

某金属冶炼厂周围居民人发的 6 种元素含量特征

姚春霞, 尹雪斌, 宋静, 李志博, 钱薇, 赵其国, 骆永明*

(中国科学院南京土壤研究所土壤环境与污染修复重点实验室, 土壤与农业可持续发展国家重点实验室, 南京 210008)

摘要: 为研究金属冶炼对人体健康的危害水平, 利用原子吸收分光光度计和 AFS-930 型原子荧光光度计对浙江富阳郊区某金属冶炼厂周围部分人发的 6 种元素 Cu、Zn、Pb、Cd、As、Se 含量进行了测定. 结果表明, 研究区居民人发样品中具有较高含量, 其中 Cu、Zn、Pb 和 Cd 最高含量分别达 312、513、700 和 $7.41 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, As 和 Se 最高量达 10.08 和 $0.85 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. 人发中 Cu、Zn、Pb、Cd、As 含量呈明显相关关系, 这在一定程度上反映了人发中元素污染程度的相似来源可能是小高炉冶炼. 不同年龄的人发元素含量分析表明, 40 岁以上人发中 Cu、Pb、Cd、As 平均含量高于 40 岁以下约 2 倍; 不同性别的人发元素含量分析表明, Cu、Zn、Cd、Se 没有多大差别, Pb 和 As 表现为男性略高于女性, 但是经统计检验各元素在年龄和性别差异上均不显著.

关键词: 金属冶炼厂; 人发; 重金属; 年龄; 性别

中图分类号: X171.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)05-1376-04

Characteristics of Six Elements Contents in Human Hairs in the Vicinity of Metal Smelting Factories

YAO Chun-xia, YIN Xue-bin, SONG Jing, LI Zhi-bo, QIAN Wei, ZHAO Qi-guo, LUO Yong-ming

(Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, State key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract: To assess the impact of secondary smelting activities to the local resident's well beings, the contents of six elements-Cu, Zn, Pb, Cd, As, Se-in human scalp hairs of residents in suburb Fuyang, Zhejiang Province, were determined by atomic absorption spectrometer (AAS) and by atomic fluorescence spectrometer (AFS-930), respectively. The results showed that hair elemental contents were markedly higher than those in unpolluted area. The highest hair contents of Cu, Zn, Pb and Cd reached 312, 513, 700 and $7.41 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively, As and Se 10.08 and $0.85 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively. Additionally, a significant relationship between Cu, Zn, Pb, Cd and As in human hair was observed, which indicated at a certain degree that the elemental pollution was caused by similar source-small blast furnace smelting. Moreover, it showed that the Cu, Zn, Pb, Cd, and As contents in hair of human who were above 40 years old was twice more than those whose age below 40. There was no apparent difference in average content of Cu, Zn, Cd, Se between male and female, except that Pb and As of male hair was higher than female, however, by statistic analysis showing no significant age and gender dependence.

Key words: smelting factory; hair; heavy metal; age; gender

人发中的污染元素能记录、反映出人体内部新陈代谢的状况, 它具有摄取、积累、排泄各种元素的机能, 因此, 可以从一个侧面反映生存的环境状态及人本身的健康水平, 可为地方病、污染病临床诊断、环境评估提供有力的证据. 人发样品易于收集和储存, 可以作为初步的人体暴露标志物, 基本上能代表人体组织污染元素分布和储存, 常用于临床疾病的研究观察. 如高血压患病者的头发铅一般较高, 儿童纤维性囊肿发镉极多^[1].

现代医学已将人发中的铅、铬、镉、砷等含量作为职业性中毒环境污染的检测指标. 对于人发中的元素含量国内外已有不少报道, 对头发的 Cu、Zn、Pb、Cd、As、Se 含量都有所研究, 不同的区域不同的对象含量有很大的差异^[2-4]. 但对金属冶炼厂等高风险污染区周围, 居民不同年龄段和性别人发的污染元素含量特征报道较少. 本研究在浙江富阳郊区

某金属冶炼厂周围采集人发样品元素进行分析, 可在一定程度上说明居民在金属冶炼厂周围对污染元素的暴露风险.

1 研究方法

1.1 研究区概况

采样区 ($29^{\circ}55'1'' \sim 29^{\circ}58'13''\text{N}$, $119^{\circ}53'56'' \sim 119^{\circ}56'4''\text{E}$) 位于浙江省富阳市某乡, 属亚热带气候, 年平均降雨量为 1 441.9 mm, 年平均气温为 16.1°C , 冬夏盛行风向分别为西北风和东南风. 主要的土壤

收稿日期: 2007-05-30; 修订日期: 2007-09-10

基金项目: 中-荷战略科技联盟计划项目(2004CB720403); 国家自然科学基金重点与面上项目(40432005, 40601088); 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2002CB410810); 江苏省博士后科研资助计划项目

作者简介: 姚春霞(1976~), 女, 博士, 主要研究方向为土壤重金属污染与风险评估, E-mail: chunxia.yao@163.com

* 通讯联系人, E-mail: ymluo@issas.ac.cn

类型是水耕人为土和粘化湿润富铁土. 调查地区自 20 世纪 50 年代建立金属冶炼厂以来, 工厂周围的大片农田长期受冶炼厂废水、粉尘的污染, 土壤重金属复合污染极其严重, 绝大部分农田土壤达到重度污染^[5]. 自 20 世纪 80 年代污染大户搬迁后, 该区出现了数十家小冶炼厂, 至今已有近 20 多年冶炼历史. 这些小高炉大多无环保设施, 生产采用的原料大都为其它大型冶炼厂的下脚料, 成分复杂, 含有多种污染元素. 生产释放的大量烟尘大多未经任何除尘处理, 直接排向大气, 致使污染问题不仅未能解决, 反而由于这些小规模、缺乏环保措施的小厂的粉尘的排放而迅速恶化, 继续威胁该区农民的生活和生命健康^[6].

1.2 样品采集和测定

选择从未有过职业性暴露的当地居民为研究对象, 随机抽取各年龄层居民, 按不同年龄层次共抽取 30 人. 剪取枕后和发际人发约 10 cm 以内的人发 1.5~2.0 g, 去除发样中可见杂质, 人发样品经 1% 的洗涤剂浸泡, 再用蒸馏水冲洗干净, 最后用去离子水冲洗后, 于 40℃ 烘干, 剪碎后保存.

1.3 元素的测定

用于测定 Cu、Zn、Pb、Cd、As、Se 的样品用 HNO₃-HClO₄-HCl 体系消解, 消解液中 Cu、Zn、Pb、Cd 用原子吸收测定(Varian 220 FS), 部分样品 Cd 采用原子吸收石墨炉测定(Varian 220 Z); As 和 Se 用 AFS-930 型原子荧光光度计测定, 实验按照样品数 10% 比例插入标准发样(GBW-07603)进行质控, 所有分析项目在分析过程中均设置空白与重复, 实验用的玻璃器皿均用浓度比为 1:3 的硝酸浸泡过夜, 再用去离子水冲洗 3 次. 用于质控的标准物质结果与参考值吻合较好, 相对标准偏差 < 5%, 表明测试结果准确可靠.

2 结果与讨论

2.1 人发中各元素含量特征

人发中 Cu、Zn、Pb、Cd、As、Se 含量见表 1. 根据表 1 人发中重金属的含量, 对比已有的国内外研究可以发现, Pb、Cu 平均含量较健康人发金属含量高. 其中, 人发铅平均含量很高, 是正常人群含量的十几到几十倍, 90% 超过我国居民的头发铅平均含量 $[(7.14 \pm 3.25) \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}]^{[7]}$. 沈阳地区正常人发中铅含量为 3.2~11.2 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 平均值为 6.19 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[8]. 印刷厂工人、高炉工人、交警人发铅平均含量为 2 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 左右^[9~12], 一般是对照的 2~3 倍.

表 1 人发中元素的含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$					
Table 1 Contents of elements in hairs/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$					
元素	样品数	范围	均值	中值	标准差
Cu	30	0.86~312	52.2	26.4	70.6
Zn	30	134~513	256	222	96.8
Pb	30	5.26~700	72.4	32.5	134
Cd	30	0.11~7.41	1.07	0.48	1.52
As	30	0.15~10.08	1.07	0.62	1.76
Se	30	0.07~0.85	0.44	0.45	0.16

而本研究人发铅含量中值要高出上述研究对象的 10 倍以上. 美国非职业暴露成人人发中元素的研究认为正常人群的人发中 Pb 的含量 < 2.43 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[13], 可以看出研究区居民人发中的 Pb 含量已经远远超过了这一水平. 中央民族大学学生、海南、广州和内蒙古部分健康人群的头发铜平均含量在 8.30~17.11 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[14~17], 本研究人发铜的平均值是他们的 5 倍, 中值也是他们的 1~2 倍, 人发铜含量相对正常值较高.

人发 Cd、As、Zn 平均含量和健康人群平均含量相差不大, 但其中部分人发含量很高. 美国、瑞典、南斯拉夫测定正常人发镉含量平均为 0.44~2.77 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 日本镉接触评价标准中规定发镉正常值为 1.8~2.8 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[18]. 研究区发镉含量范围大部分在正常值, 个别居民的发镉含量很高, 有 6.67% 超过标准, 80% 超过我国居民的头发 Cd 平均含量 $[(0.25 \pm 0.14) \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}]^{[7]}$. 美国非职业暴露成人人发中元素的研究认为正常人群的人发中 Cd 的含量 < 0.15 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[13], 研究区居民人发中的 Cd 含量已经远远超过了这一水平. 关于人发砷, 匈牙利、孟加拉国和尼泊尔以人发砷 1 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 作为危险性评估的标准^[19,20]. 我国对高砷煤调查区、湖南省石门县雄黄矿、大冶县铜冶炼厂附近居民的人发砷平均含量调查发现都高于 2 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 而对照只有 0.5 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[21~23]. 本研究中人发砷含量 53.3% 超过我国居民的头发砷平均含量 $(0.73 \pm 0.30) \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[7], 33% 高于 1 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 的标准. 健康人群人发锌含量平均值范围在 93.6~209 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[14,24]. 本研究人发锌含量平均值稍高, 但是有 56.7% 的人发锌含量高于 210 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 有 23.3% 的人发锌含量高于 300 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. 居民健康存在一定的暴露风险.

硒是人体必需的元素之一, 但过量的硒会导致人体脱发脱甲. 本研究区居民人发硒含量和杭州市中学 120 名中学教师的人发硒范围和平均值接近^[25], 属于正常含量范围, 不存在硒过量问题.

2.2 人发中元素的污染来源分析

主成分分析被广泛应用于污染物来源识别,利用 SPSS 软件,对该研究区所采集的人发中污染元素含量作了相关性分析和主成分分析.相关分析表明(表 2),Cu、Zn、Pb、Cd、As 之间均呈显著正相关,说明人发中的这些污染元素可能具有相同来源.其中,As-Pb、As-Cd、Pb-Cd、Cu-Pb 的相关性最好,相关系数分别达到 0.916、0.811、0.8、0.756.

表 2 人发中污染元素的相关关系

Table 2 Correlations of elements contents in hairs						
	Cu	Zn	Pb	Cd	As	Se
Cu	1.000	0.561 ¹⁾	0.756 ¹⁾	0.570 ¹⁾	0.512 ¹⁾	-0.114
Zn		1.000	0.562 ¹⁾	0.586 ¹⁾	0.450 ¹⁾	0.225
Pb			1.000	0.800 ¹⁾	0.916 ¹⁾	0.228
Cd				1.000	0.811 ¹⁾	0.235
As					1.000	0.421 ²⁾
Se						1.000

1)在 0.01 水平显著相关; 2)在 0.05 水平显著相关

污染元素在 2 个主成分上的因子荷载列于表 3,主成分分析表明,人发元素中前 2 个主成分可以解释总方差的污染元素 69.76%.第一主成了解释了总方差的 53.18%,污染元素 Cu、Zn、Pb、Cd、As 表现出较高的正荷载,因此可能代表着一个“人为因素”,即小高炉冶炼污染输入的影响.尽管冶炼的目的产物为粗铜,但是在冶炼的过程中也会有其它的副产物相伴存在,如 Cu、Zn、Pb、Cd 等重金属和类金属 As^[5, 26].这些污染元素在冶炼过程气化蒸发,在空气中遇冷凝聚成颗粒细尘^[27],可能会被居民吸入,也可以污染土壤,通过食物链影响到居民的毛发污染元素含量.在第二主成分上,元素 Se 表现出较高的正荷载,这也和前面的分析一致,从居民人发 Se 含量来看,居民不存在硒过量问题,第二个主成分可能代表着另一个影响因子.

表 3 人发中污染元素在 2 个主成分上的因子荷载

Table 3 Factor loadings of two principle components for the elements in hairs		
荷载	第一主成分 (53.18%)	第二主成分 (16.58%)
Cu	0.758	-0.492
Zn	0.722	-0.129
Pb	0.954	-0.031
Cd	0.894	0.004
As	0.898	0.278
Se	0.324	0.814

2.3 年龄、性别的影响

以 40 岁为界线,统计了 2 个不同年龄组居民人发元素含量差别(表 4).分析表明,40 岁以上(包括 40)人发中元素 Cu、Pb、Cd、As 平均含量高于 40 岁以

下 2 倍左右,但经统计检验各元素在年龄差异上不显著.

表 4 不同年龄人发中元素含量/μg•g⁻¹

Table 4 Elements contents in hairs with different age/μg•g ⁻¹						
元素	年龄	样品数	范围	均值	中值	标准差
Cu	<40	18	0.86~77.77	29.81	24.82	23.16
	>40	12	11.14~311.69	82.31	27.62	101.09
Zn	<40	18	147.48~500.59	251.73	208.69	91.07
	>40	12	133.97~513.34	264.09	236.05	108.58
Pb	<40	18	5.26~242.47	37.16	25.71	53.02
	>40	12	9.36~700.47	125.37	54.06	195.03
Cd	<40	18	0.11~4.13	0.84	0.48	1.03
	>40	12	0.17~7.41	1.43	0.64	2.06
As	<40	18	0.15~2.08	0.74	0.59	0.52
	>40	12	0.19~10.08	1.58	0.77	2.70
Se	<40	18	0.07~0.85	0.44	0.45	0.14
	>40	12	0.12~0.78	0.44	0.46	0.19

不同性别的人发元素含量分析表明(表 5),Cu、Zn、Cd、Se 没有多大差别,Pb 和 As 表现为男性较高于女性.不同性别的人发元素含量经 t 检验无显著差异,说明人发对污染元素的积累与性别无关.

表 5 不同性别人发元素含量/μg•g⁻¹

Table 5 Elements contents of male and female hairs/μg•g ⁻¹						
元素	性别	样品数	范围	均值	中值	标准差
Cu	男	19	0.86~311.69	51.98	21.18	82.81
	女	11	7.9~164.06	52.47	32.79	48.14
Zn	男	19	147.48~513.34	240.19	203.7	88.25
	女	11	133.97~500.59	285.15	262.48	108.41
Pb	男	19	5.26~700.47	85.07	31.24	165.88
	女	11	19.62~161.50	50.62	33.90	43.19
Cd	男	19	0.11~7.41	1.05	0.29	1.81
	女	11	0.26~2.64	1.12	0.63	0.92
As	男	19	0.30~10.08	1.37	0.63	2.16
	女	11	0.15~1.11	0.56	0.55	0.36
Se	男	19	0.12~0.85	0.47	0.46	0.15
	女	11	0.07~0.58	0.38	0.43	0.16

确定健康人群中人发中元素含量的正常范围是非常困难的,年龄、性别、种族、染发处理以及外生暴露都可以引起人发中污染元素含量差异和变异.不同的研究因地域和研究对象的不同,得出的结论也不一样.有的研究发现各年龄组人群头发中男女铅锌含量差异无显著性^[24],也有的研究发现,女性头发中锌的含量高于男性,而男性头发中铅的含量高于女性,并猜测人发铅含量高与男性的职业及户外活动较多有关^[8].

由上述结果可见,本研究人发污染元素含量与年龄和性别没有显著相关性,这可能与样本的采集有关,研究对象可能处在不同程度的污染环境中,从

而导致金属元素含量的差异很大.应该指出,这里只是做了污染区的一个初步调查,需要进一步对不同污染程度区域不同年龄和性别间开展对比分析工作,对于不同年龄人发的污染元素含量是否有蓄积现象,也还有待更进一步和更多的采样分析研究.

3 结论

(1)金属冶炼活动已经导致研究区环境污染,并在居民毛发中得到反映,总体而言,居民人发的污染元素含量相对较高,其中,33%样本 As 含量超出健康控制标准值.

(2)对该区不同年龄的人发元素含量分析表明,40 岁以上人发中元素 Cu、Pb、Cd、As 平均含量高于 40 岁以下 2 倍;不同性别的人发污染元素含量分析表明,Cu、Zn、Cd、Se 没有多大差别,Pb 和 As 表现为男性较高于女性,但经统计检验各元素在年龄和性别差异上均不显著.

参考文献:

[1] 秦俊法,李增禧,梁东东.头发微量元素分析与疾病诊断[M].郑州:郑州大学出版社,2003.1-20.

[2] Pereira R, Ribeiro R, Gonçalves F. Scalp hair analysis as a tool in assessing human exposure to heavy metals (S. Domingos mine, Portugal) [J]. Environ Sci Technol, 2004, 327(1-3):81-92.

[3] Anawar H M, Akai J, Mostofa K M G, et al. Arsenic poisoning in groundwater: Health risk and geochemical sources in Bangladesh [J]. Environ Int, 27(7):597-604.

[4] 秦俊法,汪勇先,李增禧.头发诊断铅中毒[J].世界元素医学,2002,9(2):7-16.

[5] 姚春霞,尹雪斌,张长波,等.浙江富阳金属冶炼厂周围水稻土壤-水稻系统中 As、Se 含量特征[J].土壤,2006,38(5):534-538.

[6] 何勇,陆人武,濮孙伟,等.富阳市小型炼铜厂周围土壤和稻谷中铜、锌、镉含量的检测[J].浙江预防医学,2003,15(12):31-32.

[7] 秦俊法.中国居民的头发铅、镉、砷、汞正常值上限[J].广东微量元素科学,2004,11(4):29-37.

[8] 耿忠厚,何平,江红梅.人发铅锌含量变化趋势及其相关性分析[J].中国公共卫生,2002,18(9):1098-1099.

[9] 刘春莹.印刷车间空气中铅对作业工人发铅的影响[J].中国工业医学杂志 2005,18(3):131-131.

[10] 肖方威,陈建超.高炉工发铅含量调查分析[J].现代医药卫生,2001,17(12):1045.

[11] 朱洪鸣,沈大全,王小平.苏州市 75 例交警发铅水平调查[J].职业卫生,2000,11(3):50.

[12] 阎春生.兰州市交警体内铅水平对机体微量元素影响的调查研究[J].工业卫生与职业病,1997,23(5):274-277.

[13] ASTDR. Hair analysis panel discussion: Exploring the state of the science: summary report[R]. 2001.

[14] 杨若明,张经华,王辉.对藏族、回族、蒙古族、维吾尔族、哈萨克族和满族人发中 7 种污染元素的聚类分析[J].分析化学,2002,30(1):78-80.

[15] 翁松年,邓小明.人发铜含量在骨质疏松诊断中的意义[J].中国老年学杂志,1999,19(5):281-282.

[16] 程建新,新少冲.100 例裂孔性视网膜脱离人发 Mn、Cu、Ca 的测定及病因探讨[J].中国实用眼科杂志,1999,17(2):10-112.

[17] 王润生,刘昱.特发性股骨头坏死患者发微量元素铜和铝含量的观察[J].内蒙古医学杂志,1997,29(2):74-76.

[18] 李志博.长江三角洲地区典型污染土壤的分布特征、分配模型和风险评估[D].南京:中国科学院南京土壤研究所,2006.1-132.

[19] Bozsai G. Quality control and assurance in hair analysis[J]. Microchem J, 1992, 46: 159-166.

[20] Shrestha R R, Shrestha M P, Upadhyay N P, et al. Groundwater arsenic contamination, its health impact and mitigation program in Nepal [J]. J Environ Sci Health, 2003, A38(1): 185-200.

[21] 林匡飞,徐小清,Paul A. As 污染区农民人发中 As 含量与环境中 As 含量的关系[J].中国环境科学,2001,21(5):440-444.

[22] 汤万成,何俊平,施周文,等.燃煤污染型氟中毒病区砷中毒调查[J].中国地方病防治杂志,2002,17(2):110-113.

[23] 王振刚,何海燕,严于伦,等.石门雄黄矿地区居民砷暴露研究[J].卫生研究,1999,28(1):12-14.

[24] 曾隆强,庞海岩,刘长福,等.不同生理期正常人发铅锌含量的分析[J].中华预防医学杂志,1996,30(4):213-216.

[25] 李海涛,鲁丹.石墨炉原子吸收法测定人发中硒[J].光谱学与光谱分析,1999,19(3):397-398.

[26] 张长波,李志博,姚春霞,等.污染场地土壤重金属含量的空间变异特征及其污染源识别指示意义[J].土壤,2006,38(5):525-533.

[27] Barcan V. Nature and origin of multicomponent aerial emissions of the copper-nickel smelter complex[J]. Environ Int, 2002, 28(6):451-456.