

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2014.02.007

太湖流域(苏南地区)经口介质中邻苯二甲酸酯的生物有效性及人体暴露评估*

于云江^{1,2} 叶 昊² 杨 彦^{2**} 赵 洁²

(1. 环境保护部华南环境科学研究所, 广州, 510655; 2. 常州大学环境与安全工程学院, 常州, 213164)

摘 要 选取太湖流域(常州、无锡、镇江 3 市)为研究区,对其地下水、土壤、农作物等经口介质中邻苯二甲酸酯(PAEs)含量进行实验室检测,并通过体外实验(*in vitro* test)方法模拟不同介质 PAEs 对人体的生物有效性,同时考虑不同烹饪方式的 PAEs 消解规律,运用美国 EPA 推荐的暴露评价模型在对流域人群暴露参数优化的基础上推导流域人群暴露剂量.结果表明,流域内各经口介质中除部分蔬菜种类外 PAEs 均有不同程度的检出,水、土壤、主食、蔬菜 4 大类经口介质人体 PAEs 生物有效性范围为 11.0%—78.5%,且不同单体差别较大.经不同烹饪方式后主食、蔬菜的 PAEs 残留量比例为 60.7%—72.1%.结合前期暴露参数优化结果,考虑综合方式后人群ΣPAEs 经口暴露剂量为 $1.59 \times 10^{-1} \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$,且男性低于女性,春、冬季节低于夏、秋季节,与国内外已有的报道相比均较高.

关键词 太湖流域人群, 邻苯二甲酸酯, 生物有效性, 暴露评估.

The bioaccessibility and exposure assessment of PAEs via oral media in Taihu Lake Basin of south Jiangsu Province

YU Yunjiang^{1,2} YE Hao² YANG Yan^{2**} ZHAO Jie²

(1. South China Institute of Environmental Sciences, MEP, Guangzhou, 510655, China;

2. School of Environment & Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou, 213164, China)

Abstract: Taihu Lake Basin (Changzhou, Wuxi, Zhenjiang) was selected as the study area. The concentrations of PAEs in groundwater, soil, crops and other oral media were detected, and the human bioaccessibility of PAEs in different media was measured by *in vitro* test. Considering the human bioaccessibility of PAEs and digestion law of PAEs in different cooking ways, the exposure dose was calculated using the measured exposure parameters through exposure risk assessment model of US EPA. The results showed that PAEs were detected in the oral media except some types of vegetables in Taihu Lake Basin. The bioaccessibility of PAEs in water, soil, staple foods, vegetables ranged from 11.0% to 78.5%, with significant differences for different PAE types. After treated with different cooking methods, the rates of remaining PAEs in staple foods and vegetables were 60.7% to 72.1%. Combined with the optimized exposure parameters and integrated manners, the average oral exposure dose was $1.59 \times 10^{-1} \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$. The exposure doses for men were lower than women, and the values in spring and winter were lower than summer and autumn. The doses were higher than those reported in foreign countries.

Keywords: humans of Taihu Lake Basin, phthalic acid ester, bioaccessibility, exposure assessment.

2013 年 7 月 13 日收稿.

* 社会公益行业科研专项项目(201309047,201109009);江苏省环保科研项目(2012040);国家自然科学基金项目(21177119)资助.

** 通讯联系人, Tel:15161138507;E-mail:yy129129@163.com

邻苯二甲酸酯类(Phthalic acid esters, PAEs)是由一个刚性平面基环和两个可塑的线性脂肪链构成.环境中的主要来源包括自然来源和人工合成^[1-3],主要用于增大塑料的可塑性和提高塑料的强度.由于塑料制品在工业生产和日常生活中的广泛使用,产量不断增加,目前国内外的报道中人体、动物体、农作物、大气、水体、土壤中均有不同程度的 PAEs 检出^[4-8],已成为全球普遍存在的环境污染物.大量的动物实验已经证实,PAEs 对哺乳动物有很强的生殖和肝脏毒性^[9-10].由于 PAEs 的生物富集性和环境迁移性极强,易通过食物链进入人体^[11-12],对于环境介质尤其是经口介质 PAEs 摄入量的准确评估对于此类污染物的优先控制具有重要作用.

近年来国内外许多研究人员认为,经口摄入的污染物并非全部吸收进入人体,只有被小肠吸收的物质进入肝脏,最终进入人体内循环.目前国际上通用的方法是采用胃肠模拟方法(Gastro or gastrointestinal analogue test)模拟受污染介质在胃肠状态中的消化过程,通过其溶出率的测定,估算其人体生物有效性^[13-15].模拟过程多仅模拟了胃和肠 2 个消化器官^[16-18],但在摄食过程中食物首先从口腔进入胃,而食物经唾液消化后对其胃肠状态的 pH 影响较大,会对消化过程有较大的影响^[19].

本研究拟采用荷兰公共卫生与环境国家研究院 RIVM 方法模拟口腔、胃和肠消化状态,研究 PAEs 的生物有效性,在此基础上考虑不同烹饪方式的影响和研究区的人群暴露特征,评估太湖流域(江苏省南部地区)多种经口介质中 PAEs 的暴露水平,以期为该区域 PAEs 的污染控制提供参考依据.

1 材料与方法

1.1 研究区概况

太湖流域位于中纬度地区,属湿润的北亚热带气候区,有明显的季风特征,四季分明,以平原为主,流域面积约 36900 km²,人口约 3600 万人.该流域自然条件优越,交通便利,经济基础雄厚,有较好的农业生产条件,工业发达,是我国最大的综合工业基地之一,工农业产值占国内生产总值的 1/7.由于二十世纪七八十年代,主要依靠增加生产要素投入的粗放型经济的发展,使得流域内环境污染严重.本研究主要针对太湖流域(苏南地区常州、无锡和镇江 3 市)农业活动区经口介质(土壤、地下水、主食、蔬菜)中 16 种 PAEs 进行取样检测.

1.2 样品采集

于 2011 年 5 月—2012 年 6 月分春、夏、秋、冬季共 4 次采集太湖流域(苏南地区)常州、无锡、镇江市样品,样品包括:地下水、土壤、农作物(水稻、小麦、西红柿、丝瓜、茄子、毛豆、白菜、芹菜、长豇豆、韭菜、辣椒、空心菜、黄瓜、南瓜藤等).其中每个城市选取 20—30 个采样点,分四季共采集经口介质样品 346 个(其中地下水 72 个、土壤 85 个、农作物 189 个).

在每个城市分别选择 2 个乡镇,均为位于城乡结合部的农业活动区,且调查人群均在本地居住 10 年以上,具有太湖流域(苏南地区)代表性.经调查本地自产且在流域内居民季节性摄入率大于等于 5% 的主食类、蔬菜类介质.虽流域基本实现了城乡统筹供水,但调研发现调查区域内,几乎每家都有水井,地下水和自来水的具体饮用量和使用频率无法统计,故本研究设定地下水为居民主要饮用水源.由于本次研究涉及的人群多数从事农业活动,故考虑土壤的无意摄入.

1.3 仪器与试剂

Agilent1200 型高效液相色谱仪(Agilent Technologies),MWD 紫外检测器(Agilent Technologies),HypersilBDS C18 色谱柱(4.6 mm × 250 mm, 5 μm, 大连依利特分析仪器有限公司),旋转蒸发仪 RE-3000(上海亚荣生化仪器厂),数控超声波清洗器(上海科导超声仪器有限公司),WD-12 水浴氮吹仪(杭州奥盛公司).

邻苯二甲酸酯混合外标标准溶液(含 16 种物质:邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二戊酯(DPP)、邻苯二甲酸甲基丁酯(BBP)、邻苯二甲酸二苯酯(DPHP)、邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)、邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯(DBEP)、邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯(DEEP)、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)、邻苯二甲酸二甲氧基乙酯(DMEP)、邻苯二甲酸二(2-甲氧基乙基)酯(BMPP)、邻苯二甲酸二环己酯(DCHP)、邻苯二甲酸二异丁

酯(DIBP)、邻苯二甲酸二己酯(DNHP)、邻苯二甲酸二壬酯(DNP)),浓度为 $1000\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,购自上海安谱科学仪器有限公司.乙腈、正己烷为色谱纯,二氯甲烷、丙酮(均为分析纯,使用前重蒸),高纯氮气(99.99%).

无水硫酸钠于 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 马弗炉中灼烧 6 h ,中性氧化铝(100—200目)和硅胶(80—100目)分别在 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下活化 12 h ,然后将其放入干燥器中冷却待用.

1.4 环境样品前处理

土壤样品预处理:准确称取 10.0 g 样品放入锥形瓶中,加入 20 mL 丙酮正己烷(1:1,V/V)超声 30 min ,离心后转移上清液,再加入溶剂继续提取重复 3 次,合并 3 次提取液,在旋转蒸发仪上浓缩至 1 mL 后,加入 12 mL 正己烷转换溶剂,继续旋转蒸发浓缩至 $1\text{—}2\text{ mL}$.将浓缩液过内径为 1 cm 的层析柱,层析柱采用正己烷湿法装柱,从上至下依次为无水硫酸钠 2 cm ,中性氧化铝 6 cm ,硅胶 12 cm ,用 50 mL 丙酮/正己烷(2:8,V/V)淋洗出邻苯二甲酸酯.然后将淋洗液进行旋转蒸发,经正己烷转换溶剂后,用高纯氮气氮吹至尽干,加入内标物进行定量分析,用乙腈定容,过 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 有机滤膜后,保存待测.

农作物样品前处理:称取剪碎的鲜样 10.0 g 于研钵碾碎,然后按土壤样品做相同的处理,加入内标物后用乙腈定容,过 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 有机滤膜后,保存待测.

水样前处理:准确量取 100 mL 水样于梨形分液漏斗中,加入二氯甲烷 10 mL 进行萃取,重复萃取 3 次,合并 3 次萃取液,在水浴氮吹仪下氮吹至 $1\text{—}2\text{ mL}$,然后过层析柱,重复以上步骤,加入内标物后用乙腈定容,过 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 有机滤膜后,保存待测.

1.5 生物有效性的测定

1.5.1 样品的制备

由于样品中PAEs具有生物有效性的部分仅占样品中PAEs的一小部分,常用的高效液相色谱仪的检测限有限,而且样品中PAEs只有部分检出,因此采用加标样的方法对样品进行染毒,取一定量的PAEs标样加入到二氯甲烷溶液中,然后加入至样品(经过冷冻干燥粉碎),充分混合搅拌后放入通风橱中待二氯甲烷挥发,制成受PAEs污染的样品.水样为用进样针移取一定量的标样,加入到水样中.

1.5.2 消化液的制备

唾液:按照ISO/TR10271人工唾液:取 $\text{NaCl } 0.4\text{ g}$, $\text{KCl } 0.4\text{ g}$, $\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O } 0.795\text{ g}$, $\text{NaHPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O } 0.78\text{ g}$, $\text{Na}_2\text{S}\cdot 2\text{H}_2\text{O } 0.005\text{ g}$, $\text{Urea } 1\text{ g}$,蒸馏水 1000 mL .

胃液:取 500 mL 无菌水,并向其中加入 $\text{NaCl } 4.3875\text{ g}$,柠檬酸 0.5 g ,乳酸 0.42 mL ,冰乙酸 0.5 mL ,然后用 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸将pH值调为 1.5 ,再加入胃蛋白酶(活性为 $700\text{ FIP-U}\cdot\text{g}^{-1}$) 1.25 g .

肠液:取 500 mL 的无菌水,用 NaHCO_3 将pH值调成 7.0 ,加入 0.3 g 胰酶(蛋白酶活性为 $350\text{ FIP-U}\cdot\text{g}^{-1}$,淀粉酶活性为 $7500\text{ FIP-U}\cdot\text{g}^{-1}$,脂肪酶活性为 $6000\text{ FIP-U}\cdot\text{g}^{-1}$)和 1 g 胆盐.

1.5.3 体外实验过程

口腔反应阶段:取一定量样品(土壤、大米、蔬菜为 0.4 g ,水样为 0.4 mL),置于研钵中,加入 1 mL 的模拟唾液,研磨 30 s ,模拟人进食时的咀嚼过程.

胃反应阶段:用 12 mL 模拟胃液将模拟口腔咀嚼后的样品转移到反应器中,在 $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下以 $100\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 恒温振荡 2 h .

肠反应阶段:将胃阶段的反应液用 NaHCO_3 将pH值调至 7.0 ,然后加入 6 mL 肠液,在 $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下恒温振荡 4 h ,待振荡完成后,取部分溶液在 $3000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的离心速度下离心 10 min ,取一定量的上清液 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保存,胃肠反应阶段均在无氧条件下进行.

将肠阶段所取的一定量反应液倒入梨形分液漏斗中,可向溶液中加入一定量的 NaCl ,用以消除乳化现象,然后加入 5 mL 正己烷以萃取溶液中的PAEs,用等体积的正己烷重复萃取 3 次,合并 3 次提取液.提取液在旋转蒸发仪上浓缩至 $1\text{—}2\text{ mL}$.过硅胶层析柱,加入内标物用乙腈定容,过 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 有机滤膜后,保存待测.

1.6 测试条件

样品采用高效液相色谱法(HPLC)测定,紫外检测器波长设为 224 nm ,C18色谱柱,柱温为 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$,进样体积为 $10\text{ }\mu\text{L}$,乙腈-水为流动相,流量为 $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,选用的梯度洗脱程序为: 0 min 时,乙腈为 38% ;

15 min 时,乙腈为 55%;40 min 时乙腈为 65%;80—85 min 时,乙腈为 100%;86—96 min 时,乙腈为 38%.

在样品的加标回收率实验中,DEP、DBP 和 DEHP 的回收率分别为 99.90%、100% 和 95.95%,相对标准偏差小于 10%.

1.7 生物有效性计算

污染物在人体胃肠中的生物有效性的计算公式如下:

$$Ba = \frac{m_{\text{释放}}}{m_{\text{总}}} \times 100\%$$

式中,Ba 为污染物在胃肠环境下的生物有效性; $m_{\text{释放}}$ 为污染物从基质中释放到溶液中的质量; $m_{\text{总}}$ 为基质中污染物的总质量.

1.8 人体暴露评估

PAEs 经口暴露主要通过食物摄入、土壤的无意摄入和饮水摄入 3 种途径,本研究对美国 EPA 的暴露评估模型进行优化,计算污染物的日均有效暴露剂量.

①食物摄入:

$$ADI = ADD \cdot Ba = \frac{CF \cdot IR \cdot FI \cdot EF \cdot ED}{BW \cdot AT} \cdot Ba$$

②土壤摄食:

$$ADI = ADD \cdot Ba = \frac{CS \cdot IR \cdot CH \cdot FI \cdot EF \cdot ED}{BW \cdot AT} \cdot Ba$$

③饮水摄入:

$$ADI = ADD \cdot Ba = \frac{CW \cdot IR \cdot EF \cdot ED}{BW \cdot AT} \cdot Ba$$

式中,CF 指食物中污染物的浓度, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;IR 指食物摄入率, $\text{kg} \cdot \text{d}^{-1}$;FI 表示被摄入污染源的比例,无量纲;EF 指暴露频率, $\text{d} \cdot \text{a}^{-1}$;ED 表示暴露持续时间,a;BW 表示体重,kg;AT 表示平均接触时间,d;CS 指土壤中污染物的浓度, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;IR 指土壤摄入率, $\text{mg} \cdot \text{d}^{-1}$;CH 表示转换因子, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;CW 指水中污染物的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$;IR 指饮水摄入率, $\text{L} \cdot \text{d}^{-1}$;Ba 指污染物在肠阶段的生物有效性.

2 结果与讨论

2.1 太湖流域各经口介质 PAEs 污染水平

太湖流域(苏南地区)农业活动区经口暴露环境介质中 PAEs 污染浓度及所占百分比见图 1、表 1.

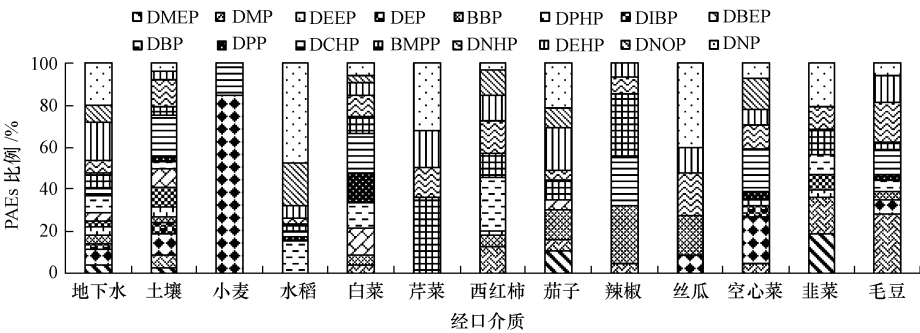


图 1 经口介质中 PAEs 各种混合物比例
Fig. 1 Oral medium of PAEs in various mixture ratios

在检测的 16 种 PAEs 中地下水环境中除 DMP 和 DPP 未检出外,其余 14 种单体均有不同浓度的检出.其中 DNP 含量最高为 $0.94 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,其次为 DEHP,浓度为 $0.84 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,分别占总 PAEs 的 20.0% 和 17.9%,其余单体暴露浓度为 ND— $0.39 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.参照生活饮用水卫生标准(GB5749—2006)中 DEHP、DEP 和 DBP 限值,在本研究中 DEHP 和 DBP 分别超标 104 倍、129 倍.

表 1 太湖流域(苏南地区)农业活动区人群经口介质中 PAEs 含量

Table 1 PAE contents in oral medium in Taihu Lake Basin (south of Jiangsu Province) agriculture area										
介质	<i>n</i>	DMEP	DMP	DEEP	DEP	BBP	DPHP	DIBP	DBEP	DBP
地下水/(mg·L ⁻¹)	72	0.18±0.04	ND	0.34±0.01	0.14±0.07	0.18±0.05	0.21±0.03	0.13±0.01	0.17±0.02	0.39±0.02
土壤/(mg·kg ⁻¹)	85	1.10±0.01	3.05±0.04	4.51±0.05	2.56±0.03	1.37±0.02	2.09±0.12	4.48±0.08	3.86±0.06	1.67±0.32
小麦/(mg·kg ⁻¹)	15	ND	ND	1.46±0.09	ND	ND	ND	ND	ND	ND
水稻/(mg·kg ⁻¹)	15	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.96±0.12
白菜/(mg·kg ⁻¹)	12	ND	1.44±0.18	ND	ND	1.40±0.23	ND	ND	4.22±0.02	3.98±0.02
芹菜/(mg·kg ⁻¹)	14	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
西红柿/(mg·kg ⁻¹)	14	ND	4.76±0.03	ND	ND	1.79±0.23	0.94±0.05	ND	ND	9.27±0.25
茄子/(mg·kg ⁻¹)	15	3.64±0.36	1.96±0.05	ND	ND	4.94±0.04	ND	ND	1.55±0.02	ND
辣椒/(mg·kg ⁻¹)	14	ND	1.44±0.14	ND	ND	8.07±0.01	ND	ND	ND	ND
丝瓜/(mg·kg ⁻¹)	13	ND	ND	1.24±0.14	ND	2.86±0.15	ND	ND	ND	ND
空心菜/(mg·kg ⁻¹)	15	ND	1.72±0.52	8.28±0.34	2.07±0.13	ND	1.05±0.14	ND	ND	ND
韭菜/(mg·kg ⁻¹)	15	6.62±0.63	5.96±0.53	ND	ND	ND	1.19±0.21	2.49±0.04	ND	3.43±0.02
长豇豆/(mg·kg ⁻¹)	15	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
黄瓜/(mg·kg ⁻¹)	12	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
南瓜藤/(mg·kg ⁻¹)	10	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
毛豆/(mg·kg ⁻¹)	10	ND	10.10±0.86	2.42±0.57	ND	1.46±0.19	ND	ND	ND	1.84±0.06
介质	<i>n</i>	DPP	DCHP	BMPP	DNHP	DEHP	DNOP	DNP	ΣPAEs	
地下水/(mg·L ⁻¹)	72	ND	0.15±0.10	0.35±0.06	0.28±0.05	0.84±0.07	0.39±0.10	0.94±0.10	4.69	
土壤/(mg·kg ⁻¹)	85	1.22±0.06	9.12±0.24	1.98±0.04	5.79±0.03	1.94±0.08	ND	1.91±0.02	46.65	
小麦/(mg·kg ⁻¹)	15	ND	0.27±0.01	ND	ND	ND	ND	ND	1.73	
水稻/(mg·kg ⁻¹)	15	0.16±0.08	0.16±0.02	0.19±0.15	0.16±0.09	0.42±0.11	1.26±0.06	2.99±4.00	6.30	
白菜/(mg·kg ⁻¹)	12	4.66±0.04	6.17±0.25	2.86±0.19	3.31±0.05	1.89±0.07	1.090.07	2.05±0.03	33.07	
芹菜/(mg·kg ⁻¹)	14	ND	ND	4.30±0.28	1.66±0.06	2.15±0.04	ND	3.80±0.03	11.91	
西红柿/(mg·kg ⁻¹)	14	ND	ND	4.13±0.08	5.75±0.24	4.40±0.16	4.38±0.15	1.21±0.17	36.63	
茄子/(mg·kg ⁻¹)	15	ND	ND	3.47±0.12	1.51±0.03	7.09±0.19	3.14±0.04	7.59±0.26	34.89	
辣椒/(mg·kg ⁻¹)	14	ND	6.64±0.17	9.00±0.02	2.37±0.10	1.94±0.18	ND	ND	29.46	
丝瓜/(mg·kg ⁻¹)	13	ND	ND	ND	2.89±0.25	1.85±0.21	ND	5.89±0.04	14.73	
空心菜/(mg·kg ⁻¹)	15	1.51±0.13	7.60±0.06	ND	4.12±0.02	2.93±0.02	5.38±0.11	2.85±0.08	37.51	
韭菜/(mg·kg ⁻¹)	15	ND	ND	4.13±0.06	3.64±0.03	ND	ND	7.34±0.24	34.8	
长豇豆/(mg·kg ⁻¹)	15	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
黄瓜/(mg·kg ⁻¹)	12	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
南瓜藤/(mg·kg ⁻¹)	10	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
毛豆/(mg·kg ⁻¹)	10	1.02±0.02	4.11±0.04	1.27±0.09	6.84±0.06	4.54±0.16	ND	2.16±0.21	35.76	

注:ND 表示未检出,*n* 表示样品数量.

土壤中 PAEs 浓度在所有的介质中最高达 46.65 mg·kg⁻¹,除 DNOP 外其余均有检出. 其中 DCHP 和 DNHP 含量最高占 19.6% 和 12.4%. 参考美国土壤 PAEs(DMP、DEP、DBP、BBP、DEHP 和 DNOP)化合物控制标准,样品中 DMP、DEP、DBP 和 BBP 均有不同程度的超标,其中 DMP 超标最严重达 151.5 倍,其次为 DEP、DBP 和 BBP 分别超标35.1 倍、19.6 倍和 0.13 倍. 主食中小麦样品中仅 DEEP 和 DCHP 检出,分别为 1.46 mg·kg⁻¹ 和 0.27 mg·kg⁻¹. 水稻 PAEs 浓度 6.30 mg·kg⁻¹,其中 DNP 含量最高,为 2.99 mg·kg⁻¹,所占比例为 47.5%,其次为 DNOP 和 DBP,所占比例为 20.0% 和 15.2%,其余 PAEs 各同系物浓度范围为 ND—0.19 mg·kg⁻¹. 蔬菜中白菜除 DMEP、DEEP、DEP、DPHP 和 DIBP 未检出外其余均有检出,其中 DCHP 浓度最高,其次为 DPP,所占比例 18.7% 和 14.1%. 芹菜中仅检出 BMPP、DNHP、DEHP 和 DNP 4 种,其中 BMPP 含量最高,为 4.30 mg·kg⁻¹,所占比例为 31.9%. 西红柿中检出 9 种 PAEs 单体,其中 DBP 浓度最高,为 9.27 mg·kg⁻¹ 比例为 25.3%,其次是 DNHP 浓度为 5.75 mg·kg⁻¹,所占比例为 15.7%. 其余 PAEs 浓度范围在 ND—4.76 mg·kg⁻¹之间. 茄子、丝瓜和韭菜中分别检出 9、5 和

8 种 PAEs 单体,且均为 DNP 含量最高,浓度分别为 $7.59 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $5.89 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $7.34 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,所占比例依次为 21.8%、40.0% 和 21.1%。辣椒中检出了 6 种 PAEs, BMPP 浓度最高为 $9.00 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,所占比例为 30.6%。其次为 BBP 浓度为 $8.07 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,比例为 27.4%。空心菜中检出了 10 种 PAEs,其中 DEHP 含量最高,为 $8.28 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,其次 DCHP 为 $7.60 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,二者所占比例为 21.1% 和 20.3%。毛豆中检出 10 种 PAEs,其中 DMP 含量最高,浓度为 $10.10 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 所占比例为 28.2%,其次是 DNHP,浓度为 $6.84 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,所占比例为 19.1%,其余浓度为 ND— $4.54 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。黄瓜、长豇豆和南瓜藤中均未检出 PAEs。

2.2 与国内外环境介质中 PAEs 污染水平比较

目前国内外许多科学家对环境介质中 PAEs 含量进行检测,本研究对部分现有报道进行汇总分析,结果见表 2。与其他国家、地区水环境 PAEs 污染状况相比,太湖流域地下水 Σ PAEs 污染状况比荷兰 Dutch 海湾、瑞典加尔达湖地表水、国内的北京市以及台湾省、南昌市、长江重庆段水环境污染均严重。在美国优先控制的 6 种 PAEs(DMP、DEP、BBP、DBP、DEHP 和 DNOP)中,DMP 在研究区未检出,但在其他国家、地区有不同程度检出,其中北京市地表水中 DMP 含量最高,达到 ND— $18.6 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。DEP、DBP、DEHP 和 BBP 等除 BBP 在台湾省河流地表环境中未检出外,本研究及其他地区均有检出,且本研究区最高,分别为 $140 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $390 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $840 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $180 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。DNOP 在瑞典加尔达湖和黄河重庆段未检出,在研究区水环境中含量仍为最高,研究区的污染浓度高于荷兰 Dutch 海湾 0.002— $0.008 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和南昌市地表水环境 ND— $0.04 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

在土壤环境中,研究区 PAEs 污染程度较加拿大 False Creek 港沉积相中的轻,比印度 Gomti River 河流沉积相污染状况严重,也比国内杭州、雷州半岛、南昌市、南京、铜陵等地区地表土壤检测结果相对严重。在美国优先控制有毒污染物名单 6 种 PAEs 单体里,DMP 在杭州、南京和铜陵 3 地区土壤中未检出,但研究区检出浓度最高为 $3.05 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,其次为加拿大的 False Creek 港的沉积相为 $0.35 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。DEP、DBP 和 DEHP 3 种单体中,加拿大 False Creek 港的沉积相中最高,浓度为 $7.97 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $22.4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $31.9 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,其次为研究区 DEP 浓度为 $2.56 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、雷州半岛 DBP 浓度为 ND— $1.77 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、杭州市 DEHP 浓度为 0.81 — $2.20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,高于国内外的其他地区。BBP 在研究区含量最高达到 $1.37 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,其他地区土壤环境中为 ND— $0.18 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,DNOP 在研究区尚未检出,在加拿大 False Creek 港沉积相中含量最高,达到 $3.87 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

研究区蔬菜介质中 PAEs 污染状况与青岛地区相近,与广州某农业区、贵州省锦屏县和东莞相比污染状况相对严重。DMP 和 DEP 检测浓度在本研究中最高,达到 ND— $10.10 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 ND— $2.07 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,其次为青岛地区,为 ND— $1.00 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 ND— $0.49 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。BBP 在青岛和锦屏县样品中未检出,和广州市某农业活动区蔬菜中浓度相近,为 ND— $8.07 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。研究区 DBP 检出含量和青岛地区相近,高于其他地区。DEHP 在锦屏县未检出,研究区检出浓度和东莞、广州相近且低于青岛市蔬菜含量 14.95 — $58.10 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。DNOP 在青岛和贵州省锦屏县未检出,但本研究中含有最高,为 ND— $5.38 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

研究区各经口介质中 PAEs 的污染较为严重,可能是由于太湖流域经济较为发达,工业废水排放和固体废弃物的任意堆放等导致 PAEs 进入环境^[34-35],且塑料制品行业也在九十年代被列为苏南地区重点发展产业,导致该类污染物在环境中存在一定富集^[36]。除了工业污染外 PAE 作为塑料薄膜中的添加剂、也可作为农药载体以及驱虫剂,由农业活动带入到农田土壤中^[2],导致水体、土壤以及蔬菜中 PAEs 的含量较高。

2.3 不同基质中目标物的生物有效性

通常认为在人体消化过程中,物质的吸收过程主要发生小肠阶段,且污染物只有从基质中释放到肠液中才能被人体所吸收^[13-15]。本研究对太湖流域人群 4 类主要经口介质进行人体消化状态模拟,检测其在肠液中生物有效性,结果见表 3。研究结果显示,不同基质中 PAEs 生物有效性不同,且同一介质中不同单体生物有效性差别显著。在水、土壤、主食大米、蔬菜 4 类基质中,生物有效性范围分别为 28.3%—75.0%、11.0%—75.1%、7.8%—69.5% 和 6.1%—78.5%,且均为 DEMP 生物有效性最大,分别为 75.0%、75.1%、69.5% 和 78.5%。

表 2 不同地区环境介质中 PAEs 含量

Table 2 PAE contents in oral medium in different areas

环境介质	地区	文献	DMEP	DMP	DEEP	DEP	BBP	DPHP	DIBP	DBEP	DBP
水体/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	荷兰 Dutch 海湾	[20]	—	0.005—0.19	—	0.07—2.3	0.01—1.8	—	—	—	0.07—2.3
	瑞典加达尔达湖	[21]	—	ND—0.3	—	ND—0.3	ND—0.3	—	—	—	ND—0.3
	重庆	[22]	—	0.004—0.01	—	0.002—0.01	—	—	—	—	0.01—0.07
	北京	[23]	—	ND—18.6	—	ND—21.0	ND—17.8	—	ND—23.1	—	ND—25.6
	台湾	[24]	—	—	—	ND—2.5	ND	ND	—	—	1.0—13.5
土壤/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	南京市	[25]	—	—	—	ND—1.88	—	—	—	—	0.14—1.63
	本研究	—	180	ND	340	140	180	210	130	170	390
	印度 Gomti River	[26]	—	ND—0.05	—	ND—0.04	—	—	—	—	ND—0.03
	加拿大 False Creek 港	[27]	—	0.35	—	7.97	—	—	0.004	—	22.4
	杭州	[28]	—	ND	—	0.06—1.49	0.03—0.16	—	—	—	0.14—0.35
蔬菜/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	雷州半岛	[29]	—	ND—0.07	ND—0.46	ND—0.08	ND—0.05	—	ND—0.55	ND—0.2	ND—1.77
	南昌市	[25]	—	—	—	ND—0.05	—	—	—	—	ND—0.11
	南京市	[30]	—	ND	—	1.12	0.18	—	—	—	0.13
	铜陵	[30]	—	ND	—	1.05	0.03	—	—	—	0.38
	本研究	—	1.10	3.05	4.51	2.56	1.37	2.09	4.48	3.86	1.67
蔬菜/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	东莞	[31]	—	ND—0.07	—	ND—0.08	0.01—1.79	—	—	—	ND—1.79
	广州	[5]	—	ND—0.71	—	ND—0.10	ND—9.70	—	—	—	ND—2.03
	青岛	[32]	ND	ND—1.00	ND	ND—0.49	ND	ND	2.46—50.40	—	0.28—7.50
	贵州省锦屏县	[33]	—	ND	—	0.22	ND	—	—	—	0.04
	本研究	—	ND—6.62	ND—10.10	ND—8.28	ND—2.07	ND—8.07	ND—1.19	ND—2.49	ND—4.22	ND—9.27
环境介质	地区	文献	DPP	DCHP	BMPP	DNHP	DEHP	DNOP	DNP	Σ PAEs	
水体/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	荷兰 Dutch 海湾	[20]	0.002—0.008	0.003—0.06	—	—	0.9—5	0.002—0.08	—	1.06—11.74	
	瑞典加达尔达湖	[21]	—	—	—	—	ND—5.0	ND	—	ND—6.2	
	重庆	[22]	—	—	—	—	0.04—0.3	ND	—	0.05—0.34	
	北京	[23]	—	—	—	—	ND—32.0	—	—	ND—138.1	
	台湾	[24]	ND—2.8	—	—	—	ND—18.5	—	—	1.0—37.30	
土壤/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	南京市	[25]	—	—	—	—	0.47—4.09	ND—0.04	—	0.61—7.64	
	本研究	—	ND	150	350	280	840	390	940	4690	
	印度 Gomti River	[26]	—	—	—	—	ND—0.3	ND—0.05	—	ND—0.47	
	加拿大 False Creek 港	[27]	—	—	—	—	31.9	3.87	—	66.49	
	杭州	[28]	ND—0.04	0.05—0.08	—	—	0.81—2.20	0.10—0.25	—	1.90—4.36	
土壤/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	雷州半岛	[29]	ND—2.61	—	ND—0.03	ND—0.09	ND—1.39	ND—0.07	ND—0.40	ND—5.45	
	南昌市	[25]	—	—	—	—	ND—0.27	ND—1.89	—	ND—2.32	
	南京市	[30]	ND	0.06	—	—	0.89	0.10	—	2.71	
	铜陵	[30]	ND	0.05	—	—	1.27	0.21	—	3.16	
	本研究	—	1.22	9.12	1.98	5.79	1.94	ND	1.91	46.65	
蔬菜/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	东莞	[31]	—	—	—	—	ND—6.10	ND—0.08	—	0.01—9.91	
	广州	[5]	—	—	—	—	ND—9.30	ND—0.88	—	0.15—11.2	
	青岛	[32]	ND	ND	—	—	14.95—58.10	ND	—	17.69—117.49	
	贵州省锦屏县	[33]	—	—	—	—	ND	ND	—	0.26	
	本研究	—	ND—4.66	ND—7.60	ND—9.00	ND—6.84	ND—7.09	ND—5.38	ND—7.59	ND—100.47	

注:—表示未检测,ND 表示未检出.

表3 不同经口介质中 PAEs 的生物有效性

Table 3 Bioaccessibility of PAEs in different oral media

PAEs	水($\bar{x} \pm s$)	土壤($\bar{x} \pm s$)	主食($\bar{x} \pm s$)	蔬菜($\bar{x} \pm s$)
DMEP	75.0% $\pm$ 5.0%	75.1% $\pm$ 6.8%	69.5% $\pm$ 6.4%	78.5% $\pm$ 7.3%
DMP	32.2% $\pm$ 3.7%	31.4% $\pm$ 5.9%	35.5% $\pm$ 5.3%	22.3% $\pm$ 6.9%
DEEP	55.6% $\pm$ 2.4%	73.6% $\pm$ 4.8%	63.8% $\pm$ 4.0%	67.4% $\pm$ 3.9%
DEP	42.1% $\pm$ 5.6%	33.9% $\pm$ 6.3%	48.2% $\pm$ 3.1%	40.2% $\pm$ 3.9%
BBP	55.1% $\pm$ 2.9%	48.7% $\pm$ 4.9%	63.2% $\pm$ 5.1%	53.8% $\pm$ 5.4%
DPHP	33.8% $\pm$ 4.3%	32.4% $\pm$ 4.6%	17.9% $\pm$ 1.3%	6.3% $\pm$ 0.5%
DIBP	28.3% $\pm$ 1.1%	11.0% $\pm$ 1.3%	20.2% $\pm$ 1.8%	10.9% $\pm$ 1.9%
DBEP	42.9% $\pm$ 2.1%	24.0% $\pm$ 2.3%	16.6% $\pm$ 1.6%	12.0% $\pm$ 2.0%
DBP	42.5% $\pm$ 3.1%	48.3% $\pm$ 4.2%	37.2% $\pm$ 3.9%	29.3% $\pm$ 1.4%
DPP	38.5% $\pm$ 3.0%	31.2% $\pm$ 2.5%	8.5% $\pm$ 0.7%	15.6% $\pm$ 1.7%
DCHP	34.4% $\pm$ 4.3%	38.5% $\pm$ 3.5%	9.4% $\pm$ 0.8%	11.4% $\pm$ 1.0%
BMPP	44.6% $\pm$ 6.6%	53.9% $\pm$ 4.9%	7.8% $\pm$ 0.8%	6.1% $\pm$ 0.7%
DNHP	40.0% $\pm$ 4.3%	31.2% $\pm$ 3.0%	11.3% $\pm$ 1.0%	27.5% $\pm$ 2.7%
DEHP	46.5% $\pm$ 3.5%	32.8% $\pm$ 3.9%	10.3% $\pm$ 1.5%	16.3% $\pm$ 1.5%
DNOP	49.4% $\pm$ 3.0%	37.6% $\pm$ 2.8%	14.8% $\pm$ 2.0%	17.2% $\pm$ 0.3%
DNP	43.2% $\pm$ 5.4%	53.2% $\pm$ 4.5%	23.8% $\pm$ 2.0%	25.8% $\pm$ 2.1%

注: $\bar{x} \pm s$ 表示 PAEs 生物有效性平均值 $\pm$ 标准偏差。

Kang 等^[37]对珠江三角洲地区室内灰尘进行采样,通过实验模拟得出灰尘中 DEHP、DMP 生物有效性为 10.2% 和 32%。秦静等^[38]对武汉地区蔬菜中 PAEs 生物有效性进行测定,得出 DEP、DBP 和 DEHP 生物有效性范围为 87.5%、50.2%—58.3% 和 43.1%—50.7%。国内外许多学者对有机污染物的生物有效性进行了细致的研究,Wittsiepe 等^[39]对土壤中的 PCDD/F 生物有效性的测定,得出了其生物有效性为 0.6%—21.1% (平均值为 10.1%),Hack 等^[13]对土壤中的 PAHs 和 PCBs 进行模拟胃肠实验,得出空腹状态下其生物有效性为 3%—22%,加入一定量牛奶后,其生物有效性会升高,李琛等^[40]对上海地区室内外灰尘 PCBs 人体生物有效性进行测定,结果为 3.3%—66.0%,陆敏等^[41]测定了蔬菜中胡萝卜、菠菜中 PBDEs 的生物有效性,其范围为 23.1%—39.0% 和 2.1%—2.9%。与国内外的报道相比,本研究所测得的生物有效性存在一定程度的差异,推测是由于模拟实验的设计各有不同,且消化基质和污染物种类本身对其生物有效性均存在影响。

2.4 不同烹饪方式过程中的 PAEs 残留消解规律

分析中国人群的膳食方式,主要有:暴晒、淘洗、蒸煮、烤、炒、炸等多样。不同的烹饪方式可能会对污染物的摄入造成不同程度影响。

本研究选取主食类(小麦、水稻)、蔬菜类(白菜、辣椒、芹菜),采用模拟方法对经口食物介质食用加工处理过程中的污染物残留消解规律进行研究。研究结果发现,主食(小麦、水稻)中的 PAEs 在经过暴晒、淘洗、蒸煮过后去除率分别为小麦:5.8%、7.2% 和 20.3%,水稻:5.2%、6.8% 和 18.7%。蔬菜中白菜、辣椒、芹菜经过淘洗、蒸煮过后 PAEs 去除率分别为白菜:13.3%、30.0%,辣椒:9.1%、25.4%,芹菜:9.8%、27.5%,无论是主食、蔬菜类,均发现蒸煮过程对 PAEs 的影响最大。经过模拟烹饪方式后,主食小麦、水稻中 PAEs 残留量占初始比例为 69.6%、72.1%,蔬菜中白菜、辣椒和芹菜占初始 PAHs 比例为 60.7%、67.8% 和 65.3%,见图 2,在不同的介质中 PAEs 的去除率有一定的差异,可能是由于介质中的水分含量导致的,介质中的水分含量越高,去除率越大。

2.5 人体暴露量计算

课题组前期对太湖流域人群暴露参数进行优化,参照暴露评价模型,研究中 IR、EF、ED、BW、AT 等,采用流域范围内人群实际调查值,具体数值参见文献^[42-43]。CF、CS、CW、Ba 采用实验实测值,CH、FI 采用 EPA 推荐值,分别为 $1 \times 10^{-6} \text{ kg} \cdot \text{mg}^{-1}$ 、1,估算流域人群经口暴露剂量。分别对太湖流域(苏南地区)人群 Σ PAEs 直接摄入、考虑生物有效及考虑烹饪方式等综合方式的经口暴露剂量进行估算,不同季节男性、女性的日均暴露量见表 4。

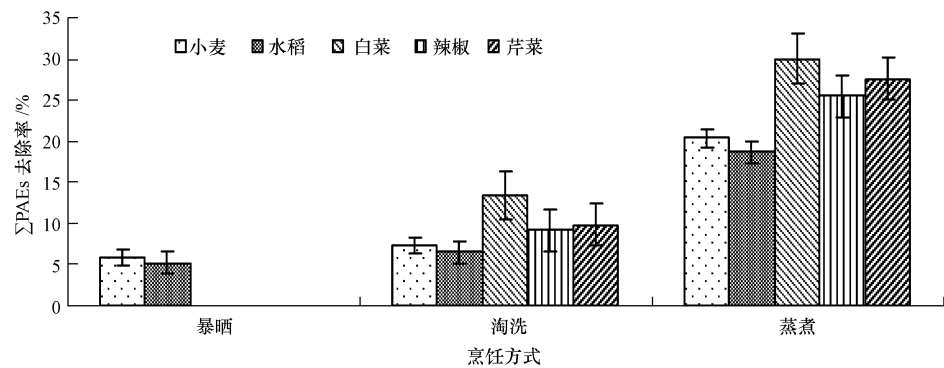


图 2 不同处理方式对食物中有机物的去除率

Fig. 2 Different approach to the removal of organic compounds in foods

表 4 经口暴露环境介质中ΣPAEs 的暴露剂量

Table 4 Exposure dose orally exposure medium PAEs					
项目	夏、秋季节男性/ (mg·kg ⁻¹ ·d ⁻¹)	夏、秋季节女性/ (mg·kg ⁻¹ ·d ⁻¹)	春、冬季节男性/ (mg·kg ⁻¹ ·d ⁻¹)	春、冬季节女性/ (mg·kg ⁻¹ ·d ⁻¹)	平均暴露量/ (mg·kg ⁻¹ ·d ⁻¹)
ΣPAEs	4.94 × 10 ⁻¹	5.93 × 10 ⁻¹	3.76 × 10 ⁻¹	4.55 × 10 ⁻¹	4.80 × 10 ⁻¹
考虑生物有效性ΣPAEs	1.82 × 10 ⁻¹	2.14 × 10 ⁻¹	1.39 × 10 ⁻¹	1.64 × 10 ⁻¹	1.75 × 10 ⁻¹
考虑烹饪方式及生物 有效性后ΣPAEs	1.65 × 10 ⁻¹	1.89 × 10 ⁻¹	1.29 × 10 ⁻¹	1.51 × 10 ⁻¹	1.59 × 10 ⁻¹

人群ΣPAEs 直接摄入量为 4.80 × 10⁻¹ mg·kg⁻¹·d⁻¹,考虑生物有效性后,暴露量为 1.75 × 10⁻¹ mg·kg⁻¹·d⁻¹,相比ΣPAEs 直接摄入量低 63.5%,考虑烹饪方式等综合方式后,暴露量为 1.59 × 10⁻¹ mg·kg⁻¹·d⁻¹,相比ΣPAEs 直接摄入量低 66.9%,男性ΣPAEs 暴露量低于女性,女性春、冬季节暴露量低于夏、秋季节暴露量,男性则类似.

目前国内外很多学者对人体 PAEs 暴露量进行研究,其研究方式集中在两种,一种通过内暴露模型推算其复合暴露途径的暴露剂量^[4,44-48],一种是通过污染物外暴露量推算从不同暴露途径的人体摄入量^[49-53]. 本文对其进行汇总(部分),见表 5.

表 5 世界各地 PAEs 人体日暴露量

Table 5 Human daily intake of PAEs ingestion in the world					
暴露模型	暴露途径	地区	暴露量/ (mg·kg ⁻¹ ·d ⁻¹)	介质	参考文献
内暴露	呼吸暴露经口 暴露皮肤暴露 (复合暴露途径)	德国 Erlagen	2.19 × 10 ⁻²	多污染介质	[45]
		美国	3.09 × 10 ⁻³		[46]
		韩国	1.95 × 10 ⁻²		[4]
		印度	8.73 × 10 ⁻²		[4]
		日本	2.07 × 10 ⁻²		[4]
		马来西亚	4.57 × 10 ⁻²		[4]
		科威特	1.95 × 10 ⁻¹		[4]
		中国	3.42 × 10 ⁻²		[47]
		中国北京	1.12 × 10 ⁻²		[48]
外暴露	消化道暴露	东江流域	1.48 × 10 ⁻³	水	[49]
	消化道暴露	宁波	4.20 × 10 ⁻²	水、食品	[50]
	消化道、呼吸暴露	长江三角洲	3.34 × 10 ⁻²	水、空气、土壤、油、乳制品、肉类、水果、主食、蔬菜	[51]
	消化道、呼吸暴露	珠江三角洲	1.29 × 10 ⁻¹	水、空气、土壤、油、乳制品、肉类、水果、主食、蔬菜	[51]
	消化道暴露	本研究	1.59 × 10 ⁻¹	水、土壤、主食、蔬菜	—

本研究采用暴露量考虑烹饪方式及生物有效性(取男性和女性在不同季节均值)的研究区人群暴露量 $1.59 \times 10^{-1} \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, 与国外其他地区内暴露模型推算量比较, 和科威特人群暴露剂量 $1.95 \times 10^{-1} \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ 相近, 高于德国 Erlagen、美国、韩国、印度、日本、马来西亚、中国、中国北京等暴露剂量推导数据, 分别为其 7.3 倍、51.5 倍、8.2 倍、1.8 倍、7.7 倍、3.5 倍、4.7 倍和 14.2 倍。但这可能由于推导方法的不一致, 且内暴露的研究通常涉及到每个暴露途径与其对应的靶器官吸收量的一致。国内研究人员对长江三角洲、珠江三角洲地区多环境介质(水、空气、土壤、油、乳制品、肉类、水果、主食、蔬菜)复合暴露途径(消化道、呼吸暴露)的外暴露剂量进行估算发现, 本研究结果与珠江三角洲地区人群暴露剂量 $1.29 \times 10^{-1} \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ 类似, 高于已报道的 2000—2010 年的长江三角洲区域。东江流域水体介质和宁波地区水体、食品的经口暴露剂量的估算结果均低于本次研究结果。

2.6 本研究需要说明的问题

由于太湖流域的工农业发达, 使得当地多环境介质、多种农作物, 均存在一定程度的 PAEs 污染。在前期研究中, 笔者根据流域暴露参数调查设计采样经口介质种类, 但检测样品中未有涉及蛋类、家禽类样本, 是因为虽然同类调查中该类经口介质日均摄入量较高, 但当地自产消费的家禽、蛋类消费数据显示低于 1.3%^[54]。此外人群膳食结构多样、复杂, 本研究中未涉及水果、副食品等, 已有报道中提到有包装的食品 PAEs 污染不容忽视^[55], 故此次评价太湖流域经口摄入的暴露风险仍存在一定的偏差。

本研究采用了优化后的流域人群暴露参数, 课题组前期的研究发现, 优化过暴露参数的暴露风险评估结果敏感性更好、可信度高^[56]。近年来中国已经开展有关暴露参数的研究, 十二五环保部环境与健康规划提出建立中国的暴露参数手册, 但在实际研究中发现中国各省、市饮食习惯, 烹饪方式等各异, 由于调查的局限性可能导致调查数据相对保守, 在实际应用中需要充分考虑摄入介质种类等, 以求风险评估尽可能准确、科学。

中国饮食烹饪方式多样, 使食物中污染物的残留量不一。模拟经口介质储藏、食用加工过程中的降解过程与降解率的计算, 目的在于研究经口介质污染物残留在入口前全程的消解情况, 最大可能地模拟实际情况, 使评估的结果最大可能接近实际情况。本研究中考考虑主食(水稻、小麦), 蔬菜(白菜、辣椒、芹菜)的模拟消解情况估算流域人群的经口暴露剂量, 但由于植物源介质的多样性及在消化状态中基质不同, 其胃肠状态的溶解吸收量有差异, 且未进行土壤、水体的消解规律总结, 故仅采用该结论作为流域人群食物源经口暴露估算方法, 存在一定不确定性。

目前国际上体外模拟实验(*in vitro* test)种类较多应用广泛, 且实验方法多样, 本研究采用 RIVM 模拟口腔、胃和肠消化状态, 由于 *in vitro* 实验模拟的器官存在差异^[57], 运用不同实验方法的研究结论可能存在一定差异^[58-59]。此外污染物浓度、生物有效性等通过实验室检测, 在实际研究中发现检测结果的准确度与实验仪器的精密度, 实验人员的技术水平等有很强的相关性。

通过比较本次研究结果与其他国家的暴露评价结果发现流域人群的经口暴露风险最高, 且高于其他多暴露途径的综合暴露剂量。但研究需要强调说明的是在已有的报道中人群暴露剂量的估算摄入介质比较单一^[60-61], 从内暴露模型即从健康效应指标来推导暴露剂量很可能导致摄入量不准确, 由于污染物从不同暴露途径作用到不同器官的健康影响效应不一样, 需要从暴露剂量、器官吸收、作用的靶器官等多角度进行考虑, 而本次研究仅考虑单暴露途径的多介质摄入, 与其他研究可比性降低。在后期的研究中将会考虑涉及到流域人群的 PAEs 多暴露途径复合暴露剂量的研究。

3 结论

(1) 太湖流域(苏南)研究区各经口介质中 PAEs 污染较为严重, 在检测的 16 种 PAEs 中, 除长豇豆、黄瓜和南瓜藤外, 其他介质均检测出 2 种以上单体, 地下水中除 DMP、DPP 未检出外, 其他 14 种 PAEs 单体均有不同程度的检出, 参考生活饮用水卫生标准(GB5749—2006), 地下水中 DEP 未超标, DEHP 和 DBP 分别超标 104 倍和 129 倍; 土壤参考美国土壤 PAEs 化合物控制标准, DMP 超标最严重达 151.5 倍, DEP、DBP 和 BBP 分别超标 35.1 倍、19.6 倍和 0.13 倍; 主食和蔬菜中 PAHs 均有不同程度检出, 与国内外报道相比存在一定差异。

(2)不同基质中 PAEs 生物有效性不同,且同一介质中不同单体生物有效性差别显著.在水、土壤、主食大米和蔬菜 4 类基质中,生物有效性范围分别为 28.3%—75.0%、11.0%—75.1%、7.8%—69.5% 和 6.1%—78.5%,且均为 DEMP 生物有效性最大,分别为 75.0%、75.1%、69.5% 和 78.5%.考虑烹饪方式后,主食中 PAEs 残留量所占初始比例 69.6%—72.1%,蔬菜中残留量所占比例为 60.7%—67.8%.

(3)太湖流域(苏南地区)人群考虑烹饪方式后 PAEs 日均暴露量为 $1.59 \times 10^{-1} \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$,相比 Σ PAEs 直接摄入量低 66.9%,且男性暴露量低于女性,春、冬季节暴露量低于夏、秋季节.已有的国内外报道,无论是通过内暴露模型推算其复合暴露途径的暴露剂量,还是通过污染物外暴露量推算从不同暴露途径的人体摄入量,流域人群的日均暴露剂量均相对较高.

参 考 文 献

- [1] Nagini S, Selvam S. Phthalate ester plasticizers; A review[J]. Trends Life Science, 1994, 9(1): 9-16
- [2] 刘庆,杨红军,史衍玺,等.环境中邻苯二甲酸酯类(PAEs)污染物研究进展[J].中国生态农业学报,2012,20(8): 968-975
- [3] 黄冠星,孙继朝,陈玺,等.佛山东部地下水酞酸酯分布特征及其成因探讨[J].中山大学学报(自然科学版),2008,47(6): 70-75
- [4] Guo Y, Alomirah H, Cho H S. Occurrence of phthalate metabolites in human urine from several asian countries[J]. Environment Science & Technology, 2011, 45(7): 3188-3144
- [5] Mo C H, Cai Q Y, Tang S R, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons and phthalic acid esters in vegetables from nine farms of the Pearl River Delta, South China[J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2009, 56(2): 181-189
- [6] Wang P, Wang S L, Fan C Q. Atmospheric distribution of particulate-and gas-phase phthalic esters (PAEs) in a Metropolitan City, Nanjing, East China[J]. Chemosphere, 2008, 72(10): 1567-1572
- [7] Fatoki O S, Bormman M, Ravandhalala L, et al. Phthalate ester plasticizers in freshwater systems of Venda, South Africa and potential health effects[J]. Water SA, 2010, 36(1): 117-125
- [8] Zeng F, Cui K Y, Xie Z Y, et al. Distribution of phthalate esters in urban soils of subtropical city, Guangzhou, China[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 164(2/3): 1171-1178
- [9] Saillenfait A M, Sabate J P, Gallissot F. Effects of in utero exposure to di-*n*-hexyl phthalate on the reproductive development of the male rat[J]. Reproductive Toxicology, 2009, 28(4): 468-476
- [10] David R M, Moore M R, Finney D C, et al. Chronic toxicity of di(2-ethylhexyl) phthalate in mice[J]. Toxicological Science, 2000, 58(2): 377-385
- [11] 宋广宇,代静玉,胡锋.邻苯二甲酸酯在不同类型土壤-植物系统中的累积特征研究[J].农业环境科学学报,2010,29(8): 1502-1508
- [12] 李海涛,黄随樑.水环境中邻苯二甲酸酯的迁移转化研究[J].环境污染与防治,2006,28(11): 853-858
- [13] Hack A, Selenka F. Mobilization of PAH and PCB from contaminated soil using a digestive tract model[J]. Toxicology Letters, 1996, 88(1/3): 199-210
- [14] Dean J R, Ma R. Approaches to assess the oral bioaccessibility of persistent organic pollutants: A critical review[J]. Chemosphere, 2007, 68(8): 1399-1407
- [15] 张东平,余应新,张帆,等.环境污染物对人体生物有效性测定的胃肠模拟研究现状[J].科学通报,2008,53(21): 2537-2545
- [16] 李俊岭,张东平,余应新,等.动物性食品中 PCBs 的生物有效性及人体日暴露评估[J].中国环境科学,2011,31(6): 1019-1028
- [17] 徐瑾,陈广春,何欢,等.应用体外胃肠法研究土壤中多氯联苯的生物有效性[J].环境化学,2011,30(5): 908-912
- [18] 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
- [19] Juhasz A L, Weber J, Smith E. Influence of saliva, gastric and intestinal phases on the prediction of as relative bioavailability using the Unified Bioaccessibility Research Group of Europe Method(UBM)[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 197: 161-168
- [20] Vethaak A D, Lahr J, Schrap S M, et al. An integrated assessment of estrogenic contamination and biological effects in the aquatic environment of the Netherlands[J]. Chemosphere, 2005, 59(4): 511-524
- [21] Karin B, Anna P C, Ann-Margret S, et al. Phthalates and nonylphenols in urban runoff: Occurrence, distribution and area emission factors[J]. Science of the Total Environment, 2009, 407(16): 4665-4672
- [22] 杜娟,罗固源,许晓毅.长江重庆段两江水相、间隙水和沉积物中邻苯二甲酸酯的分布与分配[J].环境科学学报,2013,33(2): 557-562
- [23] 钟巍盛,陈莎,曹莹,等.北京公园水体中邻苯二甲酸酯类物质的测定及其分布特征[J].中国环境监测,2010,26(3): 60-64
- [24] Yuan S Y, Liu C, Liao C S, et al. Occurrence and microbial degradation of phthalate esters in Taiwan river sediments[J]. Chemosphere, 2002, 49(10): 1295-1299
- [25] 熊鹏翔,龚娴,邓磊.南昌市农田土壤和水样中邻苯二甲酸酯污染物的分析[J].化学通报,2008,8: 636-640
- [26] Srivastava A, Sharma V P, Tripathi R, et al. Occurrence of phthalic acid esters in Gomti River Sediment, India[J]. Environ Monit Assess,

2010,169(1/4):397-406

- [27] Mackintosh C, Maldonado J A, Ikononon M G, et al. Sorption of phthalate esters and PCBs in a marine ecosystem[J]. Environmental Science Technology, 2006, 40(11):3481-3488
- [28] 陈永山, 骆永明, 章海波, 等. 设施菜地土壤酞酸酯污染的初步研究[J]. 土壤学报, 2011, 48(3):516-523
- [29] 关卉, 王金生, 万洪富, 等. 雷州半岛典型区域土壤邻苯二甲酸酯(PAEs)污染研究[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(2):622-628
- [30] 黄玉娟, 陈永山, 骆永明, 等. 气相色谱-质谱联用内标法测定土壤中 11 种酞酸酯[J]. 环境化学, 2013, 32(4):658-665
- [31] 张茂生, 李明阳, 王纪阳, 等. 东莞市蔬菜基地邻苯二甲酸酯(PAEs)的污染特征研究[J]. 广东农业科学, 2009, 6:172-175
- [32] 孙若男, 陈美瑜, 林竹光. 气相色谱-质谱联用同时测定蔬菜中 16 种邻苯二甲酸酯残留[J]. 分析实验室, 2010, 29(12):73-76
- [33] 高庚申. 环境介质中邻苯二甲酸酯类环境激素的调查与评价[D]. 贵阳: 贵州师范大学硕士学位论文, 2008
- [34] 靳晓莉, 高俊峰, 赵广举. 太湖流域近 20 年社会经济发展对水环境影响及发展趋势[J]. 长江流域资源与环境, 2006, 15(3):298-302
- [35] 白璐, 姬亚芹, 莫笑萍, 等. 水中邻苯二甲酸酯的研究进展[J]. 给水排水, 2010, 36(6):121-124
- [36] 冯艳红, 林玉锁, 张孝飞, 等. 苏南地区部分河道底泥中的有机物污染状况及分布特征[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(4):1240-1244
- [37] Kang Y, Man Y B, Cheung K C, et al. Risk assessment of human exposure to bioaccessible phthalate esters via indoor dust around the pearl river delta[J]. Environment Science & Technology, 2012, 46(15):8422-8430
- [38] 秦静, 刘晓宇, 刘幸, 等. 基于体外消化模型的食品中邻苯二甲酸酯生物有效性的测定[J]. 食品安全质量检测学报, 2013, 4(1):207-214
- [39] Wittsiepe J, Erlenkamper B, Welge P, et al. Bioavailability of PCDD/F from contaminated soil in young Goettingen minipigs[J]. Chemosphere, 2007, 67(9):s355-s364
- [40] 李琛, 余应新, 张东平, 等. 上海室内外灰尘中多氯联苯及其人体暴露评估[J]. 中国环境科学, 2010, 30(4):433-441
- [41] 陆敏, 韩妹媛, 余应新, 等. 蔬菜中多溴联苯醚的定量测定及其对人体的生物有效性[J]. 分析测试学报, 2009, 28(1):1-6
- [42] 杨彦, 于云江, 杨洁, 等. 太湖流域人群活动行为模式暴露参数研究[J]. 环境与健康杂志, 2013, 30(3):230-234
- [43] 杨彦, 于云江, 李定龙. 太湖流域人群呼吸暴露参数研究[J]. 环境与健康杂志, 2013, 30(1):36-39
- [44] 陆少游, 龚诗涵, 袁晶, 等. 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[J]. 环境化学, 2012, 31(5):593-598
- [45] Koch H M, Drexler H, Angerer J. An estimation of daily intake of di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) and other phthalates in the general population[J]. International Journal of Hygiene and Environmental Health, 2003, 206(2):77-83
- [46] Benson R. Hazard to the developing male reproductive system from cumulative exposure to phthalate esters: dibutyl phthalate, diisobutyl phthalate, butylbenzyl phthalate, diethylhexyl phthalate, dipentyl phthalate, and diisononyl phthalate[J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 2009, 53(2):90-101
- [47] Guo Y, Wu Q, Kannan K. Phthalate metabolites in urine from China, and implications for human exposures[J]. Environment International, 2011, 37(5):893-898
- [48] 林兴桃. 邻苯二甲酸酯及其代谢物分析方法研究及暴露评价[D]. 北京: 北京工业大学博士学位论文, 2012
- [49] 王若师, 张炯, 许秋瑾, 等. 东江流域典型乡镇饮用水源地有机污染物健康风险评价[J]. 环境科学学报, 2012, 32(11):2874-2883
- [50] 曹国洲, 肖道清, 朱晓艳. 食品接触制品中邻苯二甲酸酯类增塑剂的风险评估[J]. 食品科学, 2010, 31(5):325-327
- [51] Chen L, Zhao Y, Li L X, et al. Exposure assessment of phthalates in non-occupational populations in China[J]. Science of The Total Environment, 2012, 427-428:60-69
- [52] 张蕴晖, 林玲, 阚海东, 等. 邻苯二甲酸二丁酯的人群综合暴露评估[J]. 中国环境科学, 2007, 27(5):651-656
- [53] 马静. 废弃电子电器拆解地环境中持久性有毒卤代烃的分布特征及人体的暴露评估[D]. 上海: 上海交通大学博士学位论文, 2009
- [54] 杨彦, 王宗庆, 李定龙, 等. 中国太湖流域(江苏南部)人群复合污染经口途径暴露风险评估[J]. 环境科学学报, 2013, 33(5):1410-1422
- [55] Chen M L, Chen J S, Tang C L, et al. The internal exposure of Taiwanese to phthalate-An evidence of intensive use of plastic materials[J]. Environment International, 2008, 34(1):79-85
- [56] 杨彦, 于云江, 魏伟伟, 等. 常州市浅层地下水重金属污染对城区、城郊居民健康风险评价[J]. 环境化学, 2013, 32(2):202-211
- [57] Oomen A G, Hack A, Minekus M, et al. Comparison of five *in vitro* digestion models to study the bioaccessibility of soil contaminants[J]. Environment Science & Technology, 2002, 36(15):3326-3334
- [58] 崔岩山, 陈晓晨, 付瑾. 污染土壤中铅、砷的生物可给性研究进展[J]. 生态环境学报, 2010, 19(2):480-486
- [59] 崔岩山, 陈晓晨, 朱永官. 利用 3 种 *in vitro* 方法比较研究污染土壤中铅、砷生物可给性[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(2):414-419
- [60] 王夫美, 陈丽, 焦姣, 等. 住宅室内降尘中邻苯二甲酸酯污染特征及暴露评价[J]. 中国环境科学, 2012, 32(5):780-786
- [61] 董继元, 王式功, 尚可政. 黄河兰州段邻苯二甲酸酯类有机污染物健康风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(5):963-968