

人尿中1-羟基芘与空气中 多环芳烃的定量关系*

赵振华 全文熠 田德海

(北京市环境保护科学研究所, 北京, 100037)

摘 要

本文对不同采样点人尿中的1-羟基芘含量和受试人携带的个体空气采样器中以及在环境中固定采样器中多环芳烃的浓度进行了测定。数理统计结果表明, 尿中1-羟基芘与个体采样器中的芘或苯并(a)芘有显著的正相关, 个体采样器的测定结果较客观地反映了受试人吸入空气中多环芳烃的浓度, 证明尿中1-羟基芘在人体接触多环芳烃的健康风险评价中, 是一个有效的生物监测指标。

关键词: 尿, 1-羟基芘, 芘, 苯并(a)芘

生物监测技术对于监测人体接触未知的有遗传毒性的化学物质或是复杂混合物是极为重要的, 最为常用和有效的途径是对体液如尿或血液样品进行分析。尽管对所测化合物在尿中的排泄作用和因接触该物质所产生的危险性之间的关系尚缺乏认识, 但这种方法仍很重要和有用^[1]。用多环芳烃的单个化合物芘在尿中的代谢产物1-羟基芘作为人体接触多环芳烃的指标已显示出有广泛的应用前景^[1-3]。本文报告尿中1-羟基芘与空气中芘和苯并(a)芘的定量相关研究结果, 并讨论了有关问题。

实 验 部 分

1. 个体采样器

个体采样器(美国Dupout公司产品)流速为2L/min。玻璃纤维滤膜(GFF)用于收集空气颗粒物; GFF后串联一个吸附槽(28mm×10mm), 内盛6mL 20—50目XAD-2树脂, 用以收集气相PAHs。采样后将滤膜用环己烷索氏提取8h, 萃取液经硅胶-氧化铝小柱净化, 用环己烷与苯的混合液(1:1, V/V)淋洗PAHs部分, 浓缩定容后用于HPLC分析。

2. 固定采样器

KC-8301型可吸入颗粒自动采样器(金坛分析仪器厂)。GFF后增加一附属装置, 内装聚氨基甲酸乙酯, 用于收集气相PAHs。处理方法同上。

3. 采样

* 国家自然科学基金资助项目, 并得到北京市环保局的资助

每位受试人携带一台个体采样器, 采样时间为9:00—16:00。在此期间, 用固定采样器同时收集受试人所在环境中的空气样品。连续采样两天, 每天21:00—23:00收集受试人尿样, 然后分析空气样品中芘和苯并(a)芘的浓度, 与尿中1-羟基芘浓度进行统计分析。

受试人(均为男性)的基本情况如表1所示。

表 1 受试人的基本情况

Table 1 Conditions of volunteers

采样点	受试人情况	饮食情况	年龄(平均)	人数
焦化厂	焦炉工, 居住家中	同一食堂, 自己买饭	22—39(32.2)	21
钢铁厂	厂大门门卫, 居住家中		17—29(21.5)	39
石景山区	学员, 居住在同样的集体宿舍	同样饮食	18—26(20.4)	20
东城区			18—22(20.1)	20
西城区			18—23(20.2)	20
十三陵区			18—23(19.6)	20 ^{a)}

a) 未带个体空气采样器

4. 空气样品中PAHs的分析

日立638-50型高压液相色谱仪, 配以650-10 LC荧光检测器。ODS Zorbax反相色谱柱(4.6×150mm), 柱温为室温。

梯度淋洗: A组分为100%甲醇, B组分为75%甲醇和25%双蒸水。淋洗时B组分为100%, 20min后改换A组分100%, 保持30min, 流量为0.5ml/min。

荧光检测器的测定波长: 芘 λ_{ex} 320nm/ λ_{em} 380nm; 苯并(a)芘 λ_{ex} 296nm/ λ_{em} 404nm。

用峰面积外标法定量。

5. 尿中1-羟基芘的分析

尿样经酶水解后用SEP-PAK小柱富集分离, 反相HPLC-荧光检测器测定。峰面积外标法定量^[4], 尿肝肌采用文献[5]所述方法测定。

结 果 与 讨 论

1. 空气样品中多环芳烃的分析

用尿中1-羟基芘作为人体接触环境中多环芳烃的指标, 在已发表的文献中, 有关空气样品中多环芳烃的数据, 均为对空气颗粒物样品的测定结果。而实际上, 空气中的多环芳烃化合物既存在于颗粒物上, 也存在于气相中^[6]。我们用专门收集气态多环芳烃的装置, 在采集空气颗粒物的同时, 也收集了气态样品, 用灵敏特异的高效液相色谱-荧光检测器的方法, 分别对气相和颗粒物上的多环芳烃进行了定量测定。根据测定结果, 计算了几种主要多环芳烃化合物在气相和颗粒物上的百分数, 表2给出不同采样点样品中六种多环芳烃的均值。由表中的结果可以看出, 四环以下的化合物如菲、蒽、萤蒽和芘, 在气相中的百分比可高达90%左右, 而颗粒物上的这些化合物, 仅占30%左右或更

少; 五环以上的化合物则大部分存在于颗粒物上, 特别是苯并(a)芘, 95%左右集中在空气颗粒物上。由于环境中温度的变化, 在不同季节每种化合物在气相和颗粒物上的百分数有所变化。

表 2 多环芳烃化合物在气相和颗粒物上的百分数*

Table 2 Percentage of PAHs in vapor phase and in particulate phase

化 合 物	在夏季样品中的百分数				在冬季样品中的百分数			
	气 相		颗 粒 物		气 相		颗 粒 物	
	\bar{X} a)	S. D b)	\bar{X}	S. D	\bar{X}	S. D	\bar{X}	S. D
菲	93.7	4.7	6.3	4.7	89.1	9.6	10.9	9.6
葱	93.6	4.9	6.4	4.9	87.8	9.6	12.2	9.5
萤 葱	89.8	7.4	10.2	7.1	90.3	5.5	9.7	5.5
芘	94.3	4.4	5.7	4.4	92.3	2.9	7.7	2.9
苯并(k)萤葱	— c)	—	—	—	16.3	14.3	83.7	14.3
苯并(a)芘	1.8	2.9	98.2	2.9	0.92	1.6	99.0	1.6

* 表中数值为 8 个夏季样品和 12 个冬季样品的均值

a) 算术均值, b) 标准偏差, c) 未测

在我们以下的计算和分析中, 空气中芘和苯并(a)芘的浓度, 均为气相浓度和颗粒物上浓度的总和, 即全态多环芳烃的浓度。

2. 焦炉工尿中1-羟基芘与个体采样器中芘与苯并(a)芘的关系

对 21 名焦炉工尿中的 1-羟基芘和他们所携带个体采样器中芘和苯并(a)芘的浓度分别进行了测定, 图 1, a 给出尿中 1-羟基芘与空气中芘的对数相关分布图, 图 1, b 为尿中 1-羟基芘与空气中苯并(a)芘的对数相关分布图。对尿中的 1-羟基芘和空气中的芘与苯并(a)芘进行多元回归方差分析, 结果如表 3 所示, 证明焦炉工尿中的 1-羟基芘与空气中的芘或苯并(a)芘均有显著的相关关系。

表 3 尿中1-OH芘与个体采样器中芘和BaP的多元回归方差分析

Table 3 Analysis of multiple linear regressions for 1-OH-pyrene in urine with pyrene and benzo(a)pyrene by personal samplers

回 归 方 程 式 ($y=1\text{-OH-芘}, x=芘$)	相 关 系 数 r	方 差 分 析 结 果	
		F 比 值	P 值
$y=3.545+0.098x$	0.730	21.729	<0.001
$\ln y=-0.312+0.6017 \ln x$	0.733	22.000	<0.001
$Sy=0.960+0.2685x$	0.766	27.032	<0.001
回 归 方 程 式 ($y=1\text{-OH-芘}, x=\text{BaP}$)	相 关 系 数 r	方 差 分 析 结 果	
$y=3.454+1.942x$	0.730	21.729	<0.001
$\ln y=1.499+0.606 \ln x$	0.732	21.996	<0.001
$Sy=0.960+1.1935x$	0.766	27.032	<0.001

3. 城市居民尿中的1-羟基芘与空气中多环芳烃的相关分析

在五个采样点, 各点选 20 名受试人携带个体采样器进行实验, 由于除焦炉工以外的

受试人的个体采样器中多环芳烃的浓度大多在检测限以下, 故将每个点的20个空气样品合并提取测定, 求得每个点空气中芘和苯并(a)芘的浓度, 同时测定采样期间每个受

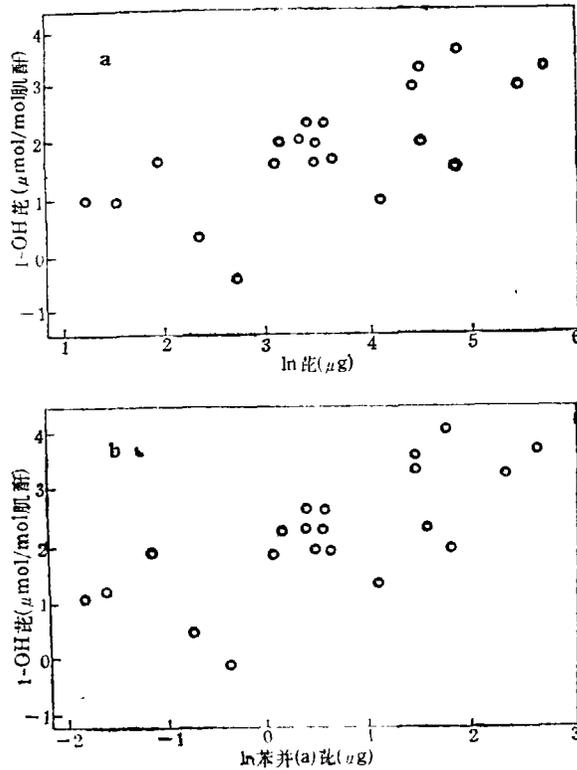


图 1 焦炉工尿样中1-羟基芘与个体采样器中芘和苯并(a)芘的相关分布

a. $\ln y = -0.312 + 0.607 \ln x$, $r = 0.733$, $F = 22.000$, $P < 0.001$;

b. $\ln y = 1.499 + 0.606 \ln x$, $r = 0.732$, $F = 21.996$, $P < 0.001$

Fig. 1 Correlation between pyrene(x), benzo(a)pyrene(x) in air from personal samplers and 1-OH-pyrene(y) in urine of 21 coke oven workers

试人尿中的1-羟基芘浓度, 再计算每个点20个人的均值, 然后与空气中的多环芳烃浓度进行相关分析。实验分别于冬夏各进行一次。表 4 列出测得结果。

根据表 4 中的数据对尿中的1-羟基芘与空气中的芘和苯并(a)芘进行多元回归方差分析, 求得其回归方程, 相关系数和 t 检验, 所得结果如表 5 所示。表中的分析证明: 在两次试验中, 尿中的1-羟基芘, 不论是用肌酐校正还是用比重校正均与个体采样器中芘或苯并(a)芘的浓度有非常显著的相关关系。将冬夏两次实验结果合并处理, 进行回归分析, 对尿中1-羟基芘与空气中芘的回归方程为:

$$y = 0.692 + 0.086x, \quad r = 0.968, \quad D_f = 8, \quad 1\% \text{界} 0.765.$$

尿中1-羟基芘与空气中苯并(a)芘的回归方程为:

$$y = 0.557 + 0.306x \quad r = 0.988$$

说明尿中1-羟基芘不论与空气中的芘还是苯并(a)芘均有显著相关。

3. 不同采样点室内外固定采样器中多环芳烃的浓度与尿中1-羟基芘的相关分析

在表 1 所列六个采样点受试人所在的室内外环境中用固定采样器采样, 分析可吸入

表 4 尿中1-羟基芘与个体采样器中PAHs化合物浓度
Table 4 Measurements of urinary 1-OH-pyrene and PAHs personal samplers

采样点	季节	尿中1-OH-芘(G.M) ($\mu\text{mol/mol}$ 肌酐)	空气中PAHs浓度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
			芘	BaP
焦化厂	夏	6.51	71.70	18.08
	冬	3.64	18.85	12.10
钢铁厂	夏	0.71	0.44	0.012
	冬	0.91	0.54	0.160
石景山区	夏	0.80	0.46	0.012
	冬	0.53	0.35	0.098
东城区	夏	0.37	0.29	0.0076
	冬	0.77	0.53	0.119
西城区	夏	0.33	0.19	0.0050
	冬	0.40	0.20	0.044

表 5 尿中1-OH-芘与吸入空气中芘和苯并(a)芘的多元回归方差分析结果
Table 5 Correlation of urinary 1-OH-pyrene with ambient pyrene and benzo(a)pyrene

采样时间	1-OH-芘 校正方法	回归方程($y=a+bx$)				r	方差分析结果			结论
		y	x	a	b		F 值	D_f	T 值	
夏(6月)	尿肌酐	1-OH-芘	芘	0.628	0.122	0.998	692.077	3	<0.001	有非常显著的相关性
		1-OH-芘	BaP	0.666	0.480	0.998	634.272	3	<0.001	
	尿比重	1-OH-芘	芘	1.203	0.193	0.998	622.274	3	<0.001	
1-OH-芘		BaP	1.263	0.761	0.997	571.842	3	<0.001		
冬(12月)	尿肌酐	1-OH-芘	芘	0.646	0.232	0.994	264.100	3	0.001	有显著相关
		1-OH-芘	BaP	0.703	0.357	0.993	227.400	3	0.001	
	尿比重	1-OH-芘	芘	1.002	0.165	0.974	54.946	3	0.005	
1-OH-芘		BaP	1.043	0.253	0.972	50.852	3	0.006		

尘($<10\mu\text{m}$)中和气相中的PAHs化合物,将两者合并计算,求得各点室内外空气中全态芘、苯并(a)芘和总多环芳烃的浓度,以蒽、菲、萤蒽、芘、苯并(a)蒽、苗、苯并(k)萤蒽和苯并(a)芘的总和代表总多环芳烃的浓度。各点冬夏季的测定结果列于表6中,根据这些数据与各点受试人尿中1-羟基芘的测定结果进行回归方差分析,结果列于表7。由表中数理统计的结果表明,除夏季尿中1-羟基芘与室外空气中芘和苯并(a)芘的浓度呈显著相关外,其它情况下由固定采样器所获得空气中芘与苯并(a)芘的浓度与受试人尿中的1-羟基芘无显著的相关关系。

结 论

由上述测定结果和统计分析证明:不仅对于接触高浓度多环芳烃的焦炉工,而且对于一般城市居民,尿中1-羟基芘的浓度与受试人个体采样器中芘或苯并(a)芘的浓度均

有显著的正相关。由于个体采样器的测定结果较客观地反映了受试人吸入空气中多环芳烃的浓度，证明用尿中1-羟基芘作为人体接触空气中多环芳烃的指标是合理的。

表 6 各采样点固定采样器中多环芳烃的测定结果($\mu\text{g}/100\text{m}^3$)

Table 6 Measurements of PAHs by stationary samplers

采 样 点	季 节	芘	苯并(a)芘	总PAHs
焦化厂炉顶	夏 季	43.7	11.5	335.8
钢铁厂(室外)		10.2	2.4	109.2
石景山区(室外)		5.4	1.3	95.1
石景山区(室内)		5.2	1.2	92.4
东城区(室外)		4.1	0.97	78.0
东城区(室内)		3.2	0.76	84.6
西城区(室外)		3.1	0.70	45.8
西城区(室内)		4.0	0.95	86.2
十三陵区(室外)		2.1	0.50	24.5
焦化厂炉顶		冬 季	80.1	38.3
钢铁厂(室外)	17.3		4.5	257.8
钢铁厂(室内)	12.1		4.0	260.2
石景山区(室外)	20.1		17.7	711.5
石景山区(室内)	25.1		18.9	935.3
东城区(室外)	28.8		17.4	312.6
东城区(室内)	25.9		18.3	202.2
西城区(室外)	16.9		5.7	411.6
西城区(室内)	11.1		4.0	331.6
十三陵区(室外)	7.9		1.8	252.8
十三陵区(室内)	9.4	2.1	212.2	

使用固定采样器所测得环境空气中多环芳烃的浓度，在不同采样点的变化趋势与尿中1-羟基芘变化基本上相同（如图2所示），但相关分析的结果（表7）却并不完全相同，只有夏季的结果有显著性相关。这是因为固定采样器只能在某一固定点采样，由于

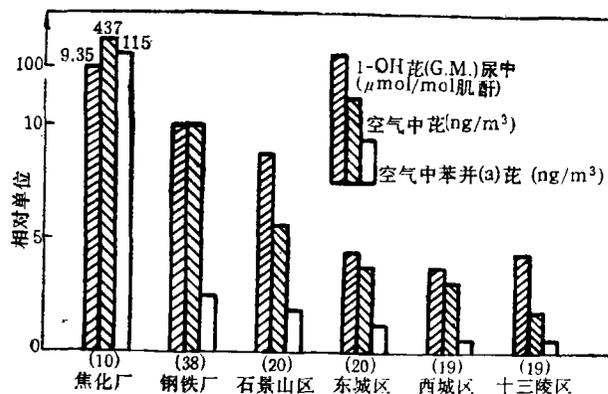


图 2 固定采样器中PAHs的浓度与受试人尿中1-羟基芘的直方图

Fig. 2 Histograms of 1-OH-pyrene in urine, pyrene and BaP in air by stationary samplers

表7 尿中1-羟基芘与室内外固定采样器中PAHs的相关分析

Table 7 Analysis of correlation of 1-OH-pyrene in urine with PAHs by stationary samplers

样品	回归方程数据($y=a+bx$)				r	方差分析结果			结论
	y	x	a	b		F	D_f	P	
室外冬季	1-OH-芘 ($\mu\text{mol/mol}$ 肌酐)	芘	-299.1	20.26	0.669	2.424	3	0.217	无显著 相关
		BaP	-0.480	12.42	0.876	9.858	3	0.052	
		PAHs	-0.911	0.505	0.190	1.938	2	0.258	
室内冬季		芘	0.727	0.078	0.023	0.001	2	0.977	
		BaP	0.758	-0.147	0.046	0.004	2	0.954	
		PAHs	0.864	-0.028	0	0.290	2	0.644	
室外冬季	1-OH-芘 (ng/ml 尿)	芘	-1.749	15.13	0.688	2.703	3	0.199	无显著 相关
		BaP	0.192	8.887	0.863	8.788	3	0.059	
		PAHs	0.013	0.335	0.573	1.469	3	0.312	
室内冬季		芘	0.937	0.720	0.148	0.044	2	0.852	
		BaP	1.029	0.368	0.079	0.013	2	0.920	
		PAHs	1.220	-0.035	0.299	0.169	2	0.701	
室外夏季	1-OH-芘 ($\mu\text{mol/mol}$ 肌酐)	芘	-0.584	22.49	0.995	272.7	3	<0.001	有显著 相关
		BaP	-0.444	84.49	0.996	395.7	3	<0.001	
		PAHs	-2.003	3.321	0.989	139.5	3	0.001	
室内夏季		芘	-0.405	23.39	0.869	3.083	3	0.330	无显著 相关
		BaP	-0.451	104.4	0.850	2.612	3	0.353	
		PAHs	-4.942	6.274	0.954	10.12	3	0.194	
室外夏季	1-OH-芘 (ng/ml 尿)	芘	-0.709	35.56	0.992	197.3	3	0.001	有显著 相关
		BaP	-0.489	133.7	0.994	267.4	3	0.001	
		PAHs	-2.963	5.260	0.989	130.8	3	0.001	
室内夏季		芘	-0.921	50.28	0.890	3.803	1	0.302	无显著 相关
		BaP	-1.025	224.9	0.873	3.194	1	0.325	
		PAHs	-10.55	13.34	0.966	14.07	1	0.166	

表8 个体采样器与固定采样器之间PAHs多元回归方差分析结果

Table 8 Analysis of multiple linear regressions of PAHs between personal samplers and stationary samplers

季节	回归方程($y=a+bx$)数据				r	方差分析结果			结论
	y	x	a	b		F 值	D_f	P 值	
夏冬	芘(个体)	芘(室外固定)	-9.743	183.150	0.988	120.714	3	0.002	显著相关
			-15.385	86.040	0.663	2.349	3	0.223	无显著相关
夏季	BaP(个体)	BaP(室外固定)	-2.260	174.382	0.990	148.752	3	0.001	显著相关
			-3.361	35.081	0.888	11.211	3	0.044	显著相关
夏冬	芘(个体)	芘(室内固定)	-0.084	9.605	0.708	1.007	1	0.499	无显著相关
			0.289	0.626	0.311	0.213	2	0.689	无显著相关
夏冬	BaP(个体)	BaP(室内固定)	-0.002	9.605	0.681	0.866	1	0.523	无显著相关
			0.101	0.042	0.073	0.011	2	0.927	无显著相关

采样点周围有各种锅炉或取暖用小煤炉等污染源, 以及风向的影响, 因而所取得样品的数据不能全面反映受试人所在环境中多环芳烃的浓度。用固定采样器和个体采样器所获得的多环芳烃的浓度, 进行回归方差分析, 结果表明(表8): 夏季个体采样器与室外固定采样器所获得的结果有显著的正相关, 而在冬季只有苯并(a)芘有显著的相关性, 其它情况下均无显著的相关。以上的分析也说明, 用尿中1-羟基芘来监测人体接触空气中的多环芳烃污染状况时更加直接、特异和真实, 是一个良好的生物监测指标。

致谢: 数理统计由富振英教授指导执行, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Clonfero E, Jongeneelen F et al., 1990. Biological Monitoring of Human Exposure to Coal Tar, in Complex Mixtures and Cancer Risk, Ed. Vainio H, Sorsa M, and McMichael A J, International Agency for Research on Cancer, 215, IARC, Lyon
- [2] Jongeneelen F et al., 1990. Ambient and Biological Monitoring of Cokeoven Workers: Determinants of the Internal Dose of PAHs *British J. Indus. Med.*, 47:454-461
- [3] Zhao Zhenhua et al., 1990. Urinary 1-Hydroxypyrene as an Indicator of Human Exposure to Ambient PAHs in a Coal-Burning Environment. *Sci. Total Environ.*, 92:145
- [4] 赵振华等, 1990. 多环芳烃的生物监测指标: 尿中1-羟基芘的测定方法. *中国环境监测*, 6(4):37
- [5] Taussky H H, 1954. A Micro-Colorimetric Determination of Creatine in Urine by Jaffets Reaction. *J. Biol. Chem.*, 208:853
- [6] Niehaus R et al., 1990. Determination of Airborne PAHs Using a Filter/Adsorber Combination. *Sci Total Environ.*, 99:163-172

1991年8月30日收到.

STUDIES ON QUANTITATIVE RELATIONSHIP BETWEEN 1-HYDROXYPYRENE IN URINE AND CONTENT OF AMBIENT POLYNUCLEAR AROMATIC HYDROCARBONS

Zhao Zhenhua Quan Wenyi Tian Dehai

(Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection, Beijing, 100037)

ABSTRACT

The relation of 1-hydroxypyrene in urine with ambient PAHs was investigated with several groups of volunteers carrying personal air samplers and stationary samplers. The results demonstrate that 1-hydroxypyrene in human urine is correlated at a high level of significance with the contents of pyrene and benzo(a)pyrene in ambient air. It is suggested that 1-hydroxypyrene in human urine can be an effective biological monitoring index for assessment of health risk of human exposure to PAHs.

Keywords: urine, 1-hydroxypyrene, pyrene, benzo(a)pyrene