

影响,因此要确保操作过程中免受试剂纯度、容器污染的影响。在样品前处理过程中,可通过加标回收率、精密度等测定,确保前处理方法满足要求,该过程对生物材料中痕量金属的测定显得更为重要,直接影响到结果的准确度。

3.1.3 数据处理和检测结果的报告 计算公式的导出和转换过程不正确均能导致离群结果。从几年的比对结果看,仍有个别实验室没有采用国标方法的计算公式,而且计算结果的单位也不符合要求,出现不满意的结果。

3.1.4 生物材料中金属的检测能力有待提高 各实验室对生物材料的检测能力和水平相差较大,检测结果的可比性较差,特别是基层实验室,由于日常开展相关的检测工作较少,检测水平较低,质量控制措施欠缺。随着环境污染以及人们对重金属污染的不断关注,生物材料中金属的检测显得更为重要,从事职业卫生检测的实验室应该加强检测能力的提高和质量控制。

3.2 实验室检测能力和质量控制水平提高的建议

3.2.1 通过比对结果,查找实验过程中出现的问题并提出有效的改进措施。各参比实验室从反馈的结果看出自己实验室的检测能力和水平与其他实验室的差距,及时进行总结,从

比对样品检测过程的各个环节入手,如标准曲线的配制、样品前处理、进样、检测方法、质量控制措施、质控品的测定结果等,认真查找可能造成结果偏差的因素,尤其是质量控制措施是否可靠有效。也可以到检测能力水平高的实验室进行学习,对检测的整个流程有明确的认识,对实验室存在的问题,制定可靠有效的改进计划和措施并进行验证,通过精密度、准确度实验或质控品的测定等多种检验方法,确保改进措施有效,逐步提高检测能力。

3.2.2 加强实验室内部和外部质量控制 加强实验室内部质量控制 要将质量控制渗透到检测的各个环节,检测人员要采取有效的质量控制措施保证检测结果的准确可靠。可以建立质控图,监测检测方法的精密度和准确度。尽量多参加上级实验室或权威机构组织的实验室室间比对和考核,加强实验室外部质量控制,通过结果反馈,分析实验室内部质量控制是否有效。

参考文献:

- [1] 王承忠. 实验室间比对的能力验证及稳健统计技术 [J]. 理化检验·物理分册, 2005, 41 (1): 48-51.

某钢铁冶炼厂不同性别工人尿中各种砷化物的分布

Survey on the level of urinary arsenic of male and female workers in steel and iron smelting foundry

宋英利, 孙清山, 刘盛男, 王菲, 张琳, 颜凌, 席淑华

SONG Ying-li, SUN Qing-shan, LIU Sheng-nan, WANG Fei, ZHANG Lin, YAN Ling, XI Shu-hua

(中国医科大学公共卫生学院, 辽宁 沈阳 110001)

摘要: 应用职业流行病学方法, 对某钢铁冶炼厂工人尿液中的各种砷化物形态进行测定, 分析男性和女性工人尿液中各种砷化物含量及甲基化情况, 对钢铁冶炼厂的职业病防治具有指导意义。

关键词: 职业性砷暴露; 性别; 砷化物; 甲基化

中图分类号: R135.99 文献标识码: B

文章编号: 1002-221X(2013)06-0459-02

我国南方相当多的铁矿中含砷量较高, 且在炼铁过程中砷的走向是一个浓缩过程^[1]。钢铁冶炼厂中存在多种职业危害因素, 如粉尘、高温、噪声、铅烟等^[2,3], 但钢铁厂中有关砷暴露水平的报道较少。钢铁冶炼厂是否伴有砷暴露, 工人对砷的甲基化代谢能力如何, 尚不清楚, 了解这些问题对钢铁冶炼厂的职业病防治具有指导意义。

1 资料与方法

1.1 研究对象

随机选取某钢铁冶炼厂健康工人 (剔除尿肌酐异常者)

收稿日期: 2013-04-26; 修回日期: 2013-06-01

基金项目: 国家自然科学基金 (81072244)

作者简介: 宋英利 (1986—), 女, 研究生在读, 研究方向: 砷中毒。

通讯作者: 席淑华, 教授, E-mail: shxi@mail.cmu.edu.cn。

214 人作为研究对象。采用调查问卷的方式对工人一般状况进行调查, 包括性别、年龄、工种、工龄、身高、体重、既往病史、饮用水源种类和近 3 天膳食情况, 收集工人尿液于塑料瓶中 (塑料瓶经 5% 硝酸预处理, 去离子水洗涤干净), 封好, 冰盒 0~4℃ 保存。

1.2 研究方法

1.2.1 主要仪器和试剂 冷阱捕集-氢化物发生-原子吸收分光光度计 (日本岛津公司生产 AS-2SP AA-6800 专用砷形态检测仪); 2 mol/L 氢氧化钠 (优级纯, 日本和光纯药工业株式会社); 1% 硫酸 (MOS 级别, 北京化学试剂研究所); 10% 硼氢化钠 (优级纯, 天津市福晨化学试剂厂); 载气为氦气 (0.4 L/min, 20℃); 标准品为日本国立环境研究所提供; 尿肌酐检测试剂盒 (购自南京建成生物工程研究所)。

1.2.2 尿砷检测方法 冰箱 -80℃ 取出尿样, 待融化后混匀, 取 1 ml 尿样加入 2 mol/L 氢氧化钠溶液 2 ml, 100℃ 加热消化 3 h, 每隔 1 h 混匀 1 次。消化结束后, 用阱捕集-氢化物发生-原子吸收分光光度计测定尿中各种砷化物含量。其原理为 1% 硫酸与 10% 硼氢化钠为反应液与检测样品混合, 产生氢化物; 由氢化物产生的不同形态的砷化物气体沸点不同而将其分离, 经由原子吸收分光光度计检测样品中无机砷 (iAs)、一甲基砷 (MMA) 和二甲基砷 (DMA) 的含量。以日本环境研究所提供的人尿标准物质 (No. 18) 作平行测定,

标准品已知砷浓度为 $(480 \pm 100) \mu\text{g/L}$, 实验室条件下对标准物质测定, 所得浓度为 $(474 \pm 20) \mu\text{g/L}$ 。三种形态砷 (iAs、MMA、DMA) 的加标回收率分别为 81% ~ 92%, 88% ~ 98%, 89% ~ 103%。该方法对样品检测的变异系数 $< 5\%$ 。

1.2.3 尿肌酐检测方法 用血、尿肌酐试剂盒 (苦味酸法) 对尿液样本 Cr 浓度进行测定。尿液样本用蒸馏水 1:200 稀释, 取尿样 1.6 ml 加入苦味酸溶液 0.5 ml 和浓度为 0.75 mol/L 的氢氧化钠溶液 0.5 ml。混匀上述各试剂, 37℃ 水浴 10 min, 取出后流水冷却, 1 cm 光径, 510 nm 波长, 空白管调零, 测各种吸光度值。标准品为 $10 \mu\text{mol/L}$ Cr, 空白为蒸馏水。尿样解冻后 2 h 内完成测定, 避免尿样中微生物滋生, 降解肌酐。

$\text{Cr} (\mu\text{mol/L}) = \text{测定管吸光度} / \text{标准管吸光度} \times \text{标准管浓度} (50 \mu\text{mol/L}) \times 201$, 以尿 Cr 浓度对尿砷含量进行校正。

表 1 不同性别工人尿液中各种砷化物含量

 $\mu\text{g/g Cr}$

性别	人数	iAs		MMA		DMA		T-AS	
		范围	M	范围	M	范围	M	范围	M
男	200	0 ~ 189.83	2.42	0 ~ 12.50	1.98	1.74 ~ 118.52	27.49	4.72 ~ 212.20	33.37
女	14	0 ~ 9.50	1.45	0 ~ 8.02	1.80	1.73 ~ 65.76	27.52	6.39 ~ 71.10	33.75

2.3 不同性别工人尿液中各种砷化物所占比例及甲基化代谢情况

如表 2 所示, 该钢铁冶炼厂不同性别工人尿液中 iAs%、

表 2 不同性别工人尿液中各种砷化物所占比例及 FMR、SMR

性别	人数	iAs%		MMA%		DMA%		FMR		SMR	
		范围	M	范围	M	范围	M	范围	M	范围	M
男	200	0 ~ 89.46	6.87	0 ~ 24.31	5.52	8.49 ~ 99.39	85.94	0.11 ~ 1.00	0.93	0.73 ~ 1.00	0.94
女	14	0 ~ 23.60	6.28	0 ~ 64.91	4.64	27.02 ~ 97.25	84.39	0.76 ~ 1.00	0.94	0.29 ~ 1.00	0.95

2.4 不同性别工人尿砷超标率

按照尿砷 $50 \mu\text{g/gCr}$ 的标准^[4], 该钢铁冶炼厂工人尿砷总超标率为 18.7%, 男性超标率为 18.0% (36/200), 女性超标率为 28.6% (4/14), 经统计学检验, $\chi^2 = 0.39$, $P = 0.53$, 尚不能认为男女性别间总砷超标率有差异。

3 讨论

无机砷摄入体内以后经过甲基化代谢, 生成不同价态和形态的含砷化合物, 其中 MMA 和 DMA 是其主要的代谢产物。无机砷甲基化生成 MMA 的过程称为第一次甲基化, 它反映一甲基化水平。MMA 进一步代谢转化为 DMA 的过程为第二次甲基化, 反映二甲基化水平。尿液中各种砷化物的含量和比值反映了人体对砷的甲基化水平, 因此尿砷总量测定是用来评价职业暴露的一个重要指标^[5]。本研究结果显示钢铁冶炼厂工人的尿液中各种砷化物水平男女性别间差异没有统计学意义。贺森^[6]等对不同剂量砷暴露人群尿砷代谢物进行了测定分析, 发现在相同砷暴露水平下, 男女性别间尿中各种形态的砷化物水平差异无统计学意义。李昕^[7]等在对饮水型砷中毒患者甲基化代谢能力与皮肤损伤关系的研究中也得出了相同的结论。对该钢铁冶炼厂工人的总砷超标率进行分析, 男女性别间的总砷超标率很低, 且两者间差别无统计学意义。分析原因: (1) 砷常伴随有色金属的冶炼而造成职业性砷暴露, 而钢铁属于非有色金属, 在钢铁冶炼厂确实不存在职业砷暴露, 工人只是普通环境中的砷暴露, 所以男女超标率都

1.3 统计学分析

采用 SPSS17.0 统计分析软件进行数据处理。由于尿中砷化物为非正态分布, 采用非参数检验进行男女性别对比分析。砷的甲基化代谢情况用一甲基指数 $[\text{FMR} = (\text{MMA} + \text{DMA}) / \text{T-AS}]$ 和二甲基指数 $[\text{SMR} = \text{DMA} / (\text{MMA} + \text{DMA})]$ 表示。

2 结果

2.1 基本情况

214 名钢厂工人中男 200 人、女 14 人, 平均年龄 (39.57 ± 10.22) 岁, 平均接尘工龄 (6.08 ± 8.85) 年, 体重指数 (BMI) $(24.64 \pm 4.28) \text{ kg/m}^2$, 吸烟率为 62.6%。

2.2 不同性别工人尿液中各种砷化物的含量

如表 1 所示, 该钢铁冶炼厂不同性别工人尿液中 iAs、MMA、DMA 及总砷含量差异均无统计学意义 ($P > 0.05$)。

MMA%、DMA% 及一甲基化率 (FMR) 和二甲基化率 (SMR) 差异均无统计学意义 ($P > 0.05$)。

较低, 且没有统计学差异。个别超标可能与进食海产品或近期服用牛黄解毒片等药物有关。(2) 我国南方铁矿中含砷量较高^[1], 本研究的钢铁冶炼厂在东北, 可能该铁矿本身的含砷量就很低。(3) 该钢铁冶炼厂采用现代化生产工艺, 对含砷铁矿进行了前处理, 并且严格执行生产规范, 所以工人的尿砷超标率很低。总之, 该钢铁冶炼厂工人对砷的甲基化代谢能力无性别差异, 且总砷的超标率也较低, 钢铁冶炼厂在进行职业病防护时, 仍要把粉尘、高温、噪声等作为其防护重点。

参考文献:

- [1] 梁桂生, 徐柏辉, 董光德. 钢铁冶炼过程中砷的走向研究 [J]. 江西冶金, 2001, 21 (2): 6-9.
- [2] 郝佐红, 杨丽清, 贾珂君, 等. 某钢铁企业职业危害现状与对策 [J]. 工业卫生与职业病, 2002, 28 (6): 355-357.
- [3] 陆代凤, 吴用纲. 393 名钢铁作业工人鼻咽部疾病的调查 [J]. 中国工业医学杂志, 2002, 15 (3): 171-172.
- [4] American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH). Documentation of biological exposure index: arsenic, suppl [Z]. Cincinnati: ACGIH, 1997.
- [5] 彭珊苗, 蔡原. 砷的生物学指标研究进展 [J]. 中国工业医学杂志, 2006, 19 (3): 168-171.
- [6] 贺森, 李冰, 徐苑苑, 等. 不同剂量砷暴露人群尿砷代谢物的测定和分析 [J]. 中国地方病学杂志, 2007, 26: 102-103.
- [7] 李昕, 李冰, 刘事宜, 等. 饮水型砷中毒患者甲基化代谢能力与皮肤损伤关系的研究 [J]. 中国地方病学杂志, 2011, 30: 96-97.