

我国某塑料垃圾拆解地周边居民多环芳烃内暴露水平调查*

陆少游^{1 2} 龚诗涵¹ 袁 晶³ 于志强^{1 **} 盛国英¹ 傅家谟¹

(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, 广州, 510640;

2. 深圳市疾病预防控制中心, 深圳, 518055; 3. 华中科技大学同济医学院公共卫生学院, 武汉, 430030)

摘 要 采集我国某塑料垃圾拆解地周边 50 例居民尿液, 酶解-固相萃取对其进行前处理, 采用高效液相色谱-荧光检测器检测了其中 8 种多环芳烃羟基代谢物的含量水平, 并分析其组成特征。结果显示, 该地区居民尿液中 2-羟基萘、2-羟基芴、2-羟基菲 + 3-羟基菲、1-羟基菲 + 9-羟基菲、4-羟基菲和 1-羟基蒽的均值浓度分别为 9.19、9.11、0.97、2.42、0.09、1.36 $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}$ 肌酐⁻¹。各多环芳烃羟基代谢物的含量水平普遍高于北京、广东、江西等地区背景人群含量水平, 也明显高于欧美国家背景人群的含量水平, 表明该地区居民有着较大的多环芳烃摄入量; 各多环芳烃羟基代谢物之间相关性差异较大, 2-羟基萘、2-羟基芴、 Σ 羟基菲与 1-羟基蒽间的相关系数在 0.474—0.737 之间, 表明多种代谢物的联合测定可更客观地评价该地区居民多环芳烃暴露情况。

关键词 多环芳烃, 代谢物, 高效液相色谱, 尿液。

多环芳烃 (Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 是指分子中含有二个或者二个以上苯环的碳氢化合物, 主要来源于煤炭、石油、木材等有机物的裂解和不完全燃烧。PAHs 广泛存在于大气、水、土壤、沉积物等各种环境介质中, 可通过呼吸道、皮肤接触以及饮食等暴露途径进入人体, 对人体形成潜在的健康危害。因此, 加强人体 PAHs 暴露水平研究十分重要。人体 PAHs 暴露水平研究早期主要通过检测环境介质中 PAHs 的含量来评价 (外暴露方法)^[1], 由于人们所处环境经常变化以及个体差异, 且 PAHs 进入人体途径具有多样性, 外暴露值往往不能准确反映人体的真实暴露水平。近 20 年来, 通过检测人体体液或者组织中 PAHs 或者 PAHs 代谢物的含量 (内暴露方法) 被认为更能真实体现人体的内暴露水平, 其中应用最广的是检测人体尿液中的 PAHs 单羟基代谢物^[2]。

人体尿液中羟基多环芳烃 (OH-PAHs) 的研究, 国际上最初主要集中在蒽的代谢物 1-羟基蒽 (1-OHP) 上。1-OHP 被作为 PAHs 的暴露标志物用于职业暴露人群以及背景人群 PAHs 内暴露水平研究^[3-5]。然而, 随着研究的深入, 1-OHP 作为衡量 PAHs 内暴露水平标志物的有效性受到一些质疑。由于 PAHs 不同环数的化合物理化性质差异明显, 且在不同的环境介质中, 其分布特征明显不同, 1-OHP 难以全面反映人体中多种暴露途径下 PAHs 的总体暴露情况。因此, 近年来国际上一些学者采用高效液相色谱-荧光法 (HPLC-FLD)^[5], 气相色谱-质谱联用 (GC-MS)^[6] 以及液相串联双质谱 (HPLC-MS/MS)^[7] 等技术手段, 分析了 2-羟基萘 (2-OHN)、2-羟基芴 (2-OHF)、1-羟基菲 (1-OHPhe)、9-羟基菲 (9-OHPhe)、1-OHP 等多个化合物。国内方面, 赵振华等率先采用 1-OHP 作为生物标志物, 评价了警察、炊事员、清洁工、铝厂工人尿中 1-OHP 含量及其与职业暴露的关系^[8-11]。近年来, 多位学者围绕萘、菲、蒽以及苯并[a]蒽的羟基代谢物进行了相关的研究^[12-14]。然而, 与国际上这方面研究的发展趋势相比, 目前国内多种羟基多环芳烃的研究刚刚开始, 尚缺乏各种典型暴露途径下代谢产物的含量水平和分布特征, 需要进一步开展此方面研究。

本文利用 HPLC-FLD 检测方法, 测定了我国某塑料垃圾拆解地周边 50 例居民尿样中 2-OHN、2-OHF、1-OHPhe、2-OHPhe、3-OHPhe、4-OHPhe、9-OHPhe 和 1-OHP 等 8 种化合物的含量水平, 分析了其分布特征, 并与已报道的国内其它地区背景人群及国际背景人群进行了比较, 做了初步探讨。调查的目的在于了解塑料垃圾拆解地居民 PAHs 的内暴露水平和分布特征, 为开展健康风险评价和流行病学研究提供基础数据。

2011 年 9 月 21 日收稿。

* 国家重大科学仪器设备开发专项 (2011YQ17067) 资助。

** 通讯联系人, Tel: +86-20-85292391; E-mail: zhiqiang@gig.ac.cn

1 实验方法

1.1 试剂与材料

标准样品 2-OHN (纯度 99%) 购自 Acros Organics 公司; 2-OHF (纯度 98%)、9-OHPhe (纯度 99%)、1-OHP (纯度 99%) 购自美国 Aldrich-Sigma 化学试剂公司; 2-OHPhe、3-OHPhe 和 4-OHPhe 购自德国 Dr. Ehrenstorfer 实验室; 1-OHPhe 为美国明尼苏达大学癌症研究中心赠送. 肌酐 (纯度 99%) 购于 Fluka 化学试剂公司; β -葡糖苷酸-芳基硫酸酯酶 (124400 β -glucuronidase unit \cdot mL $^{-1}$, 36010 sulfatase unit \cdot mL $^{-1}$) 购于美国 Aldrich-Sigma 化学试剂公司; SPE visiprepTM 小柱 (C-18 ENVI) 购于美国 Supelco 公司; 色谱纯甲醇等有机溶剂购于 Merck 化学试剂公司, 水为二次蒸馏水. 为了防止实验器具带来的交叉污染, 实验中所用的玻璃仪器, 在使用前均用重铬酸钾和浓硫酸配制的洗液浸泡 4 h 后用自来水、二次去离子水分别清洗干净, 烘干后, 在 450 $^{\circ}$ C 的马沸炉中高温灼烧 4 h.

1.2 样品采集及肌酐测定

用于保存尿样的聚乙烯塑料瓶在采样前用 0.1 mol \cdot L $^{-1}$ 的盐酸浸泡 24 h 之后, 分别用二次去离子水清洗后低温烘干备用.

调查所用尿液样本采集于我国南方某塑料垃圾拆解地, 该地区以塑料回收为支柱产业, 塑料拆解时常伴随着尾料、废料的焚烧, 空气、土壤和河流都受到不同程度的污染. 50 名采样对象皆为成年人, 40 岁左右, 无 PAHs 职业暴露史、无不良生活嗜好. 样品采集后用预先处理过的聚乙烯塑料瓶保存, 迅速送往实验室测定肌酐值. 尿肌酐测定采用分光光度计测定. 完成肌酐值测定后, 样品置于 -20 $^{\circ}$ C 冰箱冷冻保存, 以待下一步的分析.

1.3 样品前处理及净化

样品于室温下解冻, 充分混匀后取 5 mL 于锥形瓶中, 加入 0.5 mL 0.1 mol \cdot L $^{-1}$ 的盐酸调节其 pH 值至 5 后, 继续加入 1.5 mL 0.5 mol \cdot L $^{-1}$ 的醋酸-醋酸钠缓冲溶液和 20 μ L β -葡糖苷酸-芳基硫酸酯酶, 置于 37 $^{\circ}$ C 恒温振荡器中避光酶解 16 h. 酶解后的样品离心取其上清液进行固相萃取富集和净化.

固相萃取柱依次加入 5 mL 甲醇和 10 mL 去离子水进行预活化, 在加入尿液上清液后, 分别用 5.0 mL 去离子水、5 mL 30% 甲醇水溶液淋洗杂质后, 真空泵抽真空至柱干, 8.0 mL 甲醇洗脱获取所需目标化合物馏分. 柔和氮气吹干后, 用甲醇定容至 500 μ L, 经 0.2 μ m 的滤膜过滤后, -20 $^{\circ}$ C 冰箱保存直至检测分析.

1.4 仪器与色谱条件

Agilent 1100 型高效液相色谱仪, 荧光检测器 (FLD); 液相色谱分离柱采用 Phenomenex ODS 反相柱 (250 mm \times 4.6 mm, 5.0 μ m). 样品分析过程中采用甲醇-水梯度洗脱, 具体洗脱程序如下: 0—5 min, 洗脱溶剂为 60% 甲醇; 5—14 min, 甲醇由 60% 匀速变为 78%; 14—21 min, 甲醇由 78% 匀速变为 85%; 21—30 min, 甲醇由 85% 匀速变为 100%; 30—35 min, 保持 100% 甲醇; 35—39 min, 甲醇由 100% 匀速降至 60%; 39—45 min, 保持 60% 甲醇. 流速为 0.60 mL \cdot min $^{-1}$, 进样量为 10 μ L.

各个目标化合物的最佳荧光条件分别为 (激发波长/发射波长, nm): 2-OHN (227/355); 2-OHF (272/336); 1-2-3-4-和 9-OHPhe (254/369); 1-OHP (239/392).

1.5 质量保证与质量控制

8 种 OH-PAHs 在以下浓度范围内 (即 2-OHN 为 1.2—153 μ g \cdot L $^{-1}$, 2-OHF 为 1.58—405.6 μ g \cdot L $^{-1}$, 2-OHPhe、3-OHPhe、4-OHPhe 均为 0.59—150 μ g \cdot L $^{-1}$, 1-OHPhe、9-OHPhe 均为 0.63—161.25 μ g \cdot L $^{-1}$ 和 1-OHP 为 0.56—143 μ g \cdot L $^{-1}$ 时), 所得标准曲线均呈现良好的线性关系, R^2 在 0.999 以上, 各化合物的检测限在 0.23—0.83 μ g \cdot L $^{-1}$ 之间. 采用基质加标测定各目标化合物的加标回收率, 所有 OH-PAHs 的平均回收率在 75%—98% 之间.

在 HPLC-FLD 分析中, 每运行 10 个样品做 1 个标样控制, 以监控仪器的稳定性. 使用标样各组分 2-OHN、2-OHF、2-OHPhe、3-OHPhe、4-OHPhe、1-OHPhe、9-OHPhe 和 1-OHP 的浓度分别为 4.78、12.68、4.69、4.69、4.69、5.04、5.04、4.47 μ g \cdot L $^{-1}$; 相对标准偏差分别为 1.9%、2.3%、0.9%、0.9%、2.7%、

5.1%、5.1%、9.7% 均在 10% 以内,表明分析仪器具有较好的稳定性。

1.6 统计分析方法

高效液相色谱仪的结果由惠普工作站处理,色谱峰的积分采用手动积分,统计分析采用统计分析软件 SPSS13.0 版本,由于分析结果为偏正态分布,所有数据用 Spearman 函数进行统计分析。

2 结果与讨论

2.1 尿液中各 OH-PAHs 的含量水平及分布特征

尿液中目标化合物在 HPLC 上的出峰顺序和保留时间通过标准样品和样品加标来确定。在实际样品的测量中,共有 2-OHN、2-OHF、1-2-3-4-9-OHPhe 和 1-OHP 等 8 个化合物被检出,除 4-OHPhe 在个别样品中未被检出,其余 7 个化合物在所有的样品中都有检出。在本研究中 2-OHPhe 和 3-OHPhe 在 HPLC 色谱图中共溢出,所以结果用 2 + 3-OHPhe 表示,1-OHPhe 和 9-OHPhe 也共溢出,结果用 1 + 9-OHPhe 表示。

表 1 列出了本调查样本中各 OH-PAHs 的平均值、标准偏差、中值以及含量范围。2-OHN、2-OHF、 Σ OHPhe 和 1-OHP 的平均值分别是 13.37、14.82、5.44、2.78 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,肌酐校正后 2-OHN、2-OHF、 Σ OHPhe 和 1-OHP 的平均值分别是 9.19、9.11、3.54、1.36 $\mu\text{mol}\cdot\text{mol 肌酐}^{-1}$ 。其中,菲的代谢物中 2-羟基菲 + 3-羟基菲、1-羟基菲 + 9-羟基菲和 4-羟基菲的平均值分别为 0.97、2.42、0.09 $\mu\text{mol}\cdot\text{mol 肌酐}^{-1}$ 。经过肌酐后 OH-PAHs 的浓度按照 2-OHN > 2-OHF > Σ OHPhe > 1-OHP 递减,表明尿液中 OH-PAHs 以低环(2、3 环)的萘、芴、菲为主,分别占 40%、39%、15% 左右,而 4 环的 1-OHP 只占 6%,这可能与低分子量 PAHs 化合物在环境中的含量水平较高以及化合物的理化性质紧密相关。OH-PAHs 的检测结果表明,浓度水平较高的 2-OHN、2-OHF 和 Σ OHPhe 可能是全面反映 PAHs 暴露特征的指示物。

表 1 人体尿液中各种羟基多环芳烃的含量水平 ($n=50$)

Table 1 Concentration levels of OH-PAHs in human urine in this study

目标化合物	单位	平均值 \pm 标准偏差	中值	范围
2-OHN	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	13.37 \pm 10.12	11.51	0.83—33.12
	$\mu\text{mol}\cdot\text{mol 肌酐}^{-1}$	9.19 \pm 6.25	7.73	0.79—21.30
2-OHF	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	14.82 \pm 8.49	15.05	2.14—33.34
	$\mu\text{mol}\cdot\text{mol 肌酐}^{-1}$	9.11 \pm 4.66	8.78	1.36—17.50
2 + 3-OHPhe	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	1.52 \pm 0.65	1.51	0.41—3.46
	$\mu\text{mol}\cdot\text{mol 肌酐}^{-1}$	0.97 \pm 0.43	0.95	0.21—1.85
1 + 9-OHPhe	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	3.86 \pm 2.13	3.62	0.08—8.62
	$\mu\text{mol}\cdot\text{mol 肌酐}^{-1}$	2.42 \pm 1.36	2.19	0.05—5.30
4-OHPhe	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	0.16 \pm 0.09	0.15	0.00—0.35
	$\mu\text{mol}\cdot\text{mol 肌酐}^{-1}$	0.08 \pm 0.05	0.08	0.00—0.18
Σ OHPhe	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	5.44 \pm 2.73	5.56	0.68—11.75
	$\mu\text{mol}\cdot\text{mol 肌酐}^{-1}$	3.54 \pm 1.78	3.38	0.37—6.94
1-OHP	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	2.78 \pm 1.71	2.86	0.02—5.86
	$\mu\text{mol}\cdot\text{mol 肌酐}^{-1}$	1.36 \pm 0.78	1.36	0.01—2.85

2.2 尿液中各 OH-PAHs 相关性分析

各目标化合物之间的相关性由 spearman 函数分析得到。表 2 列出了各目标化合物之间的相关性系数。从表 2 可以看出 2-OHN 与 Σ OHPhe ($r=0.474$) 以及 2-OHN 与 1-OHP ($r=0.560$) 之间均存在统计意义上的相关性,但相关性似乎并不强。而 2-OHF 与 Σ OHPhe ($r=0.737$)、1-OHP 与 Σ OHPhe ($r=0.721$) 显著相关。以上结果说明,不同 PAHs 化合物由于理化性质的差异,其在环境介质中赋存特征有所不同,导致对内暴露的贡献不同。萘、芴的分子量低、挥发性较强、主要以气态存在;菲和芘相对而言更容易存在于颗粒物中。

表 2 所有样品中不同羟基多环芳烃之间的 Spearman 函数相关性分析

Table 2 Spearman's correlation matrix of OH-PAHs in human urine samples

	2-羟基萘	2-羟基芴	2+3-羟基菲	1+9-羟基菲	4-羟基菲	Σ羟基菲	1-羟基芘
2-OHN	1.000						
2-OHF	0.594 **	1.000					
2+3-OHPhe	0.455 **	0.693 **	1.000				
1+9-OHPhe	0.467 **	0.716 **	0.760 **	1.000			
4-OHPhe	0.443 **	0.550 **	0.773 **	0.742 **	1.000		
Σ OHPhe	0.474 **	0.737 **	0.855 **	0.982 **	0.795 **	1.000	
1-OHP	0.560 **	0.564 **	0.653 **	0.708 **	0.684 **	0.721 **	1.000

** 相关性在 0.01 水平上(双尾)显著.

不同化合物之间相关性的差异可能与暴露途径相关. 1-OHP 与 Σ OHPhe 之间相关性较好, 暗示它们可能来自相同的源. 萘和芴容易以气态方式存在, 因此呼吸可能是主要的暴露途径; 菲和芘分子量相对较大, 容易附着在颗粒物上, 因此皮肤接触和饮食可能是其主要的暴露途径.

过去, 国际上许多研究采用尿液中 1-OHP 的浓度水平来评价研究 PAHs 内暴露水平. 本文调查的结果显示, 即使在 PAH 高风险暴露情况下, 各 OH-PAHs 之间相关性仍然差异较大, 因此, 单用 1-OHP 并不能完全反映 PAHs 的暴露水平, 加强对多种 OH-PAHs 的联合检测才能更客观地评价调查样本的暴露情况.

2.3 OH-PAHs 含量水平与国内、国际背景人群的对比

1-OHP 是国内外最常用于人体 PAHs 内暴露评价的化合物. 表 3 列出了一部分研究结果. 从表 3 可看出, 欧美国家背景人群体内 1-OHP 的浓度水平都不高, 韩国学者报道的数据跟本调查结果较为接近^[20]. 本调查人群体内具有较高含量的 1-OHP 可能与该地区 PAHs 环境本底浓度较高有关, 也可能与该地区居民的饮食习惯有关. 该地区时常焚烧塑料废料和尾料, 焚烧过程产生 PAHs 导致大气中 PAHs 含量升高; 该地区居民长期有食用熏制肉类的习惯, 熏制食品有可能是人体 PAHs 的重要来源. 由于本研究所采集样本数目有限, 采样过程也没有采集大气样品和居民每天饮食以测定 PAHs 的摄入量, 关于大气和食物对该地区居民体内 1-OHP 的影响还有待进一步核实和研究.

表 3 国内外不同国家背景人群尿样中 1-OHP 的均值含量

Table 3 The mean urinary concentrations of 1-OHP in general populations of different countries

国家	时间	1-OHP (均值 $\mu\text{mol}\cdot\text{mol 肌酐}^{-1}$)	参考文献
中国	1995	0.080—4.250	赵振华等 ^[10]
中国	2005	0.18	段小丽等 ^[15]
中国	2006	0.15	Zhang 等 ^[16]
中国	2007	0.5	Chen 等 ^[17]
美国	2006	0.04	Grainger 等 ^[18]
德国	2003	0.046	Kerstin 等 ^[19]
韩国	2006	1.46	Park 等 ^[20]
中国	2005	0.22	岳强等 ^[21]
中国	2005	0.26—0.76	范瑞芳等 ^[22]
中国	2009	1.36	本研究

上世纪 90 年代赵振华等率先对 11 座城市小学生尿样中 1-OHP 含量水平进行了研究^[10], 发现 8 座北方城市均值浓度在 0.336—4.120 $\mu\text{mol}\cdot\text{mol 肌酐}^{-1}$ 之间, 而 3 座南方城市均值浓度为 0.049—0.243 $\mu\text{mol}\cdot\text{mol 肌酐}^{-1}$, 明显低于北方水平. 作者认为造成这种差异的原因主要是北方地区冬天大量燃煤取暖. 近十多年来, 随着国家对环境保护工作的重视, 北方冬季大量燃煤逐渐被天然气取代, 居民尿液中 1-OHP 的含量水平明显降低. 段小丽等 2005 年对东北某市背景人群尿样中 1-OHP 的研究发现, 平均值为 0.18 $\mu\text{mol}\cdot\text{mol 肌酐}^{-1}$ ^[15]; Zhang 等 2006 年研究了北京地区背景人群体内 1-OHP 含量, 发现其均值为 0.15 $\mu\text{mol}\cdot\text{mol 肌酐}^{-1}$ ^[16]. Chen 等 2007 年报道了江西地区非职业暴露人群中 1-OHP 的含量均值

水平分别为:男性 $0.34 \mu\text{mol}\cdot\text{mol 肌酐}^{-1}$, 女性 $0.50 \mu\text{mol}\cdot\text{mol 肌酐}^{-1}$ [17]。以上报道 1-OHP 含量水平均远远低于本研究 ($1.36 \mu\text{mol}\cdot\text{mol 肌酐}^{-1}$)。

目前国内关于人体内萘、芴、菲等化合物的羟基代谢物的报道较少。冷曙光等报道了对照人群和焦炉工尿液中 2-OHN 均值水平分别为 3.29 、 $18.74 \mu\text{mol}\cdot\text{mol 肌酐}^{-1}$ [13]; 广东中学生尿液中 2-OHN、2-OHF、 Σ OHPhe 的均值水平分别为 4.27 、 1.74 、 $1.00 \mu\text{mol}\cdot\text{mol 肌酐}^{-1}$ [21]; 汕头市郊某地人群尿液中 2-OHN 均值水平为 7.75 — $39.01 \mu\text{mol}\cdot\text{mol 肌酐}^{-1}$ [22]; 相比而言, 本调查人体尿中 2-OHN、2-OHF、 Σ OHPhe 的浓度(分别为 9.19 、 9.11 、 $3.54 \mu\text{mol}\cdot\text{mol 肌酐}^{-1}$) 均处于较高水平。

与国际上的研究相比, 本调查人群体内 OH-PAHs 浓度水平的差异更为显著。Grainger 等[18] 的研究发现, 美国成年人尿液中 2-OHF、 Σ OHPhe 的含量平均值水平分别是 0.25 、 $0.20 \mu\text{mol}\cdot\text{mol 肌酐}^{-1}$, 而本研究是分别是 9.11 、 $3.54 \mu\text{mol}\cdot\text{mol 肌酐}^{-1}$, 是美国成年人浓度的 15—30 倍。本研究 2-OHN 的含量水平 $9.19 \mu\text{mol}\cdot\text{mol 肌酐}^{-1}$ 也显著高于德国背景人群 ($6.7 \mu\text{mol}\cdot\text{mol 肌酐}^{-1}$)。高浓度 PAHs 的暴露环境可能会对人体的健康产生危害, 本调查地区背景人群 PAHs 的内暴露水平需进一步开展研究, 确认其主要暴露途径和来源。

3 结论

本文采用高效液相色谱-荧光检测法实现了对人体尿液中 2-OHN、2-OHF、1-、2-、3-、4-、9-OHPhe 和 1-OHP 等 8 个化合物的同时检测。与国内外背景人群的研究结果相比, 本调查样本中 OH-PAHs 的含量水平明显偏高, 这可能与该地区环境本底 PAHs 的含量水平较高有关, 也可能与研究人群的饮食习惯有关。各 OH-PAHs 之间相关性分析表明, 代谢物之间相关性差异较大, 单用 1-OHP 作为指示物不足以全面反映 PAHs 暴露情况, 多种 OH-PAHs 的联合测定可更客观地评价调查样本的内暴露水平。本调查只是初步探讨, 受样本数目的限制, 影响人体 PAHs 暴露的因素还有待进一步核实和验证。

参 考 文 献

- [1] 蔡宏道. 现代环境卫生学[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1995
- [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: 1381-1390
- [3] Campo L, Rossella F, Pavanello S, et al. Urinary profiles to assess polycyclic aromatic hydrocarbons exposure in coke-oven workers[J]. Toxicol Lett, 2010, 192:72-78
- [4] Talaska G, Gaultney B, Peters S, et al. 2-Naphthol levels and genotoxicity in rubber workers[J]. Toxicol Lett, 2011, In Press
- [5] Fan R F, Wang D L, Mao C W, et al. Preliminary study of children's exposure to PAHs and its association with 8-hydroxy-2'-deoxyguanosine in Guangzhou, China[J]. Environ Int, 2012, 42:53-58
- [6] Smith Christopher J, Walcott Charisse J, et al. Determination of selected monohydroxy metabolites of 2-, 3- and 4-ring polycyclic aromatic hydrocarbons in urine by solid-phase microextraction and isotope dilution gas chromatography-mass spectrometry[J]. J Chromatogr B, 2002, 778:157-164
- [7] Fan R F, Dong Y L, Zhang W B, et al. Fast simultaneous determination of urinary 1-hydroxypyrene and 3-hydroxybenzo[a]pyrene by liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. J Chromatogr B, 2006, 836:92-97
- [8] 赵振华, 全文熠, 田德海. 北京市不同功能区人体接触多环芳烃的生化指标-尿中 1-羟基芘的水平[J]. 环境科学, 1995, 12: 13-18
- [9] 赵振华. 厨房中多环芳烃及炊事员尿中 1-羟基芘的测定[J]. 中华预防医学杂志, 1992, 4:193-196
- [10] 赵振华, 全文熠, 田德海. 人体接触环境中多环芳烃的生物指标-中国人尿中 1-羟基芘的含量[J]. 人类环境杂志, 1995, 4: 226-230
- [11] 赵振华, 全文熠, 田德海. 北京市冬季清扫马路工人尿中 1-羟基芘的水平[J]. 环境科学, 1991, 12:12-15
- [12] 王宇, 董玉莲, 范瑞芳, 等. 尿中多种多环芳烃代谢物同时测定的高效液相色谱-荧光检测法[J]. 环境与健康杂志, 2006, 23: 76-78
- [13] 冷曙光, 郑玉新, 宋文佳, 等. 尿中萘及其代谢产物作为焦炉工生物监测指标的研究[J]. 工业卫生与职业病, 2003, 29:284-287
- [14] 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, 17:62-65
- [15] Li Z, Sandau C D, Romanoff L C, et al. Concentration and profile of 22 urinary polycyclic aromatic hydrocarbon metabolites in the US population[J]. Environ Res, 2008, 107:320-331
- [16] 段小丽, 魏复盛, 张军锋, 等. 人尿中 1-羟基芘浓度与多环芳烃日暴露量的关系[J]. 环境化学, 2005, 24:86-88

- [16] Zhang W J , Xu D Q , Zhuang G S , et al. A pilot study on using urinary 1-hydroxypyrene biomarker for exposure to PAHs in Beijing[J]. *Environ Monit Assess* ,2007 , 131 :387-394
- [17] Chen B , Hu Y , Jin T , et al. Higher urinary 1-hydroxypyrene concentration is associated with cooking practice in a Chinese population[J]. *Toxicol Lett* ,2007 , 171 :119-125
- [18] Grainger J , Huang W , Jr. Patterson D G , et al. Reference range levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in the US population by measurement of urinary monohydroxy metabolites[J]. *Environ Res* ,2006 , 100 :394-423
- [19] Kerstin B , Christine S , Susanne K , et al. German Environmental Survey 1998 (GerES III) : Environmental pollutants in the urine of the German population[J]. *Int J Hyg Environ Health* ,2003 , 206 :15-24
- [20] Park S Y , Lee K H , Kang D , et al. Effect of genetic polymorphisms of MnSOD and MPO on the relationship between PAH exposure and oxidative DNA damage[J]. *Mut Res* ,2006 , 593 :108-115
- [21] 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
- [22] 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(4) : 388-391

Determination of internal exposure level of polycyclic aromatic hydrocarbon in residents in a plastic waste recycling area of China

LU Shaoyou^{1 2} GONG Shihan¹ YUAN Jing³ YU Zhiqiang^{1*} SHENG Guoying¹ FU Jiamo¹

(1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry , Guangzhou Institute of Geochemistry , Chinese Academy of Sciences ,

Guangzhou , 510640 , China; 2. Shenzhen Center for Disease Control and Prevention , Shenzhen , 518055 , China;

3. School of Public Health , Tongji Medical College of Huazhong University of Science and Technology , Wuhan 430030 , China)

ABSTRACT

Fifty urine samples were collected from the residents living in a plastic waste recycling area of China. After enzyme hydrolysis and solid phase extraction , eight hydroxylated polycyclic aromatic hydrocarbons (OH-PAHs) were determined using high performance liquid chromatography with fluorescence detection. The results indicated that the mean concentrations of those metabolites were ($\mu\text{mol} \cdot \text{mol creatinine}^{-1}$): 2-hydroxynaphthalene (9.19) , 2-hydroxyfluorene (9.11) , 2 + 3-hydroxyphenanthrene (0.97) , 1 + 9-hydroxyphenanthrene(2.42) 4-hydroxyphenanthrene(0.09) and 1-hydroxypyrene (1.36). The results of spearman's correlation matrix between different OH-PAHs indicated that determination of multiple OH-PAHs would be helpful to assess the PAHs level on human exposure. The mean concentration of 1-hydroxypyrene ($1.36 \mu\text{mol} \cdot \text{mol creatinine}^{-1}$) in this study was significantly higher than those of the background population in Beijing ($0.15 \mu\text{mol} \cdot \text{mol creatinine}^{-1}$) and Jiangxi province ($0.50 \mu\text{mol} \cdot \text{mol creatinine}^{-1}$) , as well as those in other countries. Ambient air and food intake might be important sources of PAHs in this area.

Keywords: PAHs , metabolite , high performance liquid chromatography , urine.