

ICP-MS 分析四城市血铅浓度及同位素指纹地区特征

曾 静^{1,2}, 王京宇^{1,2}, 刘雅琼¹, 解 清¹, 欧阳荔^{2*}

1. 北京大学医药卫生分析中心, 北京 100191

2. 北京大学公共卫生学院, 北京 100191

摘 要 通过电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)对北京、太原、苏州、成都四城市 40 份成人血铅进行了浓度及其同位素比值的同时测定,以考查不同地区血铅的地区性特征及。结果显示工业城市成都、太原血铅浓度高于非工业城市北京、苏州,说明工业污染仍是造成高血铅的重要因素;同位素结果显示各城市血铅同位素比值具有特征分布区域和分布特点,食源性铅可能已取代大气铅成为北京等发达城市血铅的主要来源,全球化带来的物产多样化削弱了一些发达城市铅污染的地区特征。

关键词 血铅; 同位素比值; 浓度; 地区特征; ICP-MS

中图分类号: O657.13 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)11-00-04

引 言

人体中铅研究的主要任务在于查明铅暴露进而有效防止铅污染。血铅是环境铅在人体内的反映,其浓度用来定量评价铅暴露,而铅同位素比值,因其不受物理化学等因素影响,故具有一定的“指纹”特征,可以定性反映环境铅的某些信息,进而为查找铅源提供一定线索。国际上已有不少研究通过质谱测定生物样品的铅同位素指纹来获得环境铅污染源的信息^[1-7],而在我国,通过人体生物样品同位素比值测定建立其与环境铅污染源的联系方面的研究才刚刚开展^[8-11]。本研究拟采用电感耦合等离子体质谱仪对中国四个城市的成人血铅浓度及其同位素比值进行测定,探讨该仪器进行生物样品铅同位素比值研究的能力,了解血铅的地区特征,并结合文献对血铅的地区特征进行初步解释。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Perkin-Elmer Sciex 公司 Elan DRCII 型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)。

国家标准物质研究中心 1 000 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ Tl 和 Pb 单标贮备液;美国国家标准局同位素标准物质 NISTSRM981;中国预防医学科学院环境卫生监测所牛全血标准物质

GBW09133;北京化学试剂公司 BV-III 超净高纯硝酸及过氧化氢;天津东方化工厂优级纯高氯酸;电阻 18 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 超纯水。

1.2 采样及前处理

全血样品由中国医学科学院放射医学研究所提供。取自 2005 年北京、太原、苏州、成都各 10 例 20~40 岁正常男性,受试者健康,无元素特殊接触史及化工职业史,采样期间未服药,真空负压法采左臂静脉全血于低铅肝素锂搞凝管, -25 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱保存。

样品消化:采用湿法敞开放式酸消化,准确称取适量样品,置于消化杯中,加入消解用混合酸($\text{HNO}_3 : \text{HClO}_4$)适量,放置 12 h 后,于电热板逐步加热为 100 $^{\circ}\text{C}$ ~120 $^{\circ}\text{C}$ ~140 $^{\circ}\text{C}$ ~160 $^{\circ}\text{C}$ ~180 $^{\circ}\text{C}$,过程中适量补加 H_2O_2 ,达消解终点(冒白色烟雾)后,加入高纯水赶酸,冷却,去离子水转移,定容为消化液,测定前适度稀释。

1.3 测定与分析

选用定量模式对铅的四个同位素进行逐一扫描,以铅四个同位素分浓度加和计算总铅浓度,以浓度比计算铅同位素比值,以实现一次测定同时获得浓度及同位素比值。以²⁰¹Hg 的信号强度来扣除²⁰⁴Hg 对²⁰⁴Pb 的干扰,在优化后的 ICP-MS 参数条件下进行测定:射频功率 1 100 W,等离子气体流量 15 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$,辅助气流量 1.85 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$,雾化气流量 0.95 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$,离子镜电压 6.1 V,脉冲电压 1 100 V,跳峰扫描模式,扫描点数 150/reading,驻留时间 30 ms,重复次

收稿日期: 2011-00-00, 修订日期: 2011-00-00

基金项目: 科技部重大新药创制专项项目(2009ZX09502-027-4)和国家自然科学基金项目(30972434)资助

作者简介: 曾 静, 女, 1978 年生, 北京大学公共卫生学院助理研究员 e-mail: rebzeng@gmail.com

* 通讯联系人 e-mail: oyl1016@gmail.com

数 9, 此条件下主要铅同位素比值 ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) 精密度 $<0.2\%$ 。

采用国家标准物质牛全血标准物质 GBW09133 考查铅浓度准确性, 结果均落于参考值范围内, 采用美国国家标准局同位素标准物质 NIST SRM981 进行同位素比值的质控, 采用 CAIS (common analyte internal standardization) 内标校正法^[12]以 Tl 元素为内标进行基体效应和仪器漂移的校正。

采用 SPSS14.0 软件进行结果的统计学分析。

2 研究结果

2.1 血铅浓度

表 1 给出了各城市的血铅浓度测定结果。各城市血铅浓度由高到低依次是成都、太原、苏州、北京。

Table 1 Blood lead levels in four cities

结果	样品数	平均值 /(ng · mL ⁻¹)	标准偏差 /(ng · mL ⁻¹)	几何均值 /(ng · mL ⁻¹)	中位数 /(ng · mL ⁻¹)	最大值 /(ng · mL ⁻¹)	最小值 /(ng · mL ⁻¹)
北京	10	42.16	8.16	41.45	41.19	54.08	31.41
太原	10	63.43	21.02	60.22	64.10	100.15	33.11
苏州	10	59.33	37.42	49.53	41.99	127.89	19.02
成都	10	96.69	31.91	94.73	100.66	141.09	42.81

2.2 血铅同位素比值

表 2 给出了四个城市铅同位素比值的测定结果及统计分析结果。在显著性水平 $\alpha=0.05$ 条件下, 除北京与太原在三个同位素比值上都没有显著性差异, 其余任两个城市都至少在两个同位素比值上有显著性差异, 其中北京与成都在三个同位素上都有显著性区别, 苏州与太原在 $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/$

^{206}Pb 上有显著性差异, 苏州与成都在 $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 上有显著性差异, 北京与苏州在 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 上有显著性差异。此结果说明本研究 ICP-MS 的精密度可基本满足区分城市间血铅同位素差异的测量要求, 各城市的血铅同位素比值显示出明显的地区差异。

Table 2 BPb Isotopic ratios of four cities ($n=10$)

结果	比值 均值	标准 偏差	比值范围	统计学多重比较 p 值		
				太原	苏州	成都
$^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$						
北京	0.058 58	0.002 06	0.056 50~0.063 38	0.112 7	0.208 9	0.005 7**
太原	0.056 87	0.001 94	0.053 31~0.059 68		0.006 2**	0.197 9
苏州	0.059 92	0.003 70	0.054 88~0.068 29			0.000 2**
成都	0.055 49	0.000 59	0.054 24~0.056 21			
$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$						
北京	0.868 00	0.003 03	0.862 93~0.872 59	0.456 2	0.014 4*	0.000 0**
太原	0.867 10	0.002 82	0.862 21~0.871 26		0.077 0	0.000 0**
苏州	0.864 95	0.002 97	0.862 15~0.872 18			0.000 2**
成都	0.859 98	0.001 43	0.857 34~0.862 90			
$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$						
北京	2.119 01	0.004 28	2.113 52~2.124 98	0.566 3	0.001 9**	0.000 0**
太原	2.116 77	0.015 51	2.075 58~2.128 81		0.008 8**	0.000 1**
苏州	2.106 06	0.005 24	2.099 98~2.118 49			0.129 2
成都	2.100 0	0.003 49	2.092 52~2.104 37			

注: 上标“*”表示 $0.01 < P < 0.05$, “**”表示 $P < 0.01$

分别以 $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 为 X, Y 和 Z 坐标轴, 可以绘制出各城市血铅同位素比值的三维立体分布图。图 1(a)~(c) 给出了从不同方向上观察该三维图得到的三个二维图。

从分布图中, 可更直观地看到各城市血铅同位素比值具有各自的特征区域: 图 2(a)~(c) 图中, 成都血铅同位素指纹均位于相对的低值区域, 分布集中, 与其余各城市均有良好的区分度, 而北京和太原血铅同位素指纹均分布分散, 二

者间区分不明显; (a) 图中, 除成都铅指纹簇状分布于左下, 其余各城市铅指纹均呈散点状混合于右上方。(b) 图中, 各城市血铅指纹均显示出沿对角线带状分布趋势, 且北方城市太原、北京的铅指纹位于右上高值区域, 南方城市成都、苏州铅指纹位于左下低值区域, 除成都外, 苏州也与其余各城市血铅指纹也具有均有良好的区分度; (c) 图中, 南北间城市差异更为明显, 北方城市位于横坐标远端, 南方城市位于横坐标近端。

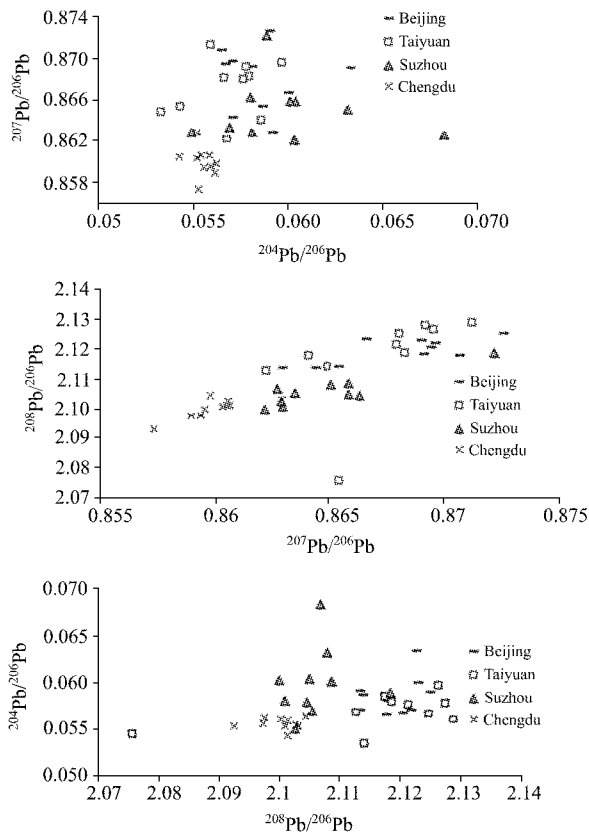


Fig. 1 Distribution of BPb isotopic ratios in four cities

- (a): $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (Y-X)
 (b): $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (Z-Y)
 (c): $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (X-Z)

3 讨论

3.1 铅浓度与同位素比值分析方法

由于 ^{206}Pb 在铅四个同位素中丰度最高,在自然界中含量较稳定,常规的铅浓度测定均采用以 ^{206}Pb 代表总铅浓度的方法进行浓度测定,本研究采用由铅各同位素强度计算分浓度,各分浓度相加得到总铅浓度、以分浓度相比计算同位素比值的方法,不仅实现了通过一次测定就能同时得到浓度及同位素比值,而且考虑到了各同位素测定灵敏度及样品同位素组成的细微差异而更加合理,尤其对于同位素组成差异大的样品,浓度更为准确。

铅同位素比值测定的核心是质谱技术,实际测量中质谱能否区分开这种差异既取决于测量精密度,也取决于样品本身同位素比值差异的大小。可用于铅同位素比值测定的仪器主要有热电离质谱(TIMS),二次离子质谱(SIMS)及电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)等^[13],其中TIMS具有很好的精密度($^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 及 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 小于0.05%),但价格昂贵,样品前处理复杂,测定时间长,不适合大量样品低成本快速测定;而四极杆ICP-MS样品前处理简单,测定时间较短,但精密度相对较低,但近年来伴随其发展及精密度的不断提高,其同位素测定方面的应用越来越广泛。有文献认为同

位素比值要应用于地质示踪其仪器精密度应至少达到0.2%^[14],也有文献报道ICP-MS测量精密度在0.2%~0.4%已可用于解释铅来源,本研究 $20\text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 铅标准溶液 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 和 $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 的测定精密度($n=7$)已分别达到0.17%,0.15%,0.27%,这使利用电感耦合等离子体质谱进行铅同位素比值研究成为可能。本研究证实,所用样品在此精度下可呈献出血铅的地域特征,显示该仪器在铅同位素比值分析方面具有一定应用前景。

3.2 血铅浓度及同位素比值的地区特征

血铅浓度研究结果显示,工业城市成都、太原血铅浓度明显高于非工业城市苏州、北京,说明工业污染仍是造成高血铅浓度的重要因素。而各城市间的血铅浓度差异可能反映了各城市的环境铅水平的差异。例如成督为我国铅产地之一,且重污染乡镇企业较多,工业三废将大量铅带入环境,而太原是典型的燃煤城市,空气污染以煤烟型污染为主,如上因素可能导致两城市相对较高的血铅值。而苏州、北京自然环境较好,工业污染少,城区工厂布局合理,治污措施较有力,居民职业铅接触机会少,健康意识较强,这些因素的综合作用可能用于解释苏州、北京相对最低的铅水平。

血铅同位素比值结果显示,成都血铅同位素比值分布均最集中,而北京血铅同位素比值较分散。这可能反映了成都血铅来源可能比较单一或不同来源的铅具有类似的同位素比值。成都位于自然资源大省四川,大部分能源及食品自产自足,大气及食品中的铅大多来源于本地物产,受物产流通带来的外来铅混合影响较小,血铅体现了成都本地环境铅的原始特点,而北京血铅同位素比分散的特点,则推测与北京自产资源少,运输发达,物产来源多样化有关,流通带来的外来铅拓宽了北京血铅的同位素范围,使其地区特点变得模糊。

此外,纬度较低的成都与苏州的 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比值较接近,而纬度较高的北京与太原的同位素比值较接近,这可能反映了地质上铅的某种南北差异。

由于目前国内血铅与环境铅同位素比值研究资料较少,且本研究受条件所限样品量较少,现象解释和推测具有一定局限性,有待更深入的研究证实。

4 结语

ICP-MS应用于生物样品铅同位素比值研究方面具备一定潜力。在本研究准确度及精密度条件下,四城市血铅浓度及同位素比值测定结果均呈现出与其环境铅源特点相关联的地区性分布特征:

(1) 工业城市成都、太原成人血铅浓度高于非工业城市苏州、北京,提示工业污染仍是造成高血铅的重要原因。

(2) 不同城市血铅同位素比值分布区域显示了各城市铅污染源的地域差异性;流通旺盛的城市(北京)血铅同位素比值范围宽,分布分散,而较封闭自给的城市(成都)血铅同位素比值相对集中,提示大量外来资源的流通,可能部分削弱了发达城市血铅的地区性效应。

References

- [1] Onishchuk N A, Khodzher T V, Chebykin E P, et al. *Geography and Natural Resources*, 2009, 30(4): 345.
- [2] Cloquet C, Carignan J, Libourel G. *Atmospheric Environment*, 2006, 40(3): 574.
- [3] Annibaldi A, Truzzi C, Illuminati S, et al. *Marine Chemistry*, 2009, 113(3): 238.
- [4] Gulson B, Mizon K, Korsch M, et al. *Environmental Research*, 2006, 100(1): 130.
- [5] Lidsky T I, Schneider J S. *Environmental Research*, 2006, (100): 284.
- [6] Nurdan S, Duzgoren-Aydin. *Science of The Total Environment*, 2007, 385(1~3): 182.
- [7] Chen Jian-min, Tan Ming-guang, Li Yu-lan. *Atmospheric Environment*, 2005, (39): 1245.
- [8] Cheng Hefa, Hu Yuanan. *Environmental Pollution*, 2010, 158(5): 1134.
- [9] Zheng Jian, Tan Mingguang, Shibata Y, et al. *Atmospheric Environment*, 2004, (38): 1191.
- [10] LIU Jing-xiu, WANG Xiao-yan, ZENG Jing, et al(刘景秀, 王小燕, 曾 静, 等). *Journal of Hygiene Research(卫生研究)*, 2009, 38(3): 375.
- [11] LIU Jing-xiu, ZENG Jing, WANG Xiao-yan, et al(刘景秀, 曾 静, 王小燕, 等). *Chinese Journal of Food Hygiene(中国食品卫生杂志)*, 2007, (40): 297.
- [12] Argui E, Iglesias M, Queralto I. *Talanta*, 2007, 73(4): 700.
- [13] Sergei B, Irina S, Thomas I. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2002, (218): 245.
- [14] Mireille B, Ludwik H, Albert G. *Talanta*, 2001, (54): 307.

Regional Effect Research of Blood Lead Concentrations and Isotopic Fingerprints in Four Cities by ICP-MS

ZENG Jing^{1,2}, WANG Jing-yu^{1,2}, LIU Ya-qiong¹, XIE Qing¹, OUYANG Li^{2*}

1. Laboratory of Biometallomics, Center of Medical & Health Analysis, Peking University, Beijing 100191, China
2. School of Public Health, Peking University, Beijing 100191, China

Abstract Blood lead is a reflection of environment lead *in vivo*, its concentration could be used to assess lead exposure of environment quantitatively, and its isotopic ratio could be used to fingerprint environment source qualitatively. In this study, concentrations and isotopic ratios of blood lead (BPb) of four cities in China were measured by ICP-MS for the first time. The regional effects of BPb in four Chinese cities are observed in our study. The BPb levels of industrial cities (Taiyuan and Chengdu) are higher than that of non-industrial cities (Suzhou and Beijing), indicates that industrial pollution remains primary lead contamination factor. The BPb isotopic ratios are diverse with the different character of environment the individuals lived in. Food-borne lead probably has replaced the air-borne lead to be the major source of BPb in Beijing. Besides, regional effect of BPb in some developed cities is partly weakened by diversity of vast majority of imported resources.

Keywords Blood lead (BPb); Isotopic ratios; Concentration; Regional effect; ICP-MS

(Received 2011; accepted 2011)

* Corresponding author