

文章编号 :1001-5914(2010)08-0686-04

# 焦化工人尿中多种多环芳烃单羟基代谢物的调查

岳强<sup>1,2</sup>, 范瑞芳<sup>3</sup>, 于志强<sup>1</sup>, 盛国英<sup>1</sup>, 傅家谟<sup>1</sup>

**摘要** :目的 了解焦化工人多种多环芳烃(PAHs)的内暴露水平。方法 于 2006 年 11 月采集我国南方某焦化厂工人及对照人群尿样。尿液经过酶解、固相萃取(SPE)富集和净化后,采用高效液相色谱-荧光检测方法检测多环芳烃羟基代谢物(HO-PAHs)。结果 在尿样中共检测出 8 种多环芳烃羟基代谢物。除两组人群 4-羟基菲浓度中位数接近外,工人组其余 HO-PAHs 水平均为对照组 1 倍以上;其中工人组尿中 1-羟基芘(1-OHP)浓度是对照组的 7 倍。吸烟会对受试人群萘和芴的内暴露水平产生显著影响。工人组尿中 1-OHP 浓度与 2-羟基萘(2-HON)、2-羟基芴(2-HOFlu)、9-羟基菲(9-HOPhe)、 $\Sigma$ HOPhe 和  $\Sigma$ HO-PAHs 均存在显著的相关性,吸烟和非吸烟工人  $r$  值范围分别在 0.638~0.998 和 0.805~0.990 之间,但在对照组中,1-OHP 与其他尿 HO-PAHs 的相关性低于工人组, $r$  值在 0.436~0.993 之间,且 1-OHP 与 2-HON 的浓度相关性无统计学意义( $r$  值为 0.346)。结论 在职业高暴露环境下,1-OHP 能很好地指示 PAHs 内暴露水平,仅用 1-OHP 并不一定能反映一般人群实际 PAHs 的暴露水平。

**关键词** :多环芳烃;生物标志物;高效液相色谱;焦化工人;尿液

中国分类号 :R181.3

文献标识码 :A

**Levels of Urinary Mono-hydroxylated Metabolites of PAHs in Coke-oven Workers** YUE Qiang, FAN Rui-fang, YU Zhi-qiang, et al. *State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, Guangdong 510640, China*

**Corresponding author:** YU Zhi-qiang, E-mail: zhiqiang@gig.ac.cn

**Abstract:Objective** To assess the internal exposure level of several polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coke-oven workers in south China. **Methods** The urine samples were collected in November, 2006. After enzymic hydrolysis, the urine samples were pre-concentrated and purified in solid phase extraction(SPE), and then the urinary hydroxy-PAHs were determined by using high performance liquid chromatography with fluorescence detection. **Results** Eight hydroxy polycyclic aromatic hydrocarbons were detected in the urine samples. The median concentrations of hydroxy-PAHs (especially for 1-hydroxypyrene) in urine of coke-oven workers were more than one time as more as those of control (and seven times for 1-hydroxypyrene), except for 4-hydroxyphenanthrene which showed similar levels between tow groups. In addition, the results suggested that smoking had a notable impact on the level of naphthalene and fluorene in urine. There was a significant correlation between 1-OHP and 2-HON, 2-HOFlu, 9-HOPhe,  $\Sigma$ HOPhe and  $\Sigma$ HO-PAHs among coke-oven workers [the values of correlation coefficient ( $r$ ) were 0.638–0.998 for smokers and 0.805–0.990 for non-smokers]. **Conclusion** 1-OHP may be a good biomarker for the assessment of PAHs exposure in occupational population working in the environment with high exposure level of PAHs, but not for the common people.

**Key words:** Polycyclic aromatic hydrocarbons; Biomarker; High performance liquid chromatography; Coke-oven workers; Urine

1-羟基芘(1-OHP)是芘在人体内的代谢产物。自Jongebeelen等 20 世纪 80 年代率先提出用尿液中的 1-OHP 作为人体环境多环芳烃(PAHs)暴露评价的生物标志物以来,1-OHP 已被广泛运用于职业和非职业人群 PAHs 的内暴露评价<sup>[1]</sup>。但其有效性主要是建立在芘暴露水平与尿中 1-OHP 水平、环境中芘浓度与总 PAHs 浓度的相关性基础上<sup>[2]</sup>,1-OHP 与其他 PAHs 尿中代谢物的相关性分析较少。由于尿中 1-OHP 浓度受吸烟、饮食、代谢酶等诸多因素的影响,即使是在相同暴露条件下,个体 1-OHP 的量也有很大差异<sup>[3]</sup>。此外,PAHs 的种类较多,不同环数的 PAHs 物理化学性质差异明显,其进入人体的途径复杂多样,在体内吸收、代谢及排泄的方式也有差异<sup>[4]</sup>,因此,1-OHP 作为指示

其他 PAHs 内暴露水平的生物标志物可能有其局限性<sup>[5]</sup>。最近,对一般人群多种尿中单羟基多环芳烃(OH-PAHs)的联合检测结果发现,1-OHP 与其他 OH-PAHs 的浓度相关性较差,提示 1-OHP 的浓度并不能够反映其他 PAHs 的内暴露水平<sup>[6]</sup>。焦化厂是典型的 PAHs 高暴露场所<sup>[7]</sup>。为了解上述现象在职业暴露人群中是否存在,本研究采用高效液相色谱-荧光检测(HPLC-FLD)方法,以焦化厂工人为研究对象,在检测尿液中 8 个 OH-PAHs 的基础上,对受试人群 PAHs 的内暴露水平,1-OHP 与其他 OH-PAHs 的相关性进行了分析探讨。

## 1 内容与与方法

### 1.1 尿样

2006 年 11 月,采集华南某大型钢铁企业焦化厂 56 位工人[平均年龄为(33.51±10.66)岁]的晨尿;以同在厂区内的 15 位管理人员[平均年龄为(44.67±8.90)岁]和 15 名中学生[平均年龄为(14.53±0.83)岁]作为对照人群。由于全部受试人群中只有 4 名女性样品,故在统计和数据分析中均忽略性别因素。研究显示

基金项目:中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2-YW-403)  
作者单位:1. 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) 2. 韶关学院英东生物工程学院(广东韶关 512005) 3. 华南师范大学生命科学学院(广东广州 510631)  
作者简介:岳强(1968-)男,副教授,博士,从事环境污染物对人体健康影响的研究。  
通讯作者:于志强, Tel: (020)85292391; E-mail: zhiqiang@gig.ac.cn

12 岁以上青少年和成人体内 PAHs 的内暴露水平受年龄影响不显著<sup>[8]</sup>, 所以将管理人员和中学生作为一个整体。所有受试对象均按要求填写调查表, 内容包括体重、身高、是否吸烟等。尿样-20℃保存。

1.2 主要仪器与试剂

HP1100 型高效液相色谱仪、荧光检测器(美国 Agilent 公司), 十二孔固相萃取装置(美国 Supeclo 公司) SPE visiprep™ 小柱(C<sub>18</sub>ENVI, 美国 Supeclo 公司), 氮吹仪(美国 Pierce 公司), Phenomenex Prodisy ODS (2) 反相柱(250×4.6 mm, 5.0 μm), C<sub>18</sub> 预柱(ODS octadecyl, phenomenex)。2-羟基菲(2-HOPhe)、3-羟基菲(3-HOPhe)和 4-羟基菲(4-HOPhe, 德国 Dr. Ehrenstorfer 公司); 2-羟基萘(2-HON)、2-羟基芴(2-HOFlu)、9-羟基菲(9-HOPhe)、1-HOP(美国 Sigma 公司) 6-羟基蒽(6-HOChr, 美国 Accustandard 公司), 色谱纯甲醇等有机溶剂(德国 Merck 公司) β-葡萄糖苷酸-芳基硫酸酯酶(美国 Sigma 公司, 每毫升中含 122 400 单位 β-葡萄糖苷酸酯酶和 3 610 单位芳基硫酸酯酶); 二次蒸馏水。

1.3 实验方法

1.3.1 样品的前处理 尿肌酐(Cr)值的测定及尿样的前处理过程按文献[9]进行, 所测尿液中目标化合物的浓度均以 Cr 校正。

1.3.2 色谱条件 采用甲醇-水梯度洗脱。进样量为 20 μl, 流量为 0.6 ml/min。流动相切换程序 0~5 min, 甲醇 60% 5~14 min, 甲醇 60%~78% ;14~21 min, 甲醇 78%~85% ;21~30 min, 甲醇 85%~100% ;30~35 min, 甲醇 100% ;35~39 min, 甲醇 100%~60% ;39~45 min, 甲醇 60%。荧光激发波长(Ex)、发射波长(Em)切换的时间程序 0 min Ex 227 nm Em 355 nm ;16 min Ex 272 nm Em 336 nm ;19.5 min Ex 254 nm Em 369 nm ;23 min Ex : 239 nm Em 392 nm ;26 min Ex 269 nm Em 392 nm ;28 min, Ex 263 nm Em 439 nm。

1.4 质量控制

8 个 HO-PAHs 在给定的浓度范围内, 即 2-HON (1.2~153 μg/L)、2-HOFlu (1.58~405.6 μg/L)、2- 3- 4-HOPhe (0.59~150 μg/L)、9-HOPhe (0.63~161.25 μg/L)、1-OHP (0.56~143 μg/L)、6-HOChr (0.45~116.25 μg/L)均呈现良好的线性, 拟合度 r<sup>2</sup> 均大于 0.994。检出限在 0.23~0.83 μg/L (按 3 倍信噪比计)。基质加标测定各 OH-PAHs 的回收率在 75%~98%之间。样品前处理过程中, 每 6 个样品加入一个基质加标的样品进行质量控制。HPLC 仪器分析过程中, 每检测 10 个样品则检测一个混合标样。

1.5 统计分析方法

使用 SPSS 13.0 软件进行数据分析。采用 Spearman 函数进行 HO-PAHs 的相关性分析。组间比较采用 Mann-Whitney U 检

验 P<0.05 为差异有统计学意义。

2 结果

2.1 尿 HO-PAHs 的浓度和分布特征

通过标样和样品共注确定样品中各 HO-PAHs 的出峰顺序和保留时间。本研究中主要检测出 2-HON、2-HOFlu、2-HOPhe、3-HOPhe、9-HOPhe、4-HOPhe、1-OHP 共 7 个 HO-PAHs, 在个别样品中还检测出 6-HOChr。其中 2-HOPhe 和 3-HOPhe 属共溢出峰, 以 2+3-HOPhe 表示。除 4-HOPhe 和 6-HOChr 外, 其余 HO-PAHs 的检出率均为 100%。表 1 为工人和对照人群尿 HO-PAHs 的分析结果。表 1 显示本研究人群尿液中的 HO-PAHs 均以 2、3 低环数的萘、芴、菲为主。除 4-HOPhe 浓度中位数两组人群接近外, 工人组其余 HO-PAHs 水平均是对照组 1 倍以上, 其中 1-OHP 两组人群差距最大, 工人组是对照组的 7 倍。在菲的几种羟基代谢物中, 两组人员均以 9-HOPhe 为主, 且占 ΣHOPhe 含量的 85%以上。

2.2 吸烟对尿中 HO-PAHs 浓度的影响

表 2 为吸烟对受试人群中尿 HO-PAHs 浓度水平的影响。表 2 显示吸烟人群 HO-PAHs 的浓度中位数均是非吸烟人群 1~5 倍。其中 Mann-Whitney U 检验显示, 两组人群 2-HON 和 ΣHO-PAHs 对照组 2-HOFlu 差异具有统计学意义(P<0.05), 表明吸烟会对受试人群 PAHs, 尤其是萘和芴的内暴露水平产生显著影响。

2.3 非吸烟工人组与对照组尿中 HO-PAHs 浓度水平的比较

表 2 显示, 在非吸烟人群中, 工人组 2-HON、2-HOFlu、ΣHOPhe、1-OHP 和 ΣHO-PAHs 分别比对照组高 20%, 112%, 230%, 520%和 61%。其中 1-OHP 差距最大, 工人组是对照组的 6 倍, 远高于其他 HO-PAHs 的比值。Mann-Whitney U 检验显示, 除了 2-HON 差异无统计学意义外(P=0.437), 其余 HO-PAHs 差异均有统计学意义 (P<0.05)。表明焦化工人具有相对较高的 PAHs 内暴露水平。

2.4 尿液中各 HO-PAHs 的浓度相关性分析

为排除吸烟对尿 HO-PAHs 浓度的影响, 将受试人群按吸烟和非吸烟分组, 分别进行目标化合物的相关性分析。结果显示, 工人组 1-OHP 与 2-HON、2-HOFlu、ΣHOPhe 和 ΣHO-PAHs 均存在显著的浓度相关性, 吸烟和非吸烟工人 r 值范围分别在 0.638~0.998 和 0.805~0.990 之间(表 3), 表明在职业高暴露环境下, 1-OHP 都能很好地指示其他 PAHs 的内暴露水平。但在对照组中, 1-OHP 与其他尿 HO-PAHs 的 r 值在 0.436~0.993 之间, 低于工人组, 且 1-OHP 与 2-HON 的浓度相关性并不显著(r=0.346)。

表 1 尿液中 8 种 HO-PAHs 的测定结果

(μmol/mol Cr)

| 组别   | 人数 | 2-HON   |             |       |         | 2-HOFlu |            |       |         | 2+3-HOPhe |            |      |         | 9-HOPhe |            |      |         |
|------|----|---------|-------------|-------|---------|---------|------------|-------|---------|-----------|------------|------|---------|---------|------------|------|---------|
|      |    | 检出率 (%) | 范围          | M     | 构成比 (%) | 检出率 (%) | 范围         | M     | 构成比 (%) | 检出率 (%)   | 范围         | M    | 构成比 (%) | 检出率 (%) | 范围         | M    | 构成比 (%) |
| 焦化工组 | 56 | 100     | 2.33~100.36 | 14.52 | 40.24   | 100     | 2.39~86.48 | 13.17 | 39.97   | 100       | 0.06~2.63  | 0.31 | 1.03    | 100     | 0.63~13.15 | 3.59 | 8.14    |
| 对照组  | 30 | 100     | 1.59~53.98  | 7.36  | 46.82   | 100     | 1.07~55.59 | 6.80  | 34.44   | 100       | 0.03~1.00  | 0.11 | 0.64    | 100     | 0.40~8.98  | 1.00 | 6.36    |
| 组别   | 人数 | 4-HOPhe |             |       |         | ΣHOPhe  |            |       |         | 1-OHP     |            |      |         | 6-HOChr |            |      |         |
|      |    | 检出率 (%) | 范围          | M     | 构成比 (%) | 检出率 (%) | 范围         | M     | 构成比 (%) | 检出率 (%)   | 范围         | M    | 构成比 (%) | 检出率 (%) | 范围         | M    | 构成比 (%) |
| 焦化工组 | 56 | 89.3    | ND~2.24     | 0.05  | 0.29    | 100     | 0.73~15.67 | 3.93  | 9.46    | 100       | 0.24~28.27 | 2.74 | 10.28   | 5.4     | ND~1.05    | 0.06 | 0.06    |
| 对照组  | 30 | 66.7    | ND~0.39     | 0.04  | 0.30    | 100     | 0.56~9.95  | 1.22  | 7.34    | 100       | 0.07~11.93 | 0.38 | 6.75    | 1.00    | ND~0.38    | 0.03 | 0.34    |

注 ND—未检出。

表 2 吸烟对工人及对照组尿 HO-PAHs 浓度的影响

( $\mu\text{mol/mol Cr}$ )

| 组别   | 吸烟 | 人数 | 2-HON       |        | 2-HOFlu    |        | $\Sigma$ HOPhe |      | 1-OHP      |      | $\Sigma$ HO-PAHs |        |
|------|----|----|-------------|--------|------------|--------|----------------|------|------------|------|------------------|--------|
|      |    |    | 范围          | M      | 范围         | M      | 范围             | M    | 范围         | M    | 范围               | M      |
| 焦化工组 | 是  | 32 | 5.65~100.36 | 21.08* | 2.39~86.48 | 15.62  | 0.75~15.67     | 4.15 | 0.24~28.27 | 3.02 | 9.38~225.44      | 39.67* |
|      | 否  | 24 | 2.33~39.60  | 6.43   | 2.80~51.67 | 10.94  | 0.73~11.74     | 3.86 | 0.29~15.75 | 2.17 | 6.47~117.75      | 22.86  |
| 对照组  | 是  | 3  | 19.66~36.42 | 24.66* | 9.83~22.59 | 10.00* | 1.25~2.12      | 2.11 | 0.25~0.70  | 0.57 | 32.17~50.07      | 47.92* |
|      | 否  | 27 | 1.59~53.98  | 5.34   | 1.07~55.86 | 5.17   | 0.56~9.99      | 1.17 | 0.07~11.93 | 0.35 | 5.87~107.85      | 14.16  |

注: \* 与同组非吸烟人群的比较  $P < 0.05$ 。

表 3 尿样品 HO-PAHs 之间的 Spearman 函数相关性分析

| 化合物              | 2-HON   |         |         | 2-HOFlu |         |         | 9-HOPhe |         |         |
|------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
|                  | 吸烟工人    | 非吸烟工人   | 对照人群    | 吸烟工人    | 非吸烟工人   | 对照人群    | 吸烟工人    | 非吸烟工人   | 对照人群    |
| 2-HON            | 1.000   | 1.000   | 1.000   |         |         |         |         |         |         |
| 2-HOFlu          | 0.788** | 0.835** | 0.436*  | 1.000   | 1.000   | 1.000   |         |         |         |
| 9-HOPhe          | 0.738** | 0.844** | 0.612** | 0.917** | 0.884** | 0.755** | 1.000   | 1.000   | 1.000   |
| $\Sigma$ HOPhe   | 0.733** | 0.841** | 0.592** | 0.920** | 0.892** | 0.783** | 0.998** | 0.990** | 0.993** |
| 1-OHP            | 0.638** | 0.894** | 0.369   | 0.899** | 0.843** | 0.707** | 0.857** | 0.805** | 0.533** |
| $\Sigma$ HO-PAHs | 0.911** | 0.920** | 0.902** | 0.958** | 0.970** | 0.683** | 0.913** | 0.927** | 0.717** |

| 化合物              | $\Sigma$ HOPhe |         |         | 1-OHP   |         |         | $\Sigma$ HO-PAHs |       |       |
|------------------|----------------|---------|---------|---------|---------|---------|------------------|-------|-------|
|                  | 吸烟工人           | 非吸烟工人   | 对照人群    | 吸烟工人    | 非吸烟工人   | 非对照人群   | 吸烟工人             | 非吸烟工人 | 对照人群  |
| 2-HON            |                |         |         |         |         |         |                  |       |       |
| 2-HOFlu          |                |         |         |         |         |         |                  |       |       |
| 9-HOPhe          |                |         |         |         |         |         |                  |       |       |
| $\Sigma$ HOPhe   | 1.000          | 1.000   | 1.000   |         |         |         |                  |       |       |
| 1-OHP            | 0.853**        | 0.818** | 0.544** | 1.000   | 1.000   | 1.000   |                  |       |       |
| $\Sigma$ HO-PAHs | 0.913**        | 0.923** | 0.712** | 0.842** | 0.896** | 0.505** | 1.000            | 1.000 | 1.000 |

注: \* $P < 0.05$ , \*\* $P < 0.01$ 。

2.5 不同人群尿中各 HO-PAHs 与 1-OHP 浓度中位数的比值

结合本课题组之前对南方某市中学生的研究结果<sup>[6]</sup>,发现不同人群 HO-PAHs 浓度中位数与 1-OHP 浓度中位数的比值(HO-PAHs/1-OHP)并不一致(表 4)。

表 4 不同人群 HO-PAHs 浓度中位数与 1-OHP 浓度中位数的比值

| 人群                     | 2-HON/1-OHP | 2-HOFlu/1-OHP | $\Sigma$ HOPhe/1-OHP |
|------------------------|-------------|---------------|----------------------|
| 吸烟工人                   | 7.0         | 5.2           | 1.4                  |
| 非吸烟工人                  | 3.0         | 5.0           | 1.8                  |
| 非吸烟对照人群                | 15.3        | 14.8          | 3.3                  |
| 南方某市中学生 <sup>[6]</sup> | 20.1        | 8.6           | 3.8                  |

表 4 显示,除 2-HON/1-OHP 比值外,吸烟工人与非吸烟工人其余 HO-PAHs/1-OHP 比值几乎相同,但非吸烟工人与对照非吸烟人群各 HO-PAHs/1-OHP 比值之间差距明显。在非吸烟对照人群与南方某市中学生之间,除了  $\Sigma$ HOPhe/1-OHP 比值接近外(3.3 和 3.8),其余 HO-PAHs/1-OHP 的比值差距明显。

3 讨论

3.1 尿 HO-PAHs 的分布特征和浓度水平

由于目前国内尚缺乏多种 HO-PAHs 联合检测的文献报道,无法从多种 HO-PAHs 代谢物的角度进行 PAHs 暴露水平、暴露特点等方面的比对。但与本课题组近期的研究结果相比<sup>[6]</sup>,不论是从 PAHs 高暴露的焦化厂工人,到焦化厂周边背景人群,再到地处南部沿海的背景人群,尿中检测出来的 HO-PAHs 种类相同,各 HO-PAHs 中位数依次为(焦化工人、对照人群和南方某市

中学生) 2-HON (14.52、7.36 和 3.62  $\mu\text{mol/mol Cr}$ ) 2-HOFlu (13.17、6.80 和 1.55  $\mu\text{mol/mol Cr}$ ),  $\Sigma$ HOPhe(3.93、1.22 和 0.69  $\mu\text{mol/mol Cr}$ )和 1-OHP(2.74、0.38 和 0.18  $\mu\text{mol/mol Cr}$ ),均以 2、3 环的萘、苊、菲代谢物为主。除了 4-HOPhe 的检出率较低外,其余 2-HON、2-HOFlu、2、3-HOPhe、9-HOPhe 和 1-OHP 的检出率近于 100%。由于低环数的 PAHs 主要分布在大气气相中<sup>[10]</sup>,推测呼吸可能是职业人群和背景人群 PAHs 摄入的主要途径之一。

值得注意的是非吸烟工人 2-HON 浓度中位数仅比对照组高 20%,也仅是南方某市中学生<sup>[6]</sup>的 1.8 倍,甚至比本课题组近期对汕头市郊其中一个自然村的背景人群还低(中位数 7.50  $\mu\text{mol/mol Cr}$ )<sup>[11]</sup>。显示华南南部区域萘的环境污染不容忽视。一些国家或国际机构(如 IARC、DFG、EPA)近年来已经将萘归为一种潜在的致癌物质<sup>[12]</sup>,环境萘对人体的潜在影响应引起重视。

有研究显示每支烟燃烧可产生 200 ng 的萘,100~200 ng 的苊和菲,50 ng 的苊和 10 ng 的苯并(a)苊<sup>[13]</sup>,吸烟者尿中羟基萘的浓度要远高于非吸烟者,增长幅度约 5 倍<sup>[14]</sup>。本研究非吸烟工人与对照组非吸烟人群尿 2-HON 浓度中位数差距不明显,但两组人群中的吸烟人群尿 2-HON 浓度中位数却显著增加,几乎是非吸烟人群的 4~5 倍(表 2),表明吸烟对体内萘的内暴露影响显著。此外,被调查吸烟人群其他 HO-PAHs 的浓度中位数均高于非吸烟人群,显示吸烟对其他 PAHs 的内暴露影响也不容忽视。

相对于对照组,非吸烟工人尿 1-OHP 中位数远高于对照组,是其的 6 倍,这可能是由于焦化厂环境具有较高浓度的粉尘,而 1-OHP 主要是吸附在颗粒相中所致<sup>[15]</sup>。如参照焦炉工人

1-OHP 的职业暴露限值 (occupational exposure limits, OEL 2.3  $\mu\text{mol/mol Cr}$ )<sup>[6]</sup> 本研究有 68% 的工人尿样 1-OHP 浓度高过这一数值; 如参照国内居民 1-OHP 的生物暴露限值 (biologic exposure limits, BEL 0.11  $\mu\text{mol/mol Cr}$ )<sup>[17]</sup>, 所有对照人群尿 1-OHP 均高于这个数值, 即使与国外非职业暴露人群 1-OHP 的 BEL (0.24  $\mu\text{mol/mol Cr}$ )<sup>[18]</sup> 相比, 对照组也有 70% 的样品高于这个数值。

### 3.2 尿 HO-PAHs 的相关性分析

虽然 1-OHP 目前常被用于职业和非职业人群 PAHs 的内暴露评价, 但本研究显示不同人群之间 HO-PAHs 浓度中位数与 1-OHP 浓度中位数的比值 (HO-PAHs/1-OHP) 并不一致。在职业暴露工人组中, 除 2-HON/1-OHP 比值外, 吸烟与非吸烟工人 HO-PAHs/1-OHP 的比值几乎相同 (2-HOFlu/1-OHP 5.2 和 5.0;  $\Sigma$ HOPhe/1-OHP 1.4 和 1.8), 显示 1-OHP 能够很好地指示职业暴露人群其他 PAHs 的内暴露水平, 这与 Spearman 函数相关性分析结果相一致 (吸烟和非吸烟工人  $r$  值分别为 0.638~0.998 和 0.805~0.990)。这可能与职业场所排放的 PAHs 受风速、风向等环境因素影响相对较小, 工作环境始终保持高浓度的 PAHs 有关。

工人组非吸烟人群与非吸烟对照人群 HO-PAHs/1-OHP 的比值分别为 2-HON/1-OHP 3.0 和 15.3, 2-HOFlu/1-OHP 5.0 和 14.8;  $\Sigma$ HOPhe/1-OHP 1.8 和 3.3, 比值之间差距明显。这可能是由于 PAHs 从排放源排出后, 外界环境及 PAHs 自身理化性质会影响其在环境中的分配, 进而导致不同种类 PAHs 摄入的差异。此外, 1-OHP 与其他 HO-PAHs 的 Spearman 相关性分析结果也显示, 从工人组非吸烟人群到对照人群  $r$  值都有下降的趋势, 即 2-HON (0.894→0.369), 2-HOFlu (0.843→0.707),  $\Sigma$ HOPhe (0.818→0.544) 表明非职业人群 PAHs 的内暴露水平可能易受到外界环境的干扰。

在本研究非吸烟对照人群与南方某市中学生<sup>[6]</sup>之间, 除了  $\Sigma$ HOPhe/1-OHP 比值接近外 (3.3 和 3.8), 其余的比值差距明显 (表 4)。 $r$  值从对照人群到南方某市中学生的变化趋势为 2-HON (0.369→0.264), 2-HOFlu (0.707→0.410),  $\Sigma$ HOPhe (0.544→0.397), 也呈现出下降的趋势, 显示 1-OHP 与其他 HO-PAHs 的浓度相关性进一步变差。由于南方某市中学生尿中各 HO-PAHs 均低于本研究对照人群, 表明南方某市中学生所处环境 PAHs 的浓度相对较低, 因而体内 PAHs 的暴露水平更容易受到外界环境以及饮食、个人嗜好 (如吸烟、被动吸烟) 等的影响。

总之, 对于职业高暴露人群, 1-OHP 是一个良好的生物标志物, 完全可用于 PAHs 的内暴露评价。但在背景人群中, 对于挥发性最强的萘, 1-OHP 往往难以指示, 如果大气环境 PAHs 背景较低, 尿中的 HO-PAHs 还极易受到多种因素 (如饮食、吸烟等) 的影响, 使得仅用 1-OHP 作为标志物, 不一定能全面反映背景人群实际 PAHs 的暴露水平。

研究显示不同地区 PAHs 排放源不尽相同<sup>[19]</sup>, PAHs 不同的理化性质决定了其在不同环境介质中的分配, 气候、地理等诸多环境因素会直接影响 PAHs 的迁移, 从而导致不同地区主要环境介质的 PAHs 成分谱存在差异<sup>[20]</sup>, 可能会对一般人群体内 PAHs 的暴露产生不同的影响。这可能是相对于职业暴露人群, 仅用 1-OHP 作为标志物, 并不一定能全面反映一般人群实际

PAHs 暴露水平的重要原因。

### 参考文献:

- [1] Hansen A M, Mathiesen L, Pedersen M, et al. Urinary 1-hydroxypyrene (1-HP) in environmental and occupational studies-A review [J]. Int J Hyg Environ Health, 2008, 211: 471-503.
- [2] 牛红云, 蔡亚岐, 魏复盛, 等. 多环芳烃暴露的生物标志物-尿中羟基多环芳烃[J]. 化学进展, 2006, 18(10): 1381-1390.
- [3] Viaua C, Diakite A, Ruzgite A, et al. Is 1-hydroxypyrene a reliable bioindicator of measured dietary polycyclic aromatic hydrocarbon under normal conditions [J]. Journal of Chromatography B, 2002, 778:165-177.
- [4] Ramesh A, Walker S A, Hood D B, et al. Bioavailability and risk assessment of orally ingested polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. Int J Toxicol, 2004, 23: 301-333.
- [5] Zhang WJ, Xu DQ, Zhuang GH, et al. A pilot study on using urinary 1-hydroxypyrene biomarker for exposure to PAHs in Beijing [J]. Environ Monit Assess, 2006, 131: 387-394.
- [6] 岳强, 王德超, 于志强, 等. 我国南方某市部分中学生多环芳烃内暴露水平研究[J]. 环境与健康杂志, 2009, 26(5): 385-387.
- [7] Liu G J, Niu Z Y, Niekerk D V, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from coal combustion: emissions, analysis, and toxicology [J]. Rev Environ Contam Toxicol, 2008, 192: 1-28.
- [8] Li Z, Courtney D S, Lovisa C R, et al. Concentration and profile of 22 urinary polycyclic aromatic hydrocarbon metabolites in the US population[J]. Environmental Research, 2008, 107: 320-331.
- [9] 岳强, 王德超, 于志强, 等. 人尿中 10 种多环芳烃同时检测[J]. 中国公共卫生, 2009, 25(4): 443-444.
- [10] Ravindra K, Sokhi R J, Grieken R V. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation [J]. Atmospheric Environment, 2008, 42: 2895-2921.
- [11] 范瑞芳, 于志强, 王宇, 等. 汕头市郊某地人群体内 1-羟基萘、2-羟基萘和 1-羟基芘暴露研究[J]. 环境与健康杂志, 2009, 26(5): 388-390.
- [12] International Agency for Research on Cancer (IARC). IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, in some traditional herbal medicines, some mycotoxins, naphthalene and styrene [R]. 2002, vol 82: 367-435.
- [13] Ding Y S, Trommel J S, Yan X Z J, et al. Determination of 14 polycyclic aromatic hydrocarbons in mainstream smoke from domestic cigarettes [J]. Environ Sci Technol, 2005, 39: 471-478.
- [14] Wilhelm M, Hardt J, Schulz C, et al. New reference value and the background exposure for the PAH metabolites 1-hydroxypyrene and 1- and 2-naphthol in urine of the general population in Germany: Basis for validation of human biomonitoring data in environmental medicine [J]. Int J Hyg Environ Health, 2008, 211: 447-53.
- [15] 谭吉华, 毕新慧, 段青春, 等. 广州市大气可吸入颗粒物 (PM10) 中多环芳烃的季节变化[J]. 环境科学学报, 2005, 25(7): 855-862.
- [16] Jongeneelen F J. Biological exposure limits for occupational exposure to coal tar pitch volatiles at cokeovens[J]. Int Arch Occup Environ, 1992, 63: 511-516.
- [17] 段小丽, 杨洪彪, 张林, 等. 尿液中多环芳烃羟基代谢产物分析方法研究[J]. 环境科学研究, 2004, 17(3): 62-65.
- [18] Whitton R S, Witherpoon C L, Witherpoon T J, et al. Improved high performance liquid chromatography method for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbon metabolites in human urine [J]. J Chromatogr B, 1995, 665: 390-394.
- [19] Liu X, Zhang G, Li J, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the air of Chinese cities[J]. J Environ Monit, 2007, 9: 1092-1098.
- [20] 李新荣, 李本纲, 陶澍, 等. 天津地区人群对多环芳烃的暴露[J]. 环境科学学报, 2005, 25(7): 789-993.

(收稿日期 2010-06-01 修回日期 2010-07-22)

(本文编辑 杜宇欣)