头发作为有机氯农药污染生物监测检材的可行性研究

金莎丽[1], 杨跃林[1], 范 莉[2], 孙 品[3]

(1. 四川大学华西第四医院, 四川 成都 610041; 2. 成都市环境监测中心站, 四川 成都; 3. 四川大学(在读硕士), 四川 成都)

摘要: 目的 探讨人发作为有机氯农药对环境污染及在人体负荷水平生物监测代表性检材的可行性。方法 用湿法消化、石油醚萃取、气相色谱法测定人发中有机氯农药含量。结果 人发中 666、DDT 的检出率均为 100%。各异构体中以β-666 和 pp-DDE 形式为主。环境中有机氯农药污染水平与人发中有机氯含量有相关关系。同一人不同发段中有机氯含量相同。结论 人发中有机氯含量可以反映环境中有机氯污染情况, 并在一定程度上代表体内负荷水平。

关键词: 有机氯; 666; DDT; 毛发; 生物监测

中图分类号: R595.4 文献标识码: A 文章编号: 1002-221X(2002)04-0

Study on the feasibility of using hair as a biological monitoring material for organic chlorine pesticide pollution

JIN Sha-li[1], YANG Yue-lin[1], FAN Li[2], SUN Pin[3]

(1. *The 4th University Hospital of Hua Xi, Sichuan University, Chengdu* 610041, *China*; 2. *Chengdu Environmental Monitoring Center, Chengdu* 610072, *China*; 3. *Sichuan University, Chengdu* 610041, *China*)

Abstract: Objectives To investigate the feasibility of using hair as a biological monitoring material for organic chlorine pesticide to survey its environmental pollution degree and load level in human body. **Methods** Through wet digestion and petroleum ether extraction the organic chlorine in hair was detected with gas phase chromatography (GC). **Results** The detectable rates were 100 percent whether 666 (benzene hexachloride) or DDT (dichloro-diphenyl-trichloroethane). There was a correlation relationship between environmental pollution level and organic chlorine in hair, but there was no difference of chlorine contents in the different segments of hair in the same individual. **Conclusions** The determined content of organic chloride in hair could reflect the environmental pollution level by organic chloride and the load level of human body in some degree.

Key words: Organic chloride; Hexachloro-cyclohexane; DDT; Hair; Biologic monitoring

有机氯杀虫剂六氯环己烷(666)和二氯二苯三氯乙烷(DDT)以其长效、高效、广谱、价廉的特点, 曾经在全世界范围内被长期、广泛、大量地使用, 严重污染了全球环境。虽已被禁用多年, 但因其性质稳定, 极难降解, 易在环境中长期残留。其亲脂性质使之容易在人体内蓄积。而今还残留在生态系统中的有机氯农药仍然可以通过食物链的生物富集作用对人类健康构成严重威胁。在研究有机氯农药对环境污染水平及人群负荷水平时通常采取人乳或体脂作为生物样品, 这些检材的代表性和采样的便利性都不及头发好。殷斌志等人从人体头发中检出了有机氯农药, 并经动物实验证明动物毛中 666 含量与皮下脂肪中 666 蓄积存在相关关系[1]。本研究拟对人发中有机氯含量作进一步分析, 以探讨发中有机氯含量是否可以作为评价有机氯农药在体内负荷及对环境污染水平的指标。

1 对象和方法

1.1 调查对象

选择在曾经大量施用过有机氯农药(666、DDT)的某县不同地区(乡)内连续居住十年以上, 身体健康的中青年妇女为对象, 均无烫发、染发史。

1.2 采样方法及样品数量

按一般理发方法采取头发约 5 克, 装入信封内, 共采得发样 132 份。另分别自 4 名妇女剪得长发辫各 1 条, 共 4 条, 供分段分析用。

1.3 样品处理

检样的洗涤、提取、净化均参照文献[1] 进行。

1.4 样品测定

方法: 气相色谱法。仪器: 岛津 GC-9A 气相色谱仪, ECD 鉴定器。色谱条件: 3.0 mm×2.0 m 玻璃柱, Chromosorb W AW DMCS 作载体(粒度: 80~100 目), 1.5%OV-17 和 1.95%QF-1 作固定液, 柱温 180 ℃, 汽化室温 200 ℃, 鉴定器温 220 ℃, 载气流量 60 ml/min。在上述条件下 666、DDT 各异构体都能出峰。色谱图见图 1。

1.5 质量控制

每 10 个样品做 1 个空白、1 个加标, 每个样品做

收稿日期: 2002-04-03

作者简历: 金莎丽(1964-), 女, 主管技师, 主要从事检验医学。

?1994-2017 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

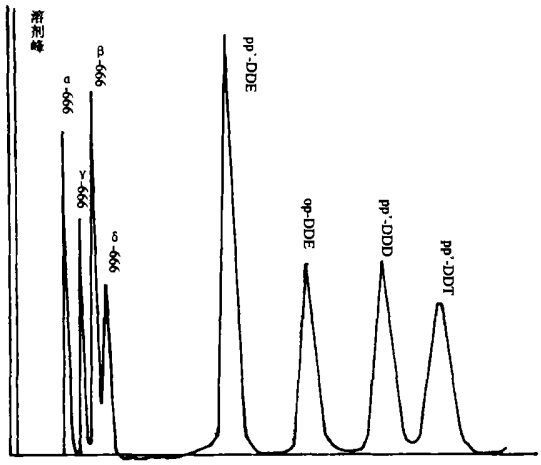

图 1 666、DDT 标准色谱图

平行样。空白控制试剂纯度，加标控制准确度，平行双实验控制精密度。要求：空白不出峰，加标回收率在 80%～120%，平行样品相对偏差＜10%。

1. 6 统计分析

用 Excel 7.0 建立数据库并做相关分析和方差分析。

2 结果

2. 1 发中有机氯蓄积量及分布

132 份发样中均检出有机氯农药 666 和 DDT，检出率均为 100%。检出范围分别是：666 为 0.088 0～1.816 0 ppm，中位数为 0.413 8 ppm；DDT 为 0.043 5～1.768 0 ppm，中位数为 0.403 2 ppm。

分布：有机氯蓄积量在 132 份发样中呈正偏态分布，见图 2、图 3。将 666、DDT 含量合并计算并经对数转换后即呈对数正态分布（$D=0.287\ 3$，$P>0.05$），见图 4。

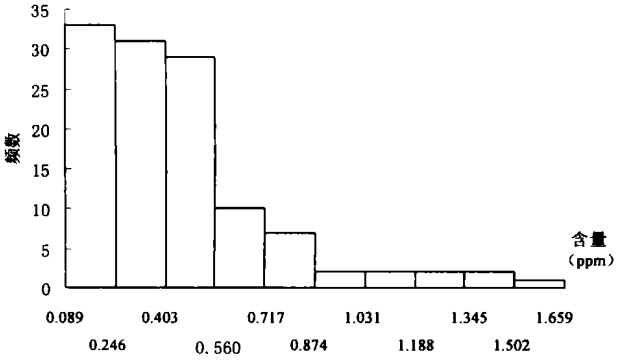

图 2 人发中666含量频数分布

2. 2 发中有机氯蓄积量与农药施用量的关系

将该县不同地区（乡）施用有机氯农药的历史资料（据不完全记载粗略估计）与所测得的发中有机氯含量作相关分析，存在相关关系。有机氯农药施用量多的地区，人发中相应有机氯的含量也较高（表 1）。

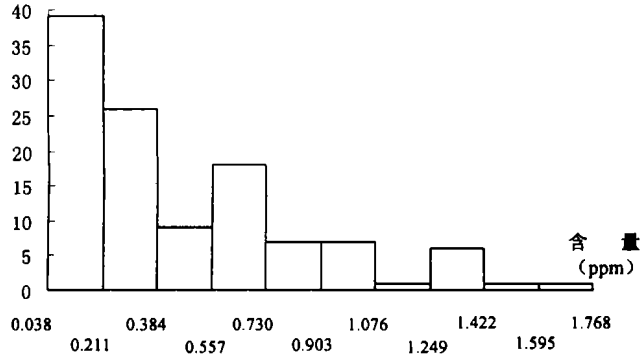

图 3 人发中 DDT 含量频数分布

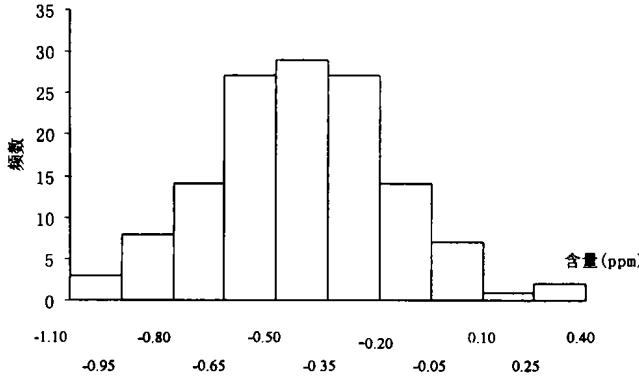

图 4 人发中666、DDT 对数总量频数分布

表 1 有机氯农药施用量与发中蓄积量的关系

地区编号	666		DDT	
	施用量 [克/(亩·年)]	发中 666(ppm)△	施用量 [克/(亩·年)]	发中 DDT(ppm)△
1	26.91	0.211 1	193.5	0.355 0
2	39.91	0.516 7	56.30	0.275 0
3	39.03	0.537 5	12.30	0.121 5
相关系数	$r=0.942\ 6^{**}$		$r=0.975\ 4^{**}$	

△发中含量取中位数，** $P<0.01$。

2. 3 发中有机氯构成比

有机氯各异构体、衍生物在发中占有不同的比例。666 在发中主要以其异构体 β-666 的形式存在，检出率为 100%；DDT 以其衍生物 pp-DDE 为主要蓄积形式，检出率为 100%（表 2）。

?1994-2017 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 2　发中有机氯构成比

地区编号	666			DDT		
	β-666	总 666	β-666/总 666	pp-DDE	总 DDT	pp-DDE/总 DDT
1	0.188 4	0.362 0	0.520 4	0.222 3	0.530 0	0.419 4
2	0.415 1	1.012 9	0.409 8	0.214 5	0.429 6	0.499 3
3	0.347 0	0.772 0	0.449 5	0.158 1	0.340 3	0.464 6

2.4　长发各段有机氯含量的变化

现场采取发样的同时还采得 4 条长发辫。根据头发生长速度 0.2～0.5 mm/日，每个季度约增长 3 cm，以 3cm 为单位将长发从末梢开始切成数段分别测定其有机氯含量，结果见表 3。

表 3　长发分段检测结果（ppm）

发辫编号	第 1 段		第 2 段		第 3 段		第 4 段		第 5 段		第 6 段	
	666	DDT	666	DDT	666	DDT	666	DDT	666	DDT	666	DDT
1	0.185 9	0.448 8	0.241 1	0.539 0	0.277 7	0.512 7	0.233 1	0.242 3	0.175 8	0.379 6	0.250 5	0.471 9
2	0.341 1	0.323 9	0.398 4	0.458 5	0.458 1	0.555 1	0.475 7	0.601 3	0.681 3	1.199 1	0.701 0	1.319 6
3	0.274 5	0.400 9	0.124 1	0.802 4	0.228 1	0.597 6	0.134 4	0.709 6	0.199 6	0.623 5	0.175 6	0.661 5
4	0.896 9	2.909 0	1.040 7	3.475 3	1.004 3	3.180 1	0.754 4	2.564 9	0.922 3	3.165 5	0.667 8	2.855 3

方差分析结果表明，同一条发辫各段之间有机氯含量相同，不同发辫之间有机氯含量不同（表 4）。

表 4　长发分段检测方差分析表

来源	666					DDT				
	SS	ν	MS	F 值	P 值	SS	ν	MS	F 值	P 值
各条间	1.840 8	3	0.613 6	43.628 6	＜0.01	26.703 2	3	8.901 1	126.35	＜0.01
各段间	0.027 8	5	0.005 6	0.395 9	＞0.05	0.445 4	2	0.089 1	1.264 6	＞0.05
误　差	0.211 0	15	0.014 1			1.056 7	15	0.070 4		
总	2.079 7	23				28.205 4	23			

3　讨论

头发作为一种排泄器官，能反应体内的代谢情况，早已应用于无机元素的检测。头发与其他组织相比，有易于随机采取，采样方便，便于运输、储存等优点，更易获得反映人体负荷与代谢水平的数据。发中有机氯农药含量与有机氯农药施用量的相关分析提示，发中有机氯农药含量可以作为反映环境中有机氯农药污染水平的指标。长发分段分析结果表明，同一人的头发各段之间有机氯含量无差别，故采样时可剪取任何一段。

有机氯农药是脂溶性物质，对脂肪及类脂质有特殊的亲和力，因而在体内的分布和蓄积常与器官、组织的脂肪含量成比例，主要蓄积于中枢神经系统与脂肪组织中。体脂中有机氯含量可以反映体内有机氯负荷水平。动物毛与动物脂肪组织中的有机氯农药含量存在相关关系，但动物毛与脂肪组织中的含量均是长期蓄积的结果，而人发中的含量可能只代表近期蓄积的结果。有研究发现个体间体脂与头发中 666 含量有相关关系，但 DDT 含量无相关关系[2]，是否因此或是代谢差异而导致人发与体脂中有机氯农药相关性研究没有肯定的结果还有待进一步探讨。有人研究发现，发中脂肪含量与全样中的有机氯农药含量呈正相关[3]。本文发样中有机氯农药含量变异程度大，除与暴露程度不同有关外，是否还与发中脂质相关，还值得深入研究。

人乳是最常用于评价人群有机氯农药暴露水平的生物样品。研究表明，在血液、乳汁、头发、体脂这 4 种生物样品中，发中有机氯农药含量仅次于体脂，远高于乳汁及血液[3]。若可用头发替代乳汁和体脂进行人群负荷及婴幼儿暴露水平的监测，无疑会给我们的预防工作带来很多方便。

参考文献：

[1] 殷斌志，姜朴，陶登彩，等. 毛发有机氯农药残留量与皮下脂肪有机氯蓄积量相关性研究 [J]. 同济医科大学学报，1987，16（2）：102-104.

[2] 赵美英，夏世钧. 体脂与头发中有机氯杀虫剂蓄积的相互关系 [J]. 中国公共卫生学报，1991，10（5）：278-280.

[3] 龙碧琦，曾秀林，谢署光. 人体生物样品中有机氯农药的含量 [J]. 环境与健康杂志，1991，8（3）：134-135.

?1994-2017 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net