

电感耦合等离子体质谱法分析秦山核电站周边居民尿样

田 青¹,吉艳琴¹,黄 微¹,尹亮亮¹,宣志强²,李新星²,俞顺飞²,范瑶华¹,苏 旭¹

中图分类号: R146 文献标识码: A 文章编号: 1004 - 714X(2010) 04 - 0006 - 03

【摘要】 目的 获得核电站周边居民尿中元素含量的基础数据。方法 采集秦山核电站周围长期居住的 35 名健康成年人的尿样,利用 ICP-MS 法分析了尿样中的铀、钍、钷、铯、锶、钡、镭、钍、铀和镭 11 种元素的含量,实验方法的检出限(DL)范围为 0.002~0.046 μg/L,加标回收率范围为 91.4%~118.8%。结果 所测元素结果的平均值和范围如下:铀:0.07 μg/L (小于检出限~0.97 μg/L);钍:0.54 μg/L (0.45~0.76 μg/L);钷:2736.06 μg/L (610.80~7174.71 μg/L);铯:11.30 μg/L (2.60~24.02 μg/L);锶:480.07 μg/L (129.79~1275.89 μg/L);钡:124.57 μg/L (13.63~501.21 μg/L);镭:31.10 μg/L (3.85~235.04 μg/L);钡:16.35 μg/L (1.64~82.64 μg/L);钍:0.82 μg/L (小于检出限~3.41 μg/L);铀:0.34 μg/L (小于检出限~1.87 μg/L);镭:1.23 μg/L (小于检出限~8.28 μg/L)。结论 与中国成年男子尿中元素含量相比,本研究结果均高于其结果。

【关键词】 电感耦合等离子体质谱;尿;分析;痕量元素

Determination of Urine Samples in the Vicinity of Qinshan Nuclear Power Plants by ICP-MS. TIAN Qing,JI Yan-qin,HUANG Wei,YING Liang-liang,XUAN Zhi-qiang,LI Xin-xing,YU Shun-fei,FAN Yao-hua,SU Xu. Institute for Radiological Protection,China CDC Beijing 100088 China

【Abstract】 Objective To obtain the basic data of the trace elements in urines of the residents in the vicinity of Qinshan nuclear power plants. Methods The urine samples of 35 healthy adults, who were long-term residents in the vicinity of nuclear power plants, were collected in Zhejiang province. Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) was applied to the determination of U,Th,Rb,Cs,Sr,As,Pb,Ba,Co,Tl and Cd by using Bi and In as internal standard. Instrumental operating parameters were optimized. The detection limit range was 0.002~0.046 μg/L. The recovery range was 91.4%~18.8%. It indicated that the method was accurate. Results The results show as followed: U:0.07 μg/L (<DL~0.97 μg/L); Th:0.54 μg/L (0.45~0.76 μg/L); Rb:2736.06 μg/L (610.80~7174.71 μg/L); Cs:11.30 μg/L (2.60~24.02 μg/L); Sr:480.07 μg/L (129.79~1275.89 μg/L); As:124.57 μg/L (13.63~501.21 μg/L); Pb:31.10 μg/L (3.85~235.04 μg/L); Ba:16.35 μg/L (1.64~82.64 μg/L); Co:0.82 μg/L (<DL~3.41 μg/L); Tl:0.34 μg/L (<DL~1.87 μg/L); Cd:1.23 μg/L (<DL~8.28 μg/L). Conclusion The results of this study were higher than the results for Chinese adult men.

【Key words】 Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS); Urine; Determination; Trace Element.

微量元素与人体健康密切相关,而体内元素含量又在一定程度上反映了环境介质乃至环境污染的情况,尿是元素代谢排出体外的重要途径之一。在核事故医学应急和内照射剂量估算时,必须了解人体内元素的含量,尤其对发射α和β射线的放射性核素,不能用活体放射性测量,测定尿中核素含量成为估算体内负荷量和内照射剂量的常用方法,也是放射医学临床和核应急的重要检测项目^[1]。

电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)具有高灵敏度、低检测限、宽动态范围、多元素同时分析、基体干扰小等优点,可测定的元素几乎能涵盖元素周期表中大部分元素,由于ICP-MS在痕量元素分析中的优势,因此被广泛应用于环境、生命科学、材料、地质等多个学科^[2]。本研究利用密闭消解,ICP-MS测定了浙江秦山核电站周边居民尿中的11种元素,包括天然放射性元素U、Th、Rb和核事故应急中可能包含的重要裂变产物核素的稳定元素Cs、Sr、Ba、Co^[3]及其他化学毒性元素As、Cd、Tl、Pb。为可能发生的核事故应急提供参考数据。

1 材料和方法

1.1 尿样的采集 采集秦山核电站周围30km内18~49岁的

身体健康、无既往病史、长期居住在核电站周围的成年人,男性23人,女性12人。根据核电站的源项特征以及人口分布等因素确定采样区布设,见表1。

表1 核电站周边人群尿样采集信息

| 采样地区 | 采集范围 (km) | 采样人数 (例) | 男性 (例) | 女性 (例) |
|------------|--------------|-------------|-----------|-----------|
| 海盐县秦山镇杨柳山村 | <10 | 17 | 12 | 5 |
| 海盐县澉浦镇紫金山村 | 10~20 | 12 | 8 | 4 |
| 海盐县百步镇横港村 | 20~30 | 6 | 3 | 3 |
| 合计 | | 35 | 23 | 12 |

使用120 ml尿液采集杯,使用前用蒸馏水淋洗、烘干。考虑到采集24 h尿较困难,故选择计时尿,即晚上10:00至次日6:00的全部尿液。向采样者发放尿液采集杯等,叮嘱采样者仔细阅读采样须知,晚上10:00将尿排空,收集晚上10:00至次日早晨6:00(晨尿)这段时间的尿液,收集后加盖拧紧,用酒精棉球擦干净样品瓶外部,贴签上填写编号和姓名并贴于瓶壁。冷藏运输,实验室保存在4℃冰箱中。

1.2 材料与试剂 硝酸,BV-Ⅲ级,北京化学试剂研究所,经90℃重蒸;实验中使用的水均为MilliQ制得超纯水,18.2 MΩ;HR-ICP-MS,ThermoFinnigan公司,Element II型;万级超净实验室,百级超净实验台;标准溶液选用美国Spex公司进口多元素标准溶液配制。

1.3 样品处理 取5ml尿样至PFA密闭罐中,加入3mlH₂O₂,

基金项目:卫生行业科研专项基金(200802018)
作者单位:1 中国疾病预防控制中心辐射防护与核安全医学所,北京100088;2 浙江省疾病预防控制中心,浙江杭州310051
作者简介:田青(1980~),男,河南开封人,硕士,助理研究员,从事放射性监测工作。
通讯作者:吉艳琴,Email:jiyanqin@nirp.cn

静置过夜。加入 3 mlHNO₃ ,盖紧盖子 ,将样品在电热板上 150℃加热 10 h ,冷却至室温 ,所有样品均变为澄清溶液。转移至 15ml 塑料管中 ,称重 ,记录。取 1ml 待测样品 ,用超纯水稀释至 10ml ,加入铟和铋作为内标 ,所有样品中内标浓度均为 1μg/L。充分摇匀 ,待测。

1.4 样品测量 仪器条件:载气流量 0.98ml /min ,辅助气流量 0.8 ml /min ,冷却气流量 16.0 ml /min ,RF 功率 1 200 W ,测量前使用仪器自带标准对灵敏度和分辨率进行调谐。

1.5 质量控制 用实验室的重蒸酸和超纯水配制空白样品 ,空白样品与实际样品按同样流程分析 ,所得结果均为减去空白值后所得结果;每个尿样做两个平行样;每个样品均加入内标进行校正;所有元素的方法检出限为 1% 硝酸空白溶液进行 10 次重复测定的 3 倍标准偏差计算所得;在样品中加入已知量的混合标准溶液 ,按同样的流程分析 ,得到实验的方法回收率 ,表 2 列出所测元素的检出限和回收率。所有元素的回收率在 91.4% ~ 118.8% ,可以满足痕量元素的分析要求。

表 2 所测元素的方法检出限和回收率

| 元素 | 方法检出限 (ng/L) | 回收率 (%) | 元素 | 方法检出限 (ng/L) | 回收率 (%) |
|----|------------------|-------------|----|------------------|-------------|
| As | 0.024 | 118.8 | Co | 0.010 | 107.7 |
| Cs | 0.003 | 101.7 | U | 0.002 | 100.5 |
| Rb | 0.008 | 98.0 | Tl | 0.002 | 101.7 |
| Sr | 0.008 | 96.1 | Cd | 0.006 | 99.3 |
| Th | 0.002 | 91.4 | Ba | 0.046 | 102.9 |
| Pb | 0.002 | 98.9 | | | |

1.6 质谱干扰的校正 在 ICP - MS 分析中 ,质谱干扰主要有同质异位素重叠干扰和多原子离子干扰等。一方面可以通过对仪器参数的优化和选择干扰较少的同位素进行校正 ,另一方面通过适当提高分辨率来克服多原子离子干扰。如实验中选择高分辨率下测量⁷⁵As (分辨率为 10 000) ,克服⁴⁰Ar³⁵Cl 的干扰。

2 结果

所测 11 种元素的平均值和范围见表 3 ,其中元素 U、Th、Tl 和 Co 含量平均值较低 ,均小于 1 μg/L;元素 Cd、Cs、Pb 和 Ba 含量在 1 ~ 100 μg/L 范围;元素 As 和 Sr 含量平均值较高 ,分别为 124.57 μg/L 和 480.07 μg/L;元素 Rb 的含量最高 ,达到 2 736.06 μg/L。

表 3 本研究和文献 [3] 中 11 种元素的平均值结果和范围

| 元素 | 本研究结果(μg/L) | | 文献结果(μg/L) | |
|----|--------------|------------------|-------------|---------------|
| | 平均值 | 范围 | 平均值 | 范围 |
| Rb | 2736.06 | 610.80 ~ 7174.71 | 872 | 134 ~ 1930 |
| Cs | 11.3 | 2.60 ~ 24.02 | 4.62 | 1.99 ~ 7.40 |
| Tl | 0.34 | < DL ~ 1.87 | 0.22 | 0.03 ~ 0.58 |
| U | 0.07 | < DL ~ 0.97 | 0.035 | 0.01 ~ 0.90 |
| Co | 0.82 | < DL ~ 3.41 | 0.38 | 0.14 ~ 2.19 |
| Sr | 480.07 | 129.79 ~ 1275.89 | 109 | 80 ~ 282 |
| Cd | 1.23 | < DL ~ 8.28 | 0.28 | 0.13 ~ 0.70 |
| Ba | 16.35 | 1.64 ~ 82.64 | 12.70 | 3.00 ~ 19.80 |
| As | 124.57 | 13.63 ~ 501.21 | 33.60 | 79.10 ~ 72.80 |
| Th | 0.54 | 0.45 ~ 0.76 | 0.03 | 0.01 ~ 0.06 |
| Pb | 31.1 | 3.85 ~ 235.04 | 8.27 | 5.03 ~ 12.7 |

表 4 列出了 < 10km ,10 ~ 20km 和 20 ~ 30km 距离范围人群中尿中 11 种元素的平均值。

表 4 不同距离人群尿中 11 种元素的结果(μg/L)

| 元素 | < 10km n = 17 | 10 ~ 20km n = 12 | 20 ~ 30km n = 6 |
|----|-------------------|---------------------|--------------------|
| Rb | 2881.11 ± 1638.49 | 2469.20 ± 1224.69 | 2927.47 ± 1187.17 |
| Cs | 12.54 ± 4.90 | 9.70 ± 4.79 | 11.48 ± 3.87 |
| Tl | 0.37 ± 0.45 | 0.31 ± 0.49 | 0.35 ± 0.21 |
| U | 0.03 ± 0.04 | 0.07 ± 0.12 | 0.19 ± 0.39 |
| Co | 0.83 ± 1.10 | 0.83 ± 0.99 | 0.76 ± 0.76 |
| Sr | 484.55 ± 287.88 | 480.12 ± 278.61 | 468.02 ± 181.50 |
| Cd | 1.19 ± 1.12 | 0.98 ± 1.10 | 1.81 ± 3.19 |
| Ba | 12.50 ± 6.07 | 20.66 ± 20.65 | 17.31 ± 24.10 |
| As | 107.08 ± 70.08 | 93.51 ± 74.16 | 238.53 ± 207.90 |
| Th | 0.51 ± 0.07 | 0.54 ± 0.07 | 0.63 ± 0.11 |
| Pb | 19.93 ± 18.18 | 31.13 ± 29.52 | 60.83 ± 86.13 |

本研究共采集 23 例男性和 12 例女性尿样 ,结果平均值列于表 5。

表 5 男性和女性尿中 11 种元素的平均值(μg/L)

| 元素 | 男性 n = 23 | 女性 n = 12 |
|----|-------------------|-------------------|
| Rb | 2850.91 ± 1537.50 | 2383.31 ± 1078.62 |
| Cs | 11.51 ± 4.84 | 10.48 ± 4.74 |
| Tl | 0.40 ± 0.50 | 0.21 ± 0.13 |
| U | 0.09 ± 0.21 | 0.03 ± 0.05 |
| Co | 0.43 ± 0.48 | 1.59 ± 1.25 |
| Sr | 521.47 ± 286.21 | 384.91 ± 172.86 |
| Cd | 1.48 ± 1.83 | 0.62 ± 0.63 |
| Ba | 17.60 ± 19.18 | 12.66 ± 7.36 |
| As | 127.43 ± 108.54 | 112.25 ± 129.49 |
| Th | 0.54 ± 0.09 | 0.54 ± 0.08 |
| Pb | 34.82 ± 48.73 | 23.89 ± 19.65 |

3 讨论

由于尿中元素浓度的变动较大 ,未见尿中元素参考值的系统报道 ,与中国成年男子尿中元素含量^[3]相比 ,本工作测量结果均高于文献值 ,原因可能是由于所采集人群的生活习惯和饮食习惯以及生活环境不同所导致。

元素 Rb 和 Cs 在距离 10 ~ 20 km 范围人群尿中含量较低 ,在 10 km 和 20 ~ 30 km 范围人群尿中含量相差不大。元素 Tl ,Co ,Sr ,Ba 和 Th 在各个距离范围内变化不大 ,可能是因为环境中这些元素的含量变化不大 ,而这些元素在人体内代谢已经平衡。元素 U 随距离的增加尿中平均值升高。元素 As ,Pb 和 Cd 在 20 ~ 30km 距离范围人群中尿中平均值明显高于其他两个距离 ,这主要是由于这些元素受工业化影响较大 ,在小于 20km 的两个地方大多数人以务农为主 ,工业并不发达 ,而在 20 ~ 30km 距离内的人主要是以工人为主 ,因此这些地区人群尿中这些元素含量高于另两个地区。

元素 Th 含量在男性和女性尿样中浓度相同 ,均为 0.54 μg/L ,说明该地区元素 Th 在环境和人体中浓度较为稳定。元素 Co 浓度平均值为女性大于男性 ,而其他元素均是男性大于女性 ,这可能与男性与女性的劳动工作和饮食习惯不同有关 ,一般情况下男性通过饮食和饮水中摄入的元素较多 ,代谢后通过尿排出体外 ,因此导致男性尿中元素浓度高于女性。

迄今为止 ,我国关于特定人群 ,尤其在核电站周边生活的人群中尿的元素含量报道较少。今后需进一步研究包括天然放射性元素和核事故应急中可能包含的重要裂变核素的元素

核应急健康效应后果评价系统

李玉文 秦 斌 杨昌跃 冒 煦 苏 旭

中图分类号: TL73 文献标识码: B 文章编号: 1004-714X(2010)04-0008-03

【摘要】 目的 研究开发核应急健康效应后果评价系统,以应对核与辐射突发事件。方法 依据现行有效的相关标准、法规,分析辐射相关参数,进行数据测算,给出相应的后果评价。结果 对受照人员可能发生的健康效应进行后果评价,同时提供医学应急处理建议和心理干预措施;对公众的生活环境和饮食安全提供应急干预建议,推算辐射致肿瘤的发病率,给予心理干预;对救援行动的风险和其带来的利益进行分析,为救援人员提供行动建议。结论 该系统可为核应急指挥决策提供科学依据是决策者的有效辅助工具。

【关键词】 核应急; 后果评价; 决策支持系统; 健康效应

随着核能核技术的快速发展、恐怖主义的潜在威胁及国际形势的日趋严峻,核和辐射突发事件卫生应急工作呈现出难度大、任务重、要求高的新特点,其涉及面广、社会影响大的特殊性质要求决策者应当具备对事故后果进行评价的技术手段。因此,很多国家都建立了功能强大的核应急决策支持系统。如美国的 ARAC 系统^[1]、日本的 SPEEDI^[2]、德国的 IMIS^[3]、欧共体的 RODOS^[4]等。一般来说,核应急决策支持系统包括几大部分:大气风场及扩散模型、辐射剂量计算模型、应急干预措施的模拟模型、应急干预措施的决策分析、辐射监测网。即使是目前研究最为深入、应用最为广泛的 RODOS 系统也是根据监测的辐射相关数据对应急干预措施进行分析,缺乏针对健康效应的后果评价系统。为及时有效地应对核和辐射突发事件,保障广大公众的生命安全和社会稳定,急需建立一套高效的核应急健康效应后果评价系统。

1 系统概述

在卫生部核事故医学应急中心的核事故医学应急决策支持系统的基础上,开发了核应急健康效应后果评价系统这一实用、科学、便捷的程序模块,其主要包括三部分内容:个人健康效应评价、公众健康效应评价、救援人员风险评价。此系统主要依据现行有效的相关标准、法规等,通过交互式 and 可视化的方式输入辐射相关参数,进行数据测算和分析,给出后果评价结果、相关医学处理建议和心理干预措施,完善核应急决策支持系统的同时,有利于为用户提供全面而权威的应急决策支持信息。

2 系统功能设计

基金项目: 卫生行业科研专项(200802018)

作者单位: 中国疾病预防控制中心辐射防护与核安全医学所,北京 100088

作者简介: 李玉文(1983~),女,实习研究员,主要从事核事故和辐射事故医学应急工作。

通讯作者: 苏旭,男,研究员,Email: suxu@nirp.cn。

的日尿排出量,通过元素摄入量及其日尿排出量可获得特定人群生物动力学模型重要信息。这在核事故应急时对污染判定及内剂量估算具有重要意义^[4]。

参考文献:

[1] 诸洪达,王京宇,武权,等.中国成年男子同体全血与尿样中元素含量及其关系和尿日排出量[J].中华放射医学与防护杂志,2007,27(4):63-67.

[2] 刘虎生,邵宏翔.电感耦合等离子体质谱技术与应用[M].

2.1 个人健康效应评价 根据射线种类、受照方式、受照剂量的不同,依次给出健康效应评价、医学处理建议和心理干预措施。健康效应分为早期效应和远后期效应,辐射损伤早期效应主要包括可能出现的全身症状、血象改变和皮肤损伤以及急性放射病的症状、症状出现时间和发生率等;远后期效应中重点给出了眼晶体、生殖器官、甲状腺等辐射敏感器官的病变和症状出现时间。依据受照剂量不同和可能出现的健康效应,该系统将自动给出分级救治建议,包括医院的选择、医疗方式的采用、特殊治疗措施的适用条件等。同样,根据不同年龄阶段人员可能出现的不同心理问题给予不同的心理干预措施建议。

2.2 公众健康效应评价 在核和辐射事故发生时,通过分析事故发生地的放射性核素种类、食品种类、食品和饮用水中的放射性核素含量,判断公众的食品和饮用水是否安全卫生,提供相关建议,避免造成内污染。通过分析防护行动可防止的剂量,评价该防护行动是否合理,如不合理应采取何种防护方式。通过输入放射源的相关信息,计算出人体各器官受照剂量,再结合相关标准对人群辐射致癌发病率进行粗略推算。此外,针对核和辐射突发事件中公众出现的特殊心理问题给予相应心理干预措施。

2.3 救援人员风险评价 通过权衡救援人员承受的危險和救援行动带来的利益,对是否采取该行动进行评价,并给出相关行动建议,同时针对救援人员遇到的心理障碍提供相应干预措施。由于救援人员的心理问题常被忽略,此系统着重强调了其在认知、生理、情感、行为方面可能出现的问题,并提供了国内外广泛应用的普通心理干预和特殊心理干预方法。

2.4 搜索引擎 该系统具有全篇和段落搜索功能。由于核和辐射卫生应急相关的法规、标准已被收录到基础数据库中,因此系统根据输入的字段呈现出包含该字段的所有相关法规标准,还可通过系统提供的与该字段链接的内容跳转到相应段落。

3 下一步开发设想

3.1 核应急健康效应后果系统开发设想 目前,根据 ICRP 给出的辐射致癌标称危险系数已可推算出辐射照射后某种癌症发

北京:化学工业出版社,2005.

[3] 诸洪达,王京宇,武权,等.中国成年男子膳食、器官组织和尿中元素含量研究辐射防护应用[J].中华放射医学与防护杂志,2007,27(4):67-74.

[4] 诸洪达,樊体强,武权,等.辐射防护用参考人参数参考值研究新进展[A].中华预防医学会放射卫生专业委员会第四届全国学术会议论文集[C].2007:61-64.

(收稿日期:2010-12-01)