

宋淑玲, 潘萌, 马晓东. 北京女性两个相邻哺乳期体内 p,p' -DDE 排泄速度与富集速度研究[J]. 岩矿测试, 2021, 40(6): 954 - 961.

SONG Shu-ling, PAN Meng, MA Xiao-dong. Excretion Rate and Accumulating Rate of p,p' -DDE in Beijing Resident during Consecutive Lactation[J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(6): 954 - 961.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202108020091】

北京女性两个相邻哺乳期体内 p,p' -DDE 排泄速度与富集速度研究

宋淑玲^{1,2}, 潘萌¹, 马晓东^{3*}

1. 国家地质实验测试中心, 北京 100037;
2. 中国地质调查局自然资源综合调查指挥中心, 北京 100055;
3. 中国农业大学理学院, 北京 100193)

摘要: 母乳中 p,p' -DDE 浓度是监测母体短期内 p,p' -DDE 的“静态”蓄积水平, 估算婴幼儿每日摄入量的重要技术手段。本文旨在通过监测北京女性两个相邻哺乳期内母乳中 p,p' -DDE 浓度及变化, 估算两次分娩间隔期母体内 p,p' -DDE 的“动态”富集速度, 并根据每日摄入量掌握人体 p,p' -DDE 的长期变化趋势。在 2009 年至 2019 年期间, 收集了 43 名女性首次分娩后六个月内和 18 名女性第二次分娩后六个月内的母乳样本, 并采用气相色谱法检测了母乳中 p,p' -DDE 的浓度。实验结果表明, 母乳中 p,p' -DDE 浓度在哺乳期持续下降。年龄和分娩次数是母乳中 p,p' -DDE 浓度的影响因素, p,p' -DDE 浓度随母亲年龄增大而升高, 随分娩次数增多而降低。18 名母亲两个哺乳期内母乳中 p,p' -DDE 平均排泄速度计算结果表明, 排泄速度从 18.9 $\mu\text{g}/\text{kg lipid}/\text{month}$ 降低到 16.8 $\mu\text{g}/\text{kg lipids}/\text{month}$ 。而母体两次分娩间隔期内 p,p' -DDE 年富集速度估算值为正, 分布在 10.9 ~ 14.9 $\mu\text{g}/\text{kg lipids}/\text{year}$ 之间, 每日摄入量分布在 29.8 ~ 40.8 $\text{ng}/\text{day}/\text{kg b.w.}$ 之间。因此北京女性哺乳期母体内 p,p' -DDE 月排泄速度与母体年富集速度数值相当, 母体 p,p' -DDE 每日摄入量远低于世界卫生组织 (WHO) 建议值, 北京女性是低风险暴露人群。

关键词: p,p' -DDE; 母乳; 气相色谱法; 排泄速度; 富集速度; 北京女性

要点:

- (1) 北京女性两个相邻哺乳期体内 p,p' -DDE 浓度持续下降, 但排泄速度变缓。
- (2) 初步研究表明母亲分娩次数与哺乳期母乳中 p,p' -DDE 浓度呈负相关。
- (3) 北京妇女 p,p' -DDE 每日摄入量远低于 WHO 建议值, 年富集速度与哺乳期内月平均排泄速度相当。

中图分类号: O657.71; X820.4 文献标识码: A

p,p' -DDT, 即 1,1,1-三氯-2-(4-氯苯)-2-(4-氯苯)乙烷, 是一种有机氯农药和持久性有机污染物 (POPs)。自 20 世纪 40 年代至 80 年代, p,p' -DDT 被广泛用于防治植物虫害和一些传染性疾病^[1-3]。 p,p' -DDE (1,1-二氯-2-(4-

氯苯)-2-(4-氯苯)乙烯) 是 p,p' -DDT 在环境中的一级代谢物和主要降解产物^[4-5]。一些研究结果表明, 与 p,p' -DDT 相比, p,p' -DDE 在环境中更稳定, 能长期在各种介质中存留, 已在土壤、大气、水和沉积物中被广泛检出^[6-11], 可通过食物链转移

收稿日期: 2021-08-20; 修回日期: 2021-10-12; 接受日期: 2021-11-05

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41473008); 中国地质科学院基本科研业务费项目 (CSJ201906)

第一作者: 宋淑玲, 博士, 研究员, 主要从事污染物环境行为和暴露风险评估研究。E-mail: songshuling163@163.com。

通信作者: 马晓东, 博士, 副教授, 主要从事农药环境风险评估研究。E-mail: dongxm@cau.edu.cn。

并在生物体内积累^[12-14]。自20世纪80年代 p,p' -DDT被禁用以来, p,p' -DDE 仍是人体中残留水平最高的 POPs^[7,15-16]。近年来一些研究表明, p,p' -DDE 对婴儿和儿童表现出神经毒性^[17],对人体健康的负面影响更大,如结直肠癌、帕金森病风险和干扰孕妇同型半胱氨酸代谢^[18-20]。

但是,2002年世界卫生组织(WHO)宣布,重新启用 p,p' -DDT 用于控制蚊子繁殖和预防疟疾、登革热和黄热病^[21]。因此, p,p' -DDE 将长期占据人体中可检测到 POPs 列表的首位。研究人员通过不同途径调查人类 p,p' -DDE 暴露水平,估算其积累水平。例如,一些研究调查了大气^[22-23]、食物^[24]和饮用水^[25-26]中 p,p' -DDE 的残留水平,并估计了人体每日摄入量(estimated daily intake, EDI)或暴露水平。此外,母乳通常被作为理想的生物介质^[27]用来监测人体 p,p' -DDE 残留水平或蓄积水平,估计哺乳期间的排泄速度(V_e)^[28-30],并评估哺乳期婴儿暴露风险^[31]。

目前大多数研究者通过测定哺乳期母乳中 p,p' -DDE 浓度,估算母体中“静态”蓄积水平和婴幼儿的每日摄入量,但无法获取母体内 p,p' -DDE 的 EDI 和“动态”的富集速度(V_a)以及长期变化趋势。本文连续收集了捐赠者第一次和第二次分娩后的母乳样品,并采用有机氯农药常用的气相色谱-电子捕获法(GC-ECD)^[32]检测其中 p,p' -DDE 含量,用于:①调查当地女性体内 p,p' -DDE 的积累水平及变化趋势;②估计两个哺乳期内 p,p' -DDE 的月排泄速度及其影响因素;③估算北京女性体内 p,p' -DDE 的年富集速度。最终获取北京女性体内 p,p' -DDE 在哺乳期的排泄速度、长期富集速度和每日摄入量。

1 实验部分

1.1 样品收集

自2009年至2019年,项目组总计收集了61名志愿者的母乳样品。所有的志愿者都是北京市常住居民,均签订了知情同意书,并填写包括年龄、体重、职业和身高等信息的调查问卷。61名志愿者分娩后,每25~30天采集一个样品,连续采集六个月。在61名志愿者中,43名志愿者捐献了初次分娩后六个月哺乳期的母乳样品,另外18名志愿者捐献了第一次和第二次分娩后的母乳样品,两个哺乳期间隔6~7年。第一个哺乳期内采集的样品依次记作 $F_1, F_2, F_3, F_4, F_5, F_6$,第二次分娩后采集的样品依次

记作 $S_1, S_2, S_3, S_4, S_5, S_6$ 。每个样品被采集到30mL 洁净玻璃瓶中,并加具有聚四氟乙烯内衬的螺纹盖后冷冻保存在家用冰箱中,直至转移到实验室。

本研究中只采用 F_1, F_6, S_1 和 S_6 的数据,计算哺乳期内母乳中 p,p' -DDE 月平均排泄速度。志愿者及样品信息见表1。空白和空白加标基质为蒙牛纯牛奶,脂肪含量36.0g/L,购自超市。

表1 志愿者及样品信息

Table 1 Information of donors and samples

| 志愿者数 (人) | 分娩次数 | 样品编号 | 样品数量 | 年龄范围 (岁) |
|-------------|------|----------------------|------|-------------|
| 43 | 1 | F_1, F_6 | 86 | 26~31 |
| 18 | 2 | F_1, F_6, S_1, S_6 | 72 | 32~36 |

1.2 主要试剂和材料

正己烷、丙酮、乙醇、乙醚、氨水和二氯甲烷:均为农残级,购自美国 J&K Science 公司、美国 Honeywell 和美国 Fisher 公司。

无水硫酸钠:分析纯,购自北京化学试剂厂。使用前在600℃马弗炉中烘6h,放置干燥器中备用。

填充柱用净化硅胶(60~100目):购自青岛海洋化学试剂公司。使用前在500℃马弗炉中烘16h,然后在130℃下平衡16h,放置干燥器中备用。

含有 p,p' -DDE 的混合有机氯农药标准溶液(50.0μg/mL)和替代物(含有2,4,5,6-四氯间二甲苯和二丁基氯菌酸酯)标准溶液(EPA8081农药混合替代物):分别购自国家标准研究所和美国 Sigma 公司。

1.3 仪器及测试条件

2010GC System 气相色谱-电子捕获仪(GC-ECD,日本 Shimadzu 公司):配有 Ai 自动进样器。进样口250℃,不分流进样;进样体积1.0μL;ECD 温度305℃。配有 DM-5MS (50m × 0.25mm × 0.25μm)石英毛细管分析柱。升温条件为:初始温度120℃,以6℃/min升至220℃,继续以2℃/min升至265℃,然后以20℃/min升至280℃保持8min,最后以50℃/min升至300℃并保持10min。

1.4 样品提取与净化

用移液器准确量取10.0mL样品,并称量样品质量。将样品转移到150mL分液漏斗中,加入替代物、摇匀。向样品中依次加入约5mL氨水、10mL乙醇和15mL乙醚,每次加入不同溶剂前都充分振摇、放气、散热。最后向样品中加入25mL正己烷,充分

振摇3min,静置分层后,接收上层有机相。重复以上步骤一次,合并两次有机相提取液,并用无水硫酸钠除水后,将提取液旋转浓缩至约10mL小体积,并转移到恒重后的称量瓶中,然后采用质量恒重法计算脂肪的质量和含量。用正己烷和少量的丙酮将脂肪复溶、定容至4.0mL,并保存到棕色、具盖、密封性好的玻璃瓶中。

准确分取2.0mL提取浓缩液,用硅胶填充柱净化(30cm×8mm内径,填充6g硅胶)。首先将2.0mL样品转移到柱头,先用10mL正己烷预淋洗硅胶柱,然后再依次用10mL正己烷和25mL二氯甲烷洗脱液洗脱目标物,并接收洗脱液。将洗脱液浓缩,并用环己烷定容至1.0mL,等待分析。

1.5 质量保证

在进行实际样品分析前,采用本方法分析了三个浓度水平(0.40、4.00和10.0ng/mL)、五次重复的新鲜牛奶的添加样品模拟实验,以目标物平均回收率(R)和相对标准偏差(RSD)评估分析方法的准确度和精密度。实验结果表明 p,p' -DDE的检出限为6.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ lipids, p,p' -DDE和替代物二丁基氯菌酸酯回收率令人满意,平均回收率分别分布在59.8%~120.5%区间(平均值为81.3%)和40.2%~119.3%区间(平均值为68.9%),RSD平均值分别为19%和22%。

1.6 数据统计分析

采用SPSS statistic 22.0(IBM)对数据进行统计分析。采用SPSS软件中的双变量相关性,对母乳中 p,p' -DDE浓度与母乳脂肪含量、志愿者年龄、志愿者体重指数进行相关性分析。两者是否具有相关性的判别标准为:当相关系数 $r > 0.5$ 和皮尔森参数 $p < 0.05$ 时,认为具有典型相关性。

2 结果与讨论

2.1 两个相邻哺乳期母乳中 p,p' -DDE残留水平

本研究中,18名母亲连续两次分娩间隔时间为6~7年。采集18名母亲两个哺乳期的样品后,假设哺乳期中排泄速度不变,根据第一个哺乳期 F_1 和 F_6 样品中 p,p' -DDE检测浓度,计算了哺乳期母乳中 p,p' -DDE排泄速度,并估算 F_{10} (第一个哺乳期内第10个月)中 p,p' -DDE的浓度。将两个哺乳期的 F_1 、 F_6 、 F_{10} 、 S_1 、 S_6 中 p,p' -DDE的浓度进行比较,如图1所示。

图1展示了每个哺乳期内母乳中 p,p' -DDE的浓度变化趋势,以及两个哺乳期间母体内 p,p' -DDE浓度的蓄积或富集特征。首先,对于每个哺乳期,首个样品 F_1 (或 S_1)中 p,p' -DDE的残留水平平均高于 F_6 (或 S_6)。这表明,在哺乳期内母乳中的 p,p' -DDE浓度表现出持续下降的特点,即母体内 p,p' -DDE不断排出体内,体内 p,p' -DDE蓄积浓度呈现出下降趋势。这一研究结果与其他研究者一致^[28-30]。其次,大多数志愿者第二个哺乳期 S_1 中 p,p' -DDE的浓度普遍高于 F_{10} 中的值,而一些志愿者 S_1 中 p,p' -DDE的浓度甚至高于 F_6 中的值。 S_1 高于 F_{10} 或 F_6 则表明在分娩间隔期内,志愿者体内的 p,p' -DDE是一种浓度净增加过程,即富集和累积过程。志愿者体内 p,p' -DDE浓度的增加,应该与饮食、空气、环境和接触性暴露相关^[26,33-35]。

2.2 分娩次数对母乳中 p,p' -DDE残留水平的影响

一般来说,研究者认为分娩次数对母乳中 p,p' -DDE的残留水平有影响。许多研究已经证明,母乳单位脂肪中 p,p' -DDE浓度与分娩次数之间存在负相关性^[36],即分娩次数越多,母体内

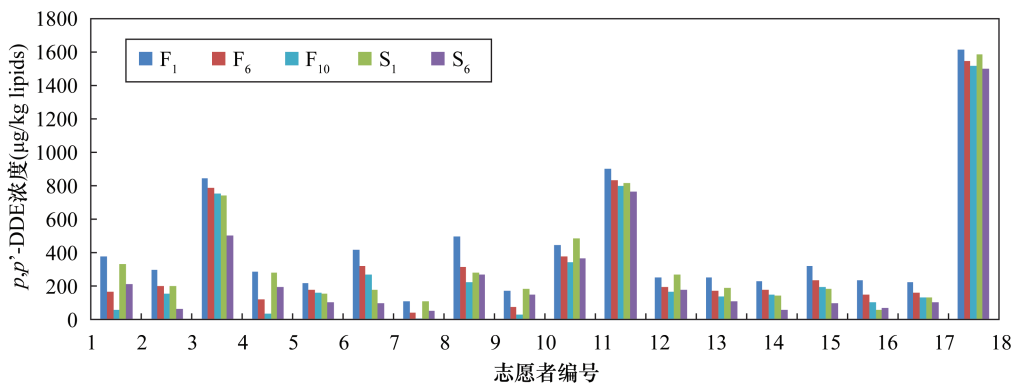
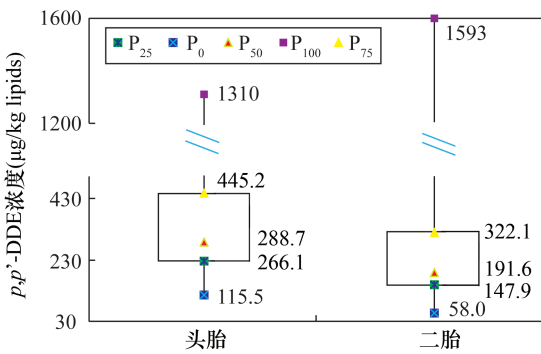


图1 志愿者连续两个哺乳期母乳中 p,p' -DDE浓度比较(六个月哺乳期内)

Fig. 1 Residue levels of p,p' -DDE in breast milks from same donors within two consecutive lactations

p,p' -DDE浓度越低。在目前的研究中,本工作给出了最新的研究结果。尽管对于18名志愿者, S_1 中 p,p' -DDE浓度并不总是低于 F_6 (第一个哺乳期内采集的最后一个样本),但明显低于 F_1 中 p,p' -DDE的浓度(如图1所示)。同时比较了相同年龄的初次分娩和二次分娩志愿者,在哺乳期内母乳中 p,p' -DDE的平均值。例如,本研究中,61名志愿者大多数初次分娩年龄在26~31岁之间,其中18名志愿者在6年或7年后,即在32~36岁第二次分娩。分析结果表明,32~36岁初次分娩志愿者 F_1 中的 p,p' -DDE均高于同年龄二次分娩母亲的 S_1 中 p,p' -DDE浓度(图2)。这表明,当母亲年龄相同时,母乳单位脂肪中 p,p' -DDE浓度与分娩的次数有关。



P_0 、 P_{25} 、 P_{50} 、 P_{75} 和 P_{100} 分别表示最小值、最小四分位值、中值、较大四分位值和最大值。

图2 初次分娩和二次分娩志愿者(32~36岁) F_1 和 S_1 中 p,p' -DDE浓度的箱式分布图

Fig. 2 Comparison of average residue levels of p,p' -DDE in F_1 samples and S_1 samples from mothers at age of 32-36 years old (Each box shows the median as a square, P_{25} and P_{75} as a box, and the lowest P_0 and highest P_{100} values as whiskers)

2.3 两个哺乳期内 p,p' -DDE排泄速度的比较

本研究中,计算了18名母亲第一个和第二个哺乳期 p,p' -DDE的排泄速度(V_e , $\mu\text{g}/\text{kg lipids}/\text{month}$)。分析结果的平均值列于表2。当分别去除 F_1 和 F_6 的最大值和最小值后,第一个哺乳期排泄速度为 $18.9\mu\text{g}/\text{kg lipids}/\text{month}$,第二个哺乳期排泄速度为 $16.8\mu\text{g}/\text{kg lipids}/\text{month}$ 。因此,母乳中的 p,p' -DDE在这两个哺乳期内排泄速度不同,第一个哺乳期内排泄速度大于第二个哺乳期内。

假设 F_1 和 S_1 中 p,p' -DDE浓度代表哺乳期开始时母体中 p,p' -DDE的原始蓄积水平,由于 F_1

中 p,p' -DDE浓度明显高于 S_1 中浓度,则第一个哺乳期中 p,p' -DDE的排泄速度大于第二个哺乳期的研究结果初步表明,哺乳期母乳中的排泄速度和人体内的原始蓄积水平之间可能存在相关性。本文统计分析结果也进一步证实了这一结论。在这里,SPSS被用于分析排泄速度和原始蓄积水平之间的相关性(假设它等于 F_1 中的值),统计分析结果为 $r=0.709$ 和 $p=0.01$,即两者有显著的正相关性。

2.4 北京女性体内 p,p' -DDE的富集速度

尽管许多学者将母乳中的 p,p' -DDE浓度用于研究人体中的暴露或蓄积水平,或计算哺乳期母体中 p,p' -DDE的排泄速度,但鲜有学者以母乳中 p,p' -DDE估算和评价人体中 p,p' -DDE的富集速率。本研究通过测试间隔时间为 t 年的两个连续哺乳期母乳中 p,p' -DDE浓度,以公式(1)估算人体中 p,p' -DDE在两个哺乳期间的富集速度或蓄积速度。

$$V_a = \frac{C_1 - C_0}{t} \quad (1)$$

式中: V_a 代表蓄积速度; C_0 代表前一个哺乳期结束时母乳中 p,p' -DDE的浓度; C_1 是第二个哺乳期开始时母乳中 p,p' -DDE的浓度; t 代表两个哺乳期的间隔时间(年),本研究中 t 取均值6年。

为了估算 V_a ,将 S_1 中的 p,p' -DDE作为 C_1 的最佳值。与此同时,研究中所有母亲都坚持母乳喂养10~12个月,故取 F_{10} 中 p,p' -DDE的浓度设为 C_0 。根据表2所示的平均排泄速度来估计 F_{10} 中的 p,p' -DDE。考虑到样本数量有限,用表2中描述的三种方法(取所有值计算、去极值计算、取 $P_{25} \sim P_{75}$

表2 p,p' -DDE的排泄速度和富集速度

Table 2 Excretion speed and accumulating speed of p,p' -DDE

| 参数 ^a | 单位 | 取所有值 | | |
|-----------------|---|-------|-------|---|
| | | 计算 | 去极值计算 | 取 $P_{25} \sim P_{75}$ ^b 区间值计算 |
| F_1 | $\mu\text{g}/\text{kg lipids}$ | 429.0 | 374.3 | 297.1 |
| F_6 | $\mu\text{g}/\text{kg lipids}$ | 337.2 | 279.7 | 227.8 |
| V_{ec} | $\mu\text{g}/\text{kg lipids}/\text{month}$ | 18.3 | 18.9 | 13.9 |
| F_{10} | $\mu\text{g}/\text{kg lipids}$ | 263.9 | 204.1 | 172.3 |
| S_1 | $\mu\text{g}/\text{kg lipids}$ | 352.7 | 293.5 | 238.0 |
| S_6 | $\mu\text{g}/\text{kg lipids}$ | 293.5 | 209.4 | 152.3 |
| V_{ed} | $\mu\text{g}/\text{kg lipids}/\text{month}$ | 16.0 | 16.8 | 17.1 |
| V_a | $\mu\text{g}/\text{kg lipids}/\text{year}$ | 14.8 | 14.9 | 10.9 |
| EDI | $\text{ng}/\text{kg}/\text{day b. w.}$ | 40.5 | 40.8 | 29.8 |

注: a表示模拟计算值;b表示取值范围在最小四分位数和较大四分位数之间;c和d分别表示第一和第二个哺乳期内 p,p' -DDE的平均排泄速度的估算值。

区间值计算)分别计算出三组 F_1 、 F_6 、 F_{10} 和 V_e 值,然后给出 V_a 的范围。计算结果表明, V_a 区间范围为 $10.9 \sim 14.9 \mu\text{g}/\text{kg lipids}/\text{year}$ 。同时我们假设,母体每日 p,p' -DDE 所有摄入量都蓄积或富集在体内,即忽略体内每日排出量,则可估计出 EDI 值的范围为 $29.8 \sim 40.8 \text{ng}/\text{day}/\text{kg b. w.}$ 。

3 结论

p,p' -DDE 是近年来北京市居民母乳中残留浓度最高的 POPs。在本研究中,通过连续采集两次哺乳期母乳样品和检测 p,p' -DDE 浓度,并假设所有志愿者暴露水平和母乳分泌量无显著差异,探索性地研究不同哺乳期内母乳中 p,p' -DDE 排泄速度与影响因素,以及估算母体 p,p' -DDE 的每日摄入量和富集速度。研究结果初步表明,哺乳期内母乳中 p,p' -DDE 浓度总是持续下降;母乳中 p,p' -DDE 的排泄速度与原始蓄积水平有关,并且第一次哺乳期内排泄速度高于第二个哺乳期;北京女性体内 p,p' -DDE 仍然是一种净增加趋势,年富集速度范围为 $10.9 \sim 14.9 \mu\text{g}/\text{kg lipids}/\text{year}$,其值相当于哺乳期月排泄速度;北京女性 p,p' -DDE 每日摄入量(EDI)范围为 $29.8 \sim 40.8 \text{ng}/\text{day}/\text{kg b. w.}$,明显低于世界卫生组织(WHO)和联合国粮食及农业组织(FAO)对 DDT 的建议值,即 $20 \mu\text{g}/\text{day}/\text{kg b. w.}$ 。

随着全球人体中 p,p' -DDE 蓄积水平不断降低,准确监测 p,p' -DDE 在人体中的富集速度,预测人体中 p,p' -DDE 风险值的出现时间或窗口期,对人体 p,p' -DDE 暴露风险的评价、环境中 p,p' -DDE 管理和控制政策的制定与实施更具有指导意义。本研究尝试采用连续哺乳期母乳中 p,p' -DDE 浓度来估算母体中 p,p' -DDE 富集速度和每日摄入量,进一步拓展了母乳中 p,p' -DDE 浓度指示意义和范围。研究结果使母体中 p,p' -DDE 浓度不仅可以指示某个时间点或短期内母体 p,p' -DDE 暴露水平,同时可以指示某个时间段或长期内母体 p,p' -DDE 的富集速度和每日摄入量,而富集速度的正负值大小则能更直接反映人体 p,p' -DDE 的暴露或蓄积风险,以及发展趋势。

4 参考文献

[1] Taiwo A M. A review of environmental and health effects of organochlorine pesticide residues in Africa [J]. Chemosphere, 2019, 220: 1126 - 1140.

[2] Ma J, Pan L B, Yang X Y, et al. DDT, DDD, and DDE in soil of Xiangfen County, China: Residues, sources, spatial distribution, and health risks [J]. Chemosphere, 2016, 163: 578 - 583.

[3] Han X, Zhang F, Meng L L, et al. Exposure to organochlorine pesticides and the risk of type 2 diabetes in the population of East China [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2020, 190: 110125.

[4] Zheng Q, Li J, Wang Y, Lin T, et al. Levels and enantiomeric signatures of organochlorine pesticides in Chinese forest soils: Implications for sources and environmental behavior [J]. Environmental Pollution, 2020, 262: 114 - 139.

[5] Yang R Q, Zhang S J, Li A, et al. Altitudinal and spatial signature of persistent organic pollutants in soil, lichen, conifer needles, and bark of the Southeast Tibetan Plateau: Implications for sources and environmental cycling [J]. Environmental Science and Technology, 2013, 47: 12736 - 12743.

[6] Qu C, Albanese S, Lima A, et al. The occurrence of OCPs, PCBs, and PAHs in the soil, air, and bulk deposition of the Naples metropolitan area, southern Italy: Implications for sources and environmental processes [J]. Environmental International, 2019, 124: 89 - 97.

[7] Helou K, Harmouche - Karaki M, Karake S, et al. A review of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in Lebanon: Environmental and human contaminants [J]. Chemosphere, 2019, 231: 357 - 368.

[8] Gakuba E, Moodley B, Ndungu P, et al. Partition distribution of selected organochlorine pesticides in water, sediment pore water and surface sediment from uMngeni River, KwaZulu - Natal, South Africa [J]. Water SA, 2018, 44: 232 - 249.

[9] Huang H, Ding Y, Chen W, et al. Two - way long - range atmospheric transport of organochlorine pesticides (OCPs) between the Yellow River source and the Sichuan Basin, western China [J]. Science of the Total Environment, 2019, 651: 3230 - 3240.

[10] Jin X, Liu Y, Qiao X, et al. Risk assessment of organochlorine pesticides in drinking water source of the Yangtze River [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, 182: 109390.

[11] Zhou S S, Tang Q Z, Jin M Q, et al. Residues and chiral signatures of organochlorine pesticides in mollusks from the coastal regions of the Yangtze River Delta: Source and health risk implication [J]. Chemosphere, 2014,

- 114:40-50.
- [12] Mahmoud A F A, Ikenaka Y, Yohannes Y B, et al. Distribution and health risk assessment of organochlorine pesticides (OCPs) residue in edible cattle tissues from northeastern part of Egypt; High accumulation level of OCPs in tongue [J]. *Chemosphere*, 2016, 144: 1365-1371.
- [13] Ngweme G N, Salah D M M A, Laffite A, et al. Occurrence of organic micropollutants and human health risk assessment based on consumption of *Amaranthus viridis*, Kinshasa in the Democratic Republic of the Congo [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 754 (1):142-175.
- [14] Olisah C, Okoh O O, Okoh A I. Occurrence of organochlorine pesticide residues in biological and environmental matrices in Africa: A two-decade review [J]. *Heliyon*, 2020, 6: e03518.
- [15] Song S L, Ma X D, Pan M, et al. Excretion kinetics of three dominant organochlorine compounds in human milk within the first 6 months postpartum [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2018, 190:457.
- [16] Samira S, Andrea Tove F, Corey D B J, et al. The metabolic fingerprint of p,p' -DDE and HCB exposure in humans [J]. *Environment International*, 2016, 88:60-66.
- [17] Berghuis S A, Bos A F, Sauer P J J, et al. Developmental neurotoxicity of persistent organic pollutants: An update on childhood outcome [J]. *Archives of Toxicology*, 2015, 89:687-709.
- [18] Abolhassani M, Asadikaram G, Paydar P, et al. Organochlorine and organophosphorous pesticides may induce colorectal cancer: A case-control study [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 178:168-177.
- [19] Dardiotis E, Aloizou A M, Sakalakis E, et al. Organochlorine pesticide levels in Greek patients with Parkinson's disease [J]. *Toxicology Report*, 2020, 7:596-601.
- [20] Yin S J, Wei J, Wei Y H, et al. Organochlorine pesticides exposure may disturb homocysteine metabolism in pregnant women [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 708:135146.
- [21] Carvalho F P. Pesticides, environment, and food safety [J]. *Food and Energy Security*, 2017, 6(2):48-60.
- [22] Girones L, Oliva A L, Marcovecchio J E, et al. Spatial distribution and ecological risk assessment of residual organochlorine pesticides (OCPs) in South American marine environments [J]. *Current Environmental Health Reports*, 2020, 7:147-160.
- [23] Santiago E C, Cayetano M G. Organochlorine pesticides in ambient air in selected urban and rural residential areas in the Philippines derived from passive samplers with polyurethane disks [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2011, 86:50-55.
- [24] Yu Y X, Tao S, Liu W X, et al. Dietary intake and human milk residues of hexachlorocyclohexane isomers in two Chinese cities [J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, 43:4830-4835.
- [25] Sun H W, An T C, Li G Y, et al. Distribution, possible sources, and health risk assessment of SVOC pollution in small streams in Pearl River Delta, China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, 21 (17):10083-10095.
- [26] Tang J, An T, Xiong J. The evolution of pollution profile and health risk assessment for three groups SVOCs pollutants along with Beijiang River, China [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2017, 39: 1487-1499.
- [27] 宋淑玲, 田芹, 佟玲, 等. 生物样品母乳中有机氯农药类化合物近二十年研究进展 [J]. *岩矿测试*, 2016, 35 (5):339-347.
- Song S L, Tian Q, Tong L, et al. Research application and development of organochlorine pesticides in breast milk in the recent twenty years [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2016, 35(5):339-347.
- [28] Waliszewski S M G, Melo-Santiesteban R. Breast milk excretion kinetic of β -HCH, p,p' -DDE and p,p' -DDT [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2009, 83:869-873.
- [29] Tue N M, Sudaryanto A, Minh T B, et al. Kinetic differences of legacy organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in Vietnamese human breast milk [J]. *Chemosphere*, 2010, 81:1006-1011.
- [30] LaKind J S, Berlin C M, Sjödin 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.
- [31] Man Y B, Chan J K Y, Wang H S, et al. DDTs in mothers' milk, placenta and hair, and health risk assessment for infants at two coastal and inland cities in China [J]. *Environment International*, 2014, 65:73-82.
- [32] 郭晓辰, 饶竹, 高冉. 气相色谱法测定地下水中拟除虫菊酯有机氯百菌清等24种农药残留 [J]. *岩矿测试*, 2014, 33(3):406-412.

- Guo X C, Rao Z, Gao R. Determination of 24 pesticides including pyrethroids, organochlorines and chlorothalonil in underground water by gas chromatography [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2014, 33(3): 406–412.
- [33] 徐殿斗, 马玲玲, 李淑珍, 等. 北京石景山区夏季大气中有机氯农药的研究 [J]. *中国环境科学*, 2010, 30(5): 599–602.
- Xu D D, Ma L L, Li S Z, et al. Organochloride pesticides in the atmosphere in the Shijingshan District of Beijing [J]. *China Environmental Science*, 2010, 30(5): 599–602.
- [34] 张春辉, 吴永贵, 杨少博, 等. 广东沿海3种食用鱼中有机氯农药的残留特征及风险评价 [J]. *贵州农业科技*, 2015, 43(11): 174–178.
- Zhang C H, Wu Y G, Yang S B, et al. Residual feature and health risk assessment of organo-chlorine pesticides in three edible fish from Guangdong Coast [J]. *Guizhou Agricultural Sciences*, 2015, 43(11): 174–178.
- [35] 王晓华, 母清林, 张庆红, 等. 舟山近岸海域贝类中有机氯农药残留水平及人体健康风险评估 [J]. *环境污染与防治*, 2014, 36(10): 59–62, 67.
- Wang X H, Mu Q L, Zhang Q H, et al. Residue level of organochlorine pesticides in shellfish of Zhoushan coastal areas and assessment of its risk to human health [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2014, 36(10): 59–62, 67.
- [36] Sudaryanto A, Kunisue T, Kajiwaru N, et al. Specific accumulation of organochlorines in human breast milk from Indonesia: Levels, distribution, accumulation kinetics and infant health risk [J]. *Environmental Pollution*, 2006, 139: 107–117.

Excretion Rate and Accumulating Rate of p, p' - DDE in Beijing Resident during Consecutive Lactation

SONG Shu - ling^{1,2}, PAN Meng¹, MA Xiao - dong^{3*}

(1. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China;

2. Command Center of Natural Resources Comprehensive Survey, China Geological Survey, Beijing 100055, China;

3. College of Science, China Agricultural University, Beijing 100193, China)

HIGHLIGHTS

- (1) p, p' - DDE concentration in lipids of breast milk decreased during consecutive lactation, and the excretion speed slowed.
- (2) There was a negative correlation between the p, p' - DDE in lipid and delivery times.
- (3) The daily intake of p, p' - DDE in Beijing women was far below the recommended value of WHO, and the annual enrichment rate was equivalent to the monthly average excretion rate during lactation.

ABSTRACT

BACKGROUND: Monitoring of p,p' -DDE in breast milk was a significant way to evaluate the p,p' -DDE accumulation level in human beings within a short-term and calculate daily intake for infants. Although the investigation of classic organic chlorine pesticides in Beijing breast milk showed that p,p' -DDE was detected with the highest residue level. The study on the accumulating rate of p,p' -DDE, indicated a dynamic and long-term change, in Beijing females this was neglected and scarce.

OBJECTIVES: To detect p,p' -DDE in breast milks from two consecutive lactations, estimate the excreted speed during each lactation along with the impact of delivery times on residue level of p,p' -DDE in mothers, and estimate its annual accumulating rate in Beijing residents.

METHODS: During 2009—2019, breast milk samples were collected from 43 mothers during their first lactation and 18 of them during their two consecutive lactations. The concentration of p,p' -DDE in breast milk was determined by gas chromatography.

RESULTS: The analytical results showed that the p,p' -DDE in breast milk decreased continuously during each lactation. Age and the number of childbirths were the influencing factors of the concentration of p,p' -DDE in breast milk. The concentration of p,p' -DDE increased with the age of mothers and decreased with the number of childbirths. In addition, the average excretion speed of p,p' -DDE in breast milk from 18 twice-birth mothers decreased from 18.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ lipids per month within the first lactation to 16.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ lipids per month within the second lactation. The estimated value of the annual enrichment rate of p,p' -DDE in the interval between two births of the mother was positive, from 10.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ lipids per year to 14.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ lipid per year during the consecutive deliveries. Daily intake of p,p' -DDE was from 29.8 $\text{ng}/\text{day}/\text{kg}$ b. w. to 40.8 $\text{ng}/\text{day}/\text{kg}$ b. w. .

CONCLUSIONS: The deperated dose of p,p' -DDE in mothers within a month of lactation was equal to the accumulating dose in a year. The estimated daily intake of p,p' -DDE was far lower than the suggested value of WHO. The Beijing female was in a low exposure risk environment.

KEY WORDS: p,p' -DDE; breast milk; gas chromatography; excretion rate; accumulating rate; Beijing female