

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2014.10.010

台州电子垃圾循环区域母乳中多氯联苯的污染现状*

吕全霞¹ 李 龙¹ 余莲莲^{1,2} 李兴红^{1**} 伍平凡²

(1. 中国科学院生态环境研究中心, 环境化学与生态毒理学国家重点实验室, 北京, 100085; 2. 湖北工业大学, 武汉, 430068)

摘 要 本文对浙江省台州市路桥和温岭两个电子垃圾循环区域母乳中多氯联苯(PCBs)污染现状进行了研究. 路桥本地人群($n=16$)、温岭本地人群($n=27$)及在台州居住不足 5 年的外地人群($n=9$)母乳中 PCBs 的中值浓度分别为 $195 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 脂重(lw)、 $138 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ lw 和 $59.1 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ lw. 路桥和温岭人群母乳中 PCBs 浓度显著高于在台州居住不足 5 年的外地人群($P<0.001$), 也远高于浙江省及中国背景区域水平. CB-118、CB-153 和 CB-138 是台州母乳中最主要的 3 种同类物, 与台州膳食样本中 PCBs 的指纹特征类似. 路桥本地人群婴儿通过饮用母乳日摄入的 PCBs 量(EDI) ($1024 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1} \text{bw} \cdot \text{d}^{-1}$) 略高于加拿大卫生部建议的成人对 PCBs 日耐受量 ($1000 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1} \text{bw} \cdot \text{d}^{-1}$), 温岭本地人群乳儿的 EDI 值 ($491 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1} \text{bw} \cdot \text{d}^{-1}$) 远高于我国 12 个省市 EDI 的均值 ($54.6 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1} \text{bw} \cdot \text{d}^{-1}$), 表明台州本地人群母乳喂养的婴儿处于较高的 PCBs 暴露风险中. 母乳中 PCBs 浓度与母亲年龄、孕前体重指数、产次和婴儿的体重及性别无显著相关性.

关键词 电子垃圾, 多氯联苯, 母乳, 婴儿, 暴露风险.

Polychlorinated biphenyls (PCBs) in human milk from two major electronic waste (e-waste) recycling areas in Taizhou, China

LYU Quanyia¹ LI Long¹ YU Lianlian^{1,2} LI Xinghong^{1**} WU Pingfan²

(1. State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Eco-Toxicology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085, China; 2. Hubei University of Technology, Wuhan, 430068, China)

Abstract: The levels of PCBs in breast milk of volunteer mothers from two typical e-waste recycling areas (Luqiao and Wenling) in Taizhou, Zhejiang Province were examined. The median concentrations of total PCBs found in human milk of mothers from Luqiao ($n=16$) and Wenling ($n=27$), and of mothers ($n=9$) who have resided in Taizhou for less than 5 years, were $195 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ lipid weight (lw), $138 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ lw and $59.1 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ lw, respectively. PCBs levels in human milk of mothers from Luqiao and Wenling were significantly higher than those of mothers whose residential time in Taizhou < 5 years ($P<0.001$), and they were also well above the background levels of Zhejiang Province and China. In this study, CB-118, CB-153 and CB-138 were the three most abundant PCBs congeners, which was similar to the congener profiles of PCBs in the foodstuffs collected from Taizhou. Estimated daily intake (EDI) of PCBs for nursing infants from Luqiao was slightly over the tolerable daily intake (TDI) of PCBs for adults recommended by Health Canada, Environmental Health Directorate, and EDI of PCBs for infants from Wenling was much higher than the average level of twelve provinces/cities in China, suggesting a high exposure risk of infants to PCBs in these two areas. PCBs levels were insignificantly correlated with the maternal age, pre-pregnant body mass index (BMI), parity and infant weight and gender.

Keywords: e-waste, PCBs, human milk, infant, exposure risk.

2014 年 5 月 25 日收稿.

* 国家自然科学基金(21177152)资助.

** 通讯联系人, Tel: 010-62946097; E-mail: lxhzpb@rcees.ac.cn

多氯联苯(PCBs)是由 209 种异构体组成的氯代芳烃.因具有良好的化学惰性、阻燃性和绝缘性,PCBs 曾被用作电容器和变压器内部的绝缘介质,也常用在润滑油墨、增塑剂、阻燃剂等化工产品中^[1-2].PCBs 在环境中的半衰期很长,可沿食物链逐级富集和放大,还可随大气进行长距离传输.动物实验及人体流行病学研究表明,PCBs 还具有较高的毒性效应.美国环境保护署(EPA)和国际癌症研究机构(IARC)已经把 PCBs 列入可能人类致癌物名单^[3].由于这些特点,PCBs 被列入《斯德哥尔摩公约》首批控制的 12 种持久性有机污染物(persistent organic pollutants,POPs)之一.

浙江省台州市是我国典型的电子垃圾循环区域之一.自上世纪 70 年代起,该区域开始拆解回收废旧变压器和电力电容器等电气设备,90 年代初规模扩大,开始增加对废旧计算机、打印机、手机、电线电缆等电子垃圾的拆解回收,而 PCBs 曾被广泛地应用于这些电子电器产品中.由于管理的不规范和回收技术的原始落后,在这些废旧电子电器产品的拆解回收过程中,大量的 PCBs 会释放进入拆解区周边环境,导致台州区域土壤、大气、灰尘、食物及人体中出现较高浓度的 PCBs 污染^[4].

母乳是婴儿天然的、最好的食物来源,然而其面临着严重的毒性物质污染^[5].2003—2006 年,Zhao 等^[6]分析了台州电子垃圾循环重点区域路桥的 5 个母乳样本中 PCBs 的含量,研究发现 PCBs 中值浓度为 $359 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \text{ lw}$,这个水平与发达国家或工业化国家母乳水平近似,显著地高于中国其他省份母乳水平.该研究一定程度上表明台州电子垃圾循环区域母乳喂养的婴儿暴露于较高浓度的 PCBs.由于婴儿身体各功能器官处于快速生长发育阶段,对外源性的环境污染物很敏感,PCBs 污染有可能对其造成深远的负面效应,如导致其发育迟缓、生殖能力缺陷和神经功能不足等^[5, 7-9].鉴于此,很有必要对台州区域母乳中 PCBs 的污染现状进行长期持续的监测,以了解其污染现状及可能带来的健康效应,为我国电子垃圾循环区域婴儿的喂养策略提供建议.

本研究对台州市两个电子垃圾循环区域(路桥和温岭)的系列母乳样本中的 PCBs 进行了监测,评估了母乳中 PCBs 的污染状况,并对该区域哺乳婴儿的潜在健康风险进行了评价.

1 材料与方法

1.1 研究区域和母乳采集

台州市($28^{\circ}01' - 29^{\circ}20' \text{N}$, $120^{\circ}11' - 121^{\circ}56' \text{E}$)坐落于浙江省的中东部,距离海岸线 745 km.路桥区和温岭市均位于台州市的东南部,是两个比较典型的废旧电子电器设备循环区域,有很多村庄以家庭小作坊为单位开展电子垃圾循环回收活动.2012 年 7 月到 2013 年 7 月,在台州温岭区域和路桥区域,采集了生活于或曾生活于电子垃圾循环活动集中区周边村庄的 52 位志愿者捐赠的母乳样本,其中 16 位是路桥本地人,27 位是温岭本地人,其余 9 位是在上述两个区域生活不足 5 年的外地人.母乳收集主要依据世界卫生组织(WHO)《人体母乳中有机污染物检测国家方案指导》^[10]条款进行,获取的母乳置于配有聚四氟乙烯瓶盖的干净的玻璃瓶中,在 -20°C 的冰箱中冷冻保存.志愿者均签署知情同意书,并填写相关人口学信息调查问卷.

志愿母亲最小 19 岁,最大 36 岁,平均 28 岁;温岭区域母亲中 17 位是初产妇,19 位是经产妇,孕前体重指数在 $17.9 - 33.3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$ 之间,婴儿的平均出生体重为 3360 g,范围是 2050—4300 g;女婴占 58.3%,男婴占 41.7%.

1.2 仪器与试剂

Agilent 6890GC / 5973i MS;旋转蒸发仪(RE-2000,上海亚荣);离心机(LD4-2,北京医用离心机厂);超声波细胞粉碎机(SCIENTZ-II D);萃取净化振荡器(TIL 800,北京同泰联科技发展有限公司);氮吹仪(N-EVAP 111, Organomation Associates. Inc).

甲基叔丁基醚(HPLC 级,Tedia 公司);正己烷(农残级,美国 Dikma 公司);二氯甲烷(农残级,美国 J.T Baker 公司);异丙醇(HPLC 级,美国 J.T Baker 公司);硅胶(60—100 目,德国 Merck 公司);无水硫酸钠(优级纯,北京化学试剂厂);氯化钾(优级纯,国药集团化学试剂有限公司);净化内标 EC-4058 (含 ^{13}C -PCB28、52、101、138、153、180 和 209)和进样内标 $^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-208 购自美国剑桥同位素公司(CIL);含 32 组分的 PCBs 混标(C-SCA-06)和 CB-208 购自百灵威试剂公司.

1.3 样品提取和净化

称取母乳样品约 3 g, 分别加入 1 mL $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸和 3 mL 异丙醇使母乳变性, 加入净化内标 EC-4058, 以 20 mL 甲基叔丁基醚: 正己烷 ($V:V, 1:1$) 进行超声提取, 重复 3 次. 合并后的提取液以 1% KCl (W/W) 溶液充分振荡洗涤, 收集上层有机相, 放出的下层水相用提取液进行反萃取, 合并后的有机相过无水硫酸钠干燥, 旋转蒸发浓缩后, 转移至复合硅胶柱净化 (净化柱的尺寸是: 长 30 cm, 内径 1.5 cm; 复合硅胶柱从上到下依次为: 2.5 g 无水硫酸钠、1 g 活性硅胶、4 g 30% 硫酸硅胶、0.5 g 活性硅胶、0.5 g 33% 碱性硅胶和 1 g 活性硅胶), 洗脱溶剂为 100 mL 二氯甲烷: 正己烷 ($V:V, 5:95$) 的混合液, 收集洗脱液, 然后浓缩、氮吹至 50 μL 进行仪器分析. 进样前所有样品中均加入 $^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-208 作为进样内标.

1.4 仪器分析

色谱条件: 毛细管柱为 DB-5MS (30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm), 进样口温度为 290 $^{\circ}\text{C}$, 载气: 高纯氮气 ($\geq 99.9995\%$), 柱流量为 1.0 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$. 采用脉冲不分流进样, 进样量为 1.0 μL . 色谱升温程序为: 120 $^{\circ}\text{C}$ (1 min) $\rightarrow$ 30 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1} \rightarrow$ 150 $^{\circ}\text{C} \rightarrow$ 2.5 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1} \rightarrow$ 280 $^{\circ}\text{C}$, 300 $^{\circ}\text{C}$ 后运行 10 min.

质谱条件: 电离源为电子电离源 (EI), 电子能量为 70 eV, 选择离子模式 (SIM) 进行检测. 离子源、四极杆和接口温度分别为 230 $^{\circ}\text{C}$ 、150 $^{\circ}\text{C}$ 和 280 $^{\circ}\text{C}$. 各目标物和内标的特征离子分别是: $^{13}\text{C}_{12}$ -CB-28 m/z 268 和 270; $^{13}\text{C}_{12}$ -CB-52 m/z 304 和 302, $^{13}\text{C}_{12}$ -CB-101 m/z 338 和 340; $^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-138 和 153 m/z 372 和 374; $^{13}\text{C}_{12}$ -CB-180 m/z 406 和 408; $^{13}\text{C}_{12}$ -CB-209 m/z 510 和 508; CB-28 m/z 256 和 258; CB-52、66 和 74 m/z 292 和 290; CB-101、105、118 m/z 326 和 328; CB-138、153、156 m/z 360 和 362; CB-170、180、187 m/z 394 和 396; CB-209 m/z 498 和 496. 采用同位素稀释法进行分析定量.

1.5 质量控制

在实际样品的分析检测中, 52 个母乳样品分为 9 批分析, 其中 8 批每批有 6 个样品, 1 批有 4 份样品. 每个样品都要添加净化内标以进行回收率控制, 每批样品都做一次全程溶剂空白和方法空白对照实验. 方法空白实验以 3 g 配方奶粉溶液 (9 g 奶粉/60 mL 水) 为空白, 不加任何物质, 按照实验流程分析. 在溶剂空白及方法空白中均未发现目标物的存在. 净化内标 EC-4058 的回收率范围为 66.8%—96.3%, 以 3 倍信噪比作为检测限, PCBs 的检测限范围是 0.02—0.15 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1} \text{lw}$, 低于检测限则认为是未检出. 本文所有数据均经过了回收率校正.

1.6 统计分析

以 SPSS 19.0 统计学软件进行数据的统计分析. K-S 检验和 P-P 图来检验母乳 PCBs 含量的分布特征. 采用 Mann-Whitney U 检验比较 PCBs 含量在路桥和温岭及台州本地和外地母亲母乳中的差异性, Spearman 非参数方法探索母乳中 PCBs 含量与产妇年龄、孕前体重指数和婴儿体重的相关性, 显著性水平 P 值设为双侧 0.05.

2 结果与讨论

2.1 母乳中 PCBs 的浓度

母乳中的脂肪含量采用重量法进行测定, 脂重的百分含量范围是 0.59%—7.65%, 平均值为 3.1%. 通过 Spearman 非参数检验发现, 母乳中 PCBs 湿重浓度与脂肪的百分含量具有显著地正相关性 ($P = 0.018$, 相关系数为 0.328), 表 1 列出了台州 3 类人群母乳样本中 PCBs 的脂重浓度. 路桥母乳中 ΣPCBs 的中值浓度为 195 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1} \text{lw}$, 温岭母乳中 ΣPCBs 的中值浓度为 138 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1} \text{lw}$. 路桥母乳中的 PCBs 中值浓度高于温岭, 与这两个区域电子废弃物拆解特征相符合. 路桥历史上曾大规模拆解含 PCBs 浓度较高的废弃变压器和电容器, 而温岭则主要拆解回收含多溴联苯醚较多的电子电器废弃物^[11]. 但 Mann-Whitney U 检验表明, 路桥和温岭地区母乳中 ΣPCBs 浓度没有显著性差异 ($P > 0.05$). 最主要的原因可能是近些年 PCBs 在温岭环境中的污染情况有所加重, 如 Tang 等检测到温岭电子垃圾循环地周边土壤中的 PCBs 含量为 52—5789 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 干重, 接近于路桥和贵屿^[12]. 其次, 大气扩散可能会对温岭环境中 PCBs 的含量有所贡献. Zhao 等^[13] 曾以樟树叶作为生物指示物, 发现 PBDEs 可以从电子垃圾拆解集中区向周

边地区扩散,而 PCBs 与 PBDEs 性质类似,都具有高的半挥发性,PCBs 也可能发生类似的扩散现象;另有研究指出 PCBs 在大气中从污染源向周边扩散的距离长达 50 km^[14],路桥和温岭的地域距离大概只有 25 km,因此可能会从 PCBs 浓度较高的路桥区域向温岭扩散。

在台州居住不足 5 年的外地母亲母乳中 PCBs 的中值浓度为 59.1 ng·g⁻¹ lw,约是路桥和温岭区域的三分之一.Mann-Whitney U 检验表明,外地捐赠者母乳中 PCBs 浓度与路桥和温岭本地人有极显著差异($P<0.001$),表明人体对 PCBs 的长期生物富集作用可能是导致当地人群 PCBs 身体负荷较高的一个重要原因。

2.2 国内外母乳中 PCBs 污染现状比较

已有研究表明,CB-153 是人体样本中主要的 PCBs 同类物,可以用 CB-153 浓度来指示 PCB 总量^[15-16].由于文献中检测的 PCBs 同类物数量不同,PCBs 总量难以比较.为了便于比较,本研究利用 CB-153 的浓度作为指示,和近 10 年来其他的相关报告进行比较以判断台州区域母乳 PCBs 的污染状况。

中国 12 个省市(包括河北、黑龙江、辽宁、河南、宁夏、陕西、河南、四川、广西、江西、福建以及上海)普通人群母乳中 CB-153 的浓度在 0.490—15.9 ng·g⁻¹ lw 之间(中值为 5.17 ng·g⁻¹ lw)^[17];浙江省乡村和城市母乳中 CB-153 的平均浓度为 11.2 ng·g⁻¹ lw 和 6.60 ng·g⁻¹ lw^[18];深圳市母乳中 CB-153 的中值浓度分别为 3.66 ng·g⁻¹ lw^[19];广东省普通人群母乳中 CB-153 的浓度水平在 1.70—7.20 ng·g⁻¹ lw 之间(中值为 3.60 ng·g⁻¹ lw)^[20].与国内这些非电子垃圾循环区域的普通人群相比,台州外地人母乳中 CB-153 水平与之接近(中值为 4.66 ng·g⁻¹ lw),而台州电子垃圾循环区域本地人群(路桥和温岭)母乳中 CB-153 中值水平比其高 3—10 倍.国际范围内,2005 年采集的加拿大汉密顿普通人群母乳中 CB-153 的中值浓度水平为 14.6 ng·g⁻¹ lw^[21];日本 2005 年收集的 4 个城市母乳中 CB-153 的几何平均值为 18.9 ng·g⁻¹ lw^[22];2003 年太平洋西北地区来自美国和加拿大的 40 个人的母乳中 CB-153 中值浓度为 21.2 ng·g⁻¹ lw^[23].与加拿大、日本及美国相比,台州本地人乳中 PCBs 的平均浓度高 1—2 倍.虽然台州电子垃圾循环区域母乳中 PCBs 总量低于美国食品及药品管理局(FDA)建议的乳制品中 PCBs 总量的允许水平(1500 ng·g⁻¹ lw)^[24],但是,台州本地人群母乳中 PCBs 浓度高于国内外普通人群母乳中的 PCBs,该区域母乳喂养的婴儿处于较高的 PCBs 暴露风险之中。

表 1 台州市 3 类人群母乳中 PCBs 的浓度(ng·g⁻¹ lw)

Table 1 Concentrations of PCBs in breast-milk samples from three types of population in Taizhou												
	路桥本地人群(n=16)				温岭本地人群(n=27)				外地人群(n=9)			
	范围	中值	平均值	标准差	范围	中值	平均值	标准差	范围	中值	平均值	标准差
CB28	nd—27.5	7.77	10.1	7.86	nd—66.3	7.30	14.5	16.3	nd—24.5	2.66	8.26	9.33
CB99	nd—34.6	13.9	13.7	9.92	nd—51.1	7.24	11.7	13.6	nd—5.96	1.95	2.47	2.00
CB105	2.84—44.6	11.4	13.9	11.2	2.86—72.4	7.56	14.7	16.9	1.05—9.02	3.73	3.74	2.37
CB114	nd—7.30	1.78	1.88	1.95	1.50—50.7	4.12	6.75	9.45	0.900—4.90	2.22	2.51	1.15
CB118	nd—102	35.4	37.5	27.6	4.40—160	18.1	37.2	40.2	4.16—21.0	6.68	9.70	6.39
CB128	0.780—9.78	2.98	3.53	2.41	nd—45.8	5.64	7.36	8.70	0.720—4.97	2.56	2.62	1.43
CB138	3.51—90.7	27.6	30.0	22.8	nd—104	11.7	22.1	26.5	2.24—13.7	2.83	4.24	3.59
CB153	2.73—113	31.9	35.3	26.5	3.97—89.4	18.1	27.5	22.0	1.70—16.2	4.66	5.57	4.37
CB156	2.27—22.2	7.41	8.37	5.69	nd—23.6	5.05	8.68	6.64	0.75—8.06	2.03	2.60	2.22
CB170	0.990—29.9	6.58	7.59	6.87	1.37—26.7	4.60	6.77	5.93	0.590—2.57	1.50	1.50	0.670
CB180	0.860—45.6	9.77	11.2	10.5	1.58—23.8	6.04	8.10	5.73	0.710—3.51	1.48	1.72	0.910
CB183	0.630—7.55	2.08	2.49	1.66	0.890—32.3	2.12	3.78	5.93	0.450—1.57	1.21	1.16	0.390
CB187	0.930—14.2	3.41	4.10	3.09	1.41—47.9	3.13	5.64	8.76	0.630—2.20	1.68	1.62	0.540
Σ PCBs	42.9—606	195	214	145	36.2—721	138	212	187	27.0—144	59.1	59.7	34.9

注:“nd”表示未检出。

关于电子垃圾循环区域母乳 PCBs 污染状况鲜有报道.Xing 等^[25]发现广东贵屿(我国另一个典型的电子垃圾循环区域)非电子垃圾拆解职业暴露人群母乳中 CB-153 的平均浓度为 1.34 ng·g⁻¹ lw,台州本地人群母乳比其高约 22—30 倍.不过,Xing 等仅注明了选取的志愿者从未直接参与过露天焚烧工作,但

其是否居住在露天焚烧场所周边,是否长期暴露(居住年限)等并没有进行限制,人群来源的多样性及较少的样本量($n=19$)可能导致了较低的母乳 PCBs 平均浓度.本文所研究的人群限制为居住在电子垃圾拆解活动区周边的本地母亲,该人群较高的母乳 PCBs 浓度从侧面反映了电子垃圾拆解活动给当地居民带来的潜在健康威胁.Zhao 等^[6]于 2003—2005 年在台州重点电子垃圾循环区域路桥采集了 5 个母乳样本并对其中的 PCBs 展开了初步调查,CB-153 的中值浓度为 $18.1\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ lw}$,与本文温岭本地人群的中值浓度相当,低于路桥本地人群的值,这说明了经过近 10 年时间后,台州地区母乳中 PCBs 的含量并没有明显降低,拆解区域人群仍暴露于较高浓度的 PCBs 中.

2.3 台州市母乳中 PCBs 的组成特征

13 种 CB 同类物,包括 CB-28、CB-99、CB-105、CB-114、CB-118、CB-128、CB-138、CB-153、CB-156、CB-170、CB-180、CB-183 和 CB-187,在路桥和温岭区域 80% 以上的母乳样本中检出.图 1 为台州母乳中这些同类物占总 PCBs 的平均百分比.由图 1 可见,路桥、温岭及外地人群母乳中 PCB 同类物的分布特征相似,含量最高的 3 种同类物是 CB-118、CB-153 和 CB-138,3 种同类物之和分别占路桥、温岭及外地人群母乳中 PCBs 总量的 52.3%、40.2%及 32.8%.台州母乳中 PCBs 同类物以五氯、六氯和七氯联苯为主要的同类物,与国内外许多相关研究结果^[17-18, 26-31]一致.不过,Zhao 等^[6]早期在路桥母乳中发现 CB-138、CB-180、CB-28、CB-153、CB-118 和 CB-105 是 PCB 前 6 位最主要同类物,与本研究有些许的差异.各研究采样时间段和各同类物半衰期的不同均可能导致这些差异^[24].

同时,浙江省采集的海产品、鸡蛋和淡水鱼中的 PCBs 同类物前 6 位是 CB-153、CB-138、CB-180、CB-118、CB-28 和 CB-105^[19];路桥鲫鱼、鸡蛋中的 PCBs 主要同类物是 CB-138、CB153、CB-118、CB-28 和 CB-105^[6];台州本地膳食中的 PCBs 主要是四氯、五氯和六氯联苯^[32].台州母乳中 CB 同类物的分布特征与当地区域食品中 CB 同类物特征相似,这说明膳食暴露可能对台州区域人体 PCBs 有重要贡献.不过,目前还没有开展专门针对孕妇/产妇相关的膳食 PCBs 污染调查,该地区的膳食暴露对母乳 PCBs 的贡献还有待进一步确认.

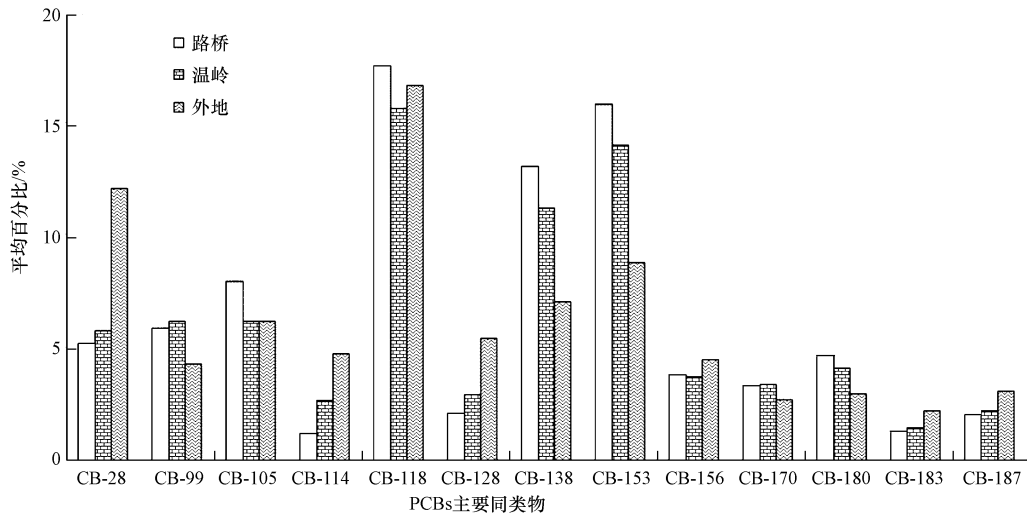


图 1 台州市母乳中主要 PCBs 同类物的相对组成

Fig.1 Average percentage of major PCB congeners in human milk from Taizhou

2.4 母乳中 PCBs 含量与人口学信息的相关性

研究表明母亲的年龄、体重(身体脂肪含量)、产次、近期膳食摄入的情况、母乳喂养的时间段等因素会引起母乳中污染物含量的波动和变化^[33-35].

由于台州市母乳样本中 PCBs 浓度水平为非正态分布,因此采用 Spearman 非参数方法进行相关性分析.结果显示,母乳中 PCBs 含量与产妇年龄不存在显著相关性($P>0.05$),与 Devanathan 等^[36]在印度新德里、Behrooz 等^[37]在伊朗马赞德兰、Kunisue 等^[38]在我国大连和沈阳以及 Xing 等^[25]在广东贵屿母乳中得出的结论一致.另外一些研究^[27,29,39-40]表明,母乳中 PCBs 含量和母亲年龄呈正相关,与本研究结果不同.这可能与所研究的志愿母亲年龄跨度窄(19—35 岁),所采集的样本量小等因素相关.此外,Zhao

等^[11]发现路桥和温岭电子垃圾循环区域人群血液中 PCBs 含量与年龄也不存在显著相关性。

台州母乳中 PCBs 含量与母亲的孕前体重指数、产次和婴儿的体重及性别也未发现显著相关性($P>0.05$)。

2.5 婴儿早期(不足 1 月)通过摄取母乳暴露于 PCBs 的风险

借鉴 Abdallah 等^[41]建立的计算公式(1),对乳儿日摄入 PCBs 的量进行了估算,

$$EDI = \frac{C_{\text{PCBs}} \times F_{\text{lipid}}}{Bw} \quad (1)$$

其中,EDI (estimated daily intake)是乳儿单位体重日摄入量($\text{ng} \cdot \text{kg}^{-1} \text{bw} \cdot \text{d}^{-1}$); C_{PCBs} 是母乳中 PCBs 的浓度($\text{ng} \cdot \text{g}^{-1} \text{lw}$), F_{lipid} 是乳儿日摄取母乳中的脂肪含量(g); Bw (body weight)为乳儿的体重(kg)。

据美国环境规划署(EPA)《儿童暴露参数手册》^[42],以不足 1 个月大的乳儿平均每日摄入的母乳量 510 mL 作为台州区域母乳喂养婴儿的日摄取母乳量。结果表明,路桥本地人群、温岭本地人群及外地人群乳儿的 PCBs 的 EDI 中值分别为 $1024 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1} \text{bw} \cdot \text{d}^{-1}$ 、 $491 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1} \text{bw} \cdot \text{d}^{-1}$ 和 $244 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1} \text{bw} \cdot \text{d}^{-1}$ 。

加拿大卫生部建议成人对 PCBs 的日耐受量^[43](tolerable daily intake, TDI)不超过 $1000 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1} \text{bw} \cdot \text{d}^{-1}$,路桥本地人群婴儿摄入母乳中 PCBs 的 EDI 值与该值相当,温岭本地和在台州生活不足 5 年的外地人群婴儿对 PCBs 的 EDI 量分别约为中国 12 个省市平均 EDI 值^[17]($54.6 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1} \text{bw} \cdot \text{d}^{-1}$)的 9 倍和 4 倍。

3 结论

台州电子垃圾循环区域母乳中主要残留的 PCBs 同类物为 CB-118、CB-153 和 CB-138,与膳食样本中的同类物类似。台州电子垃圾循环区域母乳喂养的婴儿处于较高的 PCBs 暴露之中。与 10 年前相比,母乳中 PCBs 浓度并没有降低,当地居民及哺乳婴儿仍暴露于较高浓度的 PCBs,台州地区 PCBs 带来的环境污染及人体健康风险值得关注。

参 考 文 献

- [1] 吴水平, 印红玲, 刘碧莲, 等. 废弃电容器封存点及旧工业场地多氯联苯的污染特征[J]. 环境科学, 2011, 32(11): 3277-3283
- [2] 毕新慧, 徐晓白. 多氯联苯的环境行为[J]. 化学进展, 2000, 12(2): 152-160
- [3] Toxicological profile for polychlorinated biphenyls (PCBs). U.S. department of health and human services public health service agency for toxic substances and disease registry, 2009
- [4] 傅建捷, 王亚韡, 周麟佳, 等. 我国典型电子垃圾循环地持久性有毒化学污染物污染现状[J]. 化学进展, 2011, 23(8): 1755-1768
- [5] Landrigan P J, Sonawane B, Mattison D, et al. Chemical contaminants in breast milk and their impacts on children's health: An overview [J]. Environmental Health Perspectives, 2002, 110(6): A313-A315
- [6] Zhao G, Xu Y, Li W, et al. PCBs and OCPs in human milk and selected foods from Luqiao and Pingqiao in Zhejiang, China [J]. Science of the Total Environment, 2007, 378(3): 281-292
- [7] Vukavic T, Vojinovic Miloradov M, Mihajlovic I, et al. Human milk POPs and neonatal risk trend from 1982 to 2009 in the same geographic region in Serbia [J]. Environment International, 2013, 54: 45-49
- [8] Boucher O, Muckle G, Bastien C H. Prenatal exposure to polychlorinated biphenyls: A neuropsychologic analysis [J]. Environmental Health Perspectives, 2009, 117(1): 7-16
- [9] LaKind J S, Wilkins A A, Berlin C M. Environmental chemicals in human milk: A review of levels, infant exposures and health, and guidance for future research [J]. Toxicology and Applied Pharmacology, 2004, 198(2): 184-208
- [10] Geneva, Fourth WHO-Coordinated Survey of Human Milk for Persistent Organic Pollutants in Cooperation with UNEP. Guidelines for Developing a National Protocol (Revised 1 Oct 2007). In Journal of Environmental Sciences, 2007
- [11] Zhao X R, Qin Z F, Yang Z Z, et al. Dual body burdens of polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers among local residents in an e-waste recycling region in Southeast China [J]. Chemosphere, 2010, 78(6): 659-666
- [12] Tang X, Shen C, Shi D, et al. Heavy metal and persistent organic compound contamination in soil from Wenling: An emerging e-waste recycling city in Taizhou area, China [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 173(1/3): 653-660
- [13] Zhao Y X, Qin X F, Li Y, et al. Diffusion of polybrominated diphenyl ether (PBDE) from an e-waste recycling area to the surrounding regions in Southeast China [J]. Chemosphere, 2009, 76(11): 1470-1476
- [14] Pier M D, Betts-Piper A A, Knowlton C C, et al. Redistribution of polychlorinated biphenyls from a local point source: Terrestrial soil, freshwater sediment, and vascular plants as indicators of the halo effect [J]. Arctic Antarctic and Alpine Research, 2003, 35(3): 349-360
- [15] Bi X H, Thomas G O, Jones K C, et al. Exposure of electronics dismantling workers to polybrominated diphenyl ethers, polychlorinated biphenyls, and organochlorine pesticides in South China [J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(16): 5647-5653

- [16] Cajka T, Hajslova J. Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in human milk from the locality Prague, Czech Republic: A comparative study[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2003, 70(5): 913-919
- [17] Zhang L, Li J, Zhao Y, et al. A national survey of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and indicator polychlorinated biphenyls (PCBs) in Chinese mothers' milk[J]. Chemosphere, 2011, 84(5): 625-633
- [18] Shen H, Ding G, Wu Y, et al. Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins/furans (PCDD/Fs), polychlorinated biphenyls (PCBs), and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in breast milk from Zhejiang, China[J]. Environment International, 2012, 42: 84-90
- [19] Deng B, Zhang J, Zhang L, et al. Levels and profiles of PCDD/Fs, PCBs in mothers' milk in Shenzhen of China; Estimation of breast-fed infants' intakes[J]. Environment International, 2012, 42: 47-52
- [20] Xing G H. Human exposure and health risk assessment of polychlorinated biphenyls at two major electronic-waste recycling sites in China. Hong Kong Baptist University, 2008
- [21] Ryan J J, Rawn D F K. Polychlorinated dioxins, furans (PCDD/Fs), and polychlorinated biphenyls (PCBs) and their trends in Canadian human milk from 1992 to 2005[J]. Chemosphere, 2014, 102: 76-86
- [22] Inoue K, Harada K, Takenaka K, et al. Levels and concentration ratios of polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in serum and breast milk in Japanese mothers[J]. Environmental Health Perspectives, 2006, 114(8): 1179-1185
- [23] She J, Holden A, Sharp M, et al. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in breast milk from the Pacific Northwest[J]. Chemosphere, 2007, 67(9): S307-S317
- [24] Korrick S A, Altshul L. High breast milk levels of polychlorinated biphenyls (PCBs) among four women living adjacent to a PCB-contaminated waste site[J]. Environmental Health Perspectives, 1998, 106(8): 513-518
- [25] Xing G H, Chan J K Y, Leung A O W, et al. Environmental impact and human exposure to PCBs in Guiyu, an electronic waste recycling site in China[J]. Environment International, 2009, 35(1): 76-82
- [26] Ingelido A M, Ballard T, Dellatte E, et al. Polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in milk from Italian women living in Rome and Venice[J]. Chemosphere, 2007, 67(9): S301-S306
- [27] Zietz B P, Hoopmann M, Funcke M, et al. Long-term biomonitoring of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in human milk from mothers living in northern Germany[J]. International Journal of Hygiene and Environmental Health, 2008, 211(5/6): 624-638
- [28] Ennaceur S, Gandoura N, Driss M R. Distribution of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in human breast milk from various locations in Tunisia: Levels of contamination, influencing factors, and infant risk assessment[J]. Environ Res, 2008, 108(1): 86-93
- [29] Ben Hassine S, Ben Ameer W, Gandoura N, et al. Determination of chlorinated pesticides, polychlorinated biphenyls, and polybrominated diphenyl ethers in human milk from Bizerte (Tunisia) in 2010[J]. Chemosphere, 2012, 89(4): 369-377
- [30] Guerranti C, Palmieri M, Mariottini M, et al. Persistent organic pollutants in human milk from central Italy: Levels and time trends[J]. International Scholarly Research Network Toxicology, 2011, 2011: 107514-107514
- [31] Vigh E, Colombo A, Benfenati E, et al. Individual breast milk consumption and exposure to PCBs and PCDD/Fs in Hungarian infants: A time-course analysis of the first three months of lactation[J]. Science of the Total Environment, 2013, 449: 336-344
- [32] Xing G H, Wu S C, Wong M H. Dietary exposure to PCBs based on food consumption survey and food basket analysis at Taizhou, China-The World's major site for recycling transformers[J]. Chemosphere, 2010, 81(10): 1239-1244
- [33] Lovelady C A, Dewey K G, Picciano M F, et al. Guidelines for collection of human milk samples for monitoring and research of environmental chemicals[J]. J Toxicol Environ Health A, 2002, 65(22): 1881-1891
- [34] LaKind J S, Berlin C M, Jr., Sjodin A, et al. Do human milk concentrations of persistent organic chemicals really decline during lactation? chemical concentrations during lactation and milk/serum partitioning[J]. Environmental Health Perspectives, 2009, 117(10): 1625-1631
- [35] LaKind J S, Berlin C M, Naiman D Q. Infant exposure to chemicals in breast milk in the United States: What we need to learn from a breast milk monitoring program[J]. Environmental Health Perspectives, 2001, 109(1): 75-85
- [36] Devanathan G, Subramanian A, Someya M, et al. Persistent organochlorines in human breast milk from major metropolitan cities in India [J]. Environmental Pollution, 2009, 157(1): 148-154
- [37] Behrooz R D, Sari A E, Bahramifar N, et al. Organochlorine pesticide and polychlorinated biphenyl residues in human milk from the Southern Coast of Caspian Sea, Iran[J]. Chemosphere, 2009, 74(7): 931-937
- [38] Kunisue T, Someya M, Kayama F, et al. Persistent organochlorines in human breast milk collected from primiparae in Dalian and Shenyang, China[J]. Environmental Pollution, 2004, 131(3): 381-392
- [39] Wong T W, Wong A H S, Nelson E A S, et al. Levels of PCDDs, PCDFs, and dioxin-like PCBs in human milk among Hong Kong mothers [J]. Science of the Total Environment, 2013, 463: 1230-1238
- [40] Eggesbo M, Stigum H, Longnecker M P, et al. Levels of hexachlorobenzene (HCB) in breast milk in relation to birth weight in a Norwegian cohort[J]. Environmental Research, 2009, 109(5): 559-566
- [41] Abdallah M A E, Harrad S. Polybrominated diphenyl ethers in UK human milk: Implications for infant exposure and relationship to external exposure[J]. Environment International, 2014, 63: 130-136
- [42] EPA, Child-Specific Exposure Factors Handbook (Final Report) 2008-Chapter 15 Human Milk Intake[EB/OL]. <http://cfpub.epa.gov/ncea/cfm/recordisplay.cfm?deid=199243>
- [43] Van Oostdam J, Gilman A, Dewailly E, et al. Human health implications of environmental contaminants in Arctic Canada: A review[J]. Science of the Total Environment, 1999, 230(1/3): 1-82