

浏阳河及其附近地下水高氯酸盐污染状况及健康风险初步评价

李 琴¹, 陈世武², 杨 林³, 林海鹏^{1,4}, 秦 娟^{1,5}, 张艳平¹, 车 飞¹, 于云江^{1*}

(1.中国环境科学研究院, 北京 100012; 2.中国信息安全测评中心, 北京 100085; 3.陕西省环境科学研究院, 西安 710054; 4.中国辐射防护研究院, 太原 030006; 5.北京市丰台区疾病预防控制中心, 北京 100071)

摘要:对浏阳市境内浏阳河及其附近地下水中高氯酸盐的含量进行了调查分析, 并利用美国环保署推荐的健康风险评价模型对该区域人群经饮水途径摄入高氯酸盐所产生的健康风险进行了初步评价。结果表明, 浏阳市境内的浏阳河上游、中上游、中游、下游河水中高氯酸盐平均含量分别为 1.84、78.09、26.57、47.69 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 地下井水中高氯酸盐含量分别为 1.20、22.94、11.64、5.17 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 泉水中高氯酸盐含量分别为 1.10、5.94、3.68、0.84 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 中下游河水、地下井水中高氯酸盐含量都高于上游河段, 提示浏阳河中上游、中游、下游河水及地下井水可能受到高氯酸盐污染。健康风险评价结果显示, 浏阳河中上游、中游和下游河水及中上游调查点处的地下井水中高氯酸盐经饮用水摄入途径对儿童及成人产生的健康风险危害商数值均大于 1, 可能会对人体健康产生危害。

关键词:高氯酸盐; 浏阳河; 花炮; 地下水; 健康风险评价

中图分类号:X820.4 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2013)10-2042-05 doi:10.11654/jaes.2013.10.020

Pollution and Health Risk Assessment of Perchlorate in River Water and Groundwater of Liuyang River Region

LI Qin¹, CHEN Shi-wu², YANG Lin³, LIN Hai-peng^{1,4}, QIN Juan^{1,5}, ZHANG Yan-ping¹, CHE Fei¹, YU Yun-jiang^{1*}

(1.Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 2.China Information Technology Security Evaluation Center, Beijing 100085, China; 3.Shaanxi Provincial Academy of Environmental Science, Xi'an 710054, China; 4.China Institute for Radiation Protection, Taiyuan 030006, China; 5.Beijing Fengtai District Centre for Disease Control and Prevention, Beijing 100071, China)

Abstract: Perchlorate is one of strong oxidizers and an antagonist of iodide. An investigation was performed to determine pollution and potential health risk of perchlorate in water of the Liuyang River and nearby groundwater. Average concentrations of perchlorate were 1.84, 78.09, 26.57, and 47.69 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ in river water at upstream, middle-upper, midstream and downstream parts of Liuyang River, 1.20, 22.94, 11.64, 5.17 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ in well water, and 1.10, 5.94, 3.68, 0.84 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ in spring water, respectively, implying water contamination by perchlorate. Health risk assessment by the U.S. EPA model showed that non-cancer Hazard Quotient(HQ), ratio of estimated daily intake of perchlorate to its reference dose over a specific time period, was greater than 1 for both river water and groundwater at middle-upper, midstream and downstream of Liuyang River, indicating potential perchlorate risks to human in this area.

Keywords: perchlorate; the Liuyang River; firework; groundwater; health risk assessment

高氯酸盐是一种强氧化剂, 应用范围广泛, 在火

箭及导弹的燃料、炸药、烟火花炮、润滑剂、油漆、照明灯、电镀等众多领域中都有使用。高氯酸根的电荷和离子半径与碘离子非常接近, 是碘的竞争性抑制剂, 可阻碍甲状腺吸收碘, 造成甲状腺激素 T3 和 T4 合成量的减少^[1]。甲状腺激素在调节机体代谢、生长发育和情绪等方面均有重要作用, 其含量的改变可对机体健康带来重大影响, 引发多种不同疾病。高氯酸盐不但影响甲状腺功能, 对神经、生殖、免疫等其他系统功能

收稿日期: 2013-02-21

基金项目: 国家自然科学基金项目(21177119); 国家环保公益性行业科研专项(201309047); 中国环境科学研究院中央级公益性科研院所基本科研业务专项(2007KYYW30)

作者简介: 李 琴(1977—), 女, 四川省人, 博士, 副研究员, 主要从事环境与健康、环境标准方面的研究。

E-mail: liqin529luck@163.com

* 通信作者: 于云江 E-mail: yuyunjiang@scies.org

也有影响^[2]。美国环保局(Environmental Protection Agency, EPA) 已经将高氯酸盐列入环境污染候选名单中^[3]。国外许多研究表明高氯酸盐污染广泛存在^[4-5], 目前, 环境中的高氯酸盐主要来自人为生产^[6]。浏阳是世界著名的“花炮之乡”, 是全球最大的烟花基地。“十五”以来, 浏阳花炮的销售遍及全球 150 多个国家和地区, 出口额占全国总出口量的 2/3 左右, 占据全球 70% 的市场份额。高氯酸盐是烟花爆竹生产的重要原料之一, 在烟花爆竹生产集中地很可能存在高氯酸盐污染。本研究选取浏阳市境内最大河流——浏阳河作为调查对象, 开展了河水及其附近地下水中高氯酸盐的污染状况调查, 并对该地区人群通过饮水途径摄入高氯酸盐产生的健康危害进行了健康风险初步评价, 以期初步了解该地区地表水和地下水的高氯酸盐污染状况。

1 材料与方法

1.1 研究地区概况

浏阳河发源于浏阳市大围山镇的大围山北麓, 属长江流域湘江水系, 为湘江一级支流, 有大溪河和小溪河两个源流, 大、小二溪至双江口汇合, 由东向西流经浏阳市内 19 个乡镇, 经长沙市注入湘江。浏阳河源头至大溪河、小溪河交汇处即高坪乡双江口处为上游, 双江口至镇头市河段为中游, 由镇头市起至注入湘江河段为下游。浏阳河全长 222 km, 其中 175.8 km 位于全球最大的烟花基地浏阳市境内^[7]。本研究选取位于浏阳市境内的浏阳河水及其附近地下水为研究对象。

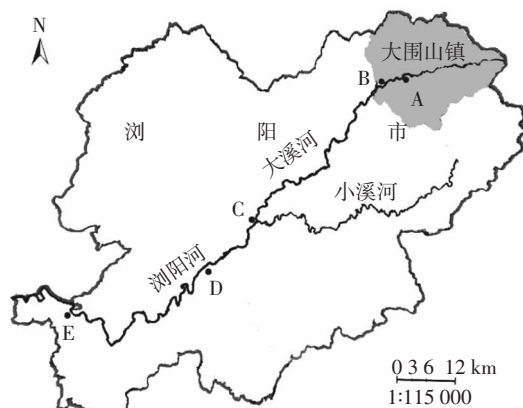
1.2 样品采集

参照《地表水和污水监测技术规范》(HJ/T 91—2002) 和《地下水环境监测技术规范》(HJ/T 164—2004) 的布点和采样原则并结合浏阳河的实际情况, 分别对位于浏阳市境内的浏阳河的上游、中游和下游河段布设河水取样点, 并在相应区域布设地下水采样点, 包括地下井水和泉水采样点, 具体取样地点见图 1。水样采集后, 用干净的聚四氟乙烯容器盛放, 密封, 贴好标签, 做好记录并于 -20 ℃ 保存。

1.3 样品分析测定

水样经 0.22 μm 的尼龙滤膜过滤后备用。枯水期水样中的高氯酸盐含量采用离子色谱-质谱联用技术(IC-MS/MS)测定, 丰水期水样采用离子色谱技术测定。

(1) 离子色谱-质谱联用技术: 仪器为 Dionex



A, B 为上游及附近地下水采样点(位于大围山镇); C 为中上游及附近地下水采样点(位于双江口); D 为中游及附近地下水采样点(位于枞冲镇); E 为下游及附近地下水采样点(位于镇头镇)

图 1 浏阳河及其附近地下水样品采样点位置

Figure 1 Locations of sampling sites in the Liuyang River and its nearby groundwater

ICS3000 型离子色谱仪(美国 Dionex)/API 2000 串联质谱系统(MS/MS, 美国 ABI), 分析柱采用 IonPac AS16 (250×2 mm, 美国 Dionex), 保护柱为 IonPac AS16 (50×2 mm, 美国 Dionex), 抑制器为 ASRS-ULTRA II-2 mm(美国 Dionex); 淋洗液为 50 mmol·L⁻¹ KOH, 由 EGC 淋洗液自动发生器在线自动产生, 等浓度淋洗, 淋洗液流速为 0.30 mL·min⁻¹; 进样体积为 50 μL。为保证测定结果的可靠性, 采用平行样及标准品分析测定的方式进行质量控制。该方法检测限为 2.0 ng·L⁻¹^[8]。

(2) 离子色谱技术: 仪器为 Dionex ICS2000 型离子色谱仪(美国 Dionex), 分析柱采用 IonPac AS20 (250×4 mm, 美国 Dionex), 保护柱为 IonPac AS20 (50×4 mm, 美国 Dionex), 抑制器为 ASRS-ULTRA II-4 mm(美国 Dionex); 淋洗液为 20 mmol·L⁻¹ KOH, 由 EGC 淋洗液自动发生器在线自动产生, 等浓度淋洗, 淋洗液流速为 0.90 mL·min⁻¹; 进样体积为 500 μL。为保证测定结果的可靠性, 采用平行样及标准品分析测定的方式进行质量控制。该方法检出限为 0.5 μg·L⁻¹^[9]。

1.4 风险评价方法

1.4.1 风险评价模型

目前, 最常使用的健康风险评价方法仍是 1983 年美国科学院提出的风险评价的四阶段法^[10], 即: 危害鉴定、剂量-反应评估、暴露评估、风险评定 4 个阶段。该方法将研究物质分为非致癌化合物和致癌化合物, 采用不同的评价模型进行风险计算。根据目前的

研究资料^[11],将高氯酸盐归为非致癌化合物,对于其所产生的非致癌风险评估是通过计算暴露剂量与化学物质参考剂量的比值即危害商数(Hazard Quotient, HQ)来判断其潜在风险程度,当 HQ 值大于 1 时,则认为所研究的化学物质对人体健康有潜在的不利影响,计算公式如下^[12]:

$$HQ=CDI/RfD$$

式中:CDI(Chronic daily intake)为化学物质的日均暴露水平或吸收量,mg·kg⁻¹·d⁻¹;RfD 为化学污染物在某种暴露途径下的参考剂量,mg·kg⁻¹·d⁻¹。

CDI 值可根据暴露评价模型计算得到,不同的暴露途径有不同的评价模型,本研究主要考虑饮水摄入途径,该途径的暴露评价模型^[12]为:

$$CDI=\frac{CW\times IR\times EF\times ED}{BW\times AT}$$

式中:CW(Chemical concentration in water)表示水中化学物质的浓度,mg·L⁻¹;IR(Ingestion rate)表示水的摄入量,L·d⁻¹;EF(Exposure frequency)表示暴露频率,d·a⁻¹;ED(Exposure duration)表示暴露持续时间,a;BW(Body weight)表示体重,kg;AT(Averaging time)表示平均暴露时间,d。

1.4.2 模型参数的选择

风险评价模型中,高氯酸盐的 RfD 值通过查询美国 EPA 综合风险信息数据库(IRIS)数据资料得到,取值 0.000 7 mg·kg⁻¹·d⁻¹^[11]。

暴露评价模型中的参数根据美国 EPA 的相关资料^[12-13]和对调查地区的实际调查^[14]确定(表 1)。

2 结果与讨论

2.1 高氯酸盐含量

分别于枯水期及丰水期在采样点进行水样采集。采集枯水期、丰水期水样各 23 个,其中浏阳河水样

表 1 暴露评价模型参数取值

Table 1 Parameter values used in exposure assessment model

参数	参数取值	
	成人	儿童
IR/L·d ⁻¹	3.35*	0.67
EF/d·a ⁻¹	365	365
ED/a	30	9
BW/kg	58.08*	16
AT/a	30	9

注*数据来源于研究地区人群调查。

表 2 浏阳河水中高氯酸盐含量

Table 2 Concentrations of perchlorate in the Liuyang River

河段	采样地点	高氯酸盐含量/μg·L ⁻¹		
		枯水期	丰水期	均值
上游	A	0.99	1.00	1.00
	B	2.13	3.24	2.68
	A、B 合计	1.56	2.12	1.84
中上游	C	79.30	76.88	78.09
中游	D	21.50	31.65	26.57
下游	E	45.55	49.82	47.69

10 个,地下井水样 24 个,泉水样 12 个。水样中高氯酸盐含量的检测结果分别见表 2 和表 3。

由表 2 中对浏阳河水中高氯酸盐的检测结果可见,在上游河水中高氯酸盐浓度较低,与史亚利等对超市购买的瓶装饮用水中高氯酸盐浓度的检测结果(0.037~2.013 μg·L⁻¹)相近^[8],在中上游、中游和下游河水中都检测出了较高浓度的高氯酸盐,说明河水在流经途中受到了高氯酸盐的污染。浏阳河上游大溪河源于大围山,出大围山镇后,途经达浒镇、官渡镇、永和镇、古港镇、溪江乡、高坪乡等在双江口处与小溪河汇合成浏阳河后穿过浏阳市区,再经枞冲镇、普济镇、官桥乡、镇头镇、柏加镇等出浏阳境。在这些流经的乡镇

表 3 浏阳河附近地下水中高氯酸盐含量

Table 3 Concentrations of perchlorate in groundwater nearby the Liuyang River

河段	采样地点	地下井水高氯酸盐含量/μg·L ⁻¹			泉水高氯酸盐含量/μg·L ⁻¹		
		枯水期	丰水期	均值	枯水期	丰水期	均值
上游	A	1.26±0.49(n=2)	2.59±2.25(n=2)	1.92	0.38	1.06	0.72
	B	0.59±0.40(n=3)	0.86±0.80(n=3)	0.72	0.07	2.88	1.47
	A、B 合计	0.86±0.80	1.55±1.57	1.20	0.22±0.23	1.97±1.29	1.10
中上游	C	19.03±14.35(n=3)	26.84±28.21(n=3)	22.94	7.77	4.12	5.94
中游	D	9.85	13.44	11.64	5.71	1.65	3.68
下游	E	7.44±5.42(n=3)	2.90±3.25(n=3)	5.17	1.68±2.37(n=2)	ND(n=2)	0.84

注:ND 代表未检出。

中,除大围山是农业区,以生态农业为主外,其他各乡镇都有大量烟花爆竹生产企业。高氯酸盐作为氧化剂,是烟花爆竹药剂中的主要成分,在烟花爆竹制作过程中产生的边角废料、厂区废水中都含有较高浓度的高氯酸盐,随着这些废料、废水的排放,高氯酸盐可进入到周围环境中造成高氯酸盐的污染。最近,已有部分国外文献报道,烟花爆竹生产和燃放都有可能导 致水体中高氯酸盐含量升高^[15-16]。浏阳河流经各乡镇内的烟花爆竹生产企业有可能是浏阳河水高氯酸盐污染的来源。另外,由检测结果还可发现,采样地点 C 浏阳河双江口处河水中的高氯酸盐含量要高于采样地点 D 柞冲镇河段,这可能是由于浏阳市区没有花炮生产企业,河水流经市区时被排入的城镇污水处理厂排水稀释从而降低河水中高氯酸盐含量,但当河水再次流经柞冲镇、普济镇、官桥乡、镇头镇、柏加镇这些有花炮生产的乡镇时,其水体中的高氯酸盐含量又表现为上升。

由表 3 浏阳河段地下水中的高氯酸盐含量的检测结果可见,浏阳河中上游、中游及下游河段附近的地下井水中的高氯酸盐含量要高于上游河段的地下井水,有可能受到高氯酸盐污染,其中采样地点 C 双江口河段的地下井水中高氯酸盐含量在丰水期时已略微高于 EPA 推荐的饮用水等效水平(Drinking Water Equivalent Level, DWEL)24.5 μg·L⁻¹^[17],可能不宜作为直接饮用水源。

2.2 风险评价

在对浏阳农村地区人群的饮用水源情况调查^[14]中发现,该地区人群中约一半左右饮用泉水,1/3 左右饮用地下井水,也有极少数人饮用河水。因此,根据健康风险评价模型及相应参数,计算了调查区域的浏阳河水、地下井水和泉水中高氯酸盐经饮用水摄入途径对成人及儿童产生的健康风险,结果见表 4。

由表 4 数据可见,浏阳河上游大围山镇地区的

河水经饮用水摄入途径对儿童及成人产生的健康风险 HQ 值均小于 1,在可接受水平范围内,而浏阳河中上游、中游和下游调查点处的河水经饮用水摄入途径对儿童及成人产生的健康风险 HQ 值均大于 1,超出可接受水平,可能会对 人体健康产生危害。由对地下水的风险评价结果可见,除浏阳河中上游地下井水外,其余各调查点处的地下井水和泉水经饮用水摄入途径对儿童及成人产生的健康风险 HQ 值均小于 1,在可接受水平范围内。比较各河段的河水、地下井水和泉水的 HQ 值可见,除上游河段调查区域外,其余调查区域都呈现出河水>地下井水>泉水的结果,从另一方面提示,选饮用水源时,泉水优于浅层地下井水,更优于河水。

高氯酸盐污染环境后可经呼吸、饮水、土壤摄食、食物摄入等各种途径进入人体。虽然本研究中的调查区域的地下井水 HQ 值尚未超过 1,但已经很接近 1,如果再考虑其他暴露途径,该地区人群的高氯酸盐暴露的累积危害商数可能会超过 1,对人体健康产生危害。目前已有文献报道,不仅在水、土壤中发现有高氯酸盐污染,在海草、烟草、农产品、人乳和人尿中都发现了高氯酸盐的存在^[18]。许多植物包括农作物可以吸收富集高氯酸盐,如生菜、黄瓜、蕃茄、紫花苜蓿、水果、小麦、大豆等^[19-21],其中,生菜的幼苗在叶子中聚积高氯酸盐的程度可高达 100 倍以上。因此,在高氯酸盐污染区域,经食物链间接摄入的高氯酸盐所产生的风险有可能要高于通过饮水直接摄入途径,美国的一份研究^[22]已经表明在美国 6~84 岁人群中,饮食和饮水都是高氯酸盐的重要暴露途径,饮食对于尿中高氯酸盐的贡献要大于饮用水。

2.3 不确定性分析

本研究虽然在布点、采样中都严格参照相关技术规范进行,分析测试中也采用了严格的质量控制,但仍有不足之处。

由于在浏阳河的上游、中上游、中游、下游各河段只采集了一个断面的水样,样品偏少,对各河段河水中高氯酸盐含量的代表性有影响。泉水样品采集数量也偏少,这主要是由于当地饮用泉水源数目有限,一个村庄或多个村庄往往共用一处饮用泉水源。

在风险评价中,也存在一些不确定性因素。例如,儿童的暴露参数主要是直接引用美国的参数,而美国儿童的生活习惯、体质等都与中国儿童有所不同,这些参数的引用将会给健康风险评价的结果带来不确定性,与实际情况产生偏差。

表 4 高氯酸盐经饮水途径的危害商数(HQ)

Table 4 Hazard quotient values for perchlorate caused by water ingestion pathway

河段	采样地点	成人			儿童		
		河水	地下井水	泉水	河水	地下井水	泉水
上游	A	0.08	0.16	0.06	0.06	0.11	0.04
	B	0.22	0.06	0.12	0.16	0.04	0.09
中上游	C	6.43	1.89	0.49	4.67	1.37	0.36
中游	D	2.19	0.96	0.30	1.59	0.70	0.22
下游	E	3.93	0.43	0.07	2.85	0.31	0.05

3 结论

(1)浏阳市境内的浏阳河中上游、中游、下游河水中高氯酸盐含量远远高于上游河段,提示浏阳河水中上游、中游、下游河水已经受到高氯酸盐污染。浏阳河流经乡镇的烟花爆竹企业可能是河水中高氯酸盐污染的重要污染源。

(2)浏阳河中上游、中游及下游河段附近的地下井水中的高氯酸盐含量要高于上游河段的地下井水,表明有可能受到了高氯酸盐污染。

(3)健康风险评价结果显示,浏阳河中上游、中游和下游河水及中上游调查点处的地下井水直接作为饮用水源,可能会对人体健康产生危害。

参考文献:

- [1] Greer M A, Goodman G, Pleus R C, et al. Health effects assessment for environmental perchlorate contamination: The dose response for inhibition of thyroidal radioiodine uptake in humans[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2002, 110(9): 927-937.
- [2] 李 琴, 孟 伟, 张金良, 等. 高氯酸盐的健康危害研究现状[J]. 毒理学杂志, 2009, 23(3): 250-252.
LI Qin, MENG Wei, ZHANG Jin-liang, et al. Research status on health hazard of perchlorate[J]. *Journal of Toxicology*, 2009, 23(3): 250-252.
- [3] US EPA. Drinking water contaminant candidate list 2; final notice[Z]. *Federal Register*, 2005, 70(36): 9071-9077.
- [4] Urbansky E T. Perchlorate as an environmental contaminant [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2002, 9(3): 187-192.
- [5] Her N, Jeong H, Kim J, et al. Occurrence of perchlorate in drinking water and seawater in South Korea[J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2011, 61(2): 166-172.
- [6] Tikkanen M W. Development of a drinking water regulation for perchlorate in California[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 567(1): 20-25.
- [7] 浏阳市地方志编纂委员会. 浏阳市志: 1988—2002[M]. 北京: 方志出版社, 2007: 77-78.
Liuyang local records committee. Liuyang city local records: 1988—2002[M]. Beijing: Fangzhi Press, 2007: 77-78.
- [8] Shi Y, Zhang P, Wang Y, et al. Perchlorate in sewage sludge, rice, bottled water and milk collected from different areas in China[J]. *Environment International*, 2007: 955-962.
- [9] 张 萍, 史亚利, 蔡亚岐, 等. 大体积进样离子色谱法测定环境水样中高氯酸根[J]. 分析化学研究简报, 2006, 34(11): 1575-1578.
ZHANG Ping, SHI Ya-li, CAI Ya-qi, et al. Determination of perchlorate in nature water by ion chromatography with large volume injection[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2006, 34(11): 1575-1578.
- [10] National Research Council. Risk assessment in federal government: Managing the process[M]. Washington DC: National Academy Press, 1983.
- [11] US EPA. Perchlorate and perchlorate salts[EB/OL]. [2013-02-17]. <http://www.epa.gov/NCEA/iris/subst/1007.htm>.
- [12] US EPA. Risk assessment guidance for superfund: volume I—human health evaluation manual (Part A). Interim Final[S]. EPA/540/1-89/002, 1989.
- [13] US EPA. Exposure factors handbook[S]. EPA/600/P-95/002F a-c. 1997.
- [14] 李 琴, 林海鹏, 秦 娟, 等. 中国浏阳农村地区人群暴露参数[J]. 环境科学研究, 2013, 26(6): 658-665.
LI Qin, LIN Hai-peng, QIN Juan, et al. Exposure factors in rural areas of Liuyang in China[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2013, 26(6): 658-665.
- [15] Isobe T, Ogawa S P, Sugimoto R, et al. Perchlorate contamination of groundwater from fireworks manufacturing area in South India[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2012, doi: 10. 1007/s10661-012-2972-7.
- [16] Wu Q, Oldi J F, Kannan K. Fate of perchlorate in a man-made reflecting pond following a fireworks display in Albany, New York, USA[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2011, 30(11): 2449-2455.
- [17] Mary T. Perchlorate contamination of drinking water: Regulatory issues and legislative actions[R]. CRS Report RS21961, 2008.
- [18] MacMillan D K, Dalton S R, Bednar A J, et al. Influence of soil type and extraction conditions on perchlorate analysis by ion chromatography[J]. *Chemosphere*, 2007, 67(2): 344-350.
- [19] Yu L, Cañas J E, Cobb G P, et al. Uptake of perchlorate in terrestrial plants[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2004, 58(1): 44-49.
- [20] Jackson W A, Joseph P, Laxman P, et al. Perchlorate accumulation in forage and edible vegetation[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, 53(2): 369-373.
- [21] Sanchez C A, Krieger R I, Khandaker N R, et al. Potential perchlorate exposure from *Citrus* sp. irrigated with contaminated water[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 567(1): 33-38.
- [22] Lau F K, Decastro B R, Mills-Herring L, et al. Urinary perchlorate as a measure of dietary and drinking water exposure in a representative sample of the United States population 2001—2008[J]. *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology*, 2012, doi: 10. 1038/jes. 2012. 108.