

儿童血铅与室内尘埃中铅的化学形态相关性研究

边归国

【摘要】 目的 研究儿童血铅与室内尘埃中铅的化学形态相关性,探索其可移动性和生物有效性。方法 采用分步提取法分析测试室内尘埃中铅的 7 种化学形态,从环境到血铅分 4 个环节分析计算室内尘埃中铅的腐殖酸结合态、碳酸盐结合态的暴露量、摄入量、溶出量与儿童血铅的关联。结果 儿童血铅与各化学形态均呈正相关,但差异有统计学意义的只有碳酸盐态($r=0.531, P<0.01$)和腐殖酸态($r=0.361, P<0.05$),与碳酸盐态的暴露量(碳酸盐态 $r=0.837, P<0.01$)、摄入量(碳酸盐态 $r=0.838, P<0.01$)和模拟胃酸溶出量(碳酸盐态 pH 值 3.5 时 $r=0.837, P<0.01$)非常显著相关,与腐殖酸态的暴露量($r=0.746, P<0.05$)、摄入量($r=0.746, P<0.05$)和碳酸盐态模拟胃酸溶出量(pH 值 1.5 时 $r=0.745, P<0.05$)显著相关。结论 在中国南方碳酸盐态铅含量较高的地区,碳酸盐态和腐殖酸结合态铅可能是造成儿童血铅超标的主要原因。

【关键词】 儿童血铅; 化学形态; 暴露量; 摄入量

Association of child blood lead and its chemical form in the room dust BIAN Gui-guo. Fujian Environmental Protection Bureau, Fuzhou 350003, China

【Abstract】 Objective Studies on the association of child blood lead and the chemical form of the room dust lead as well as to explore its removability and the biological validity. Methods Using minute step extraction process to analyze and test the seven chemical forms of lead in the dust of a room. Blood lead count and humus union condition, carbonate union condition exposition quantity, amount of radiation, output quantity from environmental to blood lead etc. were calculated. Results The child blood lead was related to the various chemical form but carbonate condition ($r=0.531, P<0.01$) and humus ($r=0.361, P<0.05$) showing statistical significance and also related to the exposure of carbonate condition (carbonate: $r=0.837, P<0.01$). The output quantity (carbonat pH=3.5: $r=0.837, P<0.01$) of simulate gastric juice was related to the exposure to humus ($r=0.746, P<0.05$), intake ($r=0.746, P<0.05$) and the output quantity of carbonate condition simulate gastric juice (pH=1.5: $r=0.745, P<0.05$). Conclusion In South China, areas with high carbonate content lead and the union conditions of carbonate and humus were possibly the main reasons causing excessive amount of child blood lead level.

【Key words】 Child blood lead; Chemical form; Exposure; Intake

灰尘是人体铅暴露的主要环境介质^[1]。国内外研究表明,浓度限值只考虑了环境介质中污染物强度,而并未反映人体暴露于污染物的频率和时段。家庭灰尘中的铅与儿童血铅水平密切相关,WHO 估计儿童铅暴露 45% 来源于室内外尘土^[2],由于儿童神经系统还处在发育阶段,其造血系统对铅的耐受性阈值远较成年人低,故较低水平的铅暴露就可导致血铅浓度达 100~250 $\mu\text{g/L}$ ^[3]。对北京市一所矿区幼儿园儿童血铅与灰尘铅分析表明,灰尘中铅含量对血铅值的影响作用最大($OR=2.246, P<0.01$)^[4];河北保定某学校学生血铅与家中窗台上尘

土铅偏相关系数为 0.5099 ($P<0.001$)^[5]; Sayre 等^[6]认为,人体血铅的浓度常与居住地土壤和灰尘中铅含量呈正相关。但 Bjerre 等^[7]的研究则表明,生活在铅污染地区学龄前儿童血铅的浓度并不高。因此进入人体内灰尘中铅的生物可给性(有效性)除与总铅水平有关外,可能还与灰尘中铅的化学形态有关^[8]。陈曦等^[9]比较北京市 10 例成年人血样和尿样与 $\text{PM}_{2.5}$ 中铅同位素比值 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, 血样与 $\text{PM}_{2.5}$ 水溶态的铅同位素指纹特征比较一致,认为其水溶态与人体内血铅关系更为密切。

至今国内外有关室内尘埃中铅的化学形态与儿童血铅的相关性研究尚未见报道。为此进行了本研究,发现当地儿童血铅浓度不仅与村民室内尘埃中总铅存

在相关性,且与铅的化学形态有非常显著的相关性。

对象与方法

1. 地理环境特征:研究地点选在闽中地区铅锌矿田内,地下埋藏多层铅锌矿带,土壤中铅的本底值异常高。当地气候温热湿润,阳光充足,雨量充沛,四季分明。境内森林资源丰富,主要群种有马尾松、杉木、黄山松和建柏,多系人工林,森林覆盖率77.9%。区内出露地层主要为中上元古界的浅海相火山喷发-溢流产物的浅海相碳酸盐及碎屑沉积岩和上侏罗纪的陆相火山喷发-沉积岩系。所产矿石中以闪锌矿、方铅矿为主,氧化矿石中主要有赤铁矿、褐铁矿、铅矾等,调查点内有硃采(洗选)、蓄电池、冶炼、化工等十几家涉铅(锌)企业。

2. 室内尘埃中铅的赋存形态测试:在研究区内采集46个村民室内长年累积的尘埃,采用分步提取法测试样品,共分为7种化学形态。其中水溶态用去离子水超声波法直接提取,离子交换态用氯化镁超声波浸提,碳酸盐结合态用醋酸钠超声波浸提,腐殖酸结合态以焦磷酸钠超声波浸提,铁锰氧化态用盐酸羟胺超声波浸提,强有机结合态以硝酸+过氧化氢水浴浸提,残渣态用高氯酸+盐酸+硝酸+氢氟酸溶解。经前处理的样品使用等离子体发射光谱分别进行测试。

3. 儿童血铅分析方法:采用整群抽样方法,对某地8个自然村46户家庭0~14周岁儿童进行调查。其中与尘埃中铅的化学形态同步测试23名儿童,另有23名为测试点邻近家庭的儿童。年龄分布:1.0~岁2人,2.0~岁4人,3.0~岁3人,4.0~岁1人,5.0~岁3人,6.0~岁1人,7.0~岁3人,8.0~岁3人,9.0~岁1人,10.0~岁4人,11.0~岁7人,12.0~岁5人,13.0~岁8人,14.0~岁1人。男童25人、女童21人。儿童血铅按WS/T 20-1996血中铅的石墨炉原子吸收光谱测定方法对其静脉血进行铅

含量的测定。

4. 统计学分析:采用社会科学用统计软件(SPSS 10.0)分别对儿童血铅与家庭室内尘埃中铅的化学形态暴露量、摄入量和模拟胃酸溶出量进行相关分析和检验。

结果

1. 儿童血铅和室内尘埃中铅化学形态监测:46名儿童血铅浓度75.0~325.0 $\mu\text{g/L}$,平均为165.3 $\mu\text{g/L}$ (表1)。其中超过100 $\mu\text{g/L}$ 的40名,中毒率高达87.0%。铅中毒儿童中高铅血症(100~199 $\mu\text{g/L}$)27名(58.7%),轻度铅中毒(200~249 $\mu\text{g/L}$)9名(19.6%);中度铅中毒(250~449 $\mu\text{g/L}$)4名(8.7%)。室内尘埃中铅的化学形态监测结果见表1。其中腐殖酸态+碳酸盐态浓度范围164~2148 mg/kg,平均为546 mg/kg。不同样品之间各形态的组成有一定的变化,比例有很大的差异,平均结果:残渣态(31.1%)>铁锰氧化态(23.5%)>碳酸盐态(20.4%)>腐殖酸态(18.5%)>强有机态(5.2%)>离子交换态(0.21%)>水溶态(0.04%)。

2. 儿童血铅与各因素的相关性:采用SPSS软件包选择进行积距相关分析和检验。结果表明(表2),虽然儿童血铅与尘埃中铅的化学形态及儿童年龄和性别均相关,但是具有统计学意义的只有碳酸盐态($r=0.531, P<0.01$)和腐殖酸态($r=0.361, P<0.05$)。其中23名同点同步监测的儿童血铅与铅的碳酸盐结合态有显著相关($r=0.537, P<0.01$),其他均无统计学意义。

3. 儿童血铅与尘埃中铅暴露量、摄入量和模拟胃酸溶出量的相关分析:选取具有统计意义的碳酸盐态和腐殖酸态进行尘埃中铅暴露量、摄入量和模拟胃酸溶出量进行统计分析。

(1)尘埃中铅暴露量计算方法:暴露反映的是暴露浓度与时间的乘积加和,可用式(1)计算:

表1 46名儿童血铅和室内尘埃中铅的化学形态监测结果

项目	最小值	最大值	平均值	标准差	方差	偏度系数	峰度系数
年龄	1.50	14.00	8.9222	4.0964	16.78	-0.522	-1.184
血铅	75.00	325.00	165.3326	62.8709	3 952.8	0.536	-4.180
水溶态	0.02	2.19	0.5460	0.3744	0.140	2.288	7.763
离子结合态	0.50	11.51	2.9715	2.4502	6.004	1.785	3.145
碳酸盐态	56.00	1108.00	286.3696	175.4316	30 776	2.509	9.800
腐殖酸态	83.00	1040.00	259.5435	166.0179	27 561	2.672	10.230
铁锰氧化态	25.00	1127.00	330.3478	260.9996	68 120	1.311	1.914
有机结合态	16.90	157.00	73.4522	34.9234	1 219.6	0.513	-0.463
残渣态	73.00	1007.00	435.6957	247.7885	61 399	0.698	-0.341

表 2 儿童血铅与各因素相关性

类别	血铅	水溶态	离子交换态	碳酸盐态	腐殖酸态	铁锰氧化态	强有机态	残渣态	年龄	性别
血铅	1.000									
<i>P</i> 值(双侧)										
水溶态	0.230	1.000								
<i>P</i> 值(双侧)	0.124									
离子交换态	0.127	0.180	1.000							
<i>P</i> 值(双侧)	0.399	0.231								
碳酸盐态	0.531*	0.127	0.341*	1.000						
<i>P</i> 值(双侧)	0.000	0.402	0.021							
腐殖酸态	0.361*	0.158	0.529*	0.913*	1.000					
<i>P</i> 值(双侧)	0.014	0.295	0.000	0.000						
铁锰氧化态	0.270	0.035	0.339*	0.605*	0.599*	1.000				
<i>P</i> 值(双侧)	0.069	0.817	0.021	0.000	0.000					
强有机态	0.172	0.224	0.203	0.533*	0.483*	0.468*	1.000			
<i>P</i> 值(双侧)	0.253	0.135	0.176	0.000	0.001	0.001				
残渣态	0.209	0.139	-0.328*	0.233	0.043	-0.177	0.365*	1.000		
<i>P</i> 值(双侧)	0.163	0.358	0.026	0.120	0.776	0.439	0.013			
年龄	0.078	-0.028	-0.045	-0.177	-0.129	-0.290	0.022	0.216	1.000	
<i>P</i> 值(双侧)	0.605	0.853	0.766	0.239	0.395	0.050	0.886	0.149		
性别	-0.064	-0.297*	-0.038	0.041	0.112	0.008	-0.030	0.076	0.321*	1.000
<i>P</i> 值(双侧)	0.675	0.045	0.803	0.786	0.459	0.959	0.842	0.614	0.030	

注: **P*<0.01; †*P*<0.05

$$E = \int_{t_1}^{t_2} C(t) \cdot dt \quad (1)$$

式中:*E*暴露量;*C*暴露浓度;*t*时间;*t*₂-*t*₁:暴露持续时间。从式(1)中可知暴露量的单位是浓度与时间的乘积,对室内尘埃铅以mg·kg⁻¹·d⁻¹表示,根据文献报道取儿童平均在家中的停留时间13.0h/d^[10]。

(2)日平均尘-儿童铅摄入量计算方法:采用Marcus^[11]的生物动力学模型计算儿童由于手-口接触摄入灰尘的铅量,该项研究结果已被EPA采纳来评价人体环境铅暴露。

$$U_i = C_i \cdot Q_i \cdot A_i \quad (2)$$

式中:*U*_{*i*}为室内尘埃中铅的摄入量μg/d;*C*_{*i*}为室内尘埃中铅的浓度(μg/g),由采集样品实际测得;*A*_{*i*}是儿童对介质*i*中铅的吸收因子,按美国EPA推荐的儿童对灰尘中铅的吸收因子0.30^[12]; *Q*_{*i*}摄入灰尘的量,根据美国EPA推荐为0.2g/d^[13],同时考虑在家中的停留时间为13h/d^[10]。

(3)尘埃中铅的模拟胃酸溶出量计算方法:无意摄入直接进入人体的消化系统并可以被人体胃肠道溶解的部分,称为生物可给性,用式(3)计算:

$$D_i = U_i \cdot S_i \quad (3)$$

式中:*D*_{*i*}为模拟胃酸溶出量(μg/d);*U*_{*i*}为室内尘埃中铅的摄入量(μg/d);*S*_{*i*}模拟胃酸溶出率(%)。根据文

献[8]研究结果,在无机酸和酶混合模拟中总铅溶出率为57.5%,碳酸盐态溶出率pH值3.5为45.4%、pH值1.5为96.7%。

(4)尘埃中铅暴露量、摄入量和模拟胃酸溶出量的统计:根据公式(1)、(2)、(3)室内尘埃总铅、碳酸盐态和腐殖酸态的暴露量、摄入量和模拟胃酸溶出量见表3。

表3 室内尘埃碳酸盐态和腐殖酸态铅的暴露量、摄入量和模拟胃酸溶出量

地点	暴露量(mg·kg ⁻¹ ·d ⁻¹)		摄入量(μg/d)		模拟胃酸溶出量(μg/d)
	碳酸盐态	腐殖酸态	碳酸盐态	腐殖酸态	碳酸盐态*
1	176	172.0	10.56	10.34	4.79(10.00)
2	320	284.0	19.18	17.04	8.71(16.50)
3	167	123.0	10.01	7.35	4.54(7.11)
4	154	140.0	9.23	8.42	4.19(8.14)
5	102	127.0	6.09	7.65	2.76(7.40)
6	145	147.0	8.68	8.81	3.94(8.52)
7	67	58.3	4.02	3.50	1.83(3.38)
8	111	93.4	6.67	5.61	3.02(5.42)
平均	155	143.0	9.31	8.59	4.23(8.31)

注:*括号外数据为pH值3.5时,括号内数据为pH值1.5时

(5)儿童血铅与室内尘埃铅暴露量、摄入量和模拟胃酸溶出量的相关分析:积距相关分析结果表明,儿童血铅与室内尘埃碳酸盐态的暴露量(碳酸盐态 *r*=0.837, *P*<0.01)、摄入量(碳酸盐态 *r*=0.838, *P*<0.01)和模拟胃酸溶出量(碳酸盐态 pH值3.5时 *r*=0.837, *P*<0.01)非常显著相关,与腐殖酸态的暴露

量($r=0.746, P<0.05$)、摄入量($r=0.746, P<0.05$)和碳酸盐态模拟胃酸溶出量(pH值1.5时 $r=0.745, P<0.05$)显著相关。

讨 论

铅对生物的危害性首先取决于其形态,其次才取决于其质量浓度。本研究从环境到儿童血铅分四个环节分析与儿童血铅的关联性,对铅各赋存形态及其暴露量、摄入量和模拟胃酸溶出量进行相关性分析,表明室内尘埃中碳酸盐态的暴露量、摄入量和模拟胃酸溶出量有重要影响,腐殖酸态的暴露量、摄入量对儿童血铅也有一定的贡献。

根据文献[8],碳酸盐态溶出率(pH值1.5)96.7%以及在pH值3.5条件下灰尘中交换态溶出率78.7%、碳酸盐态溶出率45.4%、氧化物结合态溶出率2.2%、有机物结合态溶出率1.0%的结果,计算pH值3.5条件下室内尘埃中及各化学形态溶出量(mg/kg)分别为:交换态2.77、碳酸盐态130、氧化物结合态7.26、有机物结合态0.74,碳酸盐态占有相当大的比重。另外已摄入的碳酸盐态在模拟胃酸中平均溶出量($\mu\text{g/d}$)分别为:碳酸盐态(pH值3.5)4.23、(pH值1.5)8.31。

国内外一般是以化学形态的可生物利用部分所占的比例判定所具有的风险性。根据形态分析方法对应的风险限值,可以用RAC来表征和规范。当可交换态和碳酸盐结合态少于整体的1%时,可以看作环境安全,当大于整体的50%时,认为高度危险和极易进入食物链。RAC<1为无风险,1<RAC<10为低风险,11<RAC<30为中风险,30<RAC<50为高风险,RAC>50为极高风险^[14-16]。本研究尘埃中可交换态和碳酸盐结合态含量已达到总铅的20.65%,根据对应的RAC风险限值为中风险,但实际儿童的中毒率高达87.0%,风险限值与中毒率有一定偏差。如果将可交换态、碳酸盐和腐殖酸态相加,所占比例近40%,风险限值为高风险,这与实际中毒率的结果比较吻合。所以,风险限值不仅要判断可交换态和碳酸盐结合态的比例,同时应注重除残渣态以外的其他具有生物活性的相态的含量。

本研究结果提示,在中国南方碳酸盐含量较高的地区,由于环境污染所造成的室内尘埃中具有活

性、高浓度和大比例的碳酸盐和腐殖酸态铅,可能是造成当地儿童血铅超标的主要原因。

(陈宁、王寿昆、缪剑影、林浩才、陈晓秋、严砚等对本研究有贡献)

参 考 文 献

- [1] Yiin LM, Rhoads GG, Liroy PJ. Seasonal influences on children lead exposure. *Environ Health Perspect*, 2000, 108(2):177-182.
- [2] IPCS. *Environmental Health Criteria 85: Inorganic Lead*. Geneva, WHO, 1993:49-50.
- [3] 赵晶, 雷艳霞. 家庭灰尘中金属元素水平. *国外医学医学地理分册*, 2005, 26:88-90.
- [4] 何清, 叶风云, 焦宏. 北京市儿童血铅水平及相关因素的调查研究. *中华儿科杂志*, 1998, 36:139-141.
- [5] 俞苏蒙, 王振刚, 尹义柱. 学龄儿童血铅水平影响因素的研究. *职业医学*, 1996, 23:1-3.
- [6] Sayre JW, Charney E, Vostal J, et al. House and hand-dust as a potential source of childhood lead exposure. *Am J Dis Child*, 1974, 127(2):167-170.
- [7] Bjerre B, Berglund M, Harsbo K, et al. Blood lead concentrations of Swedish preschool children in a community with high lead levels from mine waste in soil and dust. *Scand J Work Environ Health*, 1993, 19(3):154-161.
- [8] 夏建强, 章明奎, 符娟林. 模拟胃酸环境下城市灰尘中铅的生物可给性. *科技通报*, 2006, 22:482-487.
- [9] 陈曦, 王晓燕, 刘景秀. 北京市大气PM_{2.5}中铅的化学形态分析. *中国环境卫生*, 2007, 10:47-50.
- [10] 白志鹏, 贾纯荣, 王宗爽. 人体对室内外空气污染物的暴露量与潜在剂量的关系. *环境与健康杂志*, 2002, 19:425-428.
- [11] Marcus AH. Use of site-specific data in models for lead risk assessment and risk management. *Fundamental and Applied Toxicology*, 1992, 18:10-16.
- [12] US EPA. User's guide for the integrated exposure uptake biokinetic model for lead in children (IEUBK). 2004.
- [13] US EPA. *Volum I-General Factor*. In *Handbook*. EPA/600/P-95/002Fa. Washington, DC. PA. August, 1997.
- [14] Jain CK. Metal fractionation study on bed sediments of River Yamuna, India. *Water Res*, 2004, 38(3):569-578.
- [15] Kunwar P, Sing H, Dinesh M, et al. Studies on distribution and fractionation of heavy metals in Gomti river sediments - a tributary of the Ganges, India. *J Hydrology*, 2005, 312:14-27.
- [16] 崔艳芳, 滕彦国, 刘晶. 生物可利用性及其在重金属污染生态风险评价中的作用. *环境保护科学*, 2008, 34:44-46, 56.

(收稿日期:2008-09-16)

(本文编辑:张林东)