

哈尔滨市孕妇全血有机物鉴别及邻苯二甲酸酯类暴露水平分析

王帅, 董淑英, 孙阔, 孙卓茹, 曹佳

摘要: [目的] 了解哈尔滨地区孕妇血液中有有机物成分及邻苯二甲酸酯类暴露水平。[方法] 随机选取哈尔滨市区和郊区健康的孕妇 100 名, 分别采集全血 2 mL, 并收集调查问卷表, 应用气相色谱-质谱联用技术对血液中有有机物成分进行定性分析, 并对邻苯二甲酸酯做定量分析。[结果] 孕妇全血样品中共检出有机物 70 种, 其中邻苯二甲酸酯类 4 种, 分别为邻苯二甲酸丁酯 (DBP)、邻苯二甲酸 (2-乙基) 己酯 (DEHP)、邻苯二甲酸二异丁酯 (DIBP)、邻苯二甲酸二甲酯 (DMP)。市区与郊区、20 岁~、30 岁~ 组孕妇血液中 4 种邻苯二甲酸酯含量差异均无统计学意义。常用塑料制品打包或加热食物组孕妇血液中 DBP、DIBP 含量明显高于不使用组 (DBP, $P=0.041$; DIBP, $P=0.004$)。[结论] 哈尔滨市孕妇全血中检出多种环境有机污染物, 使用塑料制品盛装或加热食物可导致孕妇血液中邻苯二甲酸酯类暴露。

关键词: 孕妇; 全血; 有机物; 邻苯二甲酸酯; 气相色谱-质谱联用

Organic Matters Identification and Phthalates Levels in Whole Blood of Pregnant Women in Harbin
WANG Shuai, DONG Shu-ying, SUN Kuo, SUN Zhuo-ru, CAO Jia (Department of Environmental Hygiene, School of Public Health, Harbin Medical University, Heilongjiang 150000, China). Address correspondence to DONG Shu-ying, E-mail: dong.shuying@163.com • The authors declare they have no actual or potential competing financial interests.

Abstract: [Objective] To examine the components of organic matters and the levels of phthalates (PAEs) exposure in the whole blood of pregnant women in Harbin. [Methods] Whole blood (2 mL) was sampled from each of 100 healthy pregnant women randomly selected from urban and suburban areas in Harbin. A face-to-face interview was conducted to collect information on general demographic characteristics and plastic exposure using questionnaires. Gas chromatography and mass spectrometry (GC/MS) was applied for qualitative analysis of organic components and quantitative analysis of phthalates. [Results] Seventy types of organic matters were detected in the pregnant women's whole blood samples, including four kinds of PAEs, i.e. dibutyl phthalate (DBP), di-2-ethylhexyl phthalate (DEHP), diisobutyl phthalate (DIBP), and dimethyl phthalate (DMP). There were no statistical differences in the four phthalates concentrations between the urban and the suburban areas ($P>0.05$), nor between the 20's and the 30's age groups ($P>0.05$). The concentrations of DBP and DIBP in those who often used and heated plastic food containers were higher than those did not (DBP, $P=0.041$; DIBP, $P=0.004$). [Conclusion] The pregnant women's whole blood contain various types of environmental organic pollutants. The usage of plastic products for heating or packing food may elevate exposure to DBP and DIBP in pregnant women's blood.

Key Words: pregnant women; whole blood; organic matter; phthalates; gas chromatography and mass spectrometry

近年来随着一些新合成的有机化合物日益增多, 它们对环境造成的污染越来越严重, 如邻苯二甲酸酯类, 主要用途是作为增塑剂被广泛用于玩具、建筑材料、汽车配件、电子与医疗部件等大量塑料制品中。迄今为止, 中国是世界上产量和消费量最大的国家^[1-2]。它们普遍存在于大气飘尘、工业废水、河流、土壤以及固体废弃物中, 并已在食品、饮用水、人体体液中被检出, 是一种全球最普遍的环境激素类污染物^[3]。邻苯二甲酸酯类增塑剂的主要品种包括邻苯二甲酸二甲酯 (DMP)、

邻苯二甲酸二乙酯 (DEP)、邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)、邻苯二甲酸二正辛酯 (DNOP)、邻苯二甲酸二 (2-乙基) 己基酯 (DEHP) 和邻苯二甲酸丁基苄酯 (BBP) 等。这些有机物可通过呼吸道、消化道、皮肤接触等途径进入体内, 对人体健康存有潜在影响, 并可通过血液经胎盘直接影响新生儿, 故对孕妇的危害更应引起关注。目前国内外越来越多的学者关注环境邻苯二甲酸酯类污染与孕妇体内暴露之间的关系。本研究拟探讨哈尔滨市孕妇血液中有有机物的暴露情况, 为有效预防孕期有机物暴露对新生儿造成的潜在危害提供参考。

DOI: 10.13213/j.cnki.jeom.2014.0050

[基金项目] 黑龙江省厅科学技术项目 (编号: 12531333)

[作者简介] 王帅 (1987—), 女, 硕士生; 研究方向: 环境流行病学;

E-mail: 43562414@qq.com

[通信作者] 董淑英, E-mail: dong.shuying@163.com

[作者单位] 哈尔滨医科大学公共卫生学院环境卫生科, 黑龙江 150000

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

气质联用仪 (GC/MS) 7890A—5975C; 自动进样器 (7683B); 色谱柱: 弹性石英毛细管 HP-5 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) (安

捷伦, 美国); MP1002 型电子天平(上海精密仪器有限公司); 色谱纯正己烷(天津光复化学品有限公司); 邻苯二甲酸酯混标(AccuStandard, 美国)

1.2 研究对象

2012 年 4—5 月, 在哈尔滨红十字中心医院随机选取年龄在 20~40 岁之间, 妊娠期间无患病史的健康孕妇 100 名(随机抽样的方法为系统抽样, 选取住院编号尾号为 3 的倍数的孕妇)。将居住和工作地均在哈尔滨市的孕妇 64 名划为 A 组, 将工作和居住地均在郊区的孕妇 36 名划为 B 组。所有产妇同意采血并填写调查表。

1.3 问卷调查

自行设计调查表, 采用面对面访谈形式对孕妇进行询问。调查内容包括: 孕妇基本健康状况、年龄、居住地址、工作单位地址、怀孕期间孕妇是否使用塑料制品接触食物, 包括使用塑料袋打包食物, 使用塑料餐具盛装食物, 使用塑料杯子饮水, 食用直接有塑料袋包装的食物, 有以上习惯任意一种即算作使用塑料制品接触食物组。

1.4 全血样品采集与处理

选取的 100 名孕妇, 采用一次性静脉采血管(抗凝)采取静脉血液 2 mL, 做好登记和编号, -80℃ 冰箱保存。吸取抗凝血液 1 mL 至离心管中, 取一定量预先烤好的无水硫酸钠加入离心管中, 至无明显流动的血液, 吸取 1 mL 正己烷迅速加入离心管, 摇匀 10 min 后离心。离心后更换移液枪头, 吸取上清收集于离心管中, 反复正己烷萃取 3 次。将收集好的上清高纯氮气吹干后定容 1.0 mL。采样时, 将正己烷溶剂收集于一次性静脉采血管, 并采用与血样相同的处理方法处理作为空白对照样品。

1.5 样品 GC/MS 分析

1.5.1 气谱条件 进样口温度 250℃, 不分流进样。进样口压力 67.6 MPa。载气: He, 流量: 18.6 mL/min。阶梯升温, 初始温度: 80℃ 2 min; 8℃/min 升至 140℃, 维持 3 min; 8℃/min 升至 200℃ 3 min; 15℃/min 升至 230℃ 1 min; 15℃/min 升至 280℃ 1 min。进样量 1 μL。

1.5.2 质谱条件 电离源为 EI, 离子源 230℃, 四级杆 150℃。自动进样。定性分析采用 SCAN 方式采样。定量分析采用选择离子采样方式。

1.6 标准曲线的制作

正己烷稀释 1 mg/mL 规格的 4 种邻苯二甲酸酯标准品, 将稀释液收集于 10 mL 的容量瓶定容, 配置成 100 μg/mL 的储备液。将储备液逐级稀释成 0.50、0.20、0.10、0.05、0.02 μg/mL。

1.7 统计学分析

采用 EpiData 3.1 建立数据库, 统计软件为 SAS 9.1。检验方法为秩和检验。检验水准 $\alpha=0.05$ 。

2 结果

2.1 哈尔滨市孕妇全血有机物鉴别

如图 1A 可见, 血液中有有机物出峰良好, 前 4 min 为溶剂延迟, 到 8 min 左右开始出现有机物峰, 大多数有机物出峰时间为 7.5~28 min, 28 min 后运行行为部分烷烃类及柱流失。由表 1 可见, 100 份孕妇血样中, 共检出 70 种有机物, 按照有机物种类

将检测出的 70 种有机物依次列在表中, 其中烷烃类 39 种, 酯类 9 种, 醇类 5 种, 酸类 2 种, 酚类 2 种。检出有毒的物质 12 种, 邻苯二甲酸酯类 4 种, 其中有 3 种列在美国环保署(EPA)首要污染物的名单中, 另外有 3 种列在中国有毒化学品优先控制的黑名单中。邻苯二甲酸酯检出率排序为 DBP(95%)>DIBP(54%)>DEHP(26%)>DMP(25%)。图 1B 为空白对照谱图, 无影响分析的杂峰出现。

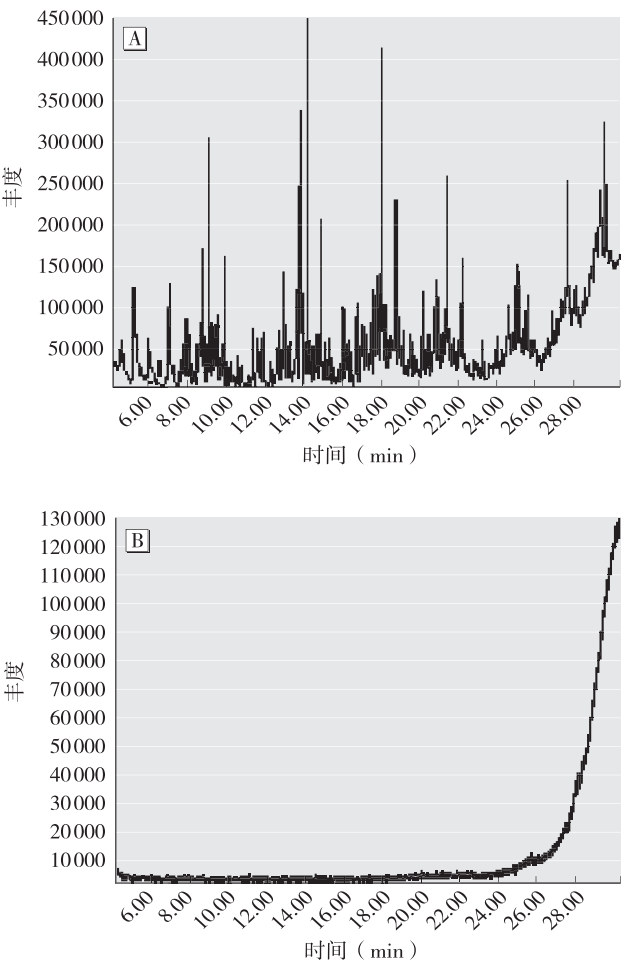


图 1 有机物定性分析全扫描峰图

2.2 哈尔滨孕妇血液中邻苯二甲酸酯类的暴露水平

混标中 4 种邻苯二甲酸酯标准曲线 R^2 均高于 0.999, 表明线性良好, 见表 1。

表 1 4 种邻苯二甲酸酯标准曲线、相关系数和回收率

名称	标准曲线方程	确定系数 R^2	回收率 (%)
邻苯二甲酸二甲酯	$Y=306\,281.153\,8x-18\,278.307\,7$	0.999 1	84.6
邻苯二甲酸二丁酯	$Y=431\,709.000\,0x-20\,025.000\,0$	0.999 1	95.6
邻苯二甲酸二异丁酯 D	$Y=263\,117.307\,7x-15\,844.615\,4$	0.999 1	96.4
邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	$Y=462\,551.153\,8x-31\,341.307\,7$	0.999 2	94.6

100 份血液样本检出的 4 种邻苯二甲酸酯均为正偏态分布, 故采用 P_{25} 、 P_{50} 、 P_{75} 表示。在 100 份孕妇血液样本检测结果中, DBP、DEHP、DIBP、DMP 中位数依次为 0.170、0.130、

0.111、0.097 μg/mL。

2.3 不同组别孕妇血液中 4 种邻苯二甲酸酯暴露水平

两区孕妇血液中均检出 4 种邻苯二甲酸酯，两区之间 4 种邻苯二甲酸酯秩和检验结果依次为 $P=0.644$ 、 $P=0.270$ 、 $P=0.857$ 、 $P=0.236$ ，差异均无统计学意义。将孕妇按年龄分为两组，20 岁~、30 岁~组孕妇血液中 4 种邻苯二甲酸酯秩和检

验结果依次为 $P=0.089$ 、 $P=0.982$ 、 $P=0.871$ 、 $P=0.365$ ，差异均无统计学意义。将孕妇按照是否经常使用塑料制品打包加热食物与不使用塑料制品打包加热食物分为两组，秩和检验结果显示，DBP、DIBP 两组之间 $P=0.041$ 、 0.004 ， $P<0.05$ ，差异有统计学意义；DEHP、DMP 的 $P=0.069$ 、 0.267 ， $P>0.05$ ，差异均无统计学意义，见表 2。

表 2 哈尔滨市不同组别孕妇血液中 4 种邻苯二甲酸酯水平 ($n=100$)

分组	<i>n</i>	DBP	DIBP	DMP	DEHP
区域					
A	64	0.164 (0.116~0.274)	0.100 (0.087~0.183)	0.097 (0.087~0.111)	0.121 (0.108~0.151)
B	36	0.181 (0.138~0.215)	0.120 (0.092~0.186)	0.097 (0.084~0.870)	0.275 (0.100~0.218)
年龄 (岁)					
20~	55	0.154 (0.116~0.231)	0.111 (0.087~0.232)	0.097 (0.087~0.142)	0.110 (0.087~0.423)
30~	45	0.187 (0.122~0.284)	0.111 (0.087~0.182)	0.102 (0.084~0.116)	0.139 (0.115~0.461)
使用塑料制品					
否	80	0.162 (0.116~0.231)	0.099 (0.087~0.177)	0.097 (0.087~0.111)	0.121 (0.108~0.275)
是	20	0.233 (0.153~0.833)*	0.230 (0.109~0.876)*	0.127 (0.087~0.622)	0.461 (0.087~1.264)

[注]与未使用组相比，*： $P<0.05$ 。DBP：邻苯二甲酸二丁酯；DIBP：邻苯二甲酸二异丁酯；DMP：邻苯二甲酸二甲酯；DEHP：邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯。

2.4 两区孕妇血液中 4 种邻苯二甲酸酯构成比

两区孕妇血液样品检出的 4 种邻苯二甲酸酯进行构成比结果显示，DBP 所占比例最高，分别为 A 区 47.32%，B 区 47.82%，DIBP 在 A、B 两区所占比例分别为 25.95%、28.99%。DMP 在 A、B 两区所占比例分别为 13.75%、10.15%。DEHP 在 A、B 两区所占比例分别为 12.98%、13.04%。

3 讨论

邻苯二甲酸酯被广泛用于定型剂、香水、润肤露、化妆品、指甲油、肥皂、洗手液等护理用品以及杀虫剂、润滑剂、塑料和涂料中。DEHP 是邻苯二甲酸酯类的一种，后者作为常用的增塑剂广泛用于各种塑料制品尤其是聚氯乙烯中。邻苯二甲酸酯中应用最广的，除 DEHP 外，还包括 DBP，可由塑料迁移至食品或水中造成污染。DMP 常用于绝缘漆、清漆制作中的溶剂，驱蚊油等。DIBP 为常用增塑剂，效能与 DBP 相近。这些邻苯二甲酸酯无所不在，可通过皮肤接触、食物、水和呼吸进入体内。

妇女暴露于邻苯二甲酸酯不仅会影响自身健康，更容易对胎儿的生长发育造成影响。通过调查孕妇的不同生活方式，年龄及对血液中邻苯二甲酸酯水平的测定，有助于了解本地区孕妇邻苯二甲酸酯的暴露水平，为控制邻苯二甲酸酯对孕妇及胎儿造成损伤提供参考。

本实验对哈尔滨市孕妇全血样品进行定性分析，结果表明，哈尔滨市孕妇血液存在多种有机污染物暴露，检出的 70 种有机物中有 12 种有毒物质，检出 4 种邻苯二甲酸酯类物质中，其中 DMP、DBP、DEHP 是被美国 EPA 列为优先控制的 6 种邻苯二甲酸酯污染物，DMP、DBP、DEHP 也被我国列为优先监测污染物。本实验检出邻苯二甲酸酯中 DBP 的检出量最高，与刘慧杰等^[4]在孕龄期妇女检出的结果一致。检出 4 种邻苯二甲酸酯中有两种与张励倩等^[5]在血清中检出邻苯二甲

酯类重合，为 DBP 和 DEHP。DBP 中位数为 0.170 μg/mL，高于邵敏等^[6]报道的人体血清中 DBP 的含量 (0.012 μg/mL)，DEHP 中位数为 0.111 μg/mL，则低于邵敏等^[6]的报道 (0.154 μg/mL)。DBP、DEHP 检出量均低于黄晓群^[7]报道的检出量 7.65 μg/mL 和 10.12 μg/mL。

血液中邻苯二甲酸酯检测结果可能与各地饮水中邻苯二甲酸酯类含量、个人生活饮食习惯不同，导致对塑化剂的接触情况不同有关，陈继龙等^[8]指出松花江下游水体邻苯二甲酸酯类检出主要以 DBP 和 DEHP 为主。陈莉莉等^[9]研究指出塑料瓶饮料中含有 DBP、DEHP，且大学生经塑料瓶装饮料 DBP 的摄入水平可能存在一定的潜在生殖发育毒性风险。

居住在空气污染情况不同的城市与郊区孕妇血液中 4 种邻苯二甲酸酯含量无明显差别，表明空气途径对人体内外来有机物的影响不大，可能更多由饮食、饮水、化妆品等因素影响。两年龄组比较，孕妇血液 4 种邻苯二甲酸酯含量无明显差别，可能与年龄跨度不够大，和个体代谢等因素有关。DBP、DEHP 为塑料袋的主要添加剂^[10]，经常使用塑料制品打包食物，或者加热食物，在高温和油浸的条件下均可导致邻苯二甲酸酯进入食物，通过饮食摄入体内。本试验结果证明，引起哈尔滨市孕妇血液中邻苯二甲酸酯含量增加可能与使用塑料制品盛装、加热食物有关。

本试验为环境有机物暴露对生物体影响研究工作的初步阶段，尚存在一些不确定性和待补充之处，首先实验个体数为 100，样本量仍相对较小，推断总体时容易出现偏倚。其次，邻苯二甲酸酯在血液中代谢较快，半衰期短，全血中酞酸酯 (PAEs) 的含量仅反映孕妇近期邻苯二甲酸酯暴露水平，无法准确反映既往累积暴露水平，而且母体血液中有有机物污染与胎儿有机物暴露的相关性还需要进一步研究。环境有机物暴露对孕妇胎儿影响的长期全面检测研究将是下一步的目标。

·作者声明本文无实际或潜在的利益冲突。

注自身的体型有关。

调查结果显示,调查对象对膳食指南相关的部分知识掌握较好,如“粗杂粮摄入量、蔬菜摄入、饮水量、补钙的最佳食物、儿童青少年应特别注意经常吃富含钙和铁的食物”的知晓率都在 80% 以上。特别是“食盐与高血压关系密切”各年龄组知晓率都较高,其中 10 岁~年龄组人群知晓率最高,达 100%。但对三餐比例、烹调用油量及控制方法、食盐摄入量、粗粮的益处、体质量控制方法、每日运动量、适宜饮酒量等膳食指南相关知识知晓率不足 60%。说明苏州市居民比较关注与生活密切相关的营养知识,提示在进行膳食指南的宣教活动中应加强知识与生活的联系,加深居民的印象^[3]。

膳食指南相关行为形成情况的调查结果表明,行为形成率与膳食知识知晓率有一个明显的不同是,10 岁~年龄组人群膳食指南相关行为形成率比 18 岁~人群高,而 18 岁~年龄组人群比 10 岁~人群的膳食指南相关知识知晓率高,说明有较高的知晓率不一定会有较健康的行为习惯。这一现象的产生可能与 18 岁~年龄组这一人群学习和工作压力较大,性格较叛逆等有关。40~60 岁人群行为形成率较高,可能与这一人群事业及生活已经稳定,自身开始注重健康养生有关。60 岁以上人群行为形成率也较高,可能也与生活压力较小,同时在退休后参与健康教育等相关活动的机会较多有关。膳食指南相关行为形成率在职业上无显著的差异,但相对而言,以医疗卫生人员、学生与离退休人员健康行为形成率最高,可能与医疗卫生人员自身专业素质有关,而学生及退休人员则与生活较规律,更有条件来形成较好的健康行为及习惯有关。

随着我国国民经济的发展,人民生活水平的提高,健康的营养饮食已成为人们日益关心的问题^[7-9]。有研究表明,通过营养宣教增强社区居民的营养意识,减少因营养意识薄弱而带来的健康危害,这与患病后的营养干预相比,效果好意义大^[10]。结合本次调查的结果:电视、网络、报刊等媒体等是苏州市居民知晓膳食指南的主要途径,大多数居民愿意参加膳食指南宣讲活动;但是本次调查结果也表明:苏州市社区居民对膳食指南了解程度不深,因此在进行膳食指南相关知识宣教时,应充分发挥电视、网络、报刊等媒体的宣传作用,针对

不同的群体开展形式多样的宣讲活动。建议充分发挥社区服务站的功能,把膳食指南相关营养知识纳入社区营养健康教育体系中,使膳食指南宣教活动制度化、规范化、常态化,从而提高膳食指南相关营养知识宣教的有效性。进行社区宣教活动时,应有针对性地围绕膳食指南相关知识,开展丰富多彩的社区活动,让膳食指南成为社区居民的营养改善行动^[11],达到预防慢性疾病、增进健康的目的。

本研究为今后继续开展膳食指南宣教活动、提高居民膳食营养状况水平提供了依据,但同时存在不足之处,如缺乏不同宣教方式的对照研究等。

·作者声明本文无实际或潜在的利益冲突。

参考文献:

- [1] 蒋燕,曾果,李晓辉,等.成都市社区居民营养知识态度行为的调查[J].现代预防医学,2005,32(6):590-592.
- [2] 马晓.健康教育学[M].北京:人民卫生出版社,2006.
- [3] 贾根梅,李莉华,刘波,等.南京市消费者膳食指南相关营养知识知晓率调查[J].现代预防医学,2010,37(24):4614-4616.
- [4] 那立欣,刘衷芳,赵丹,等.哈尔滨市居民营养知识及行为调查[J].中国公共卫生,2009,25(3):383-384.
- [5] 王波,沈洁,夏震宇,等.苏州市高级知识分子营养知识态度行为调查[J].现代预防医学,2010,37(24):4647-4649.
- [6] 贺梅杰,韩勇,杨道泓.郑州市社区居民营养知识、态度及饮食行为调查[J].中国现代医生,2010,48(30):95-97.
- [7] 黄永真.宜春学院医学生营养知识、态度及饮食行为调查[J].现代预防医学,2008,35(2):291-293.
- [8] 赵荣芳,徐文萍,杨荣,等.饮食营养知识-态度-行为(K-A-P)的研究[J].实用糖尿病杂志,2008,3(6):51-52.
- [9] 张丹霞,郑南.深圳市社区居民营养知识与行为水平研究[J].华夏医学,2006,19(3):430-432.
- [10] 薛长勇.慢性代谢性疾病的饮食营养干预措施[J].军医进修学院学报,2012,33(2):101-104.
- [11] 刘璎婷,魏碧娜,徐铁彦,等.福州市中老年社区居民营养知识与饮食行为调查[J].中国公共卫生,2013,29(1):133-134.

(收稿日期:2013-07-17)

(英文编辑:汪源;编辑:王晓宇;校对:张晶)

(上接第 212 页)

参考文献:

- [1] 陶刚,梁诚.国内外增塑剂市场分析与发展趋势[J].塑料科技,2008,36(6):78-81.
- [2] 俞晓雪.增塑剂市场分析[J].精细石油化工进展,2002,3(7):24-27.
- [3] 王小逸,林兴桃,客慧明.邻苯二甲酸酯类环境污染物健康危害研究新进展[J].环境与健康杂志,2007,24(9):736-738.
- [4] 刘慧杰,舒为群,李学奎.人体内有机物分析及邻苯二甲酸酯含量测定[J].中国公共卫生,2004,20(3):318-319.
- [5] 张励倩,孙静,顾磊.血清中邻苯二甲酸酯与子宫内膜异位症的相关性[J].环境与职业医学,2013,30(7):503-509.
- [6] 邵敏,陈永亨,李晓宇.人体血清中的多溴联苯醚,邻苯二甲酸酯和双酚 A 的连续在线分离及气相色谱-质谱测定[J].分析化学,

2012,40(8):1139-1146.

- [7] 黄晓群,刘红河,王晖.人体血清中邻苯二甲酸酯类化合物含量分析[J].中国热带医学,2007,7(8):1443-1445.
- [8] 陆继龙,郝立波,王春珍.第二松花江中下游水体邻苯二甲酸酯分布特征[J].环境科学与技术,2007,30(12):35-37.
- [9] 陈莉莉,李荔群,张励倩.塑料瓶装饮料中邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸(-2-乙基己基)酯含量及其对大学生的潜在暴露风险[J].环境与职业医学,2012,29(9):543-547.
- [10] 王丽霞,邵蕾,王明林.超声波萃取-气相色谱法测定塑料袋袋装食品中邻苯二甲酸酯[J].粮食与油脂,2006(9):38-40.

(收稿日期:2013-10-27)

(英文编辑:汪源;编辑:王晓宇;校对:张晶)