

· 监测与检验 ·

广西不同地区健康成人尿汞正常参考值调查

Survey on normal reference values of urinary mercury in healthy adults in different areas of Guangxi

李荣娟, 宁攀良, 覃利梅, 李小萍, 朱定姬

(广西壮族自治区职业病防治研究院, 南宁 530021)

摘要: 2015至2016年, 在广西各地区按年龄性别分层随机抽样和问卷调查的方法采集尿相对密度合格且资料信息齐全的尿样, 用原子荧光光谱测定方法进行尿汞含量测定。共采集广西14个地市共1 533份正常人尿样, 相对密度合格尿样1 417份, 尿汞正常值单侧估计95%上限为 $2.90\text{ }\mu\text{g/L}$ 。经常摄食海鲜的人群尿汞 P_{50} ($1.36\text{ }\mu\text{g/L}$) 高于不摄食海鲜人群 P_{50} ($0.70\text{ }\mu\text{g/L}$) ($Z=-9.306, P<0.01$); 经常使用美白产品的人群尿汞 P_{50} ($0.38\text{ }\mu\text{g/L}$) 低于不使用美白产品人群的尿汞 P_{50} ($0.81\text{ }\mu\text{g/L}$) ($Z=-3.152, P<0.01$), 差异有统计学意义。广西正常人群尿汞参考值 $0.10\sim 2.90\text{ }\mu\text{g/L}$, 不同地区尿汞水平存在差异, 与生活习惯有关。

关键词: 广西; 尿汞; 正常参考值

中图分类号: R446.12 **文献标识码:** B

文章编号: 1002-221X(2018)04-0300-03

DOI: 10.13631/j.cnki.zgggxyx.2018.04.017

由于受各地区环境条件、人群饮食习惯及实验室测定方法等因素的影响, 各地测定尿汞的正常参考值差异较大^[1]。为了解广西不同地区尿汞正常值水平, 我们对本地区健康成人按不同年龄、性别以及经常摄食海鲜、使用美白产品与否情况进行分组, 采用百分位数法(单侧范围 P_{95} 以下)计算其尿汞正常参考值上限。现将调查结果报告如下。

1 对象与方法

1.1 对象

正常人群的参考值确定要有足够的人群样本量, 并选择不同的年龄段, 非接汞行业人群、非汞污染区的大样本限值范围, 不存在选择偏倚。本次选取广西14个地市县各约100人, 共采集1 533份正常人尿样, 合格尿样(尿相对密度 $>1.010\text{ g/ml}$ 和 $<1.030\text{ g/ml}$)及信息齐全的尿样1 417份, 其中男性803名、女性614名。研究对象在采集尿样之前填写问卷调查表及知情同意书。

选取的调查对象均符合以下条件: (1) 年龄 $18\sim 60$ 岁; (2) 常住于该地区 >1 年; (3) 无汞作业史和接触史; (4) 近3个月内未服用复合微量元素类药品; (5) 现未患肝、肾急性慢性肝病。

收稿日期: 2018-01-03; **修回日期:** 2018-03-04

作者简介: 李荣娟(1977—), 女, 副主任技师, 主要从事职业病防治检测工作。

1.2 样品采集

所有对象均采集一次性随机中段尿50 ml, 尿样采集容器为100 ml聚乙烯塑料瓶, 对采用的容器进行汞本底值抽检, 空白值应低于方法的检出限。采集过程中进行尿相对密度测定, 舍弃相对密度 $<1.010\text{ g/ml}$ 和 $>1.030\text{ g/ml}$ 的不合格尿样^[2]。尿液加硝酸使其酸体积分数为1%, 震荡充分混匀作为待测样品。尿样采集和运输过程避免污染。

1.3 检测方法

采用湿法消解-原子荧光光谱测定方法。取尿样1.0 ml加入1.0 ml高锰酸钾和0.5 ml浓硫酸, 混匀放置于室温, 加盐酸羟胺0.25 ml还原, 振摇至无色, 水定容至10 ml待测。测定时, 汞被硼氢化钾还原成汞蒸气, 在原子化器中发射出原子荧光, 测定其强度进行定量。该方法加标回收率 $95.1\%\sim 101.7\%$, 最低检出限为 $0.10\text{ }\mu\text{g/L}$, 低于检出限的数值均替换为检出限的1/2。

1.4 质量控制

在分析测定前对方法学各项指标、线性范围进行可行性检验, 实验室验证确定好检测方法, 使用准确度和精密度高的分析方法是保证实验结果可靠的关键。在样品分析过程中, 按照尿汞测定方法, 加汞标准液配制工作曲线, 使样品和工作曲线测定条件一致; 采用每10个样品进行平行双样, 测定结果需在可接受范围内, 以确保精确度; 同步使用中国疾病预防控制中心与毒理研究所研制的冻干尿样做为质量控制样品进行质量控制。

1.5 统计学分析

采用SPSS 18.0进行统计分析, 对尿汞测定结果进行正态性检验, 发现其呈偏态分布, 故两独立样本(如性别、吸烟、摄食海鲜、美白等因素)间的数据差异采用Mann-Whitney U 检验, 多组独立样本(如年龄、区域)组间尿汞含量差异采用Kruskal-Wallis H 检验, 采用百分数法描述其分布情况, 用百分位数法(单侧范围 P_{95} 以下)计算其正常参考值范围。尿汞测定结果以 $\mu\text{g/L}$ 表示。

2 结果

1 417例健康成人尿汞95%的上限值为 $2.9010\text{ }\mu\text{g/L}$ 。由表1可见, 性别、年龄、吸烟对尿汞值无明显影响, 各组间差异无统计学意义($P>0.05$)。不同区域组间尿汞含量有显著性差异($P<0.01$)。经常摄食海鲜的人群尿汞95%上限值($3.9290\text{ }\mu\text{g/L}$)显著高于不摄食海鲜人群($2.5830\text{ }\mu\text{g/L}$), 经常使用美白产品与不使用美白产品人群的尿汞值差异有统计学意义($P<0.01$)。

表 1 广西不同地区健康成人尿汞结果分析

组别		人数	P_5	P_{25}	P_{50}	P_{75}	P_{90}	P_{95}	统计量及 P 值
性别	男性	803	0.100 0	0.320 0	0.810 0	1.560 0	2.150 0	2.682 0	$Z=-1.146$
	女性	614	0.100 0	0.310 0	0.785 0	1.430 0	2.180 0	3.410 0	$P=0.252$
年龄 (岁)	18~30	358	0.100 0	0.297 5	0.740 0	1.402 5	1.934 0	2.364 5	$\chi^2=7.387$
	31~40	364	0.100 0	0.390 0	0.885 0	1.622 5	2.390 0	3.960 0	$df=3$
	41~50	374	0.100 0	0.330 0	0.810 0	1.530 0	2.095 0	2.492 5	$P=0.061$
	51~60	321	0.100 0	0.270 0	0.810 0	1.550 0	2.406 0	3.504 0	
地区	玉林市	100	1.311 5	1.555 0	1.780 0	2.175 0	2.889 0	3.605 0	$\chi^2=846.068$
	贵港市	116	1.232 5	1.415 0	1.750 0	2.115 0	2.638 0	4.031 5	$df=13$
	梧州市	114	0.182 5	0.350 0	0.420 0	0.672 5	0.860 0	1.030 0	$P=0.000$
	贺州市	93	0.670 0	0.845 0	1.010 0	1.305 0	1.700 0	2.441 0	
	北海市	109	0.720 0	0.975 0	1.350 0	1.715 0	2.800 0	4.520 0	
	钦州市	107	1.154 0	1.400 0	1.600 0	2.000 0	2.774 0	4.624 0	
	桂林市	103	0.100 0	0.100 0	0.100 0	0.410 0	0.836 0	0.930 0	
	南丹县	99	0.100 0	0.140 0	0.370 0	0.700 0	1.540 0	2.700 0	
	大新县	99	0.100 0	0.310 0	0.580 0	0.960 0	1.510 0	2.580 0	
	靖西县	87	0.100 0	0.100 0	0.350 0	0.800 0	1.340 0	3.660 0	
	南宁市	93	0.100 0	0.100 0	0.100 0	0.260 0	0.774 0	1.207 0	
	柳州市	87	0.100 0	0.100 0	0.280 0	0.600 0	0.942 0	1.300 0	
	来宾县	101	0.100 0	0.225 0	0.430 0	0.705 0	1.096 0	3.080 0	
	防城港	109	0.355 0	0.625 0	1.050 0	1.665 0	3.080 0	3.885 0	
吸烟	是	240	0.100 0	0.310 0	0.730 0	1.450 0	2.180 0	2.910 0	$Z=-0.394$
	否	1 177	0.100 0	0.320 0	0.810 0	1.530 0	2.150 0	2.907 5	$P=0.694$
摄食海鲜	是	221	0.351 0	0.820 0	1.360 0	1.755 0	2.908 0	3.929 0	$Z=-9.306$
	否	1 196	0.100 0	0.240 0	0.700 0	1.420 0	2.053 0	2.583 0	$P=0.000$
使用美白	是	44	0.100 0	0.100 0	0.375 0	1.097 5	1.525 0	7.930 0	$Z=-3.152$
	否	1 373	0.100 0	0.330 0	0.810 0	1.525 0	2.160 0	2.900 0	$P=0.002$
合计		1 417	0.100 0	0.320 0	0.800 0	1.510 0	2.152 0	2.901 0	

3 讨论

广西 14 个地市 1 417 份正常人群尿样尿汞中位数为 0.80 $\mu\text{g/L}$, 95%参考值范围 $<2.90 \mu\text{g/L}$, 与上海、江苏等地人群的尿汞正常参考值 ($<3.0 \mu\text{g/L}$) 较为一致^[3]。尿汞含量与年龄、性别、吸烟因素无关, 与国内报道^[4]相同。

经常摄食海鲜的人群尿汞明显高于非经常摄食海鲜的人群, 主要因为食用被汞污染的海洋鱼类和其他海洋生物, 人体汞的摄入量与水产品中汞含量以及食用水产品的数量和频率有一定的关系^[5]。

据报道^[6,7], 使用美白类化妆品者尿汞含量比对照组明显增加。本调查中, 有 44 名经常使用美白护肤品者, 其尿汞值与非使用美白化妆品人群差异明显, 但使用美白类化妆品者尿汞含量明显低于不使用者, 与本次调查预期结果不符。考虑可能因素为 (1) 常使用美白产品人群组样本量较少, (2) 抽样地区多且在地区间分布明显不均, 使用美白产品组与非使用组样本的组成部分及比例存在较大差异。可以在今后的研究中, 选定某一地区 18~30 岁的正常女性作为调查对象,

检测与分析使用与非使用美白化妆品者尿汞含量, 以明确使用美白类化妆品对人体尿汞的影响。

由于地区、仪器、试剂、方法灵敏度和精密度的差异, 尿汞正常值范围测定结果有所差异。本研究覆盖了广西东西南北中部 14 个地市, 包括不同行业、不同年龄的一般正常人群, 具有较好的代表性, 故建议广西尿汞正常参考值 $<2.90 \mu\text{g/L}$ 。本文分析广西各地尿汞水平分布状况, 对地方性汞中毒预防、筛查和职业病诊断具有重要意义。

参考文献:

[1] 杨水莲, 倪为民, 李晓军, 等. 健康人群尿汞本底值的调查 [J]. 中华劳动卫生职业病杂志, 2006, 24 (7): 418-419.
[2] 闫慧芳, 朱宝立, 黄汉林, 等. 中国一般人群血和尿中重金属和有机物负荷水平调查方法和实验室质量控制结果 [J]. 中华预防医学杂志, 2014, 48 (2): 147-150.
[3] 卞红, 鲁翼雪, 单酷林, 等. 上海地区健康成人尿汞正常参考值探讨 [J]. 职业卫生与应急救援, 2004, 22 (4): 200-201.
[4] 吴命君, 蓝博芳, 刘宏鹏, 等. 石家庄 250 例健康人群尿汞正常值调查 [J]. 职业与健康, 2011, 27 (22): 2622-2623.

[5] Chen YC, Chen MH. Mercury levels of seafood emmonly consumed in Taiwan [J]. Journal of Food and Drug Analysis, 2006, 14 (4): 373-378.

[6] 姜淑艳, 李连重, 申振元, 等. 化妆品使用人员 76 例尿汞含量

调查 [J]. 职业与健康, 2006, 22 (18): 1478.

[7] 钟丽萍, 秦少珍, 李美雄, 等. 628 例美白化妆品使用人员尿汞含量分析 [J]. 广西医学, 2009, 31 (4): 570-571.

工作场所空气中硝基苯气相色谱测定方法的改进

Improvement on the determination of nitrobenzene in air of workplace using gas chromatography

周洁琼

(沈阳国资职业卫生技术服务有限公司, 辽宁 沈阳 110026)

摘要: 对工作场所空气中硝基苯的气相色谱测定方法进行改进, 以乙醇正己烷替代甲醇苯进行标准溶液配制和样品处理, FFAP 柱分离, 电子捕获检测器检测。实验改进后, 硝基苯在 0.004~2.0 μg/ml 范围内呈线性关系, 解吸效率>90%, 相对标准偏差<10%。本法所选试剂毒性低且用量少, 适合工作场所空气中硝基苯的测定, 为进一步研究工作场所其他芳香族硝基化合物提供了参考依据。

关键词: 硝基苯; 气相色谱; 乙醇正己烷; 解吸效率

中图分类号: O657.7; R134.4 **文献标识码:** B

文章编号: 1002-221X(2018)04-0302-02

DOI:10.13631/j.cnki.zggyyx.2018.04.018

硝基苯是一种无色或微黄色、具有苦杏仁味的油状液体, 其作为有机合成的原料以及重要的有机中间体, 被广泛用于化工、炸药、染料、农药、医药等领域。硝基苯可经呼吸道和皮肤进入人体, 主要损害呼吸系统和肝脏, 现已被我国环保总局和美国环境保护署(EPA)列为优先控制的污染物^[1-2]。

目前, 我国国家职业卫生标准《工作场所空气有毒物质测定 第146部分: 硝基苯、硝基甲苯和硝基氯苯》(GBZ/T 300.146—2017)中所使用的解吸液为5%甲醇苯^[3], 试剂毒性较大, 苯试剂中还含有极少量的硝基苯, 易带来干扰^[4]。本文采用5%乙醇正己烷作为解吸液, GC-ECD检测, 旨在建立一种低毒、准确、应用范围广泛的测定方法。

1 材料与方法

1.1 原理

工作场所空气中蒸气态硝基苯用溶剂解吸型硅胶管采集, 5%乙醇正己烷溶液解吸进样, 经气相色谱 FFAP 毛细柱分离, 电子捕获检测器(ECD)检测, 以保留时间定性, 外标法峰面积定量。

1.2 仪器

GC-2010plus, 配有电子捕获检测器(日本岛津公司); FFAP 毛细管色谱柱(30 m×0.53 mm×1.00 μm, Kromat 公司); XK96-3 型微量振荡器(江苏新康医疗器械有限公司)。

1.3 材料与试剂

GH-1 型硅胶管(溶剂解吸型, 内装 200 mg/100 mg 硅胶,

盐城市思锐电子仪器有限公司); 硝基苯(色谱纯, 成都艾科达化学试剂有限公司); 正己烷(色谱纯, 天津市四友精细化学品有限公司); 无水乙醇(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 色谱检查无干扰峰。5%乙醇正己烷溶液: 5 ml 无水乙醇用正己烷稀释至 100 ml。

1.4 分析步骤

1.4.1 气相色谱条件 柱温 200℃, 气化室温度 250℃, 检测室温度 280℃, 载气为高纯氮气, 柱流量 4.78 ml/min, 灯电流 1.00 nA, 进样方式为分流模式, 分流比 21:1。

1.4.2 标准溶液的配制 加 5 ml 解吸液于 10 ml 容量瓶中, 用微量注射器准确加入 10.0 μl 硝基苯(在 20℃, 1 μl 硝基苯为 1.203 7 mg), 解吸液稀释至刻度, 此溶液为标准储备溶液。临用前, 用解吸液稀释成 2.0 μg/ml 标准溶液, 配制 0.5、0.9、1.4、2.0 μg/ml 硝基苯标准系列, 进样 1.0 μl, 重复 3 次。

1.4.3 样品处理 将前后段硅胶分别放入溶剂解吸瓶中, 各加入 1.0 ml 解吸液, 封闭后, 于微量振荡器上振荡 30 min, 解吸液供测定。

1.4.4 解吸效率计算 解吸效率 E 为被解吸下来的待测物量占固体吸附剂上吸附的待测物总量的百分数。计算公式:

$$E = \frac{m}{M} \times 100\%$$

式中: E —解吸效率, %; m —测得的硝基苯含量, μg; M —加入的硝基苯含量, μg。

2 结果

2.1 解吸液的选择

根据硝基苯的理化性质, 本实验选择毒性相对小的正己烷和 5%乙醇正己烷作为解吸液, 样品振摇 1 min, 静置 30 min。由表 1 可见, 单纯用正己烷解吸硝基苯, 效果不佳, 少量乙醇的加入显著影响硝基苯的解吸效率。这是由于乙醇为极性化合物, 可调整解吸液的极性。根据相似相溶原理, 能够更有利于硝基苯的解吸, 并且解吸液中乙醇和正己烷对目标化合物测定均无干扰。因此, 选择 5%乙醇正己烷溶液作为本方法的解吸液。

表 1 两种解吸液效果比较

解吸液	测定值 (μg)	加标量 (μg)	解吸效率 (%)
正己烷	0.466	1.083	43.0
5%乙醇正己烷	0.823	1.083	76.0

收稿日期: 2018-05-02; 修回日期: 2018-07-10

作者简介: 周洁琼 (1985—), 女, 工程师, 从事职业卫生检测工作。