

上海室内外灰尘中多氯联苯及其人体暴露评估

李琛¹,余应新^{1,3*},张东平¹,冯加良¹,吴明红²,盛国英^{1,3},傅家谟^{1,3} (1.上海大学环境与化学工程学院,环境污染与健康研究所,上海 200444; 2.上海大学环境与化学工程学院,上海射线应用研究所,上海 200444; 3.中国科学院广州地球化学研究所,有机地球化学国家重点实验室,广东 广州 510640)

摘要: 2008年11月至2009年6月以气象学分4个季度测定了上海地区居民家庭室内外灰尘中多氯联苯(PCBs)的浓度.研究表明,春季和冬季室内灰尘中PCBs平均含量高于夏季和秋季,而室外灰尘中PCBs含量表现相反特征.单个室内样品 Σ PCBs浓度范围为 $1.0 \times 10^3 \sim 1.97 \times 10^6$ pg/g,室外为 n.d.~ 1.96×10^6 pg/g.此外,通过生理学的体外实验模拟人体胃肠消化过程,并利用响应面法研究影响PCBs生物有效性的因素,发现胆汁浓度相对于消化时间、液固比和污染物浓度对PCBs生物有效性影响最大.依据室内外灰尘中PCBs年平均浓度、生物有效性及灰尘摄入量计算得出,上海地区儿童和成人通过摄入灰尘人均PCBs的日暴露量分别为 $2.657 \times 10^2 \sim 1.078 \times 10^4$ pg/d和 $1.328 \times 10^2 \sim 5.392 \times 10^3$ pg/d.

关键词: 多氯联苯; 灰尘; 生物有效性; 响应面法; 暴露评估

中图分类号: X503.1 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2010)04-0433-09

Polychlorinated biphenyls in indoor and outdoor dust of Shanghai and exposure assessment of them to human. LI Chen¹, YU Ying-xin^{1*}, ZHANG Dong-ping¹, FENG Jia-liang¹, WU Ming-hong², SHENG Guo-ying^{1,3}, FU Jia-mo^{1,3} (1.Institute of Environmental Pollution and Health, School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China; 2.Shanghai Applied Radiation Institute, School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China; 3.State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China). *China Environmental Science*, 2010,30(4): 433~441

Abstract: Seasonal concentrations of polychlorinated biphenyls (PCBs) in indoor and outdoor dust in Shanghai during the period from November 2008 to June 2009 were determined. Concentrations of PCBs in indoor dust in the spring and winter were higher than those in summer and autumn. However, the opposite profiles were found in outdoor dust. The total concentrations of PCBs in individual samples ranged from 1.0×10^3 to 1.97×10^6 pg/g and from n.d. to 1.96×10^6 pg/g for indoor and outdoor dust samples, respectively. In addition, the factors affecting the bioaccessibility of PCBs in dust, which included bile content, ratios of liquid to dust, incubation time and concentrations of PCBs, were investigated with response surface methodology using an *in vitro* test that simulated the human gastrointestinal digestion. The results showed that bile content played the most important role among the factors. On the basis of the concentrations and bioaccessibility of PCBs, and the amount of ingested dust, human intakes of PCBs via dust ingestion were estimated as $2.657 \times 10^2 \sim 1.078 \times 10^4$ pg/d and $1.328 \times 10^2 \sim 5.329 \times 10^3$ pg/d for children and adults, respectively.

Key words: PCBs; dust; bioaccessibility; response surface methodology (RSM); exposure assessment

多氯联苯(PCBs)是斯德哥尔摩公约中优先控制的12类有机污染物之一^[1].进入人体的PCBs可能对皮肤、肝脏、胃肠系统、神经系统、生殖系统、免疫系统的病变甚至癌变都有诱导效应^[2].对于室内外灰尘中PCBs的研究,国外有较多的报道^[3-10],国内文峰等^[11]发现计算机内灰尘

中的PCBs平均含量为 7.23×10^{-2} mg/g;李欣年等^[12]发现上海市大气颗粒物中的PCBs以5~8

收稿日期: 2009-09-15

基金项目: 国家“973”项目(2008CB418205);国家重点实验室开放基金(OGL-200903);上海市重点学科项目(S30109)

* 责任作者, 副研究员, yuyingxin@staff.shu.edu.cn

氯的高氯 PCBs 为主;刘耕耘等^[13]发现北京大气总沉降样品中的 PCBs 含量水平为 4.47~7.08ng/g, 平均为 5.52ng/g, 其他相关报道较少.

室内灰尘对人体暴露主要是通过皮肤吸附、吸入和非饮食摄入.人体健康风险评估中,人体内暴露水平是不可或缺的数据.然而人体样品由于难以采集,获得的数据相当有限,研究者常采用环境介质中污染物的浓度、摄入量和摄入频率对人体的内暴露及其风险进行评估.实际上,进入人体消化道的污染物只有释放到肠液的部分才能被小肠吸收,这部份污染物通过小肠吸收,经“首过效应”,肝脏代谢后进入人体血液循环(即人体内循环),对人体的靶器官产生作用,因此在环境健康研究中,常将从载体释放到肠液部分的污染物占总量的百分比称为生物有效性,而将进入人体内循环部分的污染物占总量的百分比称为生物利用度.近年来,常采用体外实验,模拟人体的胃肠消化过程,研究污染物的生物有效性,替代其生物利用度评估污染物的人体暴露^[14-24].

为了解上海居民家庭室内外灰尘中 PCBs 对人体的暴露,本研究通过主动采样方式分季度采集该地区室内外灰尘,测定其中 PCBs 的浓度.采用中心组合设计,应用生理学的胃肠模拟实验,研究影响 PCBs 生物有效性的因素,测定灰尘中 PCBs 最高及最低生物有效性,并结合 PCBs 的环境浓度及人体对灰尘的暴露量,评估通过摄入灰尘中的 PCBs 对人体的暴露水平.

1 材料与方法

1.1 样品采集、处理与分析

2008年11月2日至2009年6月28日以气象学分4个季度在11个地点共采集88个上海居民家庭室内外灰尘样品,其中室内外灰尘样品各44个,采样点分布如图1所示.用吸尘器采集室内灰尘,用不锈钢药匙采集室外灰尘.灰尘过65目不锈钢筛,冷冻干燥至恒重.每采集6个室内样品用无水硫酸钠代替灰尘做方法空白.

称干燥的灰尘样品0.2g,加入回收率指示物¹³C-PCB141和PCB209,用正己烷-丙酮(V:V=1:1)索氏抽提72h.浓缩抽提液,用正己烷:

二氯甲烷(V:V=1:1)混合液淋洗,硅胶-氧化铝复合层析柱净化^[25].将收集的样品浓缩,过凝胶渗透色谱柱(填料为200~400目S-X3生物珠)后加内标¹³C-PCB208,浓缩,转移,氮吹,定容至50 μ L,4 $^{\circ}$ C保存至分析.

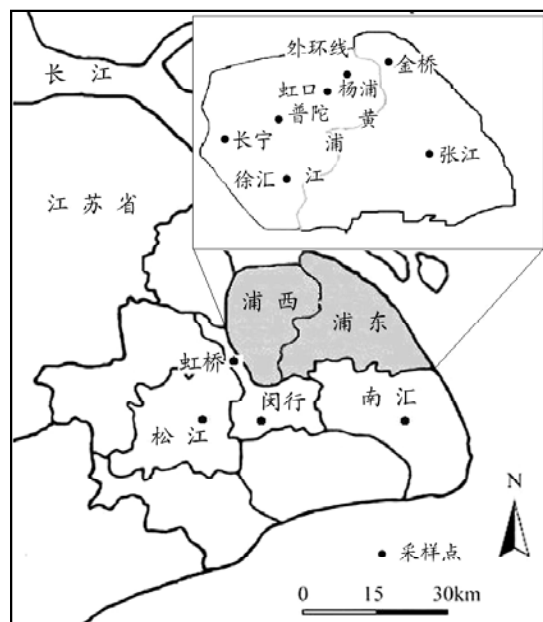


图1 采样点分布示意

Fig.1 Schematic map of sampling sites

1.2 主要试剂

PCBs 混合标准样品(PCB16,18,19,22,25,28,44,52,56,66,67,71,74,82,87,99,110,138,146,147,153,173,174,177,180,187,194,195,198,203,206) 购自美国 AccuStandard 公司.¹³C-PCB141 和 ¹³C-PCB208 购自美国剑桥同位素实验室,PCB209 购自美国 Supelco 公司.粘蛋白和胆粉购自美国 Sigma 公司,胃蛋白酶和胰酶购自德国 Merck 公司.丙酮、正己烷和二氯甲烷(上海国药集团化学试剂有限公司)经玻璃系统重蒸后使用.80~100目硅胶(青岛海洋化工厂)和100~200目中性氧化铝(上海国药集团化学试剂有限公司)用二氯甲烷索氏抽提72h,干燥,分别于180 $^{\circ}$ C和250 $^{\circ}$ C活化12h后加入3%去离子水,硅胶和氧化铝平衡过夜后于正己烷中保存.Na₂HPO₃·12H₂O和NaH₂PO₃·2H₂O 购自上海国药集团化学试剂有限公司.200~400目S-X3生物珠(Bio-Beads S-X3)购自美国 Rio-Rad 公司.纯水用 Elix 系统(美国 Millipore 公司)制备,纯水121 $^{\circ}$ C高温灭25min得

到无菌水。

1.3 生物有效性测定

1.3.1 消化液的制备 粘蛋白液:1L 水中加入 4.0g 粘蛋白,121℃ 高温灭菌 15min。

胃酸:用 1L 无菌水配制 0.6mol/L 的 HCl 溶液,向其中加入 0.09g 胃蛋白酶,配成胃酸液。取 800mL 粘蛋白液和 100mL 胃酸液混合得到胃液。

小肠液:1L 无菌水中加入 12.5g NaHCO₃,3.0g 胆粉,0.9g 胰酶,42.4g Na₂HPO₃·12H₂O 和 7.4g NaH₂PO₃·2H₂O 配成小肠液。

1.3.2 体外实验过程 在前期饱腹条件的基础上,适当改进后进行空腹条件下体外实验^[14-15],其主要过程如下:向含有 PCBs 的二氯甲烷溶液中加入灰尘样品,充分混合后放置一段时间,让柔和的高纯氮气流使二氯甲烷挥发,制备成受 PCBs 污染的灰尘样品。加入 12mL 胃液,pH 值为 1.5±0.1,在 37℃ 下消化 2h 后再加入 6mL 小肠液,pH 值为 7±0.1,再在 37℃ 下消化 4h。消化过程在无氧条件下进行。消化完毕后,混合液在 3000×g 下离心,过 0.45μm 膜后,加入回收率指示物(¹³C-PCB141 和 PCB209),萃取^[16]。用浓 H₂SO₄ 剧烈振荡净化,静置过夜,用硅胶-氧化铝复合层析柱净化,添加内标浓缩定容后 4℃ 保存待分析。

1.4 仪器分析

用电子轰击源(EI)6890N-5975 气相色谱-质谱联用仪(GC/MS,Agilent)测定样品。高纯氦气为载气,进样口温度为 280℃,1μL 无分流进样。色谱柱为 DB-5MS(60m×0.25mm×0.25μm,J&W Scientific, USA),柱流速为 1.0mL/min,升温程序为:110℃ 保留 1min 后以 10℃/min 升至 200℃,以 1℃/min 升至 250℃,再以 8℃/min 升至 290℃,保留 10min,以 20℃/min 升至 300℃,保留 10min,最后 300℃ 下运行 10min。离子源温度为 230℃,采用选择离子模式,选择离子为分子离子。

1.5 质量控制与质量保证

在进行样品分析过程中,每个样品都添加回收率指示物以控制整个流程的回收率。同时进行方法空白,加标空白,基质加标,基质加标平行样及样品平行样分析。样品定量分析采用 7 种浓度混合标样(1~100ng/mL),用内标法建立过原点工

作曲线,除个别化合物外,绝大部分校正曲线的相关因子均大于 0.99。每个工作日测定样品前,采用已知浓度的标准溶液检测已经建立的工作曲线是否可用,测定值与已知值之差必须在 20% 以内,否则重新建立工作曲线。采用约为 5 倍信噪比浓度的标样,平行分析 6 次取其标准偏差 *s*,以 3.36*s* 为仪器检出限(IDL)。采用该方法,PCBs 的仪器检出限为 0.4~3.0pg。根据仪器检出限,以 0.2g 灰尘样品处理最后定容体积为 50μL 为基准,以上化合物的方法检出限(MDL)为 1.1~7.6pg/g。回收率指示物 ¹³C-PCB141 的回收率平均为(95±8.8)%, PCB209 的回收率为(101.8±10.4)%。

1.6 响应面实验设计及数据分析

中心组合设计建立实验模型以小肠消化时间(*X*₁),胆汁浓度(*X*₂),液固比(*X*₃),污染物浓度(*X*₄) 值为自变量,+2,+1,0,-1,-2 分别代表自变量水平,按方程 $x_i=(X_i-X_0)/\Delta X$ 对自变量进行编码。其中 x_i 为自变量的编码值, X_i 为自变量的真实值, X_0 为实验中心点处自变量的真实值, ΔX 为自变量的变化步长(表 1)。按照 Design Expert 软件最小二乘法拟合的方案设计实验,4 个自变量 5 个自变量水平共计 30 种组合。

表 1 响应面法实验设计参数

Table 1 Parameters of RSM experimental design

因素	代码		水平				
	编码值	真实值	-2	-1	0	1	2
小肠消化时间(h)	x_1	X_1	0.5	2.375	4.25	6.125	8
胆汁浓度(g/L)	x_2	X_2	1	2.5	4	5.5	7
液固比	x_3	X_3	50	100	150	200	250
污染物浓度(ng/g)	x_4	X_4	10	20	30	40	50

注: $x_1=(X_1-4.25)/1.875$; $x_2=(X_2-4)/1.5$; $x_3=(X_3-150)/50$; $x_4=(X_4-30)/10$

生物有效性与消化条件关系模块的数据分析作图软件为 Design Expert(Version 7.1.3)软件,其他数据用 Sigma Plot 9.0 和 Microsoft Excel 软件分析作图。

根据 Yu 等^[15]研究,污染物在人体胃肠中的生物有效性(Ba)计算式为:

$$Ba = \frac{m_{\text{释放PCB}}}{m_{\text{总PCB}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $m_{\text{释放PCB}}$ 为 PCB 从基质中释放到溶液中的质量; $m_{\text{总PCB}}$ 为 PCB 的总质量.

中位值为 $1.28 \times 10^4 \text{pg/g}$,上海地区室内灰尘中 PCBs 浓度与其他地区相比,处于较低水平(表 2).

2 结果与讨论

2.1 浓度特征

上海地区家庭室内灰尘中 ΣPCBs 浓度范围为 $1.0 \times 10^3 \sim 1.97 \times 10^6 \text{pg/g}$ (图 2).44 个室内样品中,除了个别夏季样品中未检测到 PCB67 和 PCB147 外,其他 29 种 PCBs 在各季室内样品中都有不同程度检出.室内灰尘中平均含量最大的为 PCB138,占总浓度的 16.3%;最小的为 PCB173,占总浓度的 0.04%.不同同系物具有不同的特征(图 3), $\Sigma \text{Hexa-PCB}$ 最高,占总浓度的 25.4%,其次为 $\Sigma \text{Tetra-PCB}$ (24.7%) 和 $\Sigma \text{Penta-PCB}$ (20%), $\Sigma \text{Nona-PCB}$ 最低,仅占总浓度的 0.01%.所有室内样品中南汇采样点 ΣPCBs 浓度最高,采样期间浓度总和为 $3.6 \times 10^6 \text{pg/g}$,室内 PCBs 含量较高的还有杨浦,张江和金桥等地,徐汇地区浓度最低为 $2.3 \times 10^4 \text{pg/g}$ (图 2).与其他地区相比较,上海地区室内灰尘中 PCBs 浓度平均值为 $1.27 \times 10^5 \text{pg/g}$,

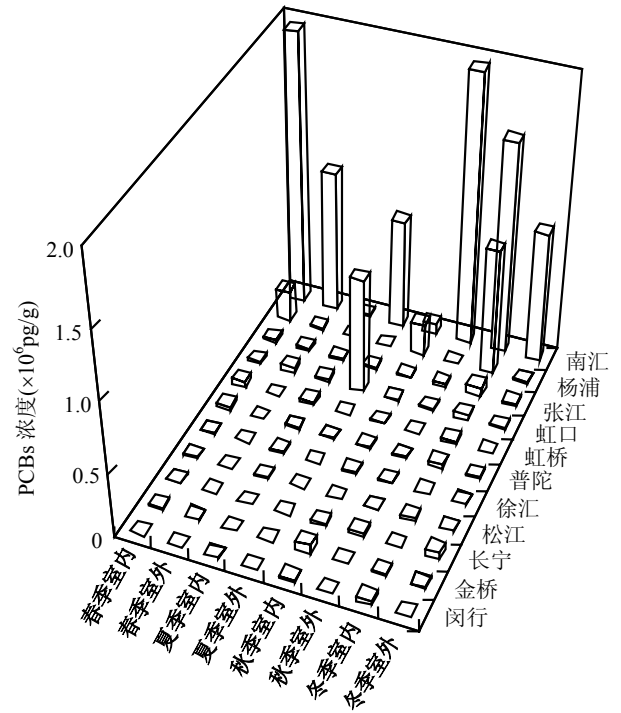


图 2 四个季度室内外灰尘中 PCBs 总浓度
Fig.2 Seasonal variation of total concentrations of PCBs in indoor and outdoor dust

表 2 国内外部分地区室内外灰尘中 PCBs 的浓度(ng/g)

Table 2 PCBs concentrations in indoor and outdoor dust from some areas in the world (ng/g)

地点	采样时间	采样数量	化合物数量	浓度范围	中位值	平均值	
室内	中国上海 ^b	2008年11月~2009年6月	44	31	1.0~1971.7	12.8	126.6
	美国田纳西州 ^[3]	2006年1月	20	9	47~620	200	220
	英国伯明翰 ^[3]	2006年7~8月	20	9	5.7~860	48	110
	加拿大多伦多 ^[3]	2006年9月	10	9	56~820	260	290
	新西兰威灵顿 ^[3]	2006年1~3月	20	9	11~260	46	67
	美国波士顿 ^[4]	1994年4月~1995年4月	15	65	260~3600	710	690 ^a
	美国波士顿 ^[4]	1994年4月~1995年4月	19	65	320~23000	880	1400
				PCB52	n.d.~15700	n.d.	170
				PCB105	n.d.~16500	n.d.	250
				PCB153	n.d.~35300	n.d.	540
美国马萨诸塞州 ^[5]	1999年6月~2001年9月	120					
新加坡 ^[6]	2005年	31	41	n.d.~44	5.6	9.2	
美国加利福尼亚州 ^[7]	2001~2006年	396	6	n.d.~434.1	-	16.2	
室外	中国上海 ^b	2008年11月~2009年6月	44	31	n.d.~1960	6.3	134.3
	中国 ^{[8]c}	2004年9~11月	32	29	4.2~66	14.2	16.7
	日本 ^{[8]c}	2004年9~11月	20	29	1.4~48	8.5	12.5
	韩国 ^{[8]c}	2004年9~11月	15	29	2.3~16	7	7
	新加坡 ^{[8]c}	2004年9~11月	10	29	5~31	4.8	4.2
	德国 ^[9]	1990年4月~1991年12月	22	9	140~3800	650	1023
	美国纽约 ^[10]	1993年8月~1994年8月	11	35	53~1698	168	347

注: n.d.为低于检测限; a 几何平均值; b 本研究; c 单位为ng/样品; “-”为无相关数据

上海地区室外灰尘中 ΣPCBs 浓度范围为 n.d.~ $1.96 \times 10^6 \text{pg/g}$.在 44 个室外样品中,除了个别

冬季样品中 PCB67 未检出,其他 30 种同系物在各季样品中都有不同程度的检出.室外灰尘中 PCB138 含量最高,占总浓度的 16.3%,其次为 PCB153 和 PCB180,这与德国和美国室外灰尘的研究结果相似^[9-10].含量最少的为 PCB67,仅占总浓度的 0.02%.室外样品中同系物 Σ Hexa-PCB 含量最高(33.1%),其次为 Σ Hepta-PCB (26.0%) 和 Σ Octa-PCB (16.3%)(图 3),这与室内样品不同,说明室内外 PCBs 具有不同的来源.室外灰尘中 PCBs 组成特征与李欣年等^[12]报道的上海市大气颗粒物中 PCBs 组分相似,高氯代 PCBs 比例高,可能由于室外空气中低蒸气压的高氯 PCBs 易富集在颗粒物上,随沉降进入灰尘.与室内样品类似,南汇采样点 Σ PCBs 浓度最高,采样期间浓度总和为 4.7×10^6 pg/g,室外 PCBs 含量较高的还有虹口、长宁、张江等地,闵行采样点室外采样期间 Σ PCBs 最低(5.8×10^3 pg/g) (图 2).与其他地区相比较(表 2),上海地区室外灰尘中 PCBs 浓度平均值为 1.3×10^5 pg/g,中位值为 6.3×10^3 pg/g,总体比欧美地区低,但比其他亚洲地区高.

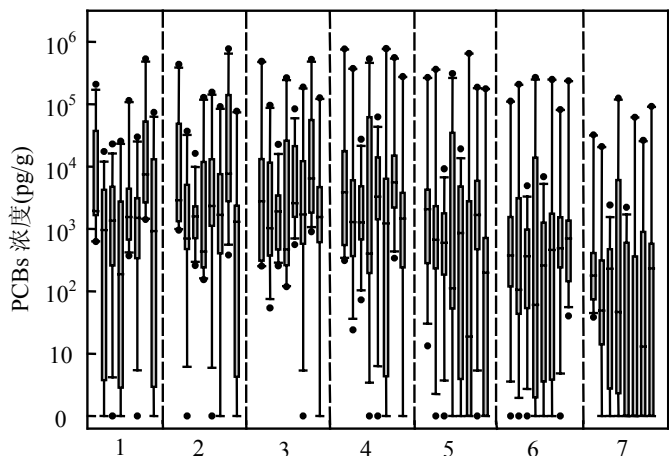


图 3 四个季度室内外灰尘 PCBs 同系物浓度分布
Fig.3 Seasonal variation of concentration distributions of PCBs congeners in indoor and outdoor dust

- 1. Σ Tri-PCB; 2. Σ Tetra-PCB; 3. Σ Penta-PCB; 4. Σ Hexa-PCB;
- 5. Σ Hepta-PCB; 6. Σ Octa-PCBs; 7. Σ Nona-PCB

盒方图中横线从上至下依次为: 90%,75%,50%,25% 和 10%样品值. 同一同系物中从左到右依次为:春季室内,春季室外,夏季室内,夏季室外,秋季室内,秋季室外,冬季室内,冬季室外

室内外灰尘中 PCBs 浓度分布具有季节差异,除个别采样点外,夏季室内灰尘中 Σ PCBs 含量

最低,春季和冬季较高(图 2),而室外灰尘中 Σ PCBs 则是夏季和秋季较高,秋季达到最高.可能是由于春季和冬季室内电器使用较多,另外室内空气流通性差,污染物很难迁移到室外.夏季和秋季由于室外温度较高,较多湿沉降,大气和颗粒物中的 PCBs 从空中迁移到地面,如刘耕耘等^[13]发现大气湿沉降中 PCBs 含量比总沉降中 PCBs 含量高.此外,夏秋两季昼夜温差大,大气活动较频繁,含 PCBs 的建筑材料更容易风化而造成室外灰尘中 PCBs 的浓度较高^[26].

2.2 生物有效性

由于个体差别及是否进食(饱腹或空腹)的影响,胃肠道系统尤其是胃中的 pH 值变化很大,可以由空腹状态的 1 左右最高上升到饱腹状态的 6 左右,而小肠中的 pH 值在胆汁,胰液及小肠液的作用下变化很小,基本维持在中性左右,不受食物的影响.由于不同个体物质在胃肠中的排空时间以及每天排放的消化液体积的不同,许多研究表明,污染物在肠道中的停留时间,pH 值,液固比等对其生物有效性具有重要影响^[16-17,19-23].

响应面法是采用多元二次回归方程拟合因素与响应值之间的函数关系,可通过对回归方程的分析来寻求最优工艺参数,具有精度高、预测性好等优点,已有文献采用响应面法利用体外实验研究影响土壤中污染物的生物有效性的因素^[18-19].本研究采用 Design Expert 软件中的中心组合设计,对实验结果的生物有效性利用二次曲面模型进行方差分析,结果如表 3 所示,所得的响应曲面方程如下:

$$\begin{aligned} AVE(PCB) = & -29.3 + 2.67A + 14.81B + 0.16C - 0.41D + \\ & 0.03A \cdot B + 0.00024A \cdot C - 0.022A \cdot D - 0.0048B \cdot C - \\ & 0.0556B \cdot D + 0.00384C \cdot D - 0.158A^2 - 0.49B^2 - \\ & 0.0006C^2 + 0.002D^2 \end{aligned} \quad (2)$$

式中:AVE(PCB)是灰尘中 PCBs 在模拟胃肠道中各个 PCBs 的平均生物有效性(%);A,B,C 和 D 分别代表小肠消化时间(h),胆汁浓度(g/L),液固比,污染物浓度(ng/g).PCBs 平均生物有效性在模拟条件下范围为 3.3%~63.0%,与 Hack 等^[21]用土壤在胆汁浓度为 2.92g/L,液固比为 120:1,小肠消化时间 6h 得到的 PCBs 生物有效性 33%相似.

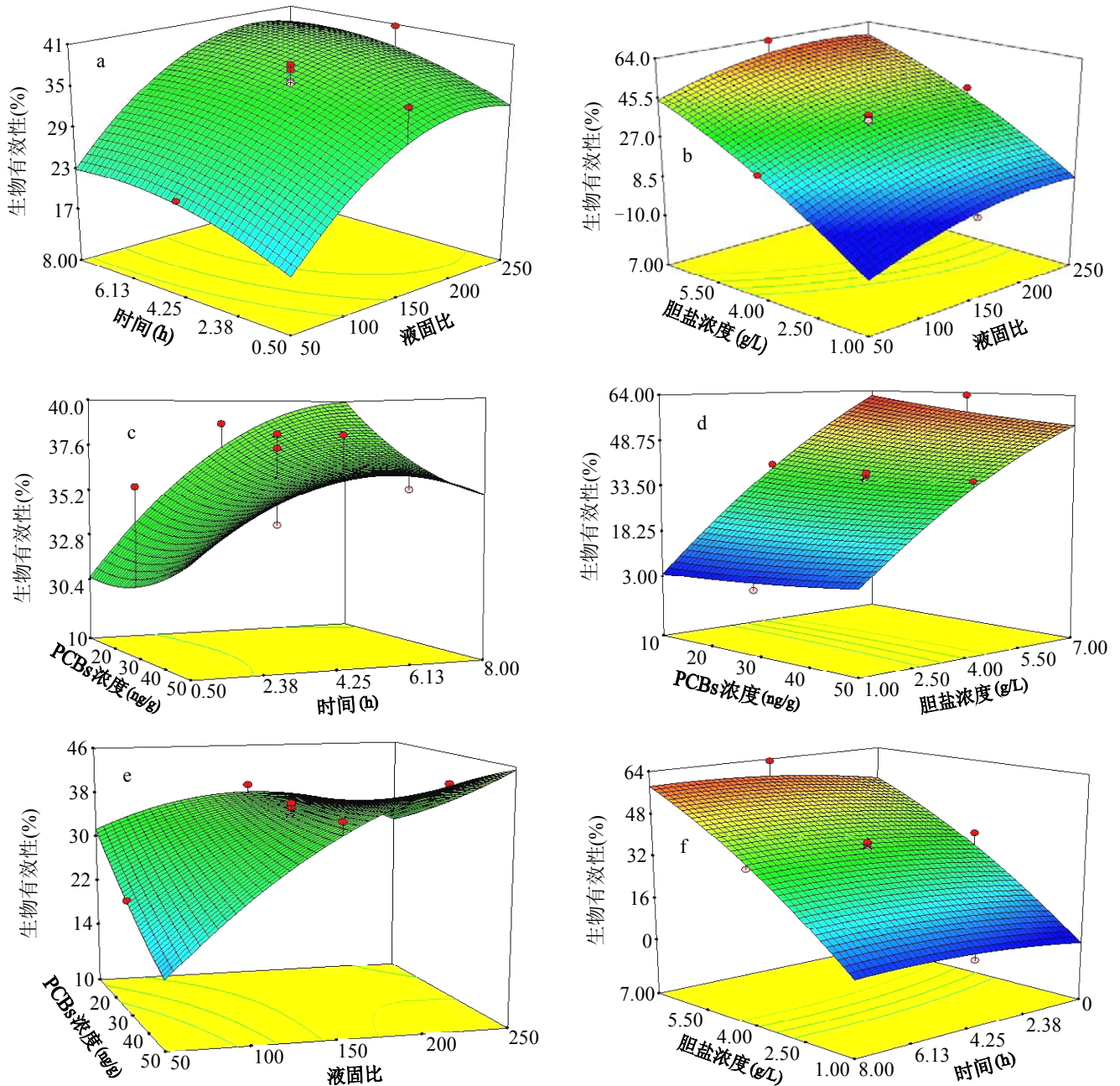


图4 不同消化条件对 PCBs 生物有效性的影响

Fig.4 Effect of different digestion conditions on bioaccessibility of PCBs

根据 Montgomery 等^[27]的研究,当模型的 $P < 0.001$ 时,该模型有效,本研究中模型 $P < 0.0001$,说明该模型有效.模型回归方程的 F 检验值为 26.18,大于临界值 $F_{0.05}(4,30) = 2.69$,所以回归方程高度显著,说明该二次曲面模型适合模拟真实的曲面用来检测灰尘中 PCBs 在胃肠道的生物有效性.另外,由表 3 可见,A-小肠消化时间,B-胆汁浓度,C-液固比的 F 检验值(分别为 4.53,319.60,28.69)均大于临界值 $F_{0.05}(1,30) = 4.17$,所以这 3 个变量显著影响生物有效性.D-污染物浓度的 F 检

验值(0.22)明显小于临界值 $F_{0.05}(1,30) = 4.17$,说明污染物浓度对生物有效性影响不大,这与作者前期报道的食品中多溴联苯醚及滴滴涕的浓度对其生物有效性影响不大是一致的^[15-16].

研究结果表明(图 4),胆汁浓度、液固比对 PCBs 在胃肠道的生物有效性都有明显的增强作用($P < 0.001$),但胆汁浓度对生物有效性的增加贡献更大些.胆汁浓度对生物有效性提升作用,是由于胆汁浓度增大,会导致消化液表面张力明显减小,使消化液乳化成许多微滴,从而增加酶的作用

面积,促进有机污染物的释放^[22].随着小肠消化时间的增加,生物有效性稍有增加,但相对于胆汁浓度和液固比影响较小,这与前期类似研究结果相似^[15,17,19].

表 3 曲面模型的方差分析

Table 3 ANOVA analysis of RSM model

项目	系数	平方和	自由度	均方	F 值	P 值
模型	-29.3	4579.59	14	327.11	26.18	<0.0001
A-小肠消化时间	2.67	56.64	1	56.64	4.53	0.0502
B-胆汁浓度	14.81	3992.74	1	3992.74	319.60	<0.0001
C-液固比	0.16	358.41	1	358.41	28.69	<0.0001
D-污染物浓度	-0.41	2.80	1	2.80	0.22	0.6428
AB	0.03	0.10	1	0.10	0.01	0.9317
AC	0.00024	0.01	1	0.01	0	0.9798
AD	-0.022	2.63	1	2.63	0.21	0.6529
BC	-0.0048	2.07	1	2.07	0.17	0.6899
BD	-0.0556	11.15	1	11.15	0.89	0.3597
CD	0.00384	59.05	1	59.05	4.73	0.0461
A ²	-0.158	8.48	1	8.48	0.68	0.4229
B ²	-0.49	33.66	1	33.66	2.69	0.1215
C ²	-0.0006	61.50	1	61.50	4.92	0.0423
D ²	0.002	1.05	1	1.05	0.08	0.7758
残差	-	187.39	15	12.49	-	-
拟合不足	-	173.55	10	17.36	6.27	0.0280
纯误差	-	13.84	5	2.77	-	-
总和	-	4766.98	29	-	-	-

2.3 人体暴露量计算

不同人群每天对灰尘的摄入量不同,据美国 EPA 报道^[28],成人(>21 岁)和儿童(1~7 岁)平均日摄入灰尘量分别为 50,100mg/d,儿童每天对灰尘的摄入量最高值达到 400mg/d.而对有异食癖儿童来说,由于不寻常的手口接触行为,摄入的土壤/灰尘可能高达 25~60g/d^[29].考虑到污染物在人体的生物有效性,通过改进非饮食摄入土壤和灰尘的计算式^[30-31],评估摄入灰尘 PCBs 的人体平均日暴露量(ADI),计算式如下:

$$ADI=10^{-3}C \cdot m \cdot Ba \quad (3)$$

式中:ADI 为 PCBs 平均日摄入量, pg/d;C 为灰尘中 PCBs 浓度, pg/g;m 为灰尘日摄入量, mg/d.本

研究以美国 EPA 方法推荐的成人和儿童平均日摄入灰尘量 50,100mg/d^[28]计算,Ba 最大值及最小值分别以响应面法得到的最大值 63.0%,最小值 3.3%计算.

结果表明,不同季节不同人群的暴露变化较大(表 4),采样期间儿童和成人人均日暴露量分别为 $2.657 \times 10^2 \sim 1.078 \times 10^4$ pg/d 和 $1.328 \times 10^2 \sim 5.392 \times 10^3$ pg/d.夏季通过摄入灰尘中 PCBs 的平均日暴露量最低,春季和冬季通过摄入灰尘中 PCBs 的平均日暴露量较高,儿童冬季平均日暴露量最高达到 1.078×10^4 pg/d.

表 4 人体摄入灰尘中 PCBs 的日暴露量(pg/d)

Table 4 Human daily intake of PCBs via dust ingestion

项 目	成人		儿童	
	最小值	最大值	最小值	最大值
春季中位值	12.4	237	24.8	473.9
春季平均值	257.9	4923.8	515.8	9847.6
夏季中位值	7.6	145.6	15.3	291.3
夏季平均值	132.8	2435.9	265.7	5071.9
秋季中位值	14.7	281.3	29.5	562.6
秋季平均值	187.6	3582.2	375.3	7164.4
冬季中位值	20.6	393.4	41.2	786.9
冬季平均值	282.4	5391.6	564.8	10783.2
年中位值	13.4	255.6	26.8	511.2
年平均值	215.2	4108.4	430.4	8216.8

与其他地区相比较(表 5),仅从暴露量的平均值来看,上海地区 PCBs 对人体的暴露与北美地区相当,高于其他地区.考虑到采用的灰尘日摄入量 m (mg/d)及生物有效性的不同,上海地区居民对灰尘中 PCBs 的暴露量与英国相当^[3].

生物有效性是污染物人体暴露评估的重要因子,由于采用活体实验通常耗时耗力,费用高,这类因子常常缺乏,在评估过程中常采用 100%来评估^[3],这往往会高估污染物的人体暴露.污染物在人体肠道中只有从载体中释放到肠液中才能被小肠吸收,这是能被吸收的最大量,换句话说,就是对人体的最大生物有效性.因此可以采用体外实验模拟人体胃肠环境,评估污染物对人体的

生物有效性,从而可以较客观的评估灰尘中污染物对人体的暴露量.这类研究也被国际学者广泛接受并应用于暴露评估中.然而由于不同人群之间具有不同的生理条件,研究也表明多种体外实验因素如胆汁浓度等都对污染物的生物有效性产生影响^[15];此外,不同研究者常采用不同的体外实验方法^[14-24],使得各研究之间的可比性较差,因此为使体外研究更加合理并具有可比性,建立一套标准的体外实验模拟人体胃肠环境评估污染物对人体的生物有效性是一项迫切而长期的工作.

表 5 世界各地灰尘中 PCBs 的人体日暴露量

Table 5 Human daily intake of PCBs via dust ingestion in the world

地点	人群	<i>m</i> (mg/d)	Ba(%)	中位值 (ng/d)	平均值 (ng/d)
中国上海 ^a	成人	50	63	0.26	4.11
	儿童	100	63	0.51	8.2
美国 ^[3]	成人	20	100	4	4.4
	儿童	50	100	10	11
英国 ^[3]	成人	20	100	0.95	2.3
	儿童	50	100	2.4	5.6
加拿大 ^[3]	成人	20	100	5.2	5.8
	儿童	50	100	13	15
新西兰 ^[3]	成人	20	100	0.91	1.3
	儿童	50	100	2.3	3.3

注: a 本研究

3 结论

3.1 上海地区家庭室内灰尘中 Σ PCBs 浓度范围为 $1.0 \times 10^3 \sim 1.97 \times 10^6 \text{pg/g}$, 室外灰尘中 Σ PCBs 浓度范围为 $n.d. \sim 1.96 \times 10^6 \text{pg/g}$. 室内外灰尘中 PCBs 浓度分布具有季节差异, 夏季室内灰尘中 Σ PCBs 含量最低, 春季和冬季较高, 而室外灰尘中 Σ PCBs 含量夏季和秋季较高. 室外样品中不同氯原子取代的同系物含量与室内样品不同, 说明室内外 PCBs 具有不同的来源.

3.2 PCBs 平均生物有效性在模拟条件下为 3.3%~63.0%, 胆汁浓度、液固比和小肠消化时间在实验范围内对 PCBs 在胃肠道的生物有效性的增强作用顺序为胆汁浓度>液固比>小肠消化时

间, 污染物浓度对生物有效性影响不大.

3.3 全年儿童和成人通过摄入灰尘人均 PCBs 日暴露量分别为 $2.657 \times 10^2 \sim 1.078 \times 10^4 \text{pg/d}$ 和 $1.328 \times 10^2 \sim 5.392 \times 10^3 \text{pg/d}$, 在世界范围内相对较高, 儿童人均日暴露量比成人高. 夏季通过摄入灰尘中 PCBs 的平均日暴露量最低, 春季和冬季通过摄入灰尘中 PCBs 的平均日暴露量较高.

参考文献:

- [1] US EPA, Environment Canada. Analytical process reports: PCB sources and regulations background report [EB/OL]. <http://www.epa.gov/grtlakes/bns/pcb/steppcb.html/>, 1999-10-25.
- [2] Tryphonas H, Luster M I, Schiffman G, et al. Effect of chronic exposure of PCB (Aroclor 1254) on specific and nonspecific immune parameters in the rhesus (*Macaca mulatta*) monkey [J]. *Fundamental and Applied Toxicology*, 1991a, 16(4):773-786.
- [3] Harrad S, Ibarra C, Robson M, et al. Polychlorinated biphenyls in domestic dust from Canada, New Zealand, United Kingdom and United States: Implications for human exposure [J]. *Chemosphere*, 2009, 76(2):232-238.
- [4] Vorhees D J, Cullen A C, Altshul L M. Polychlorinated biphenyls in indoor dust and yard soil near a superfund site [J]. *Environmental Science and Technology*, 1999, 33(13):2151-2156.
- [5] Rudel R A, Camann D E, Spengler J D, et al. Phthalates, alkylphenols, pesticides, polybrominated diphenyl ethers, and other endocrine-disrupting compounds in indoor air and dust [J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, 37(20):4543-4553.
- [6] Tan J, Cheng S M, Loganath A, et al. Selected organochlorine pesticide and polychlorinated biphenyl residues in indoor dust in Singapore [J]. *Chemosphere*, 2007, 68(9):1675-1682.
- [7] Ward M H, Colt J S, Metayer C, et al. Residential exposure to polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides and risk of childhood leukemia [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2009, 117(6):1007-1013.
- [8] Jaward T M, Zhang G, Nam J J, et al. Passive air sampling of polychlorinated biphenyls, organochlorine compounds, and polybrominated diphenyl ethers across Asia [J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39(22):8638-8645.
- [9] Yang Y, Baumann W. Study of polychlorinated biphenyls in street dust by supercritical fluid extraction gas chromatography mass spectrometry [J]. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 1996, 354:56-60.
- [10] Irvine K N, Loganathan B G. Localized enrichment of PCB levels in street dust due to redistribution by wind [J]. *Water, Air, Soil and Pollution*, 1998, 105(13):603-615.
- [11] 文峰, 尹辉, 唐颖, 等. 计算机内灰尘有机物污染调查 [J].

- 四川环境, 2005,24(4):34-36.
- [12] 李欣年,熊幼幼,徐殿斗,等.上海市大气环境中有机卤素污染物的来源及分布规律 [J]. 环境科学, 2007,28(3):466-471.
- [13] 刘耕耘,陈左生,史焯弘,等.北京大气沉降样品中的PCBs [J]. 环境科学学报, 2007,1(27):40-44.
- [14] Yu Y X, Lu M, Jia W L, et al. Carbon isotope effects of DDTs in carrot during the digestion process using an *in vitro* test [J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2008,22(18):2803-2808.
- [15] Yu Y X, Han S Y, Zhang D P, et al. Factors affecting the bioaccessibility of polybrominated diphenylethers in an *in vitro* digestion model [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2009,57(1):133-139.
- [16] 陆 敏,余应新,张东平,等.胡萝卜中滴滴涕对人体生物有效性影响因素的体外研究 [J]. 环境化学, 2009,28(2):220-224.
- [17] Van de Wiele T R, Verstraete W, Siciliano D. Polycyclic aromatic hydrocarbon release from a soil matrix in the *in vitro* gastrointestinal tract [J]. Journal of Environmental Quality, 2004, 33:1343-1353.
- [18] Makris K C, Quazi S, Nagar R, et al. *In vitro* model improves the prediction of soil Arsenic bioavailability: worst-case scenario [J]. Environmental Science and Technology, 2008,42:6278-6284.
- [19] Lu M, Yuan D, Li Q, et al. Application of response surface methodology to analyze the effects of soil/liquid ratio, pH, and incubation time on the bioaccessibility of PAHs from soil in *in vitro* method [J]. Water, Air, Soil and Pollution, 2009,200: 387-397.
- [20] Oomen A G, Rompelberg C J M, Van de Kamp E, et al. Effect of Bile type on the bioaccessibility of soil contaminants in an *in vitro* digestion model [J]. Archives of Environmental Contamination Toxicology, 2004,46:183-188.
- [21] Hack A, Selenka F. Mobilization of PAH and PCB from contaminated soil using a digestive tract model [J]. Toxicology Letters, 1996,88:199-210.
- [22] Oomen A G, Rompelberg C J M, Bruil M A, et al. Development of an *in vitro* digestion model for estimation of bioaccessibility of soil contaminants [J]. Archives of Environmental Contamination Toxicology, 2003, 44:281-287.
- [23] Xing G H, Yang Y, Chan J K Y. Bioaccessibility of polychlorinated biphenyls in different foods using an *in vitro* digestion method [J]. Environmental Pollution, 2008,156:1218-1226.
- [24] Tao S, Lu Y, Zhang D. Assessment of oral bioaccessibility of organochlorine pesticides in soil using an *in vitro* gastrointestinal model [J]. Environmental Science and Technology, 2009,43(12): 4524-4529.
- [25] 孟祥周.中国南方典型食用鱼类中持久性卤代烃的浓度分布及人体暴露的初步研究 [D]. 广州:中国科学院广州地球化学研究所, 2007:29-30.
- [26] Herrick R F, Lefkowitz D J, Weymouth G A. Soil contamination from PCB-containing buildings [J]. Environmental Health Perspectives, 2007,115(2):173-175.
- [27] Montgomery D C.实验设计与分析 [M]. 3版.汪仁官,陈荣昭译.北京:中国统计出版社, 1998,600-610.
- [28] USEPA. Exposure factors handbook EPA/600/P-95/002Fa [EB/OL]. <http://cfpub.epa.gov/ncea/cfm/recordisplay.cfm?deid=12464/>, 1997-08.
- [29] Calabrese E J, Stanek E J, James R C, et al. Soil ingestion: A concern for acute toxicity in children [J]. Environmental Health Perspectives, 1997,105(12):1354-1358.
- [30] Wilson N K, Chuang J C, Lyu C, et al. Aggregate exposures of nine preschool children to persistent organic pollutants at day care and at home [J]. Journal of Exposure Analysis and Environment Epidemiology, 2003,13(3):187-202.
- [31] Brand E, Otte P F, Lijzen J P A. CSOIL 2000: an exposure model for human risk assessment of soil contamination. A model description. RIVM report 711701054 [EB/OL]. <http://hdl.handle.net/10029/13385/>, 2007-06-22.

作者简介: 李 琛(1983-),男,湖北广水人,上海大学环境与化学工程学院硕士研究生,主要研究方向为环境污染与人体健康。