

量最低,辽东地区尿锌含量最低。引起这些差异的原因比较繁杂,还有待于后续研究与探讨。本研究对辽宁省东、中、西三个地区一般人群尿中铜、锌水平进行了一次初步探索,为今后进一步研究建立辽宁省一般人群尿液微量元素正常区间提供一定参考数据。

参考文献:

- [1] 平智广,刘莉,王世捷,等. 硅暴露对铜和锌尿排泄的影响 [J]. 国外医学医学地理分册, 2004, 25 (1): 31-33.
- [2] Rosenman K D, Moore-Fuller M, Reilly M J. Kidney disease and silicosis [J]. Nephron, 2000, 85: 14-19.
- [3] Sallsten G, Barregard L. Urinary excretion of mercury, copper and zinc in subjects exposed to mercury vapour [J]. Biometals, 1997, 10: 357-361.
- [4] 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.
- [5] 丁春光,朱醇,刘德晔,等. 电感耦合等离子体质谱方法检测全

血中 30 种金属及类金属元素 [J]. 中华预防医学杂志, 2012, 46 (8): 745-749.

- [6] 孔祥瑞. 发锌也能反映人体的状态 [J]. 中华儿科学杂志, 1992, 30 (1): 32.
- [7] 高岭,郁飞,王均乐. 肾小球疾病患儿 24 小时尿锌铜含量变化研究 [J]. 西部医学, 2011, 23 (12): 2423-2424.
- [8] 周雪颖. Wilson 病排铜治疗中尿铜和血铜的变化 [J]. 神经病学与神经康复学杂志, 2008, 5 (2): 89-91.
- [9] 朱华,郑敏,张万明. 1879 例住院患儿尿铜锌测定及其意义 [J]. 微量元素与健康研究, 1995, 12 (2): 18-19.
- [10] 郝大情,向萍萍,张一敏,等. 尿中锌的火焰原子吸收光谱测定法 [J]. 中华劳动卫生职业病杂志, 1993, 11 (5): 308-309.
- [11] 杜伟佳,黄敏之,杜润群,等. 广州市 132 名健康成人尿锌正常值探讨 [J]. 职业与健康, 2002, 18 (10): 43-44.
- [12] 张宪伟,徐静茹,曹波. 电感耦合等离子体发射光谱法测定尿铜的评价 [J]. 东南大学学报 (医学版), 2013, 32 (3): 327-329.

辽宁省一般人群血中镓、铟、铊水平研究

魏明至¹, 王凯¹, 郑晓梅¹, 阎波¹, 张蕴丽², 田昊渊³, 黄传峰³, 闫慧芳³, 郑玉新³, 张云江⁴, 彭珊茁¹

(1. 沈阳市劳动卫生职业病研究所, 辽宁 沈阳 110024; 2. 辽宁医学院, 辽宁 锦州 121001; 3. 中国疾病预防控制中心职业卫生与中毒控制所, 北京 100050; 4. 丹东市卫生监督所, 辽宁 丹东 118002)

摘要:目的 调查辽宁省一般人群血中镓、铟、铊水平,分析其人群分布特点。方法 将辽宁省划分为东、中、西部地区,采用多阶段分层整群随机抽样的方法,于 2009—2010 年从辽宁省东、中、西部地区抽取 2105 名对象进行问卷调查,并采集血液样品。用电感耦合等离子体质谱法对血样进行镓、铟、铊含量的检测,通过统计分析研究一般人群血液中镓、铟、铊的分布水平。**结果** 辽宁省一般人群血中镓、铟、铊几何均数均小于检出限。**结论** 辽宁省一般人群血中镓、铟、铊几何均数均小于检出限,与全国水平一致。

关键词: 镓; 铟; 铊; 血液; 电感耦合等离子体质谱

中图分类号: R446.1; O614.37 文献标识码: A 文章编号: 1002-221X(2016)01-0027-03 DOI:10.13631/j.cnki.zggyyx.2016.01.008

Gallium, indium and thallium levels in whole blood of general population in Liaoning Province

WEI Ming-zhi*, WANG Kai, ZHENG Xiao-mei, YAN Bo, ZHANG Yun-li, TIAN Hao-yuan, HUANG Chuan-feng, YAN Hui-fang, ZHENG Yu-xin, ZHANG Yun-jiang, PENG Shan-zhuo
(*: Shenyang Institute of Occupational Health and Medicine, Shenyang 110024, China)

Abstract: Objective To survey the gallium, indium and thallium levels in blood of general population in Liaoning Province, and analyze their prevalent distribution features. **Methods** 2105 healthy persons were recruited from 3 cities located at eastern, central and western regions in Liaoning Province, respectively from 2009 to 2010. The general information was collected by questionnaire, blood samples were collected at the same time. The gallium indium and thallium levels of blood samples were detected by inductive coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), and their distribution in blood were analyzed by statistics method. **Results** It was showed that the geometric mean (GM) of gallium, indium and thallium concentration in blood of the general population in Liaoning Province were all lower than the detection limit. **Conclusion** The results suggested that there were no difference between our results and national level in gallium, indium and thallium concentration.

Key words: gallium; indium; thallium; blood; inductive coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)

收稿日期: 2015-12-10

基金项目: 卫生部行业科研专项 (200802020); 国家科技支撑计划 (2006BAI06B02); 沈阳市科学计划项目 (1091165-9-00)

作者简介: 魏明至 (1963—), 女, 主管检验师, 研究方向: 理化检验。

通讯作者: 彭珊茁, 主任技师, E-mail: sandrapeng@163.com。

镓为稀有金属,易氧化,高温下可与锡、锌、铜、铝等形成化合物而具有良好半导体性能,工业上主要用于半导体工业、防腐材料等;镓及其化合物属微毒类,对神经有毒性作用,也可引起肾脏损害^[1]。铟为重金属,是电子工业中制造半导体的重要材料,可用于制造易熔合金(航空发动机轴泵材料、真空密闭材料等);铟及其化合物属微毒类。铊为重金属,其水溶液无色、无味、无臭,可用于制造杀虫剂、杀鼠剂,醋酸铊曾用于治疗头癣;铊属于高毒类,对神经系统影响最为突出^[2]。本课题组采集辽宁省内一般人群的样本,对样品中的镓、铟、铊含量进行测定与分析,并对其分布进行横断面研究,为开展人群健康状况与环境状况评估等科学研究提供基础数据。

1 对象与方法

1.1 对象

本调查中采样地区和人群的选择按照课题组制定的现场采样及质量控制方案进行。按国家统计局的分类原则,将辽宁省划分为东、中、西部地区,采用多阶段分层整群随机抽样的方法,于2009—2010年从辽宁省东、中、西部地区抽取2105名对象并采集血液样品。选取的调查对象均满足以下条件:(1)在调查地区居住满5年;(2)年龄6~60岁;(3)无肝脏疾病、肾脏疾病、糖尿病、甲亢及肿瘤等慢性消耗性疾病,且3个月内未服用过复合微量元素类药物和保健品;(4)无镓、铟、铊职业接触,且居住地周边5 km范围内无相关污染性企业。每个地区每个年龄段男、女各随机抽取约50份样品,有效检测数据为2105份。本研究通过了中国疾病预防控制中心职业卫生与中毒控制所伦理审查委员会的审查,所有调查对象均签署了知情同意书。

1.2 试剂及仪器

肝素锂抗凝采血管,美国BD公司;去离子水(≥ 18.0 m Ω),硝酸(优级纯),德国默克公司;曲拉通(超级纯),美国西格玛公司;电感耦合等离子体质谱仪(X SERIES 2型),美国热电飞世尔科技;全血痕量元素标准物质(L-1,批号1103128),挪威Seronom公司。

1.3 调查内容与样品采集

采用课题组统一设计的调查问卷,对研究对象的年龄、性别、工作经历、居住地周边工厂情况以及抽烟、饮酒习惯等进行调查。样品采集和处理均在洁净的环境中进行。采用6 ml肝素锂抗凝采血管,抽取调查对象的静脉血(>2 ml),分装至2 ml冻存管中并进行编号。采集的样品和样品空白放入专用的容器中进行运输和保存。样品置于-80℃冷冻保存。

1.4 样品检测

1.4.1 血样处理 取0.5 ml血液样品,加入4.50 ml稀释液(含体积分数为0.01%曲拉通和0.5%硝酸的混合溶液),样品经震荡充分混匀。

1.4.2 电感耦合等离子体质谱仪测定参数 冷却气流速为12.5 L/min,辅助气流速为0.7 L/min,雾化器流速为0.90 L/min;蠕动泵速为20 r/min;雾化器温度为3℃;碰撞反应池

气体流速(体积分数为8%的H₂/He混合气)为3.75 ml/min,以浓度为10 μg/L的钪溶液为内标,定量测定同位素Ga⁶⁹、In¹¹⁵、Tl²⁰⁵。该方法的精密度Ga⁶⁹ 1.2%~6.9%、In¹¹⁵ 1.3%~7.9%、Tl²⁰⁵ 1.5%~4.4%;准确度Ga⁶⁹ 102.3%~113.5%、In¹¹⁵ 86.5%~96.3%、Tl²⁰⁵ 94.6%~110.0%。

1.4.3 方法检出限与定量限 以体积分数为0.5%硝酸及体积分数为0.01%曲拉通稀释液进行10次测定,将产生响应信号标准差10倍对应的待测元素浓度作为定量限;由于本方法对于样品处理方式为10倍稀释,因此将此检出限乘以10得到该方法检出限,同理得到方法定量限。血镓、血铟、血铊的方法检出限分别为0.08、0.03、0.02 μg/L,方法参见文献[3]。

1.5 质量控制

本次调查在采集容器使用、样品采集和样品检测等方面按照课题组制定的现场采样及质量控制方案进行了质量控制^[4]。在样品检测过程中,每天每批样品检测的同时,必须先对样品空白、样品空白加标和质量控制样品进行检测,样品空白加标回收率和质量控制样品结果在合格范围内,方能开始样品检测。

1.6 统计学分析

数据录入采用EpiData3.1软件。结果数据的统计分析采用SPSS19.0软件。对血样检测结果进行正态性检验,样品检测结果分布均为偏态分布,因此采用几何均数(95%CI)和百分位数[包括第50、75、90、95百分位数(P_{50} 、 P_{75} 、 P_{90} 、 P_{95})]进行描述,同时描述不同特征的一般人群的血镓、血铟、血铊水平分布。利用交叉列联表 χ^2 检验(Person chi-square检验)对吸烟与非吸烟人群的数据差异进行统计学比较。

2 结果

2.1 血中镓、铟、铊水平

2105名调查对象血镓几何均数中位数为0.06 μg/L,几何均数均小于检出限(0.08 μg/L);男性和女性血镓几何均数均小于检出限(0.08 μg/L);各年龄分组血镓几何均数均小于检出限(0.08 μg/L)。血铟几何均数中位数为0.02 μg/L,几何均数均小于检出限(0.03 μg/L);男性和女性血铟几何均数均小于检出限(0.03 μg/L);各年龄分组血铟几何均数均小于检出限(0.03 μg/L)。血铊几何均数中位数为0.01 μg/L,几何均数均小于检出限(0.02 μg/L);男性和女性血铊几何均数均小于检出限(0.02 μg/L);各年龄分组血铊几何均数均小于检出限(0.02 μg/L)。具体结果见表1。

2.2 吸烟与血镓、血铟、血铊检出率

吸烟人群镓和铊的检出率比非吸烟人群低,差异具有统计学意义。见表2。

2.3 饮酒与血镓、血铟、血铊检出率

饮酒人群镓的检出率比不饮酒人群低,差异具有统计学意义。见表3。

表 1 辽宁省一般人群中镉、铜、铊水平分布 μg/L

组别	人数	血镉					血铜					血铊				
		几何均值 (95%CI)	<i>P</i> ₅₀	<i>P</i> ₇₅	<i>P</i> ₉₀	<i>P</i> ₉₅	几何均值 (95%CI)	<i>P</i> ₅₀	<i>P</i> ₇₅	<i>P</i> ₉₀	<i>P</i> ₉₅	几何均值 (95%CI)	<i>P</i> ₅₀	<i>P</i> ₇₅	<i>P</i> ₉₀	<i>P</i> ₉₅
性别																
男	1061	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.13	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
女	1044	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.03	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.02
年龄 (岁)																
6~12	347	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
13~16	353	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
17~20	346	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.04	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
21~30	348	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
31~45	363	<LOD	<LOD	<LOD	0.22	0.30	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.03	<LOD	<LOD	<LOD	0.03	0.04
46~60	348	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
合计	2105	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD

注: LOD 为检出限, 血镉 LOD 为 0.08 μg/L, 血铜为 0.03 μg/L, 血铊为 0.02 μg/L。

表 2 吸烟对血中镉、铜、铊检出率的影响				人数(%)
组别	人数	镉	铜	铊
吸烟	211	24 (11.37)	6 (2.84)	1 (0.47)
不吸烟	1695	36 (2.12)	81 (4.78)	55 (3.24)
合计	1906	60 (3.15)	87 (4.56)	56 (2.94)
χ ² 值		52.67	1.61	5.05
<i>P</i> 值		<0.01	0.204	0.025

表 3 饮酒对血中镉、铜、铊检出率的影响				人数(%)
组别	人数	镉	铜	铊
饮酒	145	24 (16.55)	7 (4.83)	2 (1.38)
不饮酒	1760	36 (2.05)	80 (4.55)	54 (3.07)
合计	1905	60 (3.15)	87 (4.57)	56 (2.94)
χ ² 值		92.41	0.02	1.34
<i>P</i> 值		<0.01	0.876	0.247

3 讨论

镉、铜、铊均不是人体必需微量元素。镉化合物在临床上被用于治疗癌症和高钙血症, 对骨质疏松具有良好的治疗作用^[5]。1986 年拉扎列夫等首次提到铜及其化合物的毒性, 进入体内的铜主要蓄积在骨骼、肝、肾、唾液腺等器官^[6], 铜及其化合物在制造业、临床医学等行业有广泛应用, 其对人体健康有很大的毒害作用^[7]。铊是一种高毒性元素, 通过地表地球化学过程, 存在于盐矿中的铊会迁移到土壤、水体、大气及生物中, 并通过食物链传输到人体中, 最终对人体健康造成严重危害^[8]。环境性铊中毒、职业性铊中毒及人为铊中毒事件多有报道^[9-11], 正常人血铊一般小于 2 μg/L, 通常认为血铊大于 100 μg/L 对急性铊中毒有诊断意义^[12]。张福钢^[13]等调查了中国八省份一般人群全血中镉、铜、铊的分布水平, 镉的几何均数小于 0.08 μg/L, 铜的几何均数小于 0.03 μg/L, 铊的几何均数小于 0.02 μg/L。

本研究从辽宁省东、西、中部不同地区选择研究对象, 具有较好的代表性, 以 ICP-MS 法对血液样本进行镉、铜、铊含量检测, 填补了辽宁省空白。研究结果可为镉、铜、铊暴

露人群的健康评估提供参考依据。

参考文献:

[1] Christopher R Chitambar. Medical applications and toxicities of gallium compounds [J]. Int J Environ Res Public Health, 2010, 7 (5): 2337-2361.

[2] 任引津, 张寿林, 倪为民, 等. 实用急性中毒全书 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 2006: 53.

[3] 丁春光, 朱醇, 刘德晔, 等. 电感耦合等离子体质谱方法检测全血中 30 种金属及类金属元素 [J]. 中华预防医学杂志, 2012, 46 (8): 745-749.

[4] 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.

[5] 周隆, 付琴. 镉治疗骨质疏松的研究进展 [J]. 中国骨质疏松杂志, 2012, 18 (3): 286-290.

[6] 拉扎列夫, 加达斯基娜. 工业生产中的有害物质手册 (第 3 卷) [M]. 金峰, 周树森, 译. 7 版. 北京: 化学工业出版社, 1986: 671.

[7] 黄世文, 江世强. 铜及其化合物毒性和健康影响研究进展 [J]. 中国职业医学, 2010, 37 (5): 423-426.

[8] 许世龙, 陈秋平, 石国宁. 铊在环境介质中的迁移机制及其对人体健康的影响 [J]. 微量元素与健康研究, 2015, 32 (3): 67-69.

[9] 李汉帆, 朱建如, 付洁. 铊的毒性及对人体的危害 [J]. 中国公共卫生管理, 2007, 23 (1): 77-79.

[10] 徐希娴, 张雁林, 关里, 等. 职业性及环境性铊中毒的临床与卫生学研究回顾 [J]. 中国工业医学杂志, 2009, 22 (4): 310-312.

[11] 郝凤桐. 复旦大学投毒事件的病因学判定刍议 [J]. 职业卫生与应急救援, 2013, 31 (3): 165-166.

[12] 邱玲玲, 宋治, 陈茹. 急性铊中毒研究进展 [J]. 国际病理学与临床杂志, 2013, 33 (1): 87-92.

[13] 张福钢, 丁春光, 张爱华, 等. 中国八省份一般人群全血中镉、铜、铊水平分布研究 [J]. 中华预防医学杂志, 2014, 48 (2): 138-140.