

人发微量元素 分析及其应用

盛士骏 沈大路 著

群众出版社

一九八二年·北京

人发微量元素分析及其应用

盛士骏 沈大路著

群众出版社出版 新华书店北京发行所发行

京安印刷厂印刷

787×1092毫米 32开本 2.75印张 54千字

1982年4月第1版 1982年4月北京第1次印刷

统一书号：13067.67 定价：0.25元

印数：00001—10000册

前 言

本书主要反映近十几年来国内外研究人发中的微量元素的进展和应用潜力。文中通过对人发的分析,为利用人发微量元素谱来诊断疾病、监测环境、研究生态系统、进行生物地球化学调查以及作法医学鉴定等,提供了线索、实例和背景值资料,并对人发样品的采集、处理和常用的分析方法作了介绍。

本书可供从事医学、化学、生物学、地学等领域的科研、教育、技术和生产部门的工作者参考。

在本书所用的分析数据中,参加人发分析工作的有张桂兰、岳淑容、吴桂春、贺振东、吕瑞康等同志。

盛士骏 沈大路

一九八一年九月

目 录

一	“人发记录丝”的特殊功能	(2)
1	人发的天然性质	(2)
2	人发的一般功能与用途	(3)
3	“人发记录丝”的微量元素信息	(4)
二	人发的采集、处理和分析方法	(8)
1	人发样品的采集	(8)
2	人发样品的处理	(8)
3	常用分析方法与部分测定结果	(9)
	①中子活化分析法	(10)
	②发射光谱法	(11)
	③原子吸收光谱法	(14)
	④用极谱催化波法测定人发中的铅	(16)
	⑤毛发中硒的荧光测定法	(16)
	⑥部分背景值资料	(17)
三	利用“人发微量元素谱”作法医学鉴定的潜力	(23)
1	在刑事侦查工作中应用毛发分析的简例	(24)
2	分析头发鉴定性别	(25)
3	鉴别精神分裂症与智力落后	(33)
4	分析头发了解习性	(35)
四	关于人发中的硒	(36)
1	人发硒的“指示”	(37)
2	人发硒的背景值	(42)

五	利用“人发微量元素谱”诊断疾病.....	(50)
1	癌症与人发中的微量元素.....	(51)
2	糖代谢与人发中的铬(cr).....	(52)
3	心血管疾病与人发中的微量元素.....	(54)
4	蛋白质缺乏症与人发中的微量元素.....	(55)
5	癫痫病人头发中缺锰.....	(55)
6	其它病症.....	(55)
六	研究人发中的微量元素探索地方病的病因.....	(57)
1	以东北、华北部分地区为主的初期探索阶段(1974年以前).....	(58)
2	以对比三大病区为主的进一步调查(1974—1975年).....	(61)
3	对山东、云南和四川东部克山病病区的补充调查(1975—1977年).....	(65)
七	分析毛发监测环境.....	(74)
1	人发中的铅和锌.....	(74)
2	人发中的砷.....	(75)
3	人发中的汞.....	(76)
八	展望新的领域.....	(78)

六十年代以来，对人和动物毛发的研究在国际上引起了广泛的兴趣和极大的重视，涌现出一股世界性的人发研究热；一连串有关研究毛发的专用术语如“人发记录丝”、“人发显示”、“人发微量元素谱”、“人发诊断”、“人发密码”等相继面世，简直使人感到有些眼花缭乱。

一九七八年十月，在美国佐治亚州的亚特兰大还专门召开了第二次国际性的人发研究学术讨论会。许多科学家认为：在医学和环境科学方面，人发微量元素分析已广为应用；在生态学、法医学以及生物地球化学等学科领域，也显示出具有广阔的应用前景。另外，现设在奥地利首都维也纳的国际原子能研究机构（I·A·E·A）的科学家，也正在全球范围收集头发的分析数据，以作为了解世界人发中微量元素正常含量的基础背景值数据；对有些头发的分析项目已达到四十种元素以上。他们的工作成果和所取得的进展是颇引人注目的。

国内自七十年代初起，首先从环境与人体和环境与疾病等方面，开始研究国内人发中微量元素的含量及其变化规律，积累了一些本底资料，并在探索地方病致病原因和采取预防措施等方面（如克山病、大骨节病、甲状腺肿、克汀病等），取得了一定的进展。

应该指出：人发分析最早受到注意的是它在法医学上的应用。法医学研究人员曾希望通过测定头发中微量元素的含量，使在犯罪地点获得的头发样品与某一特定的个人联系起来。

一 “人发记录丝”的特殊功能

科学家们曾预言：一旦全世界研究人发的专家们在大量分析全球各地区人发的基础上，就他们检验的人发“基准线”数值取得一致意见，那么，一根头发就可以说明它的主人的性别、大致年龄、人种及国籍、居住地的环境、健康与营养状况、饮食特点、习惯和嗜好、职业影响、受污染威胁的程度以至于遗传基因等。分析人发中的微量元素竟然能有这么大的功能和作用，这在五十年代以前确是难以想象的。然而，随着现代科学技术的飞速发展，至八十年代它正在变为现实。

近十年来，人发已被作为一种十分理想的“活体组织检查”材料和研究环境生物科学的一种良好的指示性分析样品。

1 人发的天然性质

当胎儿在母体中生长到第三个月时，头发就开始生长了。人发实际上亦是人皮肤的一种附属器官。象血液和其它组织一样，头发也是处在不断的新陈代谢之中。所以在人的一生中，旧发不断为新发所代替。头发并不是直立于皮肤表面，而是倾斜地生立于皮肤中。其外露的部分称毛干，尖端称毛尖，在皮肤内的称毛根，毛根外有毛囊包着，下部是膨大的毛球。头发的表层是由角质化的上皮细胞组成，借毛根部的活细胞不断地增长。毛囊由毛根鞘和结缔组织鞘两部分组成，后者有血管和神经，特别是伸入毛球的毛乳头，有丰

富的毛细血管和淋巴管丛。这是体内微量元素和其它代谢产物积累于头发内的主要通道。

人发是人体排除矿质元素和其它代谢产物的排泄途径之一。毛发的有机成份主要是一种蛋白质，叫角蛋白，是由三股螺旋状的多肽键形成的生物大分子，其中含有大量的含硫氨基酸单元；它的巯基（—SH）极易与重金属元素结合（如铅、汞、砷、镉等），可能是打开双硫键（—S—S—）形成金属的桥键（—S—M—S—）。例如，砷（AS）就极易被排泄而进入毛发中，其含量远高于人体的其它组织。

一般来说，人发的直径为0.05—0.125毫米，平均直径为0.08毫米。生长速度受多种因素如年龄、季节、性别和生长部位等因素的影响，其平均生长速度为0.10—0.40毫米/天。头发的生长寿命大约有1400—1700天。头发的根数因人种不同而有较大的差异，少的个人只有3—4万根，多的则可达14—15万根。有人统计过不同颜色头发的平均根数：金发为14万根，黑发为1.08万根，赤发为9万根。

2 人发的一般功能与用途

头发的主要功能是保护头部，防止或减轻头部受伤，阻止太阳光中紫外线和红外线损害脑部，在冬天还有保温的作用。另外，对美化容颜的作用也是不容忽视的。

头发还是一种大可利用的生物资源。由于头发中含有大量氨基酸，世界各国都十分重视发展从头发中提炼氨基酸的科学研究和生产。如将头发中分解出来的氨基酸掺入到食品里去，就成了人体的重要营养物质，能保证人体的正常发育和成长。国外，曾在一些学龄儿童中试验，在一餐主食面包里添加0.5克赖氨酸，结果儿童的体质与智力有显著的增

强。到目前为止，已可从头发中提炼出十八种氨基酸。化验结果还证明，中国人的头发里氨基酸含量较高，国外从中国进口的短发都用以做生产氨基酸的原料。由于我国人口居世界首位，头发资源极为丰富（以每人每月理发剪下来的头发平均为10克计，全国每月就具有10万吨的头发商品潜力），它已成为我国传统的重要出口商品之一。

头发还是一种很重要的工业原料。它具有耐腐蚀的特点，可以将它织造成“发布”、“发网”等，成为染料、化肥等化工部门生产过滤酸碱等液体的重要材料。在气象部门，利用头发有感受温、湿的功能，装置在气象仪器里，用以测定大气的环流变化和风、雨情况等。用碎头发沤成的肥料中含有大量的胱氨酸、精氨酸等氨基酸，庄稼吸收了氨基酸，生长得快，果实饱满。

3 “人发记录录”的微量元素信息

人发的生物化学的代谢转变十分缓慢，重金属元素一旦沉积“固定”其中后，就不容易再被吸收。角质蛋白的这种代谢极为缓慢的特点，使人发（毛发）具备了能“记录”矿物质元素在人体内积蓄情况的功能。此外，毛发作为反映环境条件影响的指示物，其中的金属元素含量可反映出某个时期内由于慢性接触所造成的体内积蓄程度。人发每月如以生长1厘米计，可在离毛根1厘米处，切段做分析，这样就能够追踪观察以月为单位的历时动态变化。例如，有人为了研究发汞（Hg）随头发的生长而滞留在头发中的过程，把汞中毒病人的头发从头皮起每厘米切段做分析，结果证明汞中毒病人头发中汞含量的变化正好与该人接触汞的“履历”相吻合。这种测定离毛根处各个不同距离人发段落中元素浓度的

方法，被称为是“切片放射化学分析法”。它既可反映历史上的元素水平（如分段测定女性的长发），又可追记历史上的某些微细变化，记录下大量的微量元素信息。所以，国际上将人发视为一种比较理想的、能反映环境与人体相联系的“生物记录丝”。

有一段这样的故事——

法国著名军事家拿破仑，在滑铁卢战败后，被流放到靠近赤道的法属圣赫勒拿岛，于一八二一年五月五日死去。对拿破仑之死，过去一直众说纷纭。据美国《百科全书》记载，拿破仑死于胃病，法国人则认为是被人毒死的，但都因根据不足而无定论。

在拿破仑去世一百多年之后，由于利用了中子活化分析技术，科学家才得以对遗留下来的一根拿破仑本人的头发进行了分析，发现他的头发里砷的含量大大超过正常人的水平，为正常人的40倍。据此，又分析了拿破仑的病历，证明他生前为治疗梅毒曾服用过大量的砒霜（砷），因此断定他是死于砷中毒。正是由于在拿破仑的“头发记录丝”中保存了砷元素的信息，这才揭开了拿破仑死因之谜。

还有一些研究结果也已证明，人发内某些矿质元素，特别是重金属元素的含量，和人体内部器官所含这一些元素的含量之间明显相关。如印度已婚妇女喜爱在额上点硃红印记（含铅的颜料），通过母体的吸收影响到胎儿，测定胎儿头发中铅的含量，竟有高达上千ppm的，为正常人的几百倍。

有人用大白鼠和牛作为实验动物，研究经口饲以醋酸镉以后，测定其毛发、肝脏血液及尿中镉的含量，探讨各个器官、组织及体液间的相互关系，提出通过分析动物的毛可以

成为诊查潜在性镉中毒的有效手段。为此，有的专家认为，毛发完全可以做为活体组织检查的材料，将成为临床病理学的常规方法，即所谓“化学活检法”。在地球化学领域内，有人曾用测定当地居民头发中矿质元素含量的方法，作为勘查该地区岩石化合物中微量元素的手段。

随着对毛发分析和研究工作的不断深化，国内外对一些特殊的毛发样品格外重视。上面已提到的测定拿破仑的一根头发就是一例。前些时候，对辽宁省宽甸县所发现的毛孩的毛发进行分析，为综合研究毛孩提供了有用的科学资料。曾经设想，如能对我国为数不少的出土古尸的头发进行分析研究，这将是世界上最宝贵的历史环境化学背景值资料，因为它们纪录了几千年前环境对人体影响的微量元素信息。通过对长沙市郊马王堆中出土的一具二千一百多年前西汉女尸头发的分析，证明她的血型为A型。可见人的血型也可通过头发来鉴定。一九八一年初，报纸报道过由中国科学院古脊椎动物与古人类研究所、北京医学院和一二六研究所联合对湖北神农架林区发现的“野人”毛发进行物理性质鉴定的结果：除了对毛发压模制片，观察其表皮花纹、髓腔形态外，还作了组织切片，并同熊、金丝猴、猩猩和人的毛发进行了比较，证明所采集到的“野人”毛发无论表皮、髓质的形态，还是细胞结构，均与熊、金丝猴、猩猩不同，而与人类相近。神农架地区的老百姓还相信，把“野人”毛烧成灰，是治心血管疾病的灵药。这些“野人”毛，有的呈红棕色，有的显黄棕色，长一般为四、五十厘米，比人的头发还细，一次能搜集几百根。我们认为：如对这些“野人”毛做微量元素谱分析，并与人发微量元素谱和其它动物毛的微量元素谱

作比较，定能有所发现。

头发与人体健康的关系早已为人们所关注。我国古时就有比喻：“凤毛麟角”察全身。中医的理论也谈到：“发为血之余”，认为头发的生长与血有密切的关系；“肾者……其华在发”，认为头发的生长与脱落同肾气之盛衰有关。

到目前为止，科学实验已证明，组成一切生命的元素共有二十四种。占人体组成百分之九十九以上的元素由氢(H)、氧(O)、碳(C)、氮(N)、钠(Na)、镁(Mg)、磷(P)、钾(K)、钙(Ca)、硫(S)等十一种元素所组成，其余部分(少于百分之一)如钼(Mo)、铜(Cu)、锌(Zn)、碘(I)、钴(Co)、铁(Fe)、硒(Se)、铬(Cr)等十三种微量元素也都是人体所必需的。如铁是血红蛋白和肌红蛋白转运氧的关键元素；铜存在于十余种酶中；碘是甲状腺激素的重要成份。另一些微量元素如汞(Hg)、铅(Pb)、镉(Cd)、砷(As)、钡(Ba)等，则被认为对人体是有害的。可以这样说：人体中一旦缺少某种必需的微量元素，哪怕是极微量的，也可能引起身体的变化，这有时需要经过很长一段时间后，才会引起人们的注意。而对人体有害的某些微量元素，如长期不断地在体内蓄积，也同样会严重危害人们的健康。所以，及时调查研究水生生态系统和陆地生态系统各种元素的本底值和受到污染的程度，同时监测人体某些元素的变化状况，已被提到了重要的日程上来；而人和动物的毛发分析，正为研究这一重要领域开拓了大有希望的前景。

二 人发的采集、处理和分析方法

1 人发样品的采集

在正常情况下，对所选定的对象采集头发样品，一般以2—5克为合适。如遇特殊情况（如刑事侦查需要搜集毛发），取样量还可以减少，甚至几根亦可。采集头发样品比较方便易行，对受检者毫无痛苦，如果能结合理发收取发样则更受欢迎。作为分析样品的人发，应该只留取同一部位之头发。目前，对男性以取枕部头发为准，女性则因发式而异，原则上以剪取短发为宜。

人发样品不但容易获得，而且经久不会变质腐烂，可以长久保存。人发中的各种微量元素，其含量一般比血清和尿液中的浓度要高出几十倍到几百倍，且呈不可逆状态，比较稳定，相当“牢固”，并且是连续性的将丰富的人体信息通过微量元素谱储存于“记录丝”中。无怪有人把“人发记录丝”视为是一种无与伦比的具有法律价值的验证性材料。

2 人发样品的处理

毛发样品在进行分析前必须充分洗涤干净，以除去尘埃和各样杂质，并且要防止再污染（如利用不合适的洗涤剂）。国内现常用的洗涤毛发的方法大致有以下几种（实验室法）：

1 将毛发（主要是人发）用超纯氨水配制的5%稀溶液浸泡半小时，然后用自来水漂洗数遍，再用蒸馏水和二次蒸馏水洗净后，置于烘箱中用105—110℃温度烘1小时，

取出后置于干燥器中保藏。

Ⅱ 将发样放在温度为40—50℃的1%合成洗衣粉溶液中浸泡半小时，再用自来水漂洗二十余次，最后用蒸馏水漂洗2—3次，置于烧杯中用70—80℃温度在烘箱中烘干二十四小时。灰化前保藏于干燥器中。

Ⅲ 将发样先用1%的“海鸥”洗净剂浸泡，再用普通蒸馏水洗净，最后用无离子水清洗三次，在60℃下烘干。

必须指出：因为要分析人发中的微量元素，在处理发样的过程中，剪碎头发时一定要用不锈钢的剪刀。有人做过这样的试验，用下列三种方法进行处理并作了比较：

Ⅰ 用1%洗衣粉溶液洗净后，剪碎，用自来水漂洗数遍，再用蒸馏水洗三次，在60℃下烘干；

Ⅱ 先将头发剪碎后，用1%“海鸥”洗净剂浸洗，然后用普通蒸馏水洗净，再用无离子水清洗三次，在60℃下烘干；

Ⅲ 过程同Ⅱ，但不剪碎头发。

以上三种处理方法中，方法Ⅰ显示了有严重的镁污染，平均每克头发中含镁178微克；而相同发样如用方法Ⅱ和方法Ⅲ处理，每克头发中含镁仅为25.3和26.8微克。对铁、锌、锰、钼几种元素用上述三种方法中任何一种处理，均无显著的差异。以上试验说明，如用洗衣粉洗涤发样时，尤需注意镁的二次污染。

3 常用分析方法与部分测定结果

分析毛发中矿质元素的含量，国内外目前常用的分析方法主要有中子活化分析法、发射光谱法（包括电感耦合等离子

子体发射光谱)、原子吸收光谱法和X光荧光光谱法等。对个别元素的单项测定常用极谱催化波法测定钼;用2,3—二氨基联苯胺作试剂的荧光分光光度法测定硒(Se)。

由于人发化学组成的变动范围较之岩石、土壤、植物和天然水等样品更为广泛,加之分析仪器(手段)和分析方法也未尽统一,所以所测定的分析结果的变动幅度仍比较大。另外,从目前已掌握的国内外所做的人发分析基础数据来看,人种、年龄、性别、发色、职业接触、居住地区(环境气候条件)、饮食等等,对人发中微量元素的含量都有不同程度的影响,这需我们在采集样品与作分析比较时予以特别的注意;不过这些差异因素(或者称是这种特点)亦正是我们要广加利用的。国内现阶段测定人发应用比较多的方法是发射光谱法和原子吸收光谱法,中子活化分析在个别单位也具备了条件。

①中子活化分析法

利用中子活化分析法来分析人发中微量元素的含量是极为理想的。中子活化分析的突出之处在于:所需样品量极微,即使是一根细发或残留的一点点渍斑,也可以测出其中的元素;它灵敏度极高,检出限度可以达到 10^{-10} — 10^{-12} ,几乎所有的无机元素都能测定,并可同时测定一份样品中的几种到几十种元素;而且对分析后的样品不会有丝毫损伤。中子活化分析是使受检验的人发(或其它样品)得到中子的照射,这样人发中所含的各种元素就会产生与它相对应的放射性同位素,同时放出 γ 射线。因为不同的元素生成的放射性同位素不同,它们的半衰期也有异,其放射出来的 γ 射线的能量也有别,只要测定 γ 射线的能量,就可以知道受检样品中的

元素成份及其精确的含量。

自六十年代中期迄今, 国外用中子活化分析法测定了大量人发样品。如表 1 是用中子活化分析法测定人发中 6 种微量元素含量的分析结果。

表1 用中子活化分析法测定人发中6种
微量元素含量的分析结果*

元 素 例 数	含 量 范 围 (ppm)	检 出 限 度	
As	1250	0.020—8.17	10^{-10}
Hg	70	0.03—24.4	5×10^{-10}
Cu	29	7.64—54.5	10^{-10}
Zn	46	92.3—255	10^{-8}
Se	46	0.17—7.21	
Ag	26	0.92—21.2	

* 根据国外资料综合而成

②发射光谱法

用发射光谱法测定人发中的微量元素含量确有不足之处, 因为必须先将人发样品燃烧成灰分, 然后鉴定剩下浓集的矿质元素。这样, 势必破坏了人发样品的原样, 并且样品需要量也比较大, 一般情况下要用 2 克以上的烘干发样; 在技术、仪器条件跟不上时, 有的分析结果只能达到半定量的精度。但由于各种大、中型的发射光谱仪的设备比较普遍, 价格也不太昂贵, 同中子活化分析一样, 也能一次同时分析几十种元素, 因此, 发射光谱法目前仍是国内外在研究人发微量元素谱时常用的分析方法。

概括地说，发射光谱测定就是找出灰分中所含各种元素所射出或吸收的特定的光谱长。如把灰分放在碳电极上并通过强大电流时，就形成电弧，使灰分汽化，于是各种元素就会射出它自己所特有的波长的光，这光的强度与放在电极上的元素含量成正比。用发射光谱法分析人发的具体方法如下：

称取2—3克洗净烘干的发样，先放在马福炉中用200℃温度碳化，然后再升温至450—500℃下灰化，冷却后称重，测出灰分的百分含量，用感量0.02毫克的扭力天平称取3.0毫克灰分，加入20毫克光谱缓冲剂（光谱纯 K_2SO_4 与碳粉各10毫克）。用约0.01毫升的样品悬浮液点在6微米平头光谱纯碳电极头上，置于红外灯下烘干后在110℃的烘箱中烘半小时，保存于干燥器中。每个人发样品同时处理三对平头电极。

供制作标准曲线用的标准样品用光谱纯试剂合成，分高含量与微含量元素两套（供国内分析用的含量范围值可参阅表2）。

摄谱条件（以用Q—24中型石英摄谱仪为例）：狭缝12微米，三透镜聚光。每次曝光取一对处理好的电极，用交流电弧（如ДГ—2）以极距2微米、电流3.0A曝光一分钟。光谱干板可用天津感光胶片厂的紫外Ⅲ型板或进口板。用测微光度计测W值，以分析线对△W值对浓度对数做标准曲线，用固定曲线及三标准试样法进行定量分析，每个样品重复三次摄谱。