

文章编号:1001-5914(2004)04-0228-03

育龄期妇女体内有机污染物成分的鉴定与分析

刘慧杰¹,舒为群¹,张学奎²,梁志清³,常青³,江露³

摘要:目的 了解育龄期妇女体内有机物污染状况,评估其对妇女及后代健康的危害。方法 选择年龄在 23~32 岁健康妇女 8 人,分别采集全血及尿样,经正己烷萃取有机物后,利用气相色谱-质谱(GC-MS)仪进行有机物的定性分析。结果 血样中共检出有机物 34 种,人均(8.63±5.01)种,检出频率较高的为邻苯二甲酸二丁酯(100%)、14-β-孕激素(75.0%)等。尿样中共检出有机物 39 种,人均(11.63±1.30)种,检出频率较高的为邻苯二甲酸二丁酯(100%)、HANFETT(100%)、14-β-孕激素(87.5%)、二十二烷(87.5%)、邻苯二甲酸二异丁酯(75.0%)等。在所检出的化合物中部分为环境有毒污染物。结论 育龄期妇女体内存在环境污染物,其中邻苯二甲酸酯类物质检出频率较高。它们对人群健康的潜在危害应当引起重视。

关键词: 妇女;有机化学物;邻苯二甲酸酯类

中图分类号:R181.3

文献标识码:A

Identification and Analysis of Organic Pollutants in Child-Bearing Age Women Body LIU Hui-jie, SHU Wei-qun, ZHANG Xue-kui, et al. Department of Environmental Hygiene, Third Military Medical University, Chongqing 400038, China

Abstract: **Objective** To investigate the exposure levels of organic pollutants in child-bearing age women body. **Methods** The blood and urine specimens were collected simultaneously from each of 8 health women, aged 23~32 years, the organics were extracted with hexane and determined qualitatively by gas chromatography-mass spectrometer (GC-MS) for each specimen. **Results** In blood, 34 kinds of organic compounds had been detected, at average of (8.63±5.01) kinds per person. Di-n-butyl phthalate (100%) and 14-bate-H-pregna (75.0%) revealed the highest detectable rates. In urine, 39 kinds of organic compounds had been identified, at average of (10.63±1.30) kinds per person, di-n-butyl phthalate(100%), HANFETT(100%), 14-bate-H-pregna(87.5%), docosane (87.5%), di-isobutyl phthalate (75.0%) were the chemicals noticed more frequently. Some kinds of these identified organics compounds were environmental toxic pollutants. **Conclusion** This study suggested that toxic organic pollutants had existed in child-bearing age women body, phthalic acid esters were the chemicals checked out more frequently. Their potential adverse health effects on women and offspring should be paid highly attention to.

Key words: Women; Organic chemicals; Phthalic acid esters

近年来,随着工农业的发展,一些新合成的有机化合物日益增多,它们不仅对外环境造成持续的污染,而且还可通过各种途径进入人体,对人群健康产生危害。目前,国内外对于人体内有机物污染状况以及对人群健康的影响报道较少。为了解国内人群体内有机物污染状况,评价其对人群健康可能产生的危害,我们采集了 8 例健康育龄期妇女的全血和尿样,经 GC-MS 定性检测了有机物污染状况。

1 材料与方法

1.1 样品的采集

选取 23~32 岁(平均 26.6 岁)的健康妇女 8 人,分别采集全血 5 ml、尿样 20 ml。血液样品用安瓿装,肝素钠抗凝处理, -20℃ 冰箱保存。尿液样品装于玻璃器皿(玻璃器皿经过清洗、洗液浸泡、三蒸水清洗, 200℃ 烘

箱烘干处理)中,直接置于 -20℃ 冰箱保存,待测。

1.2 样品的处理

全血样品经无水硫酸钠脱水后,用重蒸正己烷提取,摇床摇匀 30 min,共提取 3 次,收集有机相,经高纯 N₂ 吹干后,用正己烷定容至 0.5 ml(相当于将原液稀释 10 倍),待测;尿液样品用乙醇饱和的重蒸正己烷萃取,分离有机相,共萃取 3 次,收集有机相,经高纯 N₂ 吹干后,用正己烷定容至 0.5 ml(相当于将原液稀释 40 倍),待测。

1.3 GC-MS 分析条件

测试仪器为美国惠普公司 HP-GC 6890-MS 5973 型气相色谱-质谱联用仪,化学物质的定性分析根据色谱峰的相对保留时间及质谱图的计算机检索确定。气相色谱条件:HP-5MS 柱, 30 m×250 μm×0.25 μm, 5% 苯甲硅氧烷,进样口温度 250℃,不分流进样,恒流型,进样口压力 67.6 MPa,载气:He,流量:18.6 ml/min,柱箱温度 80℃ 2 min,然后 15℃/min 升至 230℃,维持 5 min,然后 15℃/min 升至 280℃ 10 min,进样量 1 μl。质谱条件:采用 scan 方式采样,电离源为 EI,能量 70 eV,离子源 230℃,四极杆 150℃,百分比形式报告。

基金项目:国家科技部攻关项目(2003DA903B03-02B);国家科技部西部引导项目(2003BA869C)

作者单位:1.第三军医大学环境卫生学教研室(重庆 400038);2.重庆市疾病预防控制中心(重庆 400042);3.第三军医大学西南医院妇产科(重庆 400038)

作者简介:刘慧杰(1974-),男,硕士,工程师,从事环境卫生研究。

通讯作者:舒为群(1963-),女,博士,教授, Tel: (023) 68752294

Copyright © 2004 by Jilin University. All rights reserved. http://www.cnki.net

2 结果

2.1 GC-MS 分析

图 1 可见,1 号血液样品色谱图共 12 个峰,其中 9 个峰匹配度大于 60%,除溶剂峰外共 8 种有机物。图 2 可见 1 号尿液样品色谱图共 23 个峰,其中 10 个峰匹配度大于 60%,除溶剂峰外共 9 种有机物。表明血样及尿样中均含有较多有机物。色谱图中较高的色谱峰经质谱定性分析为邻苯二甲酸二丁酯(DBP),表明人体内存在有机物污染,且邻苯二甲酸酯类物质含量较高。

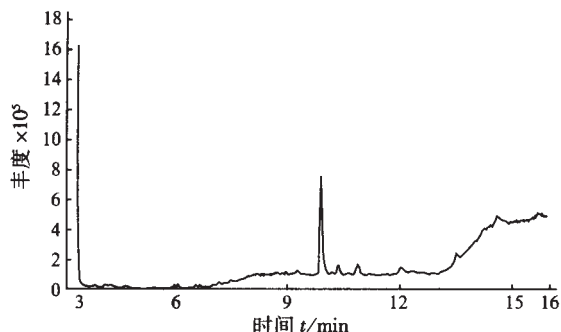


图 1 1 号血液样品色谱图

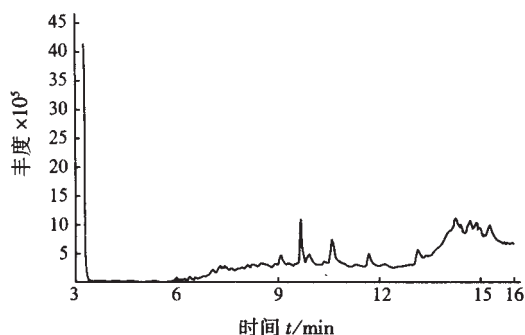


图 2 1 号尿液样品色谱图

2.2 样品有机成分分析

2.2.1 8 名妇女血样及尿样中有机物检出数量比较
8 名妇女血液样品(1~8 号)分别检出有机物 8、16、15、11、8、4、3、4 种,合计 34 种,人均检出(8.63±5.01)种,不同个体间有机物检出种类数相差较大。8 名妇女尿液样品(1~8 号)分别检出有机物 9、11、13、13、11、12、12、12 种,合计 39 种,人均检出(11.63±1.30)种,不同个体间有机物检出种类数比较接近。

2.2.2 8 名妇女血样及尿样中检出的有机物种类及其检出频率
表 1、2 可见某些物质仅在血中检出,也有一些物质仅在尿中检出。值得注意的是具有生殖及发育毒性的 DBP 在血样及尿样中均 100%检出,DIBP 在尿样中有 75%的检出率,具有明确内分泌干扰效应及致癌效应的邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)也在尿中有检出(12.5%),说明邻苯二甲酸酯类物质对人体的污染相当严重。14-β-孕激素在血、尿中有较高的检出率,可能为育龄期妇女体内内源性有机物。

2.2.3 8 名妇女血样及尿样中有机物的分类
表 3 显示在血液样品和尿样中检出率均较高的主要有机物种

表 1 8 名妇女血液样品中有机物检出情况 (n=8)

有机物	检出数(件)	检出率(%)
十二烷 [#]	1	12.5
十三烷	2	25.0
十四烷	2	25.0
十六烷 [#]	1	12.5
十七烷	1	12.5
十九烷 [#]	2	25.0
二十烷	1	12.5
二十一烷	2	25.0
二十二烷	4	50.0
二十三烷	4	50.0
二十四烷	1	12.5
1,1'-氧双-十二烷 [#]	1	12.5
1,1'-二氟十二烷 [#]	1	12.5
1-戊氧己烷 [#]	1	12.5
2,3,4-三甲基己烷	1	12.5
1-十八烯 [#]	1	12.5
1-十九烯	1	12.5
9-十八烯酸	3	37.5
六十九烷酸	4	50.0
三甲基硅烷基十六烷酸	4	50.0
顺式-菊酸	1	12.5
十七烯(8)碳酸	1	12.5
2-癸氧基乙醇 [#]	1	12.5
2-丙基癸基-1-醇	1	12.5
2,6-β-三甲基-2-环酞 [#]	1	12.5
4-羟基-2-环戊烯-1-酮 [#]	1	12.5
2-(3,4-二甲氧基苯基)-5,7-二羟基-4-氢-1-苯并咪喃-4-酮 [#]	1	12.5
α-癸基-羟基胺 [#]	1	12.5
N-甲基-N[(4-甲氧基-1-六氢吡啶)-2-丁炔基]乙酰胺	2	25.0
3-甲基-3,4-二羟-2H-硫代焦磷酸胺 [#]	1	12.5
邻苯二甲酸二丁酯	8	100.0
环丙基酸-2,2-二甲基-3-(2-甲基-1-丙烯基)-2-甲基-4-酮-3-(2-丙烯基)-2-环戊酯	2	25.0
HAHNFETT	4	50.0
14-β-孕激素	6	75.0

注:[#]表示仅在血样中检出,尿样未检出。

类有烷烃、酸类、酯类等,其中烷烃类物质可能主要由体内天然或外来有机物分解产生,而酯类和酸类物质可能是外界摄入或体内分解所致。个别样品还检测出苯及其衍生物和胺类物质,这些物质的摄入途径可能是个体食入了含有胺类等防腐物质的食品,或是职业暴露或是不良嗜好如吸烟、饮酒等,这些物质可能对人体产生危害,部分还有致癌作用,应当引起人们重视。

3 讨论

本研究显示育龄期妇女体内有机物成分较多。其中邻苯二甲酸酯类物质(DBP、DIBP)污染最为突出。我们的前期研究显示,这 8 名妇女所在城市饮用水中邻苯二甲酸酯类化合物(主要也是 DBP、DIBP 等)检出率

表 2 8 名妇女尿样中有机物检出情况 (n=8)

有机物	检出数(件)	检出率(%)
十三烷	2	25.0
十四烷	1	12.5
十七烷	1	12.5
二十烷	3	37.5
二十一烷	1	12.5
二十二烷	7	87.5
二十三烷	4	50.0
二十四烷	2	25.0
二十五烷 #	1	12.5
二十六烷 #	1	12.5
四十三烷 #	1	12.5
2,3,4-三甲基己烷	1	12.5
1-(1,5-二甲基己基)-环己烷 #	1	12.5
1-十九烯	1	12.5
9-十八烯酸	4	50.0
六十九烷酸	4	50.0
十八酸(硬脂酸)	3	37.5
十七烯-(8)碳酸	1	12.5
三甲基硅烷基十六烷酸	2	25.0
2-己基-1-癸醇 #	1	12.5
2-丙基癸基-1-醇	1	12.5
1-十四醇 #	1	12.5
2-甲基-丁醛 #	1	12.5
3,5-二(1,1-二甲基乙基)-苯酚 #	1	12.5
3-乙基-2-羟基-2-环戊烯-1-酮 #	1	12.5
5-乙基-3,4,5,6-四羟基-3,3-二酮 #	1	12.5
N-甲基-N[(4-甲氧基-1-六氢吡啶)-2-丁炔基]乙酰胺	5	62.5
2-(二乙基氨基)-氮-(2,6-二甲基苯基)-乙酰胺 #	2	25.0
邻苯二甲酸二丁酯	8	100.0
邻苯二甲酸二异丁酯 #	6	75.0
邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 #	1	12.5
环丙基酸-2,2-二甲基-3-(2-甲基-1-丙烯基)-2-甲基-4-酮-3-(2-丙烯基)-2-环戊酯	2	25.0
1-甲基-4-苯基-4-吡啶羧酸-乙基酯 #	1	12.5
氨基甲酸-甲基-苯基酯 #	1	12.5
油酸二十烷基酯 #	1	12.5
硫代(2-氨基乙基)硫酸酯 #	1	12.5
2,6-二甲基-P-苯醌 #	1	12.5
HAHNFETT	8	100.0
14-β-孕激素	7	87.5

注：#表示仅在尿样中检出，血样未检出。

表 3 8 名妇女血样及尿样中有机物的分类 (种)

样品	烷烃	酯类	酸类	醇类	酮类	胺类	芳烃	烯烃	醛类	其他
血样	15	2	5	2	2	3	1	2	0	2
尿样	13	8	5	3	2	2	2	1	1	2
合计	19	8	6	4	4	4	3	2	1	2

较高^[1],提示人体内的污染可能部分来源于饮用水。
邻苯二甲酸酯类化合物主要用于塑料增塑剂,也是化妆品(指甲油、香水等)的主要原料,这可能是育

龄期妇女体内检出率较高的原因之一。该类化合物的某些种类被美国环保局列为首选检测污染物,部分也被我国列为水中优先控制污染物。由于某些邻苯二甲酸酯类物质,如邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯、邻苯二甲酸二丁酯等具有遗传、生殖及发育毒性^[2-5],育龄期妇女已被列入重点防护对象。Puerto Rico 大学的 Colon 等^[6]在 2000 年应用 GC-MS 技术测定了波多黎各岛 35 名发育正常女童的血液样品,检测到了邻苯二甲酸酯类化合物。2000 年美国疾病预防控制中心和国家毒理规划署检测出 20~40 岁育龄妇女尿样中有较高浓度的 DBP 及其代谢产物邻苯二甲酸单丁酯^[7]。2002 年 Jane 等^[8]对 46 名美籍妇女晨尿进行了测定,同样也检测到了邻苯二甲酸酯类化合物。结合本研究,我们认为国内外妇女均存在较为严重的邻苯二甲酸酯类化合物暴露情况。这种暴露对妇女自身以及后代健康的损害情况应该高度关注。

DIBP 是聚氯乙烯类农用塑料薄膜的主要添加剂,容易从薄膜中挥发至空气中,污染水、土或作物,通过食物链进入人体。由于其亲水性强,因而易于在体内代谢排除,这可能是 DIBP 仅仅在尿中有高频率(75%)检出,而血中没有检出的原因之一。

烷烃类化合物在血和尿样中都是检出种类最多的化合物。由于某些 C₁₀~C₂₀ 的烷烃,如十二烷、十三烷、十四烷、十六烷、十七烷、十九烷、二十烷等具有促癌效应,它们在人体中的频繁出现应加以深入研究。其他化合物,特别是环境污染物的检出意义有待进一步研究。

参考文献：

[1] 田怀军,舒为群,张学奎,等.长江、嘉陵江(重庆段)源水有机污染的研究[J].长江流域资源与环境,2003,12(2):118-123.
[2] Jobling S, Reynolds T, White R, et al. A variety of environmentally persistent chemicals, including some phthalate plasticizers, are weakly estrogenic[J]. Environ Health Perspect, 1995,103: 582-587.
[3] Harris CA, Henttu P, Parker MG, et al. The estrogenic activity of phthalate esters in vitro[J]. Environ Health Perspect, 1997,105:802-811.
[4] Wine RN, Li LH, Barnes LH, et al. Reproductive toxicity of di-n-butyl phthalate in a continuous breeding protocol in Sprague-Dawley rats[J]. Environ Health Perspect, 1997,105:102-107.
[5] Ema M, Harazono A, Miyawaki E, et al. Embryo lethality following maternal exposure to di-butyl phthalate during early pregnancy in rats[J]. Bull Environ Contam Toxicol, 1997, 58:636-643.
[6] Colon I, Caro D, Bourdony CJ, et al. Identification of phthalate esters in the serum of young Puerto Rican girls with premature breast development[J]. Environ Health Perspect, 2000,108: 895-900.
[7] Blount BC, Silva MJ, Caudill SP. Levels of seven urinary phthalate metabolites in a human reference population[J]. Environ Health Perspect, 2000,108: 979-982.
[8] Hoppin JA, Brock JW, Davis BJ, et al. Reproducibility of urinary phthalate metabolites in first morning urine samples[J]. Environ Health Perspect, 2002, 110: 515-518.

(收稿日期 2003-07-08)