

人发和体内器官中微量元素 的仪器中子活化分析*

支 敏 庄圭荪 王荫松 谈明光 周 桦 成源棣
(中国科学院上海原子核研究所)

本文用仪器中子活化分析法作短照射和长照射,测定了11例正常人尸体的头发、肝、肾和肺中的Cu、Br、Cl、Zn、Mn、Na、S、Mg、Cr、Ca、Fe、Rb、Co等13个元素的含量,并与国外的文献值进行了比较。方法的可靠性用生物标准物质马肾、日本人发和蕃茄叶进行核对,测定值与推荐值相符。

关键词:微量元素 中子活化分析 正常人体器官

一、引 言

近十多年来,关于人发中微量元素分析的文章已有500多篇^[1],但是对人发能否反映出人与环境接触的关系,能否反映体内器官中微量元素的代谢积累还缺乏了解。研究人发和人体内脏器官中微量元素的含量和分布及其相互关系,这不仅对营养学研究,而且对建立一个监督环境污染的方法都是十分重要的^[2,3]。由于正常人体组织样品很难获取,所以在我国有关正常人体器官组织中微量元素分析的文章尚不多见。

仪器中子活化分析特别适用于分析生物材料中的微量元素,它具有取样量少、灵敏度高、多元素同时分析和对样品非破坏性等优点。本工作用该法测定了11例正常人尸体的头发、肝、肾和肺中的Na、Mg、Mn、Cu、Fe、Zn、Co、Cr、Rb、Ca、Cl、Br、S等元素的含量,并与其它国家的文献值进行比较。为了检验所用方法的可靠性,同时分析了马肾IAEAH-8,日本人发NIES-5和蕃茄叶NBS-1573三种生物标准物质中有关元素的含量。

二、实 验

1. 样品和标准的制备

从上海法医研究所收集11例年龄从35岁到60岁的男性尸体,经病理检验他们死亡前无明显病变,属于事故性死亡。在死亡后48h内采集肝、肾、肺和头发样品。按照IAEA规定方法制备样品,肝取自上半部位,肺取自右下半部位,肾取自左半肾的皮质。用钛刀切除组织表面可能沾污的部分,把样品切成1—2cm³小块后,用液氮冷冻发脆法^[4]使样品粉碎均匀化,然后在-40℃以下冷冻干燥48h,用玛瑙研钵磨细后保存在干燥器中备用。头发样取自后枕部离发根5cm处,剪成2mm长,按IAEA推荐的方法^[5]用一次丙酮、三次去离子水、再一次丙酮洗净,在室温下自然干燥过夜,用上述冷冻发脆法进行样品粉碎均匀化。经测定11例头发、肝、肾和肺的平均干湿比分别为93.0%、29.8%、20.6%和21.0%。

准确称取100mg干燥粉末样品,密封于12×12mm双层聚乙烯样品袋中作为短照样品。长照样品用高纯铝箔包裹。

* 本课题为国际原子能机构合作研究项目,也获得国家自然科学基金资助。

标准溶液的配制: 称取各待测元素的光谱纯化合物或金属, 溶解后配制成单标准贮备液。根据被测元素的核性质和化学性质及测量条件配制成混合标准液。将已知量的混合标准液滴到 $\phi 10\text{mm}$ 的 12 层定量滤纸上, 自然干燥后密封于双层聚乙烯袋中供短照用。长照标准用高纯铝箔包裹备用。

2. 辐照及测量

短照: 样品和标准同时在北京原子能科学研究所的微型堆中辐照, 中子通量为 $5 \times 10^{11}\text{n/cm}^2 \cdot \text{s}$, 照射时间 8min, 冷却时间 60s, 可测定的短寿命核素有 ^{82}Br 、 ^{38}Cl 、 ^{56}Mn 、 ^{27}Mg 、 ^{24}Na 、 ^{66}Cu 、 ^{37}S 和 ^{49}Ca 。

长照: 样品和标准同时在西南核物理与化学研究所的游泳池堆中辐照, 为防止样品辐照受热分解, 辐照样品冷却水温保持在 45°C 以下。中子通量为 $1 \times 10^{13}\text{n/cm}^2 \cdot \text{s}$, 照射时间为 44h, 冷却时间为 2—3 星期, 可测定的长寿命核素有 ^{51}Cr 、 ^{59}Fe 、 ^{60}Co 、 ^{86}Rb 和 ^{65}Zn 。

样品和标准的放射性用 ORTEC Ge(Li) 探测器连接 CANBERRA S-80 多道分析器测量, 探头分辨率在 1332keV (^{60}Co) 处为 2.0keV。短照和长照样品测量时间分别为 400s 和 3600s。测量时采用活化分析专用的 SPAN 计算机程序由 PDP11/34 机进行数据处理、打印输出样品净峰面积及相应元素含量。

三、结果及讨论

为核方法的可靠性, 同时分析了马肾 IAEA-8、日本人发 NIES-5 和蕃茄叶 NBS-1573 三种生物标准物质, 由表 1 可见实验值与推荐值相符。分析精度除马肾中的 Cl 和 Fe 及日本

表 1 生物标准物质的分析结果($\mu\text{g/g}$)

Table 1 Analytical results of biological standard reference materials

元素 Element	马肾 IAEA-8 Horse Kidney		日本人发 NIES-5 Human hair		蕃茄叶 NBS-1573 Tomato leaves	
	实验值 This work	推荐值 Certified values	实验值 This work	推荐值 Certified values	实验值 This work	推荐值 Certified values
Br	105 ± 2	104 ± 11.4	97.9 ± 1.0	(90)*		
Cu	30.6 ± 0.2	31.3 ± 1.8	16.2 ± 2.7	16.3 ± 1.2		
Cl	10040 ± 210	12600 ± 1800	261.4 ± 5.2	(250)		
Mn	5.68 ± 0.52	5.73 ± 0.28	5.19 ± 0.25	5.2 ± 0.3		
Mg	761 ± 66	818 ± 91	233 ± 5	208 ± 10		
Na	9225 ± 387	9600 ± 298	27.8 ± 0.7	26 ± 1		
S	10120 ± 3800	(9000)	41300 ± 2300	(41600)		
Ca	890 ± 123	924 ± 203				
Zn	191.0 ± 5.4	193 ± 6.0			59.3 ± 3.9	62 ± 6
Fe	295.4 ± 3.2	265 ± 15.1			652 ± 76	690 ± 25
Co	0.115 ± 0.040	(0.13)			0.58 ± 0.05	(0.6)
Rb	20.3 ± 0.5	22.2 ± 0.8			16.4 ± 0.8	16.5 ± 0.1
Cr					4.11 ± 0.46	4.5 ± 0.5

表2 本方法的元素探测限(g)

Table 2 Detection limits of elements in our method

元素 Element	探测限 L_D	元素 Element	探测限 L_D	元素 Element	探测限 L_D
Br	3.9×10^{-7}	Cu	1.2×10^{-6}	Rb	1.1×10^{-8}
Ca	1.4×10^{-5}	Fe	1.7×10^{-6}	S	2.5×10^{-4}
Cl	1.5×10^{-5}	Mg	1.0×10^{-5}	Zn	1.9×10^{-7}
Co	2.0×10^{-9}	Mn	1.1×10^{-7}		
Cr	3.6×10^{-7}	Na	1.4×10^{-5}		

表3 11例尸体样品的分析结果(ppm)

Table 3 Analytical results for 11 autopsy subjects (dry weight)

元素 Element	头发 Hair	肾 Kidney	肝 Liver	肺 Lung
Bi	$n=11$ 2.93 ± 1.28 (0.85—5.07)	$n=11$ 16.0 ± 4.5 (5.18—20.6)	$n=11$ 4.33 ± 1.10 (2.43—5.91)	$n=10$ 22.8 ± 4.9 (15.4—30.2)
Ca	$n=10$ 846 ± 498 (237—1980)	$n=5$ 292 ± 177 (132—582)	$n=5$ 217 ± 103 (120—375)	$n=10$ 689 ± 688 (202—2546)
Cl	$n=11$ 1426 ± 632 (437—2440)	$n=11$ 8054 ± 3050 (4300—11600)	$n=10$ 3541 ± 1066 (2163—5623)	$n=11$ 10734 ± 1355 (9600—13500)
Co	$n=9$ 0.037 ± 0.010 (0.026—0.053)	$n=11$ 0.061 ± 0.015 (0.034—0.088)	$n=11$ 0.155 ± 0.056 (0.080—0.234)	$n=11$ 0.107 ± 0.067 (0.039—0.246)
Cr	$n=11$ 1.83 ± 0.86 (0.54—3.24)	$n=6$ 0.50 ± 0.30 (0.27—0.99)	$n=7$ 0.654 ± 0.369 (0.323—1.37)	$n=11$ 3.74 ± 2.24 (1.73—8.48)
Cu*	10.4 ± 2.4 (7.88—15.8)	14.1 ± 2.6 (8.65—18.5)	26.8 ± 8.4 (20.8—40.8)	8.02 ± 2.43 (5.30—12.4)
Fe	$n=10$ 54.1 ± 25.6 (24.5—114.5)	$n=11$ 345 ± 141 (162—538)	$n=11$ 1161 ± 1207 (194—4605)	$n=11$ 1245 ± 284 (631—1726)
Mg	$n=9$ 131 ± 32 (79.9—179)	$n=11$ 681 ± 116 (454—826)	$n=10$ 616 ± 98 (458—740)	$n=11$ 480 ± 85 (288—580)
Mn	$n=11$ 4.37 ± 2.22 (1.85—8.22)	$n=11$ 5.07 ± 1.03 (3.67—6.99)	$n=11$ 5.83 ± 1.52 (4.25—8.82)	$n=10$ 1.97 ± 1.07 (0.75—4.74)
Na*	111 ± 120 (5.40—332)	$0.82 \pm 0.19(\%)$ (0.43%—1.09%)	$0.28 \pm 0.10(\%)$ (0.19%—0.54%)	$0.92 \pm 0.20(\%)$ (0.70%—1.36%)
Rb*		37.5 ± 7.6 (26.3—52.5)	44.3 ± 15.2 (19.8—67.3)	30.4 ± 4.60 (24.5—38.4)

(续表)

S	$n=11$ 4.18±1.12(%) (2.83%—6.96%)	$n=8$ 0.75±0.27(%) (0.46%—1.30%)	$n=10$ 0.58±0.15(%) (0.42%—0.92%)	$n=6$ 0.86±0.25(%) (0.42%—1.06%)
Zn*	216±23.4 (191—269)	215±55.9 (129—316)	216±72.0 (134—377)	60.5±11.3 (45.4—81.0)

注: n 为可测样品数量; 括号中为元素含量范围, 即最小值和最大值。* $n=11$

Note: n is the number of sample available. The figures in parentheses give the content range of the element.

表 4 分析结果与其它国家文献值比较($\mu\text{g/g}$ 干样)

Table 4 The summary of analytical results and the comparisom with the work in other literatures

元素 Element	头发 Hair			肝 Liver			肾 Kidney		肺 Lung	
	本工作 This work	日本 ^[6] Japan	南朝鲜 ^[7] South Korea	本工作 This work	匈牙利 ^[9] Hungary	日本 ^[8] Japan	本工作 This work	日本 ^[8] Japan	本工作 This work	日本 ^[8] Japan
Br	2.93 ±1.28	5.38 ±6.43	3.45 ±2.49	4.33 ±1.10	16.1 ±28.1	4.50 ±6.53	16.0 ±4.5	15.1 ±14.6	22.8 ±4.9	12.4 ±14.4
Ca	846 ±498	946 ±571	1630 ±650	217 ±103	288 ±358	65.9 ±73.2	292 ±177	581 ±699	689 ±688	375 ±277
Cl	1426 ±632	1174 ±831	1800 ±780	3541 ±1066	5075 ±1487	4080 ±1990	8054 ±3050	9740 ±4520	10734 ±1347	9550 ±3860
Co	0.037 ±0.010	0.048 ±0.22	0.481 ±0.522	0.155 ±0.056		0.310 ±0.205	0.061 ±0.015	0.139 ±0.145	0.107 ±0.067	0.189 ±0.167
Cr	1.83 ±0.86	1.4 ±3.0	2.33 ±2.48	0.645 ±0.369		1.62 ±2.27	0.50 ±0.30	0.801 ±0.571	3.74 ±2.24	1.64 ±1.50
Cu	10.4 ±2.4	18.0 ±25.4	31.2 ±9.8	26.8 ±8.4	15.7 ±9.5	56.5 ±77.3	14.1 ±2.6	22.4 ±42.8	8.02 ±2.13	18.0 ±59.3
Fe	54.1 ±25.6	183 ±59	152 ±162	1161 ±1207	942 ±782	691 ±459	345 ±141	272 ±139	1245 ±284	919 ±148
Mg	131 ±32	83 ±64	374 ±147	616 ±98		453 ±233	681 ±116	441 ±320	480 ±85	295 ±215
Mn	4.37 ±2.22	1.27 ±2.46	3.54 ±2.04	5.83 ±1.52	10.2 ±11.0	3.85 ±2.62	5.07 ±1.03	2.66 ±1.11	1.97 ±1.07	2.69 ±1.25
Na	111 ±120	48.7 ±60.7	64.5 ±44.6	0.28% ±0.10%		0.368% ±0.149%	0.82% ±0.19%	0.859% ±0.325%	0.92% ±0.20%	0.856% ±0.244%
Rb				44.3 ±15.2	10.9 ±4.8	45.5 ±43.9	37.5 ±7.6	12.7 ±17.8	30.4 ±4.60	9.53 ±7.54
S	4.18% ±1.12%	6.0% ±10.9%	13.0% ±3.08%	0.58% ±0.15%	0.69% ±0.110%		0.75% ±0.27%		0.86% ±0.25%	
Zn	216 ±23.4	183 ±59	215 ±160	216 ±72.0	239 ±119	523 ±429	215 ±55.9	459 ±430	60.5 ±11.3	158 ±117

人发中的 Mg 外, 其它元素的相对偏差均小于 10%。

在本实验条件下, 用居里公式计算了置信度为 95% 时每个元素的探测限, 列于表 2。

表 3 概括了 11 例正常人尸体的头发、肝、肾和肺中 13 个微量元素的分析结果, 列出了数学平均值、标准偏差和含量范围。由表 3 可知, 元素 Na、Cl 和 Br 在四种组织中的浓度递减顺序是肺、肾、肝和头发, 而且在前三个内脏组织中平均含量 Cl/Na 比均在 1 左右(肾 0.98, 肺 1.16, 肝 1.26)。元素 Mn、Cu、Co 和 Rb 都是在肝组织中含量最高, 而在头发和肺中含量较低; 相反, S 和 Ca 在头发中含量最高, 其次为肺、肾和肝。在富血器官肺和肝中 Fe 的含量较高, 在头发中却低得多。元素 Zn 在头发、肝和肾三种组织中的含量不但非常接近, 而且是肺中 Zn 含量的 3 倍多。表 4 列出了日本、南朝鲜和匈牙利等国家的文献值。比较头发数据可知, 除元素 Na 和 Mn 偏高、Fe 偏低外, 其它元素含量与日本头发数据^[6]相符。与南朝鲜报道的文献值^[7]相比, 我们的头发数据与日本报道值更接近。

肾和肺中元素 Rb 大约是日本值^[6]的 3 倍, 明显偏高。肝中元素 Cu、Fe、Zn、Ca、Cl 和 S 的含量与匈牙利值^[9]一致, 但 Br 和 Mn 的含量偏低而 Rb 的含量偏高, 与日本值^[6]较接近。头发中的 Zn 与国外报道值相近, 但内脏组织中 Zn 含量均比国外低, 反映体内组织中微量元素分布与各国家民族特征、生活环境、饮食习惯等许多因素有关, 这有待于更深入的研究。

参 考 文 献

- [1] A. Chatt et al., IAEA-TECDOC-330, 1985, p33.
- [2] Masae Yukawa et al., *Trace Element Analytical Chemistry in Medicine and Biology*, 3, (1984), 391.
- [3] KVNIO SHIKAISHI et al., *Talanta*, 33 (1986), 11:861.
- [4] G. V. Iyengar and K. Kasperek, *J. Radioanal. Chem.*, 39(1977), 301.
- [5] IAEA/RL/50, October(1978).
- [6] A. Imahori et al., *J. Radioanal. Chem.*, 52(1979), 167.
- [7] N. B. KIM et al., IAEA-TECDOC-330, 1985, p.173.
- [8] Keitaro NISHIYAMA et al., Grant in Aid for scientific Research Cooperative Research(A) 5730014 1985, Japan.
- [9] J. Bacso et al., HUNGARY/IAEA, Report on the second research co-ordination meeting, 1985.

Analysis of trace elements in human hair and tissues by INAA

Zhi Min Zhuang Guisun Wang Yinsong Tan Mingguang

Zhou Wei Cheng Yuandi

(Shanghai Institute of Nuclear Research, Academia Sinica)

Abstract

Autopsy samples of hair, liver, lung and kidney-cortex from 11 normal Chinese subjects were collected and analysed for Cu, Br, Cl, Mn, Mg, Na, S, Ca, Cr, Fe, Co, Rb and Zn by instrumental neutron activation analysis. The analytical results obtained in this work were compared with those listed in the literatures of other countries. The technique had been checked, for all the above-mentioned elements by the standard reference materials of horse kidney, human hair and tomato leaves. The results were in good agreement with the certified values. The detection limits in this work were calculated according to the criteria of Currie.

Keywords: Trace element NAA Normal human organ

(1990年3月16收到)