

doi:10.11918/j.issn.0367-6234.2016.02.008

哈尔滨市油漆工人尿液中 PAEs 代谢物污染水平

高崇婧,刘丽艳,马万里,刘丽华,李一凡

(哈尔滨工业大学 市政环境工程学院 城市水资源与水环境国家重点实验室 国际持久性有毒物质联合研究中心,150090 哈尔滨)

摘 要: 为了解油漆工人体内邻苯二甲酸酯(phthalate acid esters,PAEs)的污染特征和暴露水平,2013 年在哈尔滨市采集了 10 个油漆工人和 10 个普通人群的尿液样品,分析尿液中 14 种 PAEs 代谢物的质量分数水平.结果表明,PAEs 代谢物普遍存在于油漆工人和普通人群体内,油漆工人尿液中 PAEs 代谢物的质量分数普遍高于普通人群,邻苯二甲酸单甲酯(mMP)、邻苯二甲酸单丁酯(mBP)和邻苯二甲酸单异丁酯(miBP)为主要代谢物.不同相对分子质量 PAEs 代谢物的比较表明,油漆工人体内低相对分子质量代谢物的质量分数显著高于普通人群,说明油漆工人受到油漆涂料中释放的 PAEs 污染.所有尿液中 PAEs 的日暴露量均低于美国环境保护署给出的人体内 PAEs 最大参考暴露剂量,说明油漆工人和普通人群 PAEs 的暴露风险均处于安全水平.

关键词: 邻苯二甲酸酯代谢物;尿液;油漆工人;普通人群;暴露评估

中图分类号: X838 **文献标志码:** A **文章编号:** 0367-6234(2016)02-0044-06

Levels of phthalate metabolites in urine of house painters in Harbin

GAO Chongjing, LIU Liyan, MA Wanli, LIU Lihua, LI Yifan

(International Joint Research Center for Persistent Toxic Pollutants (IJRC-PTS), State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology,150090 Harbin, China)

Abstract: Phthalate acid esters (PAEs) are widely used in building materials, such as paints. In order to determine the pollution characteristics and exposure levels of PAEs to painters, 10 urine samples from painters and other 10 urine samples from general individuals were collected in Harbin, China. 14 phthalate metabolites in the urine samples were comparably analyzed. Urinary concentrations of metabolites with painters were higher than those with general population, in which the mMP, mBP and miBP are major metabolites. Furthermore, the concentrations of low molecular weight metabolites within the urine of the painters were significantly higher than those within the general individuals, indicating that painters exposed to low molecular weight PAEs during their working time. Finally, the daily intakes of PAEs were estimated, which were all lower than the reference dose by U.S. EPA, indicating that the exposure risk with PAEs for both painters and general population were in safe level.

Keywords: phthalate metabolites; urine; painter; general population; human exposure

邻苯二甲酸酯(phthalate esters,PAEs)是一类人工合成的化学物质,广泛应用于塑料制品、食品包装、建筑材料、医疗用品、清洁剂以及个人护理用品,易挥发进入环境介质中,是普遍存在的环境激素类污染物^[1].PAEs 可通过呼吸、饮食和皮肤接触等途径进入人体^[2],低相对分子质量 PAEs 进入人体后可转化为相应的水解单酯^[3],高相对分子质量

PAEs 进入人体后首先转化为其对应的水解单酯,进而在酶的作用下转化为更高级的代谢产物^[4].PAEs 代谢物在人体内可与相应的激素受体相结合,影响人体的发育和健康.环境中很少存在 PAEs 的代谢物,因此,其是一种较合适的反映 PAEs 暴露的生物标志物^[5-6],人体内 PAEs 代谢物的含量可间接地反映 PAEs 的暴露水平.研究表明,PAEs 代谢物在人的尿液、乳汁、血液和精液中均有检出^[6-11],其中,由于尿液样本采集方便,是最为广泛采用的样本,用以评估 PAEs 的暴露水平.

PAEs 作为增塑剂已广泛应用于不同行业,PAEs 职业暴露人群的健康问题也逐渐受到关注.近年来,职业暴露人群体内 PAEs 代谢物的质量分数

收稿日期:2015-03-08.

基金项目:国家自然科学基金项目(21277038);城市水资源与水环境国家重点实验室(哈尔滨工业大学)自主课题(2013DX14).

作者简介:高崇婧(1983—),女,博士研究生;
李一凡(1949—),男,教授,博士生导师.

通信作者:李一凡,ijrc_pts_paper@yahoo.com.

水平在国内外已有报道^[12-16],但主要集中在与聚氯乙烯生产相关的行业,关于油漆涂料等环境中从业者的报道较少.PAEs 作为增塑剂添加于油漆涂料中可以增强油漆涂料的延伸性^[17],但是,PAEs 并不与涂料中的高分子基质形成稳定的化学键,容易挥发到环境中并经呼吸或食物进入人体,因此,装修工人等特殊人群有可能受到 PAEs 的高质量分数暴露.为了了解长期暴露于油漆涂料等环境中的从业者体内 PAEs 代谢物的污染水平,2013 年 1 月至 4 月,在黑龙江省哈尔滨市采集了 10 个油漆工人的尿液样品,同时采集 10 个普通人群的尿液样品作为对照,分析样品中 14 种 PAEs 代谢物的质量分数水平

表 1 普通人群和油漆工人尿液样品信息

类别	样品量	性别		年龄			从业时间		
		男性	女性	<25 岁	25~45 岁	>45 岁	<10 a	10~20 a	>20 a
普通人群	10	4	6	4	4	2			
油漆工人	10	4	6	3	4	3	3	4	3

1.2 尿液样品的处理和仪器分析方法

结合国内外的研究现状,共选择 14 种 PAEs 代谢物作为目标物,分别为邻苯二甲酸单甲酯(mMP)、邻苯二甲酸单乙酯(mEP)、邻苯二甲酸单丁酯(mBP)、邻苯二甲酸单异丁酯(miBP)、邻苯二甲酸单苄酯(mBzP)、邻苯二甲酸单环己酯(mCHP)、邻苯二甲酸单(3-羧基丙基)酯(mCPP)、邻苯二甲酸(2-乙基-5-羧基戊基)单酯(mECPP)、邻苯二甲酸(2-羧基甲基己基)单酯(mCMHP)、邻苯二甲酸(2-乙基-5 羟基己基)单酯(mEHHP)、邻苯二甲酸(2-乙基-5-氧己基)单酯(mEOHP)、邻苯二甲酸(2-乙基己基)单酯(mEHP)、邻苯二甲酸单正辛酯(mOP)和邻苯二甲酸单正壬酯(mNP)(详细信息见表 2).

尿液样品的前处理方法见文献[18-19].概述如下:冻存尿液在室温下缓慢解冻,涡旋混合 30 s,取

和污染特征,并对人体内 PAEs 的暴露风险进行评估,研究成果对于减少和控制 PAEs 对于特殊暴露人群的危害提供了重要参考依据.

1 实 验

1.1 尿液样品的采集与保存

2013 年 1 月至 4 月,在黑龙江省哈尔滨市采集 10 个油漆工人尿液样品,同时采集 10 个普通人群尿液样品作为对照,采样人群的年龄为 13~60 岁,油漆工人从业年限为 5~25 a,尿液样品详细信息见表 1.每个尿液样品采集 8~10 mL,-20 ℃避光保存于 10 mL 离心管中.

0.5 mL 尿液样品于 15 mL 玻璃离心管中,加入 100 μL 质量浓度为 250 μg/L 的¹³C 和 D₄标记的混和内标(¹³C₄-mMP,¹³C₄-mEP,¹³C₄-mBP,¹³C₄-mECPP,¹³C₄-mBzP,¹³C₄-mEHP 和 D₄-miBP),200 μL 醋酸氨缓冲溶液,50 μL 200 u/mL 的 β-葡萄糖醛酸酶,37 ℃水浴过夜.水浴后向离心管中加入 1 mL 磷酸二氢钠缓冲溶液(pH = 2.0),混合均匀.加入 3 mL 乙酸乙酯,震荡萃取 60 min,4 500g 离心 10 min,取上清液,此过程重复两次,混合上清液.向收集的上清液中加入 1 mL 超纯水,4 500g 离心 10 min,取上清液,上清液用高纯氮气缓慢浓缩至几乎干燥,加入 0.5 mL 乙腈和超纯水的混合溶液(体积比 1:9),涡旋混匀,移入棕色样品瓶中,密封,低温保存,待仪器分析.采用安捷伦 1100 高效液相色谱串联 AB SCIEX API 2000 三重四极杆质谱仪对 PAEs 代谢物进行检测,具体仪器参数见文献[18].

表 2 PAEs 名称、相对分子质量及其对应的代谢物名称

PAEs 名称	相对分子质量	代谢物名称
邻苯二甲酸二甲酯(DMP)	194	邻苯二甲酸单甲酯(mMP)
邻苯二甲酸二乙酯(DEP)	222	邻苯二甲酸单乙酯(mEP)
邻苯二甲酸二正丁酯(DnBP)	278	邻苯二甲酸单丁酯(mBP)
邻苯二甲酸二异丁酯(DiBP)	278	邻苯二甲酸单异丁酯(miBP)
邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBzP)	312	邻苯二甲酸单苄酯(mBzP)
邻苯二甲酸二环己酯(DCHP)	330	邻苯二甲酸单环己酯(mCHP)
邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)	391	邻苯二甲酸单(3-羧基丙基)酯(mCPP)
		邻苯二甲酸(2-乙基-5-羧基戊基)单酯(mECPP)
		邻苯二甲酸(2-羧基甲基己基)单酯(mCMHP)
		邻苯二甲酸(2-乙基-5 羟基己基)单酯(mEHHP)
		邻苯二甲酸(2-乙基-5-氧己基)单酯(mEOHP)
邻苯二甲酸二正辛酯(DnOP)	391	邻苯二甲酸(2-乙基己基)单酯(mEHP)
		邻苯二甲酸单正辛酯(mOP)
		邻苯二甲酸单正壬酯(mNP)
邻苯二甲酸二壬酯(DNP)	418	

1.3 质量控制和质量保证

在样品处理过程中,同时进行 2 个空白实验和 2 个基质加标实验,处理方法与尿液样品相同,用以检测方法回收率和基质干扰.空白实验中各种 PAEs 代谢物的检出结果如下 ($\mu\text{g/L}$): mMP (0.99)、mEP(0.06)、mBP(0.09)、miBP(0.08)、mBzP(0.03)、mCPP(0.43)、mEHP(2.06)、mECPP(0.23)、mCMHP(0.76)、mEHHP(0.14), mCHP、mOP、mNP 和 mEOHP 均未检出.空白样品中 PAEs 代谢物的质量分数远低于其在真实样品中的质量分数,数据均已扣除空白值.空白样品和基质加标样品中 14 种 PAEs 代谢物的平均回收率分别为 $(102\pm 15)\%$ 和 $(98\pm 23)\%$.为了检测样品处理过程中的基质影响和回收率,所有样品在处理前均加入 7 种 PAEs 代谢物的内标,其回收率为 $(72\pm 15)\%$,所有数据均经过回

收率校正.14 种 PAEs 代谢物的最低定量限(LOQ)范围为 $0.1\sim 0.5\ \mu\text{g/L}$.

2 结果与讨论

2.1 PAEs 代谢物的总质量分数水平

14 种 PAEs 代谢物的检出率和经肌酐校正后的质量分数水平见表 3 及图 1.所有油漆工人和普通人群尿液样品中均有 PAEs 代谢物检出,说明 PAEs 普遍存在于哈尔滨市居民的日常生活中.mMP、mBP、miBP、mEP、mECPP、mCMHP、mEHHP 和 mEOHP 在所有尿液样品中均有检出,说明其母体 DMP、DBP、DIBP、DEP 和 DEHP 是哈尔滨市居民日常生活中所能接触的主要 PAEs.其他 6 种 PAEs 代谢物的检出率相对较少或仅在个别样品中检出.

表 3 油漆工人和普通人群尿液样品中 14 种 PAEs 代谢物的质量分数水平 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$肌酐								
代谢物	油漆工人($n=10$)				普通人群($n=10$)			
	检出样品数	质量分数范围	几何平均值	中位数	检出样品数	质量分数范围	几何平均值	中位数
mMP	10	3.65~154.05	14.67	14.51	10	3.25~15.39	7.33	7.60
mBP	10	2.99~16.17	8.00	8.07	10	1.88~13.19	4.44	4.39
miBP	10	1.29~21.80	7.00	7.62	10	2.30~13.85	3.76	3.08
mEP	10	0.58~7.76	1.73	1.63	10	0.75~6.51	2.01	1.82
mBzP	9	0.01~0.58	0.13	0.21	10	0.02~0.24	0.05	0.06
mCPP	6	0.06~2.75	0.31	0.31	10	0.16~1.71	0.78	1.03
mCHP	6	0.04~0.46	0.09	0.08	9	0.05~0.29	0.08	0.07
mNP	2	0.00~0.25	0.04	0.03	1	0.02~0.05	0.03	0.03
mOP	2	0.03~0.43	0.07	0.07	2	0.01~0.08	0.04	0.04
mECPP	10	1.12~21.25	4.32	4.22	10	1.24~5.67	2.80	2.77
mCMHP	10	0.41~32.37	2.44	2.24	10	0.79~3.35	1.69	1.57
mEHHP	10	0.52~18.09	1.85	1.61	10	0.45~5.06	1.15	0.98
mEOHP	10	0.16~8.64	0.80	0.72	10	0.24~1.82	0.57	0.50
mEHP	9	0.01~7.14	0.42	0.36	9	0.01~1.10	0.42	0.71
ΣmEHP		2.71~87.49	10.68	9.22		2.99~17.01	6.89	6.85
$\Sigma_{14}\text{Phthalates}$		21.03~182.56	53.62	51.50		16.16~57.27	27.28	30.21

油漆工人尿液中 PAEs 代谢物的总质量分数 ($\Sigma_{14}\text{Phthalates}$) 范围为 $21.03\sim 182.56\ \mu\text{g/g}$,普通人群尿液中 PAEs 代谢物的总质量分数 ($\Sigma_{14}\text{Phthalate}$) 范围为 $16.16\sim 57.27\ \mu\text{g/g}$.油漆工人尿液中 PAEs 代谢物的最高质量分数 ($182.56\ \mu\text{g/g}$) 是普通人群尿液样品中 ($57.27\ \mu\text{g/g}$) 的 3 倍,平均质量分数 ($53.62\ \mu\text{g/g}$) 是普通人群尿液样品中 ($27.28\ \mu\text{g/g}$) 的 2 倍.此外,由表 3 和图 1 可以看出,油漆工人尿液中 14 种 PAEs 代谢物的质量分数均大于普通人群 (mCPP 除外),说明油漆工人体内 PAEs 的质量分数高于普通人群.有研究表明^[17, 20],油漆涂料添加 PAEs 以增加其延展性,因此,在使用过程中,油漆涂料中含有的 PAEs 可挥发迁移到环境中,经呼吸、皮肤接触或饮食摄入等途径进入人体.油漆工人长期从事油漆涂料的粉刷工作,其工作环境中 PAEs 的污

染质量分数较高,进而导致其体内 PAEs 的质量分数水平较高.

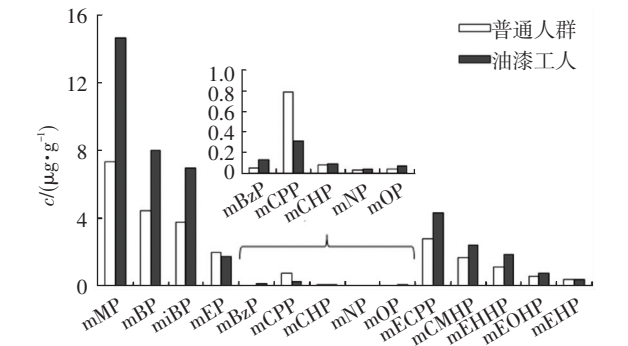


图 1 油漆工人和普通人群尿液样品中 14 种 PAEs 代谢物的质量分数水平(几何平均)

2.2 不同 PAEs 代谢物的质量分数特征

在 14 种 PAEs 代谢物中,mMP 在哈尔滨市油漆工人和普通人群尿液样品中的质量分数最高,mMP

是 DMP 的主要代谢物,说明 DMP 的暴露水平较高.油漆工人尿液中 mMP 的质量分数范围为 3.65 ~ 154.05 $\mu\text{g/g}$,普通人群尿液中为 3.25 ~ 15.39 $\mu\text{g/g}$,油漆工人尿液中 mMP 的平均质量分数 (14.67 $\mu\text{g/g}$) 是普通人群的 2 倍 (7.33 $\mu\text{g/g}$),这一结果与已有研究结果不同.Guo 等^[21] 分析了 183 个中国普通人群尿液样品中 PAEs 代谢物的质量分数水平,结果显示 mBP (64.6 $\mu\text{g/L}$) 和 miBP (48.6 $\mu\text{g/L}$) 为中国普通人群尿液中主要的 PAEs 代谢物,质量分数显著高于 mMP (15.5 $\mu\text{g/L}$). Wang 等^[22] 分析了 259 个中国中学生尿液样品,结果显示 mBP (47.5 $\mu\text{g/L}$) 为主要的 PAEs 代谢物.油漆工人尿液中, mBP 和 miBP 的质量分数范围分别为 2.99 ~ 16.17 和 1.29 ~ 21.8 $\mu\text{g/g}$,平均质量分数分别为 8.00 和 7.00 $\mu\text{g/g}$.普通人群尿液中, mBP 和 miBP 的质量分数范围分别为 1.88 ~ 13.19 和 2.30 ~ 13.85 $\mu\text{g/g}$,平均质量分数分别为 4.44 和 3.76 $\mu\text{g/g}$.油漆工人尿液中 mBP 和 miBP 的平均质量分数是普通人群的 2 倍.油漆工人体内 mMP、mBP 和 miBP 的质量分数均高于普通人群,表明油漆工人摄入了更多的 DMP、DBP 和 DIBP.研究表明,PAEs 广泛应用于油漆涂料中,且 DMP 和 DBP 为墙体涂料中的主要增塑剂^[17]. mMP、mBP 和 miBP 均为低相对分子质量 PAEs 的代谢物,低相对分子质量 PAEs 的挥发性相对较高,容易从油漆涂料中释放到环境中,所以,油漆工人体内这 3 种 PAEs 代谢物的质量分数水平较高.

mECPP、mCMHP、mEHHP、mEOHP 和 mEHP 为 DEHP 的主要代谢产物^[23].DEHP 进入人体后,首先代谢为其水解代谢物 mEHP,进而代谢为氧化代谢产物 mECPP、mCMHP、mEHHP 和 mEOHP.油漆工人尿液中 DEHP 代谢物的总质量分数 (Σ mEHP) 范围为 2.71 ~ 87.49 $\mu\text{g/g}$,其最高质量分数是普通人群的 5 倍, mECPP、mCMHP、mEHHP 和 mEOHP 的质量分数略高于普通人群,但差异不显著.同时,与 mCMHP 和 mEHP 相比, mECPP、mCMHP 和 mEHHP 质量分数相对较高,是 DEHP 的主要代谢物.通过对 DEHP 的 5 种代谢物的相关性分析可知(表 4),普通人群尿液样品中 5 种代谢物之间具有显著相关性 ($P<0.05$),油漆工人尿液样品中 5 种代谢物之间的相关性相对较差.普通人群尿液样品中 mEHP 与其他 4 种 DEHP 代谢物均具有显著相关性 ($P<0.05$),而油漆工人体内 mEHP 与其他 4 种 DEHP 代谢物均无相关性.这一结果表明,普通人群体内 mECPP、mCMHP、mEHHP、mEOHP 和 mEHP 是由单一母体 (DEHP) 代谢而来,而油漆工人体内 mEHP 可能不是由单一的 DEHP 代谢而来.研究表明, mEHP 不仅

可由 DEHP 代谢产生,也可单独存在于环境中^[24].由此可知,油漆工人的工作环境中存在 mEHP 的其他污染源.

表 4 油漆工人和普通人群尿液样品中 DEHP 代谢物的相关性分析

类别	mECPP	mCMHP	mEHHP	mEOHP	mEHP
油漆工人	mECPP	1			
	mCMHP	.697 *	1		
	mEHHP	.733 *	.309	1	
	mEOHP	.782 * *	.358	.988 * *	1
	mEHP	.527	.430	.321	.418
普通人群	mECPP	1			
	mCMHP	.842 * *	1		
	mEHHP	.742 *	.802 * *	1	
	mEOHP	.673 *	.855 * *	.960 * *	1
	mEHP	.782 * *	.661 *	.888 * *	.794 * *

注: * 显著差异 ($P<0.05$); ** 差异极显著 ($P<0.01$).

mBzP、mCPP、mCHP、mNP 和 mOP 在油漆工人和普通人群尿液样品中的质量分数均不高,且无显著差异. mBzP、mCPP 和 mCHP 为低相对分子质量 PAEs 的代谢产物,其在油漆工人体内质量分数较低,说明其母体 BBzP 和 DCHP 不是油漆涂料中主要的 PAEs 添加物. mNP 和 mOP 在油漆工人体内质量分数较低,可能由于 mNP 和 mOP 是高相对分子质量 PAEs 的代谢产物,挥发性较低,不易从油漆涂料中释放到环境中,或者 mNP 和 mOP 也不是油漆涂料中主要的 PAEs 添加物.

2.3 不同相对分子质量 PAEs 代谢物的分布特征

PAEs 按其相对分子质量大小可分为高相对分子质量 PAEs 和低相对分子质量 PAEs,在 14 种目标 PAEs 代谢物中, mMP、mEP、mBP、miBP、mBzP、mCHP 和 mCPP 属于低相对分子质量 PAEs 的代谢产物, mEHP、mECPP、mCMHP、mEHHP、mEOHP、mOP 和 mNP 属于高相对分子质量 PAEs 的代谢产物.分别对比油漆工人和普通人群尿液样品中低相对分子质量和高相对分子质量 PAEs 代谢物的质量分数,结果如图 2 所示.油漆工人和普通人群尿液样品中低相对分子质量 PAEs 代谢物的质量分数分别为 39.72、20.10 $\mu\text{g/g}$,高相对分子质量 PAEs 代谢物的质量分数分别为 11.07、6.97 $\mu\text{g/g}$.油漆工人体内低相对分子质量 PAEs 代谢物的质量分数显著高于普通人群 ($P<0.05$),高相对分子质量 PAEs 代谢物的质量分数在两类人群中无显著差异 ($P>0.05$). 研究显示,高相对分子质量 PAEs 主要应用于建筑材料、服装和家具中,低相对分子质量 PAEs 主要应用于油漆、清漆、涂料和个人护理品中^[25].油漆、清漆、涂料等经粉刷后,其中添加的低相对分子质量 PAEs 会释放到环境中,油漆工人因其工作性质长期暴露

于此类环境中,通过呼吸和皮肤接触等途径会摄入 PAEs.此外,如果油漆工人在工作场所用餐,食物也可能被释放到环境中的 PAEs 污染,进而经消化系统进入人体.

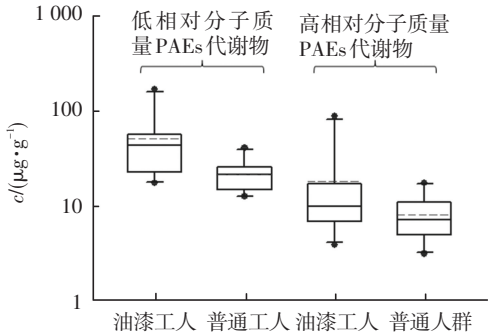


图 2 油漆工人和普通人群尿液样品中低相对分子质量和高相对分子质量 PAEs 代谢物的质量分数比较

2.4 暴露评估

哈尔滨市油漆工人和普通人群尿液中 PAEs 的日暴露量(I_{ED})由下式计算^[26],

$$I_{ED} = \frac{c \times R_{CE}}{f \times 1\,000} \times \frac{M_1}{M_2}.$$

式中: c 为尿液中 PAEs 代谢物的质量分数($\mu\text{g/g}$); R_{CE} 为经体重校正过的肌酐排泄率($\text{mg}/(\text{kg} \cdot \text{d})$),男性为 $23 \text{ mg}/(\text{kg} \cdot \text{d})$,女性为 $18 \text{ mg}/(\text{kg} \cdot \text{d})$; f 为人体摄入 PAEs 24 h 后尿液中其相应代谢物的摩尔分数,不同 PAEs 代谢物所对应的 f 值见表 5^[24,27-31]; M_1 和 M_2 分别为 PAEs 及其相应代谢物的相对分子质量(表 5),1 000 为单位修正系数.

哈尔滨市油漆工人和普通人群尿液中 PAEs 代谢物暴露水平见表 5.油漆工人体内 DMP、DBP 和 DiBP 的平均日暴露量分别为 0.48 、 0.30 和 $0.26 \mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$,普通人群体内 DMP、DBP 和 DiBP 的平均日暴露量分别为 0.23 、 0.16 和 $0.14 \mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$,油漆工人体内 DMP、DBP 和 DiBP 的平均日暴露量是普通人群的 2 倍,DBP 在两类人群中的日暴露量差异显著($P<0.05$),DMP 和 DiBP 差异不显著($P=0.089$ 和 $P=0.069$).油漆工人体内 DEHP 的日暴露量范围为 $0.15 \sim 154 \mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$,普通人群为 $0.10 \sim 1.01 \mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$,无显著差异($P>0.05$).DEP 和 BBzP 在油漆工人和普通人群体内平均日暴露量相对较少,二者无显著差异($P>0.05$).美国环境保护署给出的人体内 DEP、DBP、BBzP 和 DEHP 的最大参考暴露剂量分别为 800 、 100 、 200 和 $20 \mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$,哈尔滨市油漆工人和普通人群对 PAEs 的日暴露量远低于该参考值,说明哈尔滨市油漆工人和普通人群对 PAEs 的暴露剂量处于安全水平^[32].

表 5 哈尔滨市油漆工人和普通人群尿液中 PAEs 的日暴露量
 $\mu\text{g} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$

	$M_1/$ ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$M_2/$ ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	f	油漆工人			普通人群		
				GM	P50	P95	GM	P50	P95
DMP	194	mMP	180	0.690	0.48	3.47	0.23	0.21	0.49
DBP	278	mBP	222	0.690	0.30	0.30	0.16	0.14	0.42
DiBP	278	miBP	222	0.690	0.26	0.29	0.14	0.12	0.41
DEP	222	MEP	194	0.690	0.06	0.06	0.07	0.06	0.18
BBzP	390	MBzP	258	0.730	0.01	0.01	0	0	0.01
DEHP	390	mCMHP	308	0.042	1.54	1.39	1.01	1.09	2.08
		mECP	308	0.185	0.62	0.55	0.38	0.34	0.80
		mEHHP	294	0.233	0.22	0.19	0.13	0.11	0.46
		mEOHP	292	0.150	0.15	0.13	0.10	0.09	0.29
		mEHP	194	0.059	0.21	0.18	0.20	0.33	0.58

3 结 论

1)通过对哈尔滨市油漆工人和普通人群尿液样品中 14 种 PAEs 代谢物的研究发现,哈尔滨市油漆工人和普通人群对于 PAEs 的暴露非常普遍,mMP、mBP 和 miBP 是主要的 PAEs 代谢物.

2)油漆工人尿液中 PAEs 代谢物的质量分数水平高于普通人群.低相对分子质量 PAEs 是油漆涂料中主要添加的 PAEs 类物质,哈尔滨市油漆工人體內低相对分子质量 PAEs 代谢物的质量分数显著高于普通人群,说明油漆工人可暴露于油漆涂料中释放出来的 PAEs.

3)哈尔滨市油漆工人體內 DBP 的日暴露量显著高于普通人群,但油漆工人和普通人群对 PAEs 的日暴露量均低于美国 EPA 给出的最大参考暴露剂量,说明其暴露风险均处于安全水平.

参考文献

[1] HAUSER R, CALAFAT A M. Phthalates and human health [J]. Occupational and Environmental Medicine, 2005, 62 (11): 806-818.

[2] WORMUTH M, SCHERINGER M, VOLLENWEIDER M, et al. What are the sources of exposure to eight frequently used phthalic acid esters in Europeans? [J]. Risk Analysis, 2006, 26(3): 803-824.

[3] ALBRO P W, MOORE B. Identification of the metabolites of simple phthalate diesters in rat urine [J]. Journal of Chromatography A, 1974, 94: 209-218.

[4] MCKEE R H, EL-HAWARI M, STOLTA M, et al. Absorption, disposition and metabolism of di-isononyl phthalate (DINP) in F-344 rats [J]. Journal of Applied Toxicology: JAT, 2002, 22 (5): 293-302.

[5] DUTY S M, CALAFAT A M, SILVA M J, et al. The relationship between environmental exposure to phthalates and computer-aided sperm analysis motion parameters [J]. Journal of Andrology, 2004, 25(2): 293-302.

[6] SILVA M J, BARRR D B, REIDY J A, et al. Urinary levels of seven phthalate metabolites in the US population from the National Health and Nutrition Examination Survey

- (NHANES) 1999 - 2000 [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2004, 112(3): 331.
- [7] FREDERIKSEN H, NIELSEN J K S, MORCK T A, et al. Urinary excretion of phthalate metabolites, phenols and parabens in rural and urban Danish mother-child pairs[J]. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 2013, 216(6): 772-783.
- [8] SARAVANABHAVAN G, GUAY M, LANGLOIS E, et al. Biomonitoring of phthalate metabolites in the Canadian population through the Canadian Health Measures Survey (2007-2009) [J]. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 2013, 216(6): 652-661.
- [9] MORTENSEN G K, MAIN K M, ANDERSSON A M, et al. Determination of phthalate monoesters in human milk, consumer milk, and infant formula by tandem mass spectrometry (LC-MS-MS)[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2005, 382(4): 1084-1092.
- [10] SILVA M J, SAMANDAR E, PREAU J L, et al. Automated solid-phase extraction and quantitative analysis of 14 phthalate metabolites in human serum using isotope dilution-high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Analytical Toxicology*, 2005, 29(8): 819-824.
- [11] KATO K, SILVA M J, NEEDHAM L L, et al. Quantifying phthalate metabolites in human meconium and semen using automated off-line solid-phase extraction coupled with on-line SPE and isotope-dilution high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 2006, 78(18): 6651-6655.
- [12] GAUDIN R, MARSAN P, ROBERT A, et al. Biological monitoring of occupational exposure to di (2-ethylhexyl) phthalate: survey of workers exposed to plastisols [J]. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, 2008, 81(8): 959-966.
- [13] GAUDIN R, MARSAN P, NDAW S, et al. Biological monitoring of exposure to di (2-ethylhexyl) phthalate in six French factories: a field study [J]. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, 2011, 84(5): 523-531.
- [14] HINES C J, HOPF N B, DEDDENS J A, et al. Occupational exposure to diisononyl phthalate (DiNP) in polyvinyl chloride processing operations [J]. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, 2012, 85(3): 317-325.
- [15] FONG J P, LEE F J, LU I, et al. Estimating the contribution of inhalation exposure to di-2-ethylhexyl phthalate (DEHP) for PVC production workers, using personal air sampling and urinary metabolite monitoring[J]. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 2014, 217(1): 102-109.
- [16] LU J, ZHANG J, WANG Z T, et al. An estimation of the daily intake of di (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) among workers in flavoring factories [J]. *Biomedical and Environmental Sciences: BES*, 2014(6): 419-425.
- [17] 刘付建, 洗燕萍, 郭新东, 等. 气相色谱-质谱联用法检测水性墙体涂料中 20 种邻苯二甲酸酯[J]. *分析测试学报*, 2014, 33(4): 437-441.
- [18] GUO Y, ALOMIRAH H, CHO H S, et al. Occurrence of phthalate metabolites in human urine from several Asian countries[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(7): 3138-3144.
- [19] ASIMAKOPOULOS A G, WANG L, THOMAIDIS N S, et al. A multi-class bioanalytical methodology for the determination of bisphenol a diglycidyl ethers, p-hydroxybenzoic acid esters, benzophenone-type ultraviolet filters, triclosan, and triclocarban in human urine by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2014, 1324: 141-148.
- [20] WORMUTH M, SCHERINGER M, VOLLENWEIDER M, et al. What are the sources of exposure to eight frequently used phthalic acid esters in Europeans? [J]. *Risk Analysis*, 2006, 26: 803-824.
- [21] 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.
- [22] WANG H X, ZHOU Y, TANG C X, et al. Urinary phthalate metabolites are associated with body mass index and waist circumference in Chinese school children [J]. *PloS One*, 2013, 8(2): e56800.
- [23] SILVA M J, REIDY J A, PREAU J L, et al. Measurement of eight urinary metabolites of di (2-ethylhexyl) phthalate as biomarkers for human exposure assessment[J]. *Biomarkers*, 2006, 11(1): 1-13.
- [24] KOCH H M, BOLT H M, ANGERER J. Di (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) metabolites in human urine and serum after a single oral dose of deuterium-labelled DEHP [J]. *Archives of Toxicology*, 2004, 78(3): 123-130.
- [25] SCHETTLER T. Human exposure to phthalates via consumer products[J]. *International Journal of Andrology*, 2006, 29(1): 134-139.
- [26] KOHN M C, PARHAM F, MASTEN S A, et al. Human exposure estimates for phthalates[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2000, 108(10): A440-A442.
- [27] ITOH H, YOSHIDA K, MASUNAGA S. Quantitative identification of unknown exposure pathways of phthalates based on measuring their metabolites in human urine[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(13): 4542-4547.
- [28] KOCH H M, BOLT H M, PREUSS R, et al. New metabolites of di (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) in human urine and serum after single oral doses of deuterium-labelled DEHP[J]. *Archives of Toxicology*, 2005, 79(7): 367-376.
- [29] ANDERSON W A C, CASTLE L, SCOTTER M J, et al. A biomarker approach to measuring human dietary exposure to certain phthalate diesters [J]. *Food Additives & Contaminants*, 2001, 18(12): 1068-1074.
- [30] FROMME H, GRUBER L, SCHLUMMER M, et al. Intake of phthalates and di (2-ethylhexyl) adipate: results of the integrated exposure assessment survey based on duplicate diet samples and biomonitoring data [J]. *Environment International*, 2007, 33(8): 1012-1020.
- [31] KOCH H M, DREXLER H, ANGERER J. An estimation of the 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.
- [32] Office of Research, National Center for Environmental Assessment, Environmental Protection Agency. Exposure factors handbook[M]. United States: DIANE Publishing, 1996.