 t 铬渣。排污方式主要有两种, 一是通过管道排入长江边, 二是将污水

排入厂区内的池塘, 任其自然下渗。其长江中的排污口位于江中一块沙洲与江岸形成的河汊中, 丰水期沙洲淹没该河汊与长江连为一体, 但枯水期江水水位下降, 江水断流, 沙洲与江岸相连, 该河汊封闭。自 1998 年起, 下游自然村多次发生因使用被污染的江水造成经济损失的事件, 居民认为自身健康受到损害, 多次与铬盐厂发生冲突。2000 年, 某村民在抽取被污染江水灌入饲养牛蛙的池塘后, 出现牛蛙大量死亡。经当地渔业环境监测站对此处江水进行取样分析, 发现水中六价铬超标, 有的水样超标达 11 倍, 最后出具的报告确认牛蛙死亡是因为抽用了该铬盐厂排出的含有超标六价铬废水所致。2005 年 5 月该厂排污口下游的长江水体中出现了大量死鱼, 当地渔业环境监测站委托当地疾病预防控制中心进行了采样检测, 江岸土壤中总铬含量为 1 072.0 mg/kg, 但江水和死鱼体内铬含量均未超过相应国家标准。为了解铬对人群健康的影响, 本研究拟对该铬盐厂职工及该厂周围人群尿铬及红细胞铬水平进行调查分析。

[基金项目] “十一五” 国家科技支撑计划项目资助 (编号: 2006BAK04 A11, 2006BAI19B01)

[作者简介] 张广生 (1979—), 男, 硕士, 助理研究员; 研究方向: 环境污染与健康; E-mail: zhang_guangsheng@163.com

[*通信作者] 金银龙研究员, E-mail: jinyinlong1951@yahoo.com.cn

[作者单位] 1. 中国疾病预防控制中心环境与健康相关产品安全所, 北京 100021; 2. 湖北省黄石市疾病预防控制中心, 湖北黄石 420200

1 对象与方法

1.1 调查对象

于 2005 年 12 月, 从铬盐厂选择接触铬的工人 146 人为职

业暴露组,从下游自然村 20~60 岁村民中抽取 103 人为环境暴露组,从位于铬盐厂上游 15 km 处的对照区 20~60 岁村民中抽取 140 人为对照组。该研究区域的地理位置分布见图 1。对照区村民的生活习惯、经济状况、年龄和性别构成等与铬盐厂下游自然村村民相似。

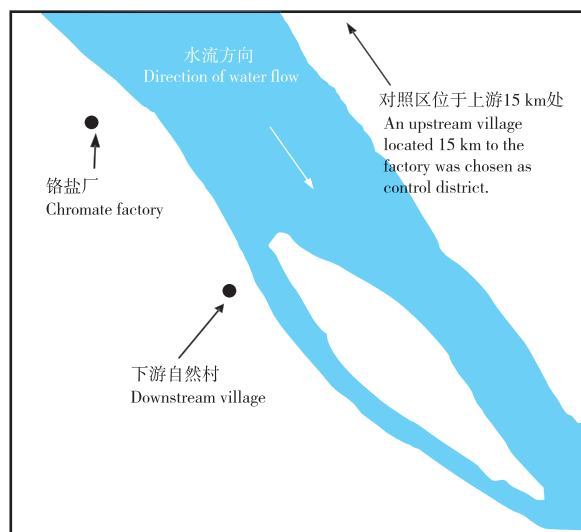


图 1 研究区地理位置分布示意图

Figure 1 Geographic distribution of research district

1.2 样品采集与检测

样品采集前请调查对象签署知情同意书,同意对其进行调查及采集生物样品。本研究分别从对照组、环境暴露组和职业暴露组取得血样 128 份、90 份和 134 份,尿样 129 份、94 份和 129 份。用乙二胺四乙酸二钾 (EDTA-K₂) 抗凝真空采血管采集研究对象空腹静脉血 5 mL。其中,2 mL 用于血常规的检测,以获得红细胞比积 (hematocrit, HCT) 数据;剩余 3 mL 血样中取 2 mL,用 0.9% NaCl 溶液清洗后 4℃ 冷藏保存,用于红细胞中铬含量的检测。血常规由黄石市第一医院及黄石市疾病预防控制中心进行检测;红细胞中铬含量检测采用张广生等^[1]的石墨炉原子吸收测定法进行。红细胞铬含量用 HCT 进行校正,按红细胞体积计,单位为 μg/L。

用聚乙烯塑料瓶采集研究对象随机尿样 50 mL。取得后立即倒出 5 mL,用以测定尿肌酐,尿肌酐由黄石市第一医院进行检测;剩余部分按 9:1 的比例加入硝酸(优级纯),混匀后 -20℃ 冷冻保存,用于测定尿铬。尿铬测定采用 WS/T 37—1996 中规定的尿中铬的石墨炉原子吸收光谱测定方法,用尿肌酐进行校正,按肌酐计,单位为 μg/L。低于检出限的以 1/2 检出限表示。

1.3 主要仪器和试剂

PE/Zeeman-3030 型石墨炉原子吸收分光光度计(美国 PerkinElmer 公司);硝酸(北京化工厂,优级纯);尿肌酐检测试剂盒(上海科华东菱诊断用品有限公司,肌氨酸氧化酶法)。

1.4 质量控制

实验中所使用的玻璃仪器和塑料容器在使用前均进行仔细清洗,并用 10% 硝酸浸泡 24 h 以上后以纯水冲净,晾干或烘干后备用。本研究所涉及的仪器设备运行良好,有定期的维修、保养和校准制度,所用原子吸收分光光度计均经过计量认

证,分析仪器使用前均经过校准。实验过程中随机测定 5% 双样,检验方法的稳定性和准确性。

1.5 统计方法

数据录入前先检查调查表,剔除不合格调查表,资料录入前核对编码,避免编码重复。在数据录入中进行逻辑检错,并进行双录入比较。数据核实整理后用 SAS 9.1 软件进行统计分析,由于尿铬及红细胞铬含量不呈正态分布,且经对数转换后也不呈正态分布,因此数据均以中位数(范围)的方式表示,统计检验采用秩和检验。检验水准 $\alpha=0.05$ 。

2 结果

2.1 研究对象基本情况

本研究中,对照组、环境暴露组和职业暴露组研究对象年龄范围分别为 21~58 岁、21~59 岁、25~55 岁。3 组研究对象年龄分布、性别分布、吸烟率、饮酒率差异无统计学意义 ($P>0.05$),具有可比性,见表 1。

表 1 研究对象的基本特征构成情况(%)

Table 1 Demographic characteristics of 3 study groups

基本特征 Basic characteristics	对照组 Control group (n=140)	环境暴露组 Environmental exposure group (n=103)	职业暴露组 Occupational exposure group (n=146)	χ^2	P
年龄(Age)					
<30	3.68	8.08	5.48		
30~	77.94	76.77	86.30	8.45	0.076
50~	18.38	15.15	8.22		
女性比例(Female ratio)	45.59	44.44	37.67	2.07	0.355
吸烟率(Smoking rate)					
男性(Male)	51.90	62.10	58.10	1.46	0.483
女性(Female)	0.00	2.20	0.00	—	0.280*
饮酒率(Drinking rate)					
男性(Male)	54.50	48.30	48.20	0.79	0.673
女性(Female)	11.10	6.70	1.90	—	0.137*

[注]*: Fisher 确切概率法(Fisher exact test)。

2.2 研究对象体内铬负荷水平

职业暴露组红细胞铬含量明显高于对照组,职业暴露组尿铬明显高于环境暴露组和对照组,差异均有统计学意义 ($P<0.05$),见表 2。

表 2 3 组研究对象的红细胞铬、尿铬水平比较

Table 2 Comparison of chromium in urine(U-Cr) and erythrocytes (RBC-Cr) among 3 groups

分组 Group	红细胞铬 Chromium content in erythrocyte(μg/g)		尿铬 Chromium content in urine(μg/g)	
	例数 Number	中位数(范围) Median(Range)	例数 Number	中位数(范围) Median(Range)
对照组 Control group	128	45.12 (12.07~112.76)	129	2.20 (0.49~11.98)
环境暴露组 Environmental exposure group	90	49.06 (3.05~127.29)	94	2.20 (0.27~11.63)
职业暴露组 Occupational exposure group	134	54.36* (1.86~181.98)	129	11.15*# (0~52.96)

[注]*: 与对照组比较(Compared with the control group), $P<0.05$; #: 与环境暴露组比较(Compared with the environmental exposure group), $P<0.05$ 。

3 讨论

目前应用最为广泛的反映铬化合物暴露的生物标志物主要有血铬和尿铬,但由于铬在血液中的清除速度很快,有研究估计血浆中铬的半衰期为 36h,尿排泄铬的半衰期约为 4~37h,因此血铬和尿铬这两个指标仅能反应近期的铬接触情况^[2]。六价铬化合物的毒性远大于三价铬化合物,但这两个指标并不能特异地反映六价铬的暴露情况,而只能反映总铬的暴露情况。

六价铬与三价铬相比更容易进入细胞内,并在细胞内还原为三价铬而结合于细胞内的大分子,所以检测六价铬在细胞内的浓度,可以更好地反映六价铬的暴露情况。有学者认为六价铬对红细胞有选择性的亲和力,所以会有更多的六价铬进入红细胞中。因此暴露于铬酸盐时,红细胞铬含量的升高较血浆铬含量升高更为明显^[3]。有研究表明,暴露于三价铬并不能使红细胞铬水平增高,三价铬进入红细胞内处于一种游离状态,与血浆内的三价铬形成动态平衡。LEWALTER 等^[4]研究发现,三价铬盐虽可以穿透细胞膜,但是并不结合细胞内物质。进入红细胞内的三价铬盐可以在样品的前处理过程中用 0.9% 的 NaCl 溶液透析而清除。因此红细胞铬就成为很好的六价铬暴露生物标志物。

此外,六价铬进入红细胞后被还原为三价铬并结合于红细胞内的蛋白——主要结合于血红蛋白的 β 链,也结合于非血红蛋白和谷胱甘肽。此后,将一直留在红细胞内,直到红细胞凋亡。由于体内红细胞的寿命约为 120d,所以红细胞中铬的水平可以反映大约 4 个月内的六价铬暴露。这相对于尿铬和血铬仅能反映近期的铬暴露情况也更具有优势。美国毒物和疾病登记署(ATSDR)在其“*Toxicological Profile For Chromium*”中就将红细胞铬推荐为是否暴露于六价铬的首选实验室检查指标^[2]。为更好评价研究对象体内铬负荷水平,对研究对象采集尿样和血样分别进行了尿铬和红细胞铬的测定,以确定铬的内暴露剂量。

因不同研究对象血样中红细胞含量的不同,故本研究中采用 HCT 对红细胞铬进行了校正。职业暴露组未校正红细胞铬浓度在 0.77~81.16 $\mu\text{g/L}$ 之间,中位数 19.84 $\mu\text{g/L}$,浓度为 (22.00 $\pm$ 11.30) $\mu\text{g/L}$ 。张济等对职业性接触可溶性铬盐劳动者红细胞中铬浓度进行了研究,结果发现职业接触组红细胞中铬(未校正)浓度为 (15.79 $\pm$ 31.01) $\mu\text{g/L}$,中位数为 7.32 $\mu\text{g/L}$ ^[5]。可见,本研究职业铬接触工人人体内铬负荷略高于上述研究。

本研究选择的职业暴露组研究对象为铬盐厂焙烧、精制、制造 3 个车间工人,从铬盐生产的工艺流程上看,这 3 个车间的工人都以接触六价铬为主。研究结果表明,职业暴露组研究对象红细胞铬明显高于对照组,尿铬水平明显高于环境暴露组和对照组。美国工业卫生专家会议(The American Conference of Governmental Industrial Hygienists, ACGIH)对尿铬规定了一个车间暴露生物指标如下:在一个工作班次期间,尿铬增加不超过 10 $\mu\text{g/g}$;一个工作周结束后,尿铬值不超过 30 $\mu\text{g/g}$ (按肌酐计)^[6]。美国 ATSDR 发布“*Case Studies in Environmental Medicine: Chromium Toxicity*”中建议的足以危害肾脏的尿铬限

值为 15 $\mu\text{g/g}$ ^[7]。WANG 等^[8]对铬铁生产工人进行生物学检测也表明,长期暴露于六价铬化合物会造成慢性肾损伤,损伤部位为近曲小管,尿铬水平高于 15 $\mu\text{g/g}$ 可作为肾中毒的阈值量。参照 ACGIH 与 ATSDR 两个限值,本研究中职业暴露组研究对象尿铬超过 30 $\mu\text{g/g}$ 者占 11.0%,超过 15 $\mu\text{g/g}$ 者占 33.9%。可以看出,本研究中职业暴露组研究对象处于一个相对较高水平的铬暴露环境之中,应对其可能发生的职业健康危害予以密切关注,并及时采取预防措施。

本研究中环境暴露组研究对象生活区上游虽然存在铬盐厂这一工业污染源,且多次发生环境污染事故,调查也显示该地区土壤总铬含量较对照区有所升高,且部分蔬菜样品超过《食品中铬限量卫生标准》(GB 14961—2003)中规定的限值。但是环境暴露组研究对象尿铬和红细胞水平与对照组相比差异均无统计学意义。由于铬盐厂污染物排放不规律,多为间歇性排放,因而该地区环境介质中铬含量水平可能变化较大。再则,因铬在体内代谢较快,故本研究的一次检测结果可能无法很好地反映环境暴露组研究对象体内铬负荷的动态变化情况。因此,应加强铬盐厂周围环境介质中铬化合物浓度和周围人群体内铬负荷水平的动态监测,加强对铬盐厂排污的管理,以切实保护周围人群的健康。

参考文献:

- [1] 张广生,金银龙,刘建荣,等.红细胞铬的石墨炉原子吸收测定法[J].卫生研究,2009,38(3): 371-372.
- [2] ATSDR. Toxicological profile for chromium[R]. Atlanta: ATSDR, 2000.
- [3] WHO. Environmental health criteria 61: chromium[R]. Geneva: WHO, 1988.
- [4] LEWALTER J, KORALLUS U, HARZDORF C, et al. Chromium bond detection in isolated erythrocytes: a new principle of biological monitoring of exposure to hexavalent chromium[J]. Int Arch Occup Environ Health, 1985, 55(4): 305-318.
- [5] 张济,李桂荣,刘岚铮,等.红细胞中铬含量作为铬盐接触者生物标志物的研究[J].中华预防医学杂志,2006,40(6): 390-394.
- [6] ACGIH. Approaches to determining reference values for biological monitoring for Chromium[R]. [2010-07-02]. <http://www.icdachromium.com/pdf/publications/crfile13sep05.htm>.
- [7] ATSDR. Case studies in environmental medicine: chromium toxicity[R]. [2010-07-02]. http://www.atsdr.cdc.gov/csem/chromium/cr_physiologic-effects.html.
- [8] WANG X, QIN Q, XU X, et al. Chromium-induced early changes in renal function among ferrochromium-producing workers[J]. Toxicology, 1994, 90(1/2): 93-101.

(收稿日期: 2010-07-02)

(英文编审: 薛寿征; 编辑: 郭薇薇; 校对: 王晓宇)