

锑矿区人发中铋的污染状况

刘碧君^{1,2*}, 李兴亮¹, 吴丰昌^{2,3}, 莫昌琍², 符志友³, 朱静², 黎文²

1. 中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 四川 绵阳 621900; 2. 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, 贵州 贵阳 550002;
3. 中国环境科学研究院国家环境保护湖泊污染控制重点实验室, 北京 100012

摘要: 采用氢化物发生-原子荧光光谱法(HG-AFS), 对经过硝酸-高氯酸消解后的锡矿山矿区和贵阳市人体头发样品中重金属铋(Bi)含量进行分析。结果表明, 锡矿山矿区和贵阳市人体头发中 Bi 的检出率分别为 95.5%、22.7%, 矿区居民人体头发中 Bi 含量显著高于作为对照的贵阳市居民人体头发中的 Bi 含量。锡矿山矿区男性和女性居民人发中 Bi 质量分数范围分别为 0.0079 ~ 0.1842 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 、0.0080 ~ 0.1403 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 平均值(中位数)分别为 0.0480 (0.0280) $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 、0.0482 (0.0397) $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 矿区较高的人发 Bi 含量主要集中在 30 ~ 49 岁的中年人群中。通过独立样本 *t* 检验发现, 锡矿山矿区男性和女性发样中 Bi 含量差异不显著($p>0.05$)。研究结果说明锑矿开采和冶炼区域重金属 Bi 对人体健康的危害明显比非矿区严重。

关键词: 锑矿区; 人发; 铋; 污染

中图分类号: X753

文献标志码: A

文章编号: 1674-5906 (2011) 03-0521-04

重金属具有潜在的毒性和环境持久性, 已成为最危险的人类环境污染物质之一, 受到广泛关注^[1]。Bi 在地壳中的质量分数为 0.06~0.13 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 在元素周期表中, Bi 与毒性元素 As、Sb 同主族; 在自然界中 Bi 往往与其它金属元素共生(如 Hg、W 矿等)^[2]。Bi 的用途广泛, 可以金属形态配合金用于冶金添加剂^[2]或作为催化剂广泛应用与化学化工催化反应^[3,4]。据 Ferrari 最近报道, 由于石油、煤炭燃料的广泛使用, 垃圾焚烧, 以及铝合金在工业中大量使用, 远在北极圈内的格陵兰岛上的 Bi/Al 含量比值显著增加, 是 30 年前测定值的 6 倍^[5]。为了减轻对环境毒性, 用 Bi 代替 Pb 等重金属, 制作无毒鸟枪子弹, 但 Tsuji 等人认为 Bi 弹的环境生态毒性还存在争议, 需要积累数据进一步评估^[6-10]。由于胶体 Bi 能抑制幽门螺杆菌生长, 被广泛用于慢性胃炎与胃溃疡的治疗^[11]。但对于人体, Bi 是非必需的有毒元素, Bi 能在人体内蓄积, 进入人体细胞破坏溶酶体的功能, 引起机能障碍; 血液中 Bi 的含量过高会产生肾脏和中枢神经系统的中毒反应, 如意识模糊、语言障碍、肌阵挛等^[12-14]。也正因为此, 临床上要求胶体 Bi 不能长期服用。中国 Bi 储量约占世界总储量的 75%, 居世界第一, 主要集中在湘、赣、粤三省^[15]。湖南省锡矿山是世界著名的超大型锑矿床, 被称作“世界锑都”, 由于 Sb 矿中往往伴生 Bi 的硫化物和氧化物, Sb 开采和冶炼的同时也会引起重金属元素 Bi 对环境的污染, 而目前关于矿山开采引起 Bi 对环境污染和人体健康影

响的报道还很缺乏^[16-17]。

人发的化学组成均匀而稳定^[19,20], 是人体暴露于某些毒性元素的很好的指示物^[21], 被世界卫生组织(WHO)、国际原子能机构(IAEA)和美国国家环保局(EPA)推荐为环境监测的一种重要的生物材料。世界各国医务工作者广泛采用人发中微量元素的变化来分析人体健康和疾病^[21,22]。

荧光光谱分析法广泛被应用到环境中重金属含量分析^[23-25], 本研究采用该方法分析测定人体头发中重金属元素 Bi 的含量。通过对比研究锡矿山矿区和作为对照的贵阳市人体头发中重金属元素 Bi 的含量状况, 分析锑矿区和非矿区城市人发中 Bi 含量的差异, 以为环境中重金属 Bi 含量标准的制定和重金属中毒的研究提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 试剂及仪器

HClO₄、KOH、HCl、HNO₃ 为优级纯, 硫脲、抗坏血酸、KHBO₄ 为分析纯。实验用水为超纯水, 由美国 Millipore 公司的纯水设备制备。人发成分分析标准物质(GBW07601)和 Bi 标准溶液均由国家标准物质中心提供。

EH/EC 电热板(美国莱伯泰科仪器有限公司), AFS820 双通道原子荧光光谱仪(北京吉天仪器有限公司), Bi 空心阴极灯(北京吉天仪器有限公司)。

1.2 样品采集及前处理

样品于 2006 年 12 月在锡矿山矿区附近和贵阳市区采集, 取样对象为在本地居住两年以上居民,

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目(kczx2-yw-102); 国家自然科学基金项目(40525011; 40632011; 40740440016); 贵州省科学技术基金项目(黔科合 J 字[2007]2172 号)

作者简介: 刘碧君(1979 年生), 女, 博士, 主要研究方向为环境地球化学。E-mail: bijun_liu@163.com

收稿日期: 2011-02-28

按 1~9, 10~19, 20~29, 30~39, 40~49, ≥ 50 岁年龄段分别用不锈钢剪刀剪取自然状态下的人发(未染、未烫)。取人体脑后枕部距离发根约 2 cm 处长度不超过 4 cm 头发, 分装于聚乙烯封口袋中并记录被采集对象的性别和年龄。所采集的样品基本能代表矿区和非矿区的城市居民人发。

由于重金属与人发角蛋白中的二硫化物有较强的络合作用, 洗涤过程从本质上不会影响人发样品中重金属的含量^[21,22]。本实验选用洗洁精作为去除样品的外源物质的洗涤液。用不锈钢剪刀将样品剪成约 0.5 cm 的小段置于烧杯中, 注入 5% 洗洁精浸泡约 0.5 h, 用自来水冲洗至无泡沫, 再用去离子水洗涤 3~5 次, 经洗涤后的样品于 60 °C 烘箱中干燥 8 h 后放入纸袋中于室温下保存备用^[26,27]。

称取 0.5000 g 样品于 100 mL 三角烧杯中, 先后加入 10 mL HNO₃、1 mL HClO₄, 盖上表面皿浸泡过夜。同时做试剂空白和人发成分分析标准物质(GBW07601)。将三角烧杯置于 110 °C 电热板上加热, 待红棕色烟较少, 反应趋于平稳后将温度升高至 160 °C, 保持三角烧杯中的反应液沸腾, 控制反应最后体积 < 0.5 mL, 若有机质较多, 底部有粘糊现象, 应取下放冷, 再加少许 HNO₃。注意烧杯中溶液不要蒸干。消解完全后, 用超纯水洗瓶冲洗表面皿, 加 1 mL HNO₃, 分数次将消解液转入 20 mL 刻度试管中, 用超纯水定容, 该溶液为原液^[27]。

1.3 分析测试方法

移取 10 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 铋标准储备液 0.05、0.1、0.5、0.8、1.0、2.0 mL 分别置于 10 mL 刻度试管中, 用 5% HCl+2% 抗坏血酸+2% 硫脲混合溶液定容。此标准系列 Bi 的含量依次为: 0.05、0.1、0.5、0.8、1.0、2.0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 放置 30 min 后测定。

测量 Bi 含量时 HG-AFS 工作条件见表 1。本实验条件下所得 Bi 标准曲线线性方程为 $I_f =$

表 1 原子荧光光谱仪测 Bi 工作条件
Table 1 Instrumental and operative conditions of HG-AFS for Bi

工作参数	数值
光电倍增管负高压/V	270
原子化器高度/mm	8
载气(Ar)流量/(mL·min ⁻¹)	400
灯电流/mA	80
原子化器温度/°C	200
屏蔽气 Ar 流量/(mL·min ⁻¹)	1 000
读数时间/s	10
延迟时间/s	1
载流	5% HCl
反应液	2% KBH ₄ +0.5% KOH
测量方式	标准曲线
读数方式	峰面积

150.799 7C-0.761 9, 相关系数为 0.999 4, 检出限为 0.04 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

取样品原液 1 mL, 用 5% HCl+2% 抗坏血酸+2% 硫脲混合溶液定容至 10 mL 后用 HG-AFS 法测量 Bi 含量。

2 结果与讨论

2.1 人发中 Bi 的检出率状况

锡矿山矿区和贵阳市人体头发中 Bi 的检出率分别为 95.5%、22.7%。锡矿山矿区男性($n=40$)人发中仅有 2 例未检出 Bi, 检出率为 95.0%; 锡矿山矿区女性($n=25$)发样中仅有 1 例未检出 Bi, 检出率为 96.0%。贵阳市男性($n=11$)发样中仅有 2 例检出 Bi, 检出率为 18.2%, 检出的 Bi 含量分别为 0.0199、0.0478 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$; 贵阳市女性($n=11$)发样中有 3 例检出 Bi, 检出率为 27.3%, 检出的 Bi 含量分别为 0.0045、0.0239 和 0.0080 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。采用独立样本的 t 检验对两地居民人发中 Bi 含量进行比较发现, 矿区发样中 Bi 含量显著高于贵阳市($p < 0.05$)。

2.2 矿区不同性别人发中 Bi 的含量

锡矿山矿区居民人发中检出的 Bi 含量状况见图 1。矿区男性居民人发中检出的 Bi 含量范围为 0.0079~0.1841 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 平均值、中位数分别为 0.0480、0.0280 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$; 矿区女性居民人发样品中检出的 Bi 含量范围为 0.0080~0.1403 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 平均值、中位数分别为 0.0482、0.0397 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。通过独立样本的 t 检验发现, 矿区男性居民和女性居民人体头发样品中 Bi 含量不存在显著的差异($p > 0.05$)。

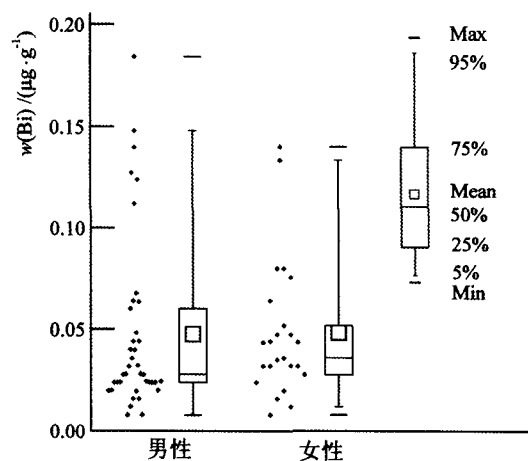


图 1 锡矿山矿区人发中检出的 Bi 含量状况($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
Fig. 1 Bi concentrations in human hair from Xikuangshan mining ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)

2.3 矿区人发中较高 Bi 含量随年龄的分布

锡矿山矿区居民人发中较高 Bi 质量分数 ($> 0.0480 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) 随年龄分布的情况见图 2。矿区较高发 Bi 含量的男性居民 81.8% 年龄分布在 30~49 岁; 较高发 Bi 含量的女性居民 71.4% 年龄分布在

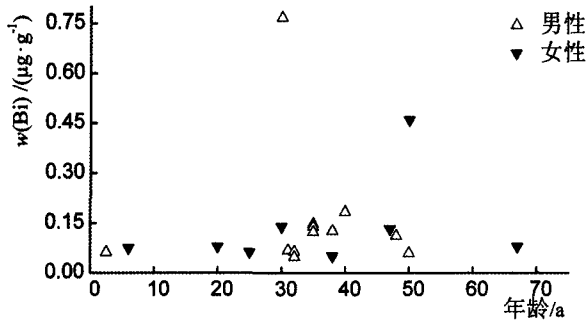


图2 锡矿山矿区人发中较高含量Bi随年龄分布状况
Fig. 2 Comparison of the higher Bi content in hair of different age from Xikuangshan mining area

20~49岁。矿区居民人发中超出JØrgensen研究的哺乳动物组织中Bi的最高含量值(0.10 µg·g⁻¹)的居民全部在30~49岁。

JØrgensen的研究表明,哺乳动物组织中Bi的含量范围从<0.03 µg·g⁻¹到<0.10 µg·g⁻¹,皮肤中最低,脑髓中最高,但是没有说明毛发组织中Bi含量范围^[2]。锡矿山矿区居民12.3%人发样品中Bi含量>0.10 µg·g⁻¹,超出了JØrgensen研究的哺乳动物组织中Bi的最高含量值。Park等人研究发现韩国幼儿园孩童(3~6岁)的头发样品中Bi的含量平均值为0.040 µg·g⁻¹^[28],锡矿山矿区居民人发样品中男性和女性Bi平均含量均高于0.040 µg·g⁻¹。锡矿山矿区男性居民和女性居民人体头发样品中Bi含量不存在显著的差异,该结果与PARK等人研究韩国男性和女性儿童头发中Bi含量不存在显著性别差异^[25]的结果一致。

Park等人的研究表明,韩国孩童发样中的Bi含量不存在太大的地区差异^[2]。Li和Jung等研究也表明,矿山开采过程中会造成矿区内土壤、水源和一些植物的Bi含量增加^[16,17]。重金属可通过水源、食物从被污染的土壤中转移到人体而蓄积在人体内^[29]。锡矿山矿区人发中Bi含量较高,可能是因为在自然界中Bi往往与Sb、As共生,矿区Sb矿的开采和冶炼的同时,与Sb共生的Bi也随之通过粉尘、矿渣废水等介质进入到环境中,引起土壤、植被受到严重的重金属污染。矿区居民工作、生活在锑矿开采和冶炼区域附近,长期暴露于受高浓度Bi污染的环境中,大量的重金属Bi通过皮肤接触、呼吸,饮用污染的水源,食用Bi含量相对高的农作物等途径进入人体,蓄积在人体组织中,因此在人体头发样品中Bi的含量普遍较高。贵阳市居民人体头发中Bi的含量相对较低,可能是因为贵阳市附近无矿区,市区基本不受采矿和冶炼活动引起的重金属污染,环境中Bi含量远远低于矿区,进入人体组织中的重金属Bi含量也相对较少。

锡矿山矿区男性居民和女性居民人体头发样

品中Bi含量差异不显著,说明在污染较严重的锑矿区,男性和女性人发中重金属Bi的蓄积程度基本相当。

锡矿山矿区不同年龄人群头发中Bi含量的研究结果显示,较高含量的发Bi含量主要集中在30~49岁的中年人群中,而在<30和≥50岁的人群中则较少。该现象可能与中年居民参与采选矿、冶炼以及农业活动较多有关。在这些活动过程中,重金属Bi通过皮肤接触或呼吸等途径进入人体,蓄积在人体组织中,表现为中年人群头发中Bi含量较高。

3 结论

(1) 采用HG-AFS法测量发现,矿区居民发样中Bi的检出率为95.5%,贵阳市居民发样中Bi的检出率为22.7%,矿区居民人体头发中Bi含量显著高于贵阳市居民人体头发中的Bi含量($p<0.05$)。

(2) 锡矿山矿区男性居民和女性居民人体头发样品中Bi含量不存在显著的差异($p>0.05$)。矿区较高含量的发Bi含量主要集中在30~49岁的中年人群中。

(3) 锑矿的开采和冶炼活动引起了重金属Bi的污染,矿区环境中高浓度的Bi可能危害当地居民的身体。应规范管理锑矿开采和冶炼活动,尽可能降低锑矿区环境污染,预防因锑矿的开采和冶炼产生的污染物引起重金属中毒事件的发生。

参考文献:

- [1] BABULAL P, ADAM V, OPATRILOVAL R, et al. Uncommon heavy metals, metalloids and their plant toxicity: a review[J]. Environmental Chemistry Letters, 2008, 6:189-213.
- [2] KABATA P A, MUKHERJEE A B. Trace elements from soil to human [M]. Springer Berlin Heidelberg, 2007: 381-399.
- [3] BONVIN Y, CALLENS E, LARROSA I, et al. Bismuth-catalyzed benzylic oxidations with tert-butyl hydroperoxide[J]. Organic Letters, 2005, 7 (21):4549-4552.
- [4] OLLEVIER T, NADEAU E. Bismuth triflate-catalyzed three-component mannich-type reaction[J]. the Journal of Organic Chemistry, 2004, 69 (26):9292-9295.
- [5] FERRARI C P, HONG S, VAN DE VELDE K, et al. Natural and anthropogenic bismuth in central Greenland[J]. Atmospheric Environment, 2000, 34:941-948.
- [6] FAHEY N S C, KARAGATZIDES J D, JAYASINGHE R, et al. Wetland soil and vegetation bismuth content following experimental deposition of bismuth pellets[J]. Journal of Environmental Monitoring, 2008, 10: 951-954.
- [7] FAHEY N S C, TSUJI L J S. Is there a need to re-examine the approval of bismuth shotshell as a non-toxic alternative to lead based on the precautionary principle[J]. Journal of Environmental Monitoring, 2006, 8: 1190-1194.
- [8] TSUJI L J S, WAINMAN B C, JAYASINGHE R K, et al. Tissue-bismuth levels of game birds harvested with bismuth shotshell: policy implications[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2004, 72: 128-134.
- [9] KARAGATZIDES J D, KYSER T K, AKESON L, et al. Dendrochemical evidence for mobilization of bismuth from bismuth

- shotshell pellets in acidified soil of south-eastern Ontario, Canada[J]. *Dendrochronologia*, 2008, 26: 1-7.
- [10] JAYASINGHE R, TSUJI L J S, GOUGH W A, et al. Determining the background levels of bismuth in tissues of wild game birds: a first step in addressing the environmental consequences of using bismuth shotshells[J]. *Environmental Pollution*, 2004, 132: 13-20.
- [11] GE Ruigang, SUN Hongzhe. Bioinorganic chemistry of bismuth and antimony: target sites of metalldrugs[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2007, 40: 267-274.
- [12] RECKLINGHAUSEN U V, HARTMANN L M, RABIEH S, et al. Methylated bismuth, but not bismuth citrate or bismuth glutathione, induces cyto- and genotoxic effects in human cells in vitro [J]. *Chemical Research in Toxicology*, 2008, 21 (6): 1219-1228.
- [13] ZHANG Li, SZETO K Y, Wong W B, et al. Interactions of bismuth with human lactoferrin and recognition of the BiIII-lactoferrin complex by intestinal cells[J]. *Biochemistry*, 2001, 40 (44): 13281-13287.
- [14] MIQUEL G, NEKAA T, KAHN P H, et al. Mechanism of formation of the complex between transferrin and bismuth, and interaction with transferrin receptor 1[J]. *Biochemistry*, 2004, 43 (46): 14722-14731.
- [15] www.f139.com/LookThisInfo.do?info_id=201456.
- [16] JUNGA M C, THORNTON I, CHONC H T. Arsenic, Sb and Bi contamination of soils, plants, waters and sediments in the vicinity of the Dalsung Cu-W mine in Korea [J]. *the Science of Total Environment*, 2002, 295: 81-89.
- [17] LI Xiangdong, THORNTON L. Arsenic, antimony and bismuth in soil and pasture herbage in some old metalliferous mining areas in England [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 1993, 15(2/3): 135-144.
- [18] EHLERINGER J R, BOWEN G J, CHESSON L A, et al. Hydrogen and oxygen isotope ratios in human hair are related to geography[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2008, 105(8): 2788-2793.
- [19] EDWARDS H G M, HASSAN N F N, WILSON A S. Raman spectroscopic analyses of preserved historical specimens of human hair attributed to Robert Stephenson and Sir Isaac Newton[J]. *Analyst*, 2004, 129: 956-962.
- [20] TOBIN D J. Biochemistry of human skin—our brain on the outside [J]. *Chemical Society Reviews*, 2006, 35: 52-67.
- [21] BATZEVICH V A. Hair trace element analysis in human ecology studies [J]. *Science of the Total Environment*, 1995, 164: 89-98.
- [22] GAUTAM S, RAMESH S, TARIT R, et al. Arsenic and other elements in hair, nails, and skin-scales of arsenic victims in West Bengal, India[J]. *Science of the Total Environment*, 2004, 326(326): 33-47.
- [23] RAHMAN L, CORNS W T, BRYCE D W, et al. Determination of mercury, selenium, bismuth, arsenic and antimony in human hair by microwave digestion atomic fluorescence spectrometry[J]. *Talanta*, 2000, 52: 833-843.
- [24] LI Zhongxi, YANG Xiaoming, GUO Yuean, et al. Simultaneous determination of arsenic, antimony, bismuth and mercury in geological materials by vapor generation-four-channel non-dispersive atomic fluorescence spectrometry[J]. *Talanta*, 2008, 74: 915-921.
- [25] LI Zhongxi, GUO Yuean. Simultaneous determination of trace arsenic, antimony, bismuth and selenium in biological samples by hydride generation-four-channel atomic fluorescence spectrometry[J]. *Talanta*, 2005, 65: 1318-1325.
- [26] WU Bin, CHEN Tongbin. Changes in hair arsenic concentration in a population exposed to heavy pollution: Follow-up investigation in Chenzhou City, Hunan Province, Southern China[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, 22(2): 283-289.
- [27] LIU Bijun, WU Fengchang, LI Xingliang, et al. Arsenic, antimony and bismuth in human hair from potentially exposed individuals in the vicinity of antimony mines in Southwest China[J]. *Microchemical Journal*, 2011, 97(1): 20-24.
- [28] PARK H S, SHIN K O, KIM J S. Assessment of reference values for hair minerals of Korean preschool children[J]. *Biological Trace Element Research*, 2007, 117: 119-130.
- [29] KABATA-PENDIAS A. Soil-plant transfer of trace elements—an environmental issue[J]. *Geoderma*, 2004, 122: 143-149.

Concentration of bismuth in human hair from an antimony mining area in China

Liu Bijun^{1,2}, Li Xingliang¹, Wu Fengchang^{2,3}, Mo Changli², Fu Zhiyou³, Zhu Jing², Li Wen²

1. Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang, 621900, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 3. State Environmental Protection Key Laboratory for Lake Pollution Control, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China

Abstract: The concentration levels of bismuth in human hair collected from Xikuangshan mining area and Guiyang city were determined by Hydride Generation-Atomic Fluorescence Spectrometry after having been digested by nitric acid and perchloric acid. The percentage of the detectable hair samples from Xikuangshan mining area and control site (Guiyang city) is 95.5% and 22.7% respectively. The contents of Bi in human hair of Xikuangshan area are much higher than those of Guiyang city. The concentration range and the mean value (median) of Bi are 0.0079 ~ 0.1841 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ and 0.0480(0.0280) $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ in male hair samples, 0.0080 ~ 0.1403 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ and 0.0482(0.0397) $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ in female hair samples from Xikuangshan mining area. The most of hair samples with higher Bi content are in the middle age groups in Xikuangshan area. The independent-samples *t*-test show that there is no marked difference in the contents of Bi between male and female hair samples from Xikuangshan mining area. These results show that Bi in antimony mining area may significantly affect on human health than the un-mining areas.

Key words: antimony mining area; human hair; bismuth; pollution