

# 內蒙古慢性砷中毒兒童頭髮中微量元素含量研究

章佩群<sup>1</sup> 盧向麗<sup>1</sup> 錢琴芳<sup>1</sup> 豐偉悅<sup>1</sup> 桂 忠<sup>2,\*</sup>

張閣有<sup>2</sup> 周振榮<sup>2</sup> 岱 沁<sup>2</sup> 任先雲<sup>2</sup> 梁秀芬<sup>2</sup>

張美雲<sup>2</sup>

PEI-QUN ZHANG<sup>1</sup>, XIANG-LI LU<sup>1</sup>, QIN-FANG QIAN<sup>1</sup>, WEI-YUE FENG<sup>1</sup>, ZHONG GUI<sup>2,\*</sup>, GE-YOU ZHANG<sup>2</sup>  
ZHEN-RONG ZHOU<sup>2</sup>, QIN DAI<sup>2</sup>, XIAN-YUN REN<sup>2</sup>, XIU-FEN LIANG<sup>2</sup>, MEI -YUN ZHANG<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 中國科學院高能物理研究所

High-Energy Physics Institute of The Chinese Academy of Scientific.

<sup>2</sup> 內蒙古呼和浩特市衛生防疫站, 010020 內蒙古呼和浩特市貝爾路27號

Sanitation and Anti-epidemic Station, Huhhot, Inner Mongolia

\* 通訊作者Correspondence author.

**目標：**爲了研究地方性砷中毒病區人群頭髮中微量元素的含量與該地區環境狀況的關係，探討不同元素對地砷病發病的影響。**方法：**採用儀器中子活化分析方法檢測該地區6-14歲兒童頭髮樣中幾種元素。**結果：**病區兒童頭髮樣中除含砷量明顯高於對照外 ( $p < 0.01$ )，稀土元素La、Sm和鐵、鈷、鉻等金屬元素含量也顯著高於對照區。**結論：**這些差異反映了這兩個地區環境及人群營養狀況的差異，其對砷中毒的發病的影響，尚待進一步探討。(中華衛誌 1999；18(附冊 1)：31-35)

**關鍵詞：**地方性砷中毒、微量元素、人髮、儀器中子活化分析。

## Trace element content of children hair study of arsenic poisoning area in Inner Mongolia

**Objectives:** In order to study the relation between the trace element content of hair and environment situation in arsenic poisoning area, inquire into that endemic arsenism effected by different element. **Methods:** We used neutron activation to measure several element content of 6-14 years old children hair. **Results:** The result show that La, Sm, Fe, Co and Cr content of hair are higher besides As at arsenic poisoning area than at normal area. **Conclusions:** There different show that area environment and multitude nutritive situation are different. It interferes with arsenic poisoning. These require further research. (*Chin J Public Health. (Taipei): 1999;18(suppl 1):31-35*)

**Key words:** endemic arsenism, trace element, hair, neutron activation analysis.

## 前言

自1990年以來，在內蒙古呼和浩特市土默特左旗的鐵門更、枳機梁、黑河等一些農村中陸續發現了一些慢性砷中毒病人，其後大量的流行病學調查發現，該病在這一地區流行與飲用天然富砷井水有關，發病率有隨水砷濃度增高而增高的趨勢[1]。

人髮是人體新陳代謝的排泄器官，人髮中微量元素的含量是人體的營養狀況的反映，它常用來估價環境中生命必需元素和有毒元素的存在狀況及其對人體健康的影響，是一種較為理想的環境生物指示性樣品，人髮中的微量元素含量與人體的營養狀況、疾病診斷及所接觸的環境狀況的關係在Chatt and Katz [2]的專著中有較為詳細的評價，爲了探討上述地區人髮中砷及其它微量元素含量與該地區飲用水中高的砷含量的關係以及該地區具有代表性的少年人群頭髮中微量元素含量與地砷病高發的關係，我們於1994年和1995年在上述地區分別採用了66例和60例6-14歲正常少年的頭髮樣品，用儀器中子活化分析方法測定了人髮中十多種微量元素的含量，並與北京地區(對照區)同年齡層少年頭髮中的微量元素含量進行了比較，我們計劃對該病區這一特定人群頭髮中的微量元素含量的變化做一較長時間的觀察，從而研究該地區環境狀況(特別是水環境)的變化對人體健康的影響。

本工作採用儀器中子活化分析(INAA)方法進行人髮中的微量元素測定，該法具有靈敏度高、準確性好、不破壞樣品、多元素測定且基體效應小等優點，現已成爲常量、次量、微量乃至超微量元素的重要分析方法之一，並常用於標準參考物質的定值，在國際比對中常被推薦爲微量元素的仲裁分析方法，因此，我們的測定結果也可用作該地區正常男女少年頭髮中十多種微量元素水平的參考值。

## 材料與方法

### 一、對象

病區組：1994年取內蒙古呼和浩特市土默特左旗的鐵門更、枳機梁、黑河村6-14歲男少年髮樣31例，6-14歲女少年髮樣35例；1995年取上述地區同年齡層男、女少年髮樣各28例和32例。

對照組：1991年取北京什刹海體校乒乓球班9-13歲男少年運動員髮樣19例及9-12歲女少年運動員髮樣21例作爲病區組的對照。

### 二、髮樣採集和處理

緊貼頭皮剪取枕部頭髮，長度不超過5 cm，用不銹鋼剪刀將髮樣剪成2-3 mm長的小段，置於以去離子水洗乾淨的燒杯中，採用國際原子能機構推薦的方法，用丙酮—去離子水(三遍)—丙酮清洗，每一步清洗過程分別停留十分鐘，且不斷攪拌，清洗完畢至於潔淨環境中，在室溫下自然風乾，備用。

### 三、測定方法

頭髮中的微量元素分析採用儀器中子活化分析方法，每份髮樣約稱取150 mg，用二層拭鏡紙，二層高純鋁箔包好，在馬弗爐內210°C下烘2小時後取出，送中國原子能科學研究院的重水反應堆照射，在熱中子通量爲 $5 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2\text{sec}$ 下照射8小時，取出後冷卻6-7天，用高純銻 $\gamma$ 譜儀測定As、Au、Ca、La、Sb、Sm等元素的含量；冷卻15-20天後測定Ba、Co、Cr、Fe、Sb、Zn等元素的含量，元素的定量分析採用相對比較法，根據待測元素的核性質、化學性質及測量條件，配置成若干組混合標準溶液，準確移取一定量的上述標準溶液分別滴在直徑爲8-10 mm的6層濾紙疊上，置於乾燥器中自然乾燥後用高純鋁箔包好備用。混合標準與待測髮樣在相同條件下經受熱中子照射及 $\gamma$ 射線譜的測量，用我國人髮標準參考物質GBW09101和GBW07601作爲分析的質量控制，我們的多次測定結果表明，絕大多數待測元素的測定值與上述標準參考物質的鑑定值或參考值符合得很好，其準確度和精密度大都在 $\pm 10\%$ 以內(見表一)，說明本工作用INAA方法測得的頭髮中微量元素含量的數據可靠。

表一 本工作對我國人髮標準參考物質的測定結果 (μg/g)

元素	GBW09101		GBW07601	
	本工作	鑑定值	本工作	鑑定值
As	0.66±0.07	0.59±0.07	0.28±0.02	0.28±0.04
Au	0.0023±0.0002		0.0024±0.0002	0.0025*
Ba	7.8±0.7	5.41*	18±1	17±1
Ca	1010±100	1090±72	2720±290	2900±200
Co	0.14±0.01	0.135±0.008	0.066±0.004	0.071±0.008
Cr	4.7±0.3	4.77±0.38	0.38±0.07	0.37±0.05
Fe	74±4	71.2±6.6	49±4	54±6
La	0.016±0.002	0.014*	0.049±0.003	0.049±0.008
Sb	0.25±0.02	0.21*	0.11±0.01	0.095±0.012
Se	0.60±0.06	0.58±0.05	0.60±0.03	0.60±0.03
Sm	0.0023±0.0002		0.011±0.003	0.012*
Zn	184±12	189±8	182±8	190±5

註：(\*)者為參考值

## 結 果

呼和浩特市地砷病區男、女少年(病區組)與非砷中毒區的北京什刹海體校乒乓球班男、女少年(對照組)頭髮中微量元素含量的比較分別列於表二和表三，其中P值為病區組與對照組或1994年與1995年病區組髮樣中微量元素含量t檢驗的結果。

從表二和表三所列的1994年和1995年病區組分別與對照組12種微量元素含量測定值的比較結果來看，可得到以下結論：

- (一) 1994年和1995年病區組男、女少年髮砷含量分別高於對照組男、女少年的值，有極顯著性差異。
- (二) 1994年和1995年病區組男少年不僅髮砷高於相應對照組的值，頭髮中的其它很多微量元素，如Ba、Co、Cr、Fe、La、Sb、Sm的含量也高於對照組，有顯著性或極顯著性差異；病區組女少年頭髮中的微量元素，如Co、Fe、La、Sm的含量也高於對照組，存在顯著性或極顯著性差異。
- (三) 1994年病區組男、女少年的髮金、髮鋅含量均顯著低於相應的正常組，而1995年病區組男、女少年髮金與髮鋅值均有

所升高，與對照組無顯著性差異。

- (四) 1995年與1994年相比，病區組男少年頭髮中Co、Fe、La和Sb的含量明顯升高，存在極顯著性差異，而髮Cr含量降低，有顯著性差異；1995年病區組女少年頭髮中Au、Co、Fe、Sb、Se和Zn的含量與1994年的值相比都有明顯升高，存在顯著或極顯著性差異，而髮Cr明顯下降，有極顯著性的差異，這一點與男少年病區組存在同樣的現象。

## 討 論

1994年與1995年呼和浩特市地砷病區所有男、女少年供樣人在體檢中均未見有明顯的地砷病臨床徵狀，故應屬病區正常人，該人群頭髮中的微量元素含量在一定程度上能反映出該地區的環境狀況，1994年底該病區有相當數量的飲用水井水中含砷量超過國家衛生標準(0.05 mg/L)，水砷超標率在所抽查的淺層井中占21%，深層井中占65%[1]。病區組較高的髮砷值(約比對照組高三倍)與該地區飲用井中較高的砷含量是相關的。但1995年起病區均改飲含砷量<0.01 ml/L的自來水，而髮砷值與1994年的值相比仍未見降

表二 呼和浩特市地砷病區男少年(病區組)與北京什刹海體校乒乓球班男少年運動員(對照組)及1994年與1995年病區組男少年頭髮中微量元素含量比較

元素	1994年病區		1995年病區		對照區		P值		
	n	X±S	n	X±S	n	X±S	94年-對照	95年-對照	94年-95年
As	31	0.46±0.32	28	0.55±0.39	19	0.11±0.06	<0.01	<0.01	>0.05
Au	31	0.00098±0.00077	28	0.0019±0.0025	18	0.0022±0.0014	<0.01	>0.05	<0.05
Ba	31	3.7±1.7	28	4.4±1.5	19	1.8±0.9	<0.01	<0.01	>0.05
Ca	31	450±290	28	383±188	19	499±194	>0.05	<0.05	>0.05
Co	31	0.036±0.016	28	0.080±0.052	19	0.012±0.003	<0.01	<0.01	<0.01
Cr	31	0.92±0.84	28	0.56±0.31	19	0.25±0.09	<0.01	<0.01	<0.05
Fe	31	45±18	28	64±17	19	16±3	<0.01	<0.01	<0.01
La	31	0.053±0.026	28	0.079±0.044	19	0.017±0.005	<0.01	<0.01	<0.01
Sb	31	0.059±0.027	28	0.095±0.030	18	0.043±0.018	<0.05	<0.01	<0.01
Se	31	0.40±0.06	28	0.46±0.17					>0.05
Sm	31	0.011±0.005	28	0.013±0.005	18	0.0052±0.0037	<0.01	<0.01	>0.05
Zn	31	107±25	28	122±33	19	136±27	<0.01	>0.05	>0.05

註：n 樣品數，x 算數平均值，s 標準偏差

表三 呼和浩特市地砷病區女少年(病區組)與北京什刹海體校乒乓球班女少年運動員(對照組)及1994年與1995年病區組女少年頭髮中微量元素含量比較

元素	1994年病區		1995年病區		對照區		P值		
	n	X±S	n	X±S	n	X±S	94年-對照	95年-對照	94年-95年
As	35	0.63±0.58	32	0.63±0.49	18	0.16±0.09	<0.01	<0.01	>0.05
Au	35	0.0011±0.0007	32	0.0021±0.0017	19	0.0026±0.0027	<0.01	>0.05	<0.01
Ba	35	6.5±5.1	31	5.6±2.5	21	4.8±2.3	>0.05	>0.05	>0.05
Ca	35	880±850	32	655±472	21	952±545	>0.05	<0.05	>0.05
Co	35	0.036±0.014	32	0.070±0.041	21	0.018±0.008	<0.01	<0.01	<0.01
Cr	35	0.85±0.52	32	0.43±0.25	20	0.40±0.19	<0.01	>0.05	<0.01
Fe	35	45±14	32	60±25	21	21±8.7	<0.01	<0.01	<0.01
La	35	0.057±0.023	32	0.075±0.056	20	0.019±0.008	<0.01	<0.01	>0.05
Sb	35	0.061±0.019	32	0.084±0.039	18	0.056±0.040	>0.05	<0.05	<0.01
Se	35	0.38±0.06	32	0.46±0.10					<0.01
Sm	35	0.011±0.004	32	0.012±0.006	20	0.0083±0.0046	<0.05	<0.01	>0.05
Zn	35	105±29	32	124±35	21	143±33	<0.01	>0.05	<0.01

註：n 樣品數，x 算數平均數，s 標準偏差

低，可能是由於體內尚存在砷的蓄積，也可能環境(如大氣等)中的砷含量偏高，對這一人群的髮砷量我們將作跟蹤檢測。從而進一步確認髮砷含量與水砷濃度的關係。

此外，病區組男、女少年除髮砷含量明顯高於對照組，1994年髮金、髮鋅含量明顯

低於相應的對照組外，其它不少微量元素如Co、Cr、Fe、La、Sm等的含量均高於對照組。由於人體內不同微量元素間存在協同或拮抗作用，呼和浩特市土默特左旗的一些農村之所以成為地砷病高發區，除飲用井水中的含砷量外，可能還與該地區環境中其它含

量偏高的微量元素(如Fe、稀土元素等)的協同作用有關，對此尚有待進一步深入研究。在此特別值得注意的是病區組髮鐵值是對照組的三倍左右，又我們曾測過二例地砷病患者髮樣，發現除髮鐵外，其它微量元素含量與病區正常人平均值相近，祇是髮鐵含量分別高達97和111  $\mu\text{g/g}$ 。病區正常少年較高的髮鐵值以及二例地砷病人高的髮鐵含量與該地區地砷病高發及個體患有地砷病有無一定的聯繫，值得今後進一步深入研究。因鐵雖然是人體必需的微量元素，但研究表明人體中鐵含量過多時對人體有毒，故一般認為鐵為輔助致癌金屬[3]。在內蒙古地砷病高發區的飲用井水中除發現砷超標率高外確實同時發現高的鐵超標率[4]，對此在防砷改水的同時應予以足夠的重視。同時發現病區組髮樣中稀土元素的含量顯著高於對照組，已知稀土元素可以影響機體內多種酶的活性，進而干擾醣、脂類和蛋白質的代謝，可以引起皮膚搔癢、乾燥、色素沉著、皮裂等，可使血色素有下降的趨勢[5]。因此有理由推測稀土元素可能與砷暴露存在一定的協同作用，對此值得進一步深入研究，內蒙古呼和浩特市地砷病高發區與稀土礦區相距不遠，完全有可能使環境中砷含量偏高。再有，病區組少年

髮鋅值普遍偏低，約有40%供樣人髮鋅值低於100  $\mu\text{g/g}$ 。由於鋅為人體的生命必需元素，髮鋅偏低說明該地區少年普遍缺鋅，由此容易引發多種疾病，也可能成為該地區地砷病高發的一個附加因素，應引起足夠的重視。1995年男、女病區組髮鋅值比1994年有所增大，說明該病區組少年的營養狀況有了一定的改善。

### 參考文獻

1. 羅振東等：呼和浩特市地區慢性砷中毒調查研究。內蒙古地方病防治研究1994；19(增刊)：44。
2. Chatt A, Katz SA. Hair Analysis VCH publishers; Inc. 1988.
3. 張謙宗、黃啓明：廣東微量元素科學1996；3：9。
4. 武克恭等：內蒙古飲水高砷分布及對人群的影響。內蒙古地方病防治研究1994；19(增刊)：30。
5. 陳清、盧國呈主編：微量元素與健康。第一版。北京：北京大學出版社1989；222-32。