

· 监测与检验 ·

广州市健康成人尿锡正常值的探讨

Investigation on urinary tin normal value of healthy adults in Guangzhou city

麦剑平, 陈坚

MAI Jian-Ping CHEN Jian

(广州市第十二人民医院, 广东 广州 510620)

摘要: 用石墨炉原子吸收光谱法测定 3 000例健康成人尿中锡的含量。经统计学正态性 D检验, 结果表明尿锡含量不服从正态分布。建议以第 95百分位数为正常值上限, 建立广州市健康成人尿锡的正常参考值范围。进一步按性别、年龄分别对各元素含量的差异作显著性检验, 结果表明锡含量的性别差异有统计学意义, 年龄差别无统计学意义。

关键词: 尿锡; 正常值; 健康成人

中图分类号: R446.12 Q612.4 **文献标识码:** B

文章编号: 1002-221X(2009)04-0296-02

有机锡被广泛用于聚氯乙烯材料的稳定剂、工农业的生物杀灭剂、各种化学反应的催化剂和防污涂料等, 食品、饮用水、淡水、海水、各种水生生物、空气环境、生活用品普遍受其污染^[1-3], 因而人体易暴露于有机锡的污染当中。近年来, 有机锡中毒有逐年增多的趋势。基于有机锡环境中的普遍存在性和危害性, 评价有机锡对人体健康的风险显得极为重要, 这就要求必须定量评估人体对有机锡的暴露水平。尿锡是目前被普遍使用的生物接触指标, 可反映有机锡化合物在接触者体内的吸收程度。生物检测结果必须与接触限值相比较, 才能做出正确的解释。所以研究尿锡的正常参考值范围具有重要意义, 能为制定本地与预防和治疗有机锡相关疾病有关的各种卫生指标提供科学依据。

1 对象与方法

1.1 对象

在广州居住 3 年以上, 无有机锡作业接触史和中毒史, 年龄 18~50 岁, 经体检证实为健康合格者共 3 000 人。受试者在检测尿锡前一周内不得食用海水生物等含锡高的食物以及用 PVC 材料包装的食物和饮料, 也不得到含锡高的生产环境中。

1.2 方法

1.2.1 样品收集 采集 24 h 尿液, 样品加入 1% 硝酸保存。

1.2.2 检验方法 使用经计量认证认可的电热 M6MKII 原子吸收分光光度计, 以石墨炉原子吸收光谱法检测尿中总锡^[3]。

1.2.3 实验质量的控制 使用准确度和精密度高的尿锡分析方法是保证实验结果可靠的关键。在本项目的实验过程中, 每个样品测定平行样, 以确保其精确度, 标准曲线的相关系

数必须达到 0.99 以上, 每 20 个样品重做一次标准, 以保证实验的准确度。

1.2.4 统计方法 (1) 首先以正态性 D 检验确定尿锡所服从的分布, 从而确定参考值范围的统计方法, 若服从正态分布使用 t 检验, 若不服从正态分布使用百分位数法。取单侧 95% 上限值确定其正常值范围。(2) 分别按年龄、性别分组, 对年龄、性别的差异进行统计学分析, 以 $P < 0.05$ 为有统计学意义。若差异有统计学意义, 分别统计各组的参考值范围, 若差异没有统计学意义, 合并各组资料, 统计总体的参考值范围。所有数据用 SPSS 软件进行分析。

2 结果

2.1 尿锡检测结果

将尿锡检测数据按性别分组作 D 检验发现, 男女两组经显著性检验, $P < 0.05$ 均属正偏态分布, 故对数据进行百分位数法处理。表 1 是 3 000 名健康成人尿锡百分位数含量值, 以此研究数据的弥散程度。从表 1 可以发现, 男女组数据均从第 90 百分位数开始, 偏离中位数 (P_{50}) 的程度开始显著增大 (偏离中位数 100% 以上)。

表 1 广州市正常成人尿锡结果百分位数含量统计 $\mu\text{g/L}$

性别	P_5	P_{10}	P_{25}	P_{50}	P_{75}	P_{90}	P_{95}
男性	0.9	3.5	9.9	16.1	30.9	50.3	76.4
女性	2.3	4.9	11.6	18.3	32.8	53.6	75.9
合计	2.2	3.6	10.0	16.8	31.8	52.3	76.0

2.2 尿锡含量与性别的关系

人体内尿锡含量属对数正态分布, 本次对男女尿锡含量差异进行了显著性检验, 表 2 表明, 尿锡水平性别差异具有统计学意义 ($P < 0.05$)。

表 2 广州市正常成人尿锡结果性别比较 $\mu\text{g/L}$

性别	n	G	s	P
男性	1 500	14.3	3.2	<0.05
女性	1 500	17.2	3.9	

2.3 尿锡含量与年龄的关系

将 3 000 例尿样分成 18~30 岁、31~42 岁和 43~55 岁 3 个年龄组进行比较, 结果表明, 尿锡含量年龄差别无统计学意义 ($P > 0.05$)。

3 讨论

锡中毒会引起皮肤黏膜刺激症状、低血钾症^[4], 肝脏及神经系统损伤, 干扰内分泌功能等^[5], 并对人体性激素的代谢有影响^[6], 具有免疫毒性^[7], 能够明显抑制淋巴细胞的功

收稿日期: 2008-11-26 修回日期: 2009-05-04

基金项目: 广州市医药卫生科技项目 (编号: 2006-YB-122)

作者简介: 麦剑平 (1971-), 女, 副主任技师, 现从事理化检验工作。

能,即抑制淋巴细胞的抗肿瘤作用^[8]。基于锡污染的普遍性和危害性,评价锡对人体健康的风险显得极为重要。本次调查显示,健康成人尿锡含量在年龄间的差异无统计学意义($P>0.05$),因而将各年龄组结果合并,进行统计学正态性D检验,结果表明尿锡含量分布呈正偏态,正常成人性别间的差异有统计学意义,分别对每组含量进行统计学正态性D检验,结果男女组尿锡含量分布均呈正偏态。男性组正常均值为 $16.1\mu\text{g/L}$,95%上限值为 $76.4\mu\text{g/L}$;女性组正常均值为 $18.3\mu\text{g/L}$,95%上限值 $75.9\mu\text{g/L}$ 。从第90百分位数开始,偏离中位数的程度显著增大。

参考文献:

[1] Forsyth D S Jay B Organotin leachates in drinking water from chlorinated poly(vinyl chloride) (PVC) Pipe [J]. Applied Organometallic Chemistry 1997 11: 551-558.
[2] Kannan K Tanabe S Tatsukawa R Occurrence of butyltin residues in

certain foodstuff [J]. Bull Environ Contam Toxicol 1995 55: 510-516
[3] 徐伯洪, 闫慧芳. 工作场所有害物质监测方法 [M]. 北京: 中国人民公安大学出版社, 2003: 338
[4] 唐小江. 10起三甲基氯化锡中毒事故及56例患者的血钾分析 [J]. 中国职业医学, 2004 31 (1): 11-13.
[5] 梁淑轩, 孙汉文. 有机锡的环境污染及监测方法研究进展 [J]. 环境与健康杂志, 2004 21 (6): 425-427.
[6] Heinrich D D Steckebroek S Klingmuller D Inhibition of human cytochrome P450 aromatase activity by butyltins [J]. Steroids 2001 66 (10): 763-769
[7] De Santiago A Aguilar Santelices M Organotin compounds decrease in vitro survival, proliferation and differentiation of normal human B lymphocytes [J]. Hum Exp Toxicol 1999 18 (10): 619-624
[8] Whalen M M Loganathan B G Kannan K Immunotoxicity of environmentally relevant concentrations of butyltins on human natural killer cells in vitro [J]. Environ Res 1999 81 (2): 108-116

工作场所空气中甲酸 酯的溶剂解吸气相色谱测定法

Study on solvent desorption gas chromatography for detection of butyl formate in air of workplace

赵玉静¹, 徐志洪²
ZHAO Yu-jing, XU Zhi-hong

(1 沈阳市第九人民医院, 辽宁 沈阳 110024 2 沈阳市疾病预防控制中心, 辽宁 沈阳 110031)

摘要: 采用 PEG-6000色谱柱、氢焰离子化检测器、二硫化碳解吸, 对作业场所空气中甲酸 酯的溶剂解吸气相色谱测定方法进行分析。经模拟现场应用, 证明该方法适用于作业场所甲酸 酯的含量检测。

关键词: 甲酸 酯; 溶剂解吸; 气相色谱
中图分类号: O623.624 **文献标识码:** B
文章编号: 1002-221X(2009)04-0297-03

甲酸丁酯 (butyl formate) 是一种无色透明易挥发有香味的液体, 广泛应用于有机合成、香精制造、乙酸纤维素、溶剂、杀虫剂、杀菌剂等的生产中, 并以蒸气的形式存在于空气中, 可经呼吸道、消化道和皮肤吸收。低浓度有刺激性, 高浓度可致肺水肿、呼吸困难、麻醉、昏迷和死亡。免经口的 ID_{50} 为 2.656 mg/kg 人吸入 $43.5\text{ g/m}^3 \times 21\text{ min}$ 可致呼吸困难、昏迷和死亡^[1]。根据《车间空气中有毒物质监测研究规范》的要求^[2], 参考国内外卫生标准与方法相关资料^[3-6], 我们对甲酸丁酯的溶剂解吸气相色谱测定法进行了探讨。

1 实验方法

1.1 原理

作业场所空气中甲酸丁酯用活性炭管采集, 二硫化碳解吸, 经聚乙二醇-6000柱分离, 氢焰离子化检测器检测, 以保留时间定性, 峰高定量。

1.2 试剂

甲酸丁酯 (分析纯); 二硫化碳 (分析纯), 经色谱检查无干扰峰; 聚乙二醇-6000 (PEG-6000), 色谱固定相; Chromosorb W AW DMCs 60~80目; 活性炭采样管 (市售)。

1.3 仪器

采样泵: 0~1 L/min; 微量注射器: 1, 10, 100 μL 具塞试管; 5 mL GC-9A气相色谱仪, FID Easy 3000色谱工作站。4.4 n8甲酸丁酯的信噪比不低于 3:1; 柱长: 2 m $\times$ 3.2 mm玻璃柱, 聚乙二醇-6000:Chromosorb W = 10:100 柱温 70℃, 检测室温度 150℃, 进样口温度 150℃, 氮气流速 80 mL/min 氢气流速 0.6 kg/cm², 空气流速 0.4 kg/cm²。

1.4 采样

短时间采样: 打开活性炭管两端, 50 mL端连接采样, 以 200 mL/min流量采集 15 min空气样品。长时间采样: 以 100 mL/min流量采集 2~8 h空气样品。个体采样: 打开活性炭管两端, 佩戴在采样对象的前胸上部, 尽量接近呼吸带, 以 100 mL/min流量采集 2~8 h空气样品。采样后, 立即封闭活性炭管两端, 置清洁容器内运输和保存。

1.5 分析步骤

1.5.1 对照实验 将带到现场但未采样的活性炭管与样品同时分析, 作为空白对照。

1.5.2 样品处理 将前后两段的活性炭分别倒入具塞试管中, 各加入 1 mL二硫化碳解吸, 塞紧管塞, 放置 30 min 其间振摇数次后分析。

1.5.3 标准曲线的绘制 于 25 mL容量瓶中加入少量二硫化

收稿日期: 2009-05-20

作者简介: 赵玉静 (1964-), 女, 副主任医师