

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2016.02.2015042803

胡春华, 陈禄禄, 李艳红, 等. 环鄱阳湖区水稻-土壤有机氯农药污染及健康风险评价[J]. 环境化学, 2016, 35(2): 355-363
HU Chunhua, CHEN Lulu, LI Yanhong, et al. Distribution and health risk assessment of organ chlorine pesticides in rice and soil in the area around Poyang Lake[J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(2): 355-363

环鄱阳湖区水稻-土壤有机氯农药污染及健康风险评价*

胡春华¹ 陈禄禄¹ 李艳红^{1,2**} 王茂林¹ 周晓岚¹ 吴 瑄¹

(1. 南昌大学鄱阳湖环境与资源利用教育部重点实验室, 南昌, 330029; 2. 江西省水利科学研究院, 南昌, 330047)

摘 要 针对环鄱阳湖区水稻和土壤中有有机氯农药的污染状况,从环鄱阳湖区 11 个县市采集水稻及土壤样品,利用 GC-ECD 对有机氯残留进行测定,并利用健康风险评价模型对该地区水稻中有有机氯残留所致风险进行评价.结果表明,环鄱阳湖区水稻及土壤中六六六、滴滴涕、七氯、六氯苯、氯丹均有检出,其中 DDTs 和 HCHs 含量较高,土壤中二者平均含量分别为 $6.25\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $10.64\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,水稻中二者平均含量分别为 $4.65\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $9.16\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,DDTs 和 HCHs 是主要的有机氯污染物;土壤有机氯的来源主要是由于历史上农药防治害虫的大量使用残留和工业生产带来的新的有机污染源的输入,工农业发达地区有机氯农药残留高于工农业欠发达地区,土壤中有机氯对水稻中 p,p' -DDD、 p,p' -DDE、 o,p' -DDT、 β -HCH、 γ -HCH、环氧七氯、氯丹等有机氯含量的贡献很大,是水稻中有有机氯残留的主要污染来源.健康风险评价结果显示,各类有机氯污染物对人体的健康风险较低,总风险为 $38.23\times 10^{-13}\ \text{a}^{-1}$,属于可接受水平.
关键词 水稻, 土壤, 有机氯农药, 健康风险评价, 环鄱阳湖地区.

Distribution and health risk assessment of organ chlorine pesticides
in rice and soil in the area around Poyang Lake

HU Chunhua¹ CHEN Lulu¹ LI Yanhong^{1,2**} WANG Maolin¹ ZHOU Xiaolan¹ WU Xuan¹

(1. Key Lab of Lake Ecology and Bio-resource Utilization of Poyang Lake, Ministry of Education, Nanchang University, Nanchang, 330029, China; 2. Jiangxi Provincial Institute of Water Science, Nanchang, 330047, China)

Abstract: The objective of this research is to investigate the organic chlorine pesticides (OCPs) pollution in rice and soil in the area around Poyang Lake. Rice and soil samples were collected from eleven counties and cities around the lake, and the samples were analyzed for OCPs by GC-ECD technology. The OCPs from the rice samples were evaluated with the health risk assessment model. The results showed that DDTs, HCHs, heptachlor, HCB and chlordane were detected in both the rice and soil samples. Among them the residual concentrations of DDTs and HCHs were especially

2015 年 4 月 28 日收稿 (Received: April 28, 2015)

* 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2008 zx07526-008-03); 国际科技合作项目 (2006DFB91920); “十一五”国家科技支撑计划重点项目 (2007BAB23C02); 国家自然科学基金 (40672159, 41040032, 41261097); 鄱阳湖环境与资源利用重点实验室支持项目 (13005879, 13005870); 中国经济改革实施技术援助项目 (支援期 TCC5 jxspyzh09-03) 资助.

Supported by the National Water Pollution Control and Treatment Science and Technology Major Project (2008 zx07526-008-03); Key Program for International S&T Cooperation Projects of China (2006DFB91920); Key Projects in the National Science & Technology Pillar Program during the Eleventh Five-year Plan Period (2007BAB23C02); National Natural Science Foundation of China (40672159, 41040032, 41261097); Key Laboratory of Poyang Lake Environment and Resource Utilization (13005879, 13005870); China Economic Reform Implementation Project (TCC5 jxspyzh09-03).

* ** 通信联系人, Tel: 13970900657, E-mail: ouyangyinghui@126.com.

Corresponding author, Tel: 13970900657, E-mail: ouyangyinghui@126.com.

higher, and were the main organic pollutants. Their contents in soil were $6.25 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ and $10.64 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, respectively, and in rice were $4.65 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ and $9.16 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, respectively. The OCPs in soil were mainly originated from the historic use of organic chlorine pesticides and organic pollution from modern industrial production. The residual concentrations of OCPs in industry-Developed areas were much higher than those in the under-Developed areas. The OCPs in soil were the main pollution source of OCPs in rice, and were the major contributor to p,p' -DDD, p,p' -DDE, o,p' -DDT, β -HCH, γ -HCH, Heptachlorepoxy and Chlordane content in the rice. The results from the health risk assessment model indicated that the health risk from OCPs in rice was low, and was at an acceptable level.

Keywords: rice, soil, organic chlorine pesticides (OCPs), health risk assessment, Poyang Lake.

有机氯农药(OCPs)是广泛存在于自然界中的一种理化性质稳定,难以降解,具有致癌、致畸、致突变效应以及对生态系统产生持久破坏的持久性有机污染物(POPs)^[1-4].自1983年开始,有机氯农药在我国被逐渐禁止使用.同时,滴滴涕(DDTs)、六六六(HCHs)、氯丹、七氯等有机氯农药是《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》规定首批控制的持久性有机污染物^[4].但由于有机氯农药的环境持久性,在土壤中具有长达数年的半衰期^[5-6],使得在有机氯农药大量使用过的地区,环境中依旧有大量有机氯农药残留.有机氯农药具有高亲脂性,在食物链的作用下,有机氯农药进入人体^[7-10],可以积累、富集在人体组织器官中,给人体带来健康危害问题^[11].

目前,有关有机氯农药残留的研究已取得了大量的成果,主要集中在土壤^[3,12-13]、水体^[14-15]、沉积物^[16-17]、鱼类^[18-19]等方面.环鄱阳湖区拥有全省10%的土地面积,人口占全省的14.98%.是江西省主要的粮食生产基地,主要种植水稻、棉花、豆类、甘蔗、蔬菜等,提供的粮食占全省的17%,棉花占31%,油料占21%.为防治害虫,有机氯农药曾被广泛使用,致使该类农药禁用多年后,仍有不同程度的残留.近年来,随着江西省实施工业化、城市化为主导的发展战略,鄱阳湖区产业结构正在发生改变,工业化、城市化进入初期阶段,并步入快速发展时期,依托南昌、九江等大中城市,纺织、化工、机械、服装及粮食、水产品加工等工业企业不断发展壮大.工业发展直接影响工业废水排放情况,工业废水的排放已经影响到了农业产品的质量.

本文以环鄱阳湖区水稻及其种植土壤为研究对象,比较国内和国际上一些地区土壤中的有机氯的残留情况,得出环鄱阳湖区农药残留的区域独特性,初步对有机氯污染物进行健康风险评价,以期环鄱阳湖区控制有机氯残留污染提供科学依据.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 样品采集与处理

于2013年7月份根据环鄱阳湖区各区县的面积,人口及经济状况选取采样县区,分别选取:南昌市(包括南昌县和新建县)永修县、德安县、星子县、九江市辖区、湖口县、都昌县、鄱阳县、余干县、进贤县.按网格布点法采集了环鄱阳湖区11个县市的120个水稻及土壤样品,以达到全面表征环鄱阳湖区水稻及土壤中有机氯农药的残留状况(图1).每个土壤样品采集0—20 cm深的土壤,并进行等量混匀,土壤风干后,磨碎,过筛,低温保存,以备后处理和分析用.水稻样品采集时,避开田边,按梅花形采样法采样,每个采样点选取的水稻植株平均高度为80—90 cm,采取生长成熟,颗粒饱满的水稻0.5 kg,带回实验室,洗净、晾干、粉碎,在-20℃冰箱中保存,备测.

参考国标法(GB/T 5009.19—2008),将粉碎的水稻样静置至室温,取10.00 g水稻样置于100 mL具塞锥形瓶中,再取2.00 g硅藻土混匀,加入60 mL(体积分数1:1)的石油醚/丙酮溶液,摇匀塞紧后用超声波清洗器在40℃时提取40 min.萃取完后加1.00 g活性炭摇振1 min后抽滤,将滤液转至分液漏斗中,加入50 mL $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 溶液振荡1 min,弃去下层溶液;在提取液中加入4 mL浓硫酸,振荡1 min,重复此操作4—5次,直至提取液透明和硫酸层几乎无色且界面清晰时为止;再在提取液中加

入 20 mL 20 g·L⁻¹ Na₂SO₄·10H₂O 溶液,摇振 10—20 次,重复此操作至呈中性为止.将提取液转入装有适量无水 Na₂SO₄的筒形漏斗中脱水,在 35 ℃ 的水浴条件下浓缩至 2—3 mL,将浓缩液移入离心管中,定容至 10 mL,备测.

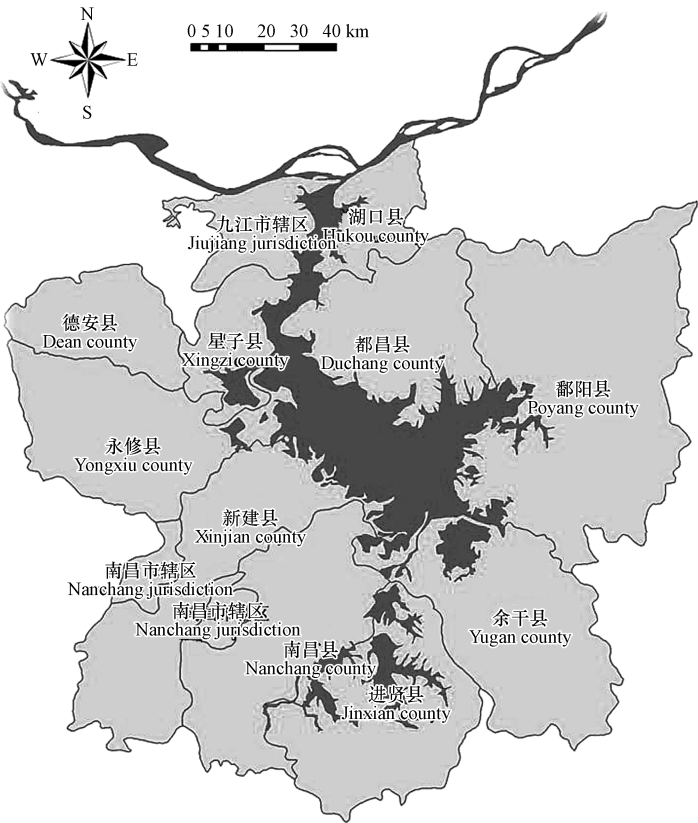


图 1 采样区域
Fig.1 The region of sampling

参考标准(YC/T 386—2011),称取 10.00 g 水稻土样和 2.00 g 硅藻土混合均匀,用 60 mL 的石油醚/丙酮溶液(体积分数 1:1)浸泡 12 h 后超声波提取 40 min.将萃取完的样品用布氏漏斗抽滤,将滤液装入分液漏斗中,加入 50 mL 20 g·L⁻¹硫酸钠溶液,振荡 1 min,弃去下层丙酮溶液.在上层提取液中加入 4 mL 浓硫酸,振荡 1 min,弃去硫酸层,重复 4—5 次.在此提取液中加入 20 mL 20 g·L⁻¹ Na₂SO₄·10H₂O 溶液,摇振 10—20 次,弃去水层,重复此操作至溶液呈中性为止.提取液经无水硫酸钠干燥后在旋转蒸发仪上浓缩至 2—3 mL 并移入 10 mL 的离心管中,用石油醚定容至 10 mL,备测.

1.2 回收率实验

有机氯农药采用 Agilent 6890N-59731 型气相色谱仪-⁶³Ni 电子捕获检测器(GC- ECD)测定,色谱柱 HP-5 (5% Phenyl Methyl Siloxane 30 m×320 μm×0.25 μm).有机氯农药标准物质(由农业部环境保护科研监测所认证)包括 α-HCH、β-HCH、γ-HCH、δ-HCH、p,p'-DDE、p,p'-DDD、p,p'-DDT、o,p'-DDT、氯丹、七氯、环氧七氯.在样品分析过程中,在水稻样品和土壤样品中分别加入 10 mL 浓度为 10 μg·L⁻¹的混标溶液,进行加标回收,经 4 次平行实验得到平均回收率.结果表明该方法对水稻样品和土壤样品中有机氯农药的回收率分别达到 82%—117%、83%—119%,符合美国环保局 EPA 分析方法对有机氯农药分析回收率的要求^[20],相对标准偏差为 4.1%—9.5%,各待测物质的方法检测限为 0.05—0.36 μg·kg⁻¹.

1.3 评价方法

本文使用化学非致癌物质人体健康危害风险度计算模型^[21-22]来评价环鄱阳湖区水稻中 OCPs 对当地居民的健康风险,化学非致癌物健康风险评价模型是国内对有机氯进行健康风险评价的常用方法^[21,23].此健康风险度计算模型为:

$$R^n = \sum_{i=1}^l R^n_{ij}$$

(1)

$$R_{ij}^n = (D_{ij} \times 10^{-6} / \text{RfD}_{ig}) / 70$$

(2)

$$D_{ij} = 500C_i \times 10^{-6} / 70$$

(3)

式中, R^n 为综合风险度(a^{-1}), R_{ig}^n 为化学非致癌物 i 经食入途径的人均健康风险度(a^{-1}), D_{ig} 为化学非致癌物 i 经食入途径的单位体重暴露剂量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$). RfD_{ig} 为非致癌污染物 i 的食入途径参考剂量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$); 70 为人均寿命(a), 500 为人均日大米最大摄入量(g); C_i 为化学致癌物 i 浓度($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$); 70 为人均体重(kg). 参考 EPA 标准^[24], DDT 的 RfD_{ig} 值为 $5 \times 10^{-4} \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, HCH 的 RfD_{ig} 值为 $8 \times 10^{-4} \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, 七氯(包含环氧七氯) RfD_{ig} 值为 $5 \times 10^{-4} \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, 六氯苯 RfD_{ig} 值为 $8 \times 10^{-4} \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, 氯丹 RfD_{ig} 值为 $5 \times 10^{-4} \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 土壤中有机氯农药含量及组成特征

2.1.1 土壤有机氯含量

对环鄱阳湖区水稻田土壤采集的样品进行有机氯的测定(表 1), 除 p,p' -DDT 外, 其他种类有机氯含量均有检出, 且含量处于较低水平. DDTs 的平均含量为 $6.25 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 范围在 $1.69\text{—}16.17 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 检出率为 88%; HCHs 的平均含量为 $10.64 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 范围在 $\text{ND}\text{—}25.65 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 检出率为 63%; 七氯和环氧七氯的平均含量分别为 1.88 、 $1.63 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 范围分别为 $\text{ND}\text{—}9.05$ 、 $\text{ND}\text{—}7.41 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 检出率分别为 42%、38%; 六氯苯的平均含量为 $0.21 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 范围在 $\text{ND}\text{—}8.02 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 检出率为 17%, 氯丹平均含量为 $2.05 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 范围在 $\text{ND}\text{—}6.71 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 检出率为 63%. 由表 1 可知, DDT 类及 HCH 类有机农药在土壤中的含量高于七氯、环氧七氯、六氯苯、氯丹, 有机氯在土壤中依旧存在残留, 但不同种类有机氯检出率均没有达到 100%, 可能原因为不是在所有采样区域历史上都存在各类有机农药的大量使用, 同时, 现阶段没有新的工业污染源引入.

表 1 土壤中有机氯含量
Table 1 Content of organochlorine pesticides in soil

检测物质 Detected compounds	范围 Range/($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	平均值 Average concentration /($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	检出率 Detection ratio/%
p,p' -DDE	ND—8.34	3.01	96
p,p' -DDD	ND—8.06	2.49	67
p,p' -DDT	ND	ND	0
o,p' -DDT	ND—5.12	0.75	8
ΣDDTs	1.69—16.17	6.25	88
α -HCH	ND—7.69	2.42	25
β -HCH	ND—10.63	6.32	61
γ -HCH	ND—3.68	0.18	4
δ -HCH	ND—8.08	1.72	29
ΣHCHs	ND—25.65	10.64	63
七氯 Heptachlor	ND—9.05	1.88	42
环氧七氯 Heptachlor epoxide	ND—7.41	1.63	38
六氯苯 HCB	ND—8.02	0.21	17
氯丹 Chlordane	ND—6.71	2.05	63

注: ND 表示未检测出,下同.ND, not detected, the same below.

参考土壤环境质量标准 GB 15618—2008, DDTs 和 HCHs 的环境质量一级标准限值分别为 $50 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $10 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$. 检测到的环鄱阳湖区 DDTs 含量范围为 $1.69\text{—}16.17 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 均未超出国家土壤环境一级限量标准; HCHs 含量范围为 $\text{ND}\text{—}25.65 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 永修、星子、九江、湖口有部分样品检测出的 HCHs 含量超出国家土壤环境一级限量标准.

2.1.2 土壤有机氯农药的残留组成

从 HCH 和 DDT 的组成分析,土壤中只检测出了 DDT 的 3 种异构体,*p,p'*-DDE、*p,p'*-DDD 和 *o,p'*-DDT。*p,p'*-DDT 的含量未检测出,3 种异构体的平均含量大小为 *p,p'*-DDE>*p,p'*-DDD>*o,p'*-DDT,对应平均含量分别为 3.01 μg·kg⁻¹、2.49 μg·kg⁻¹、0.75 μg·kg⁻¹,其最大检出含量为 *p,p'*-DDE 8.34 μg·kg⁻¹,*p,p'*-DDD 8.06 μg·kg⁻¹,*o,p'*-DDT 5.12 μg·kg⁻¹。HCH 的 4 种异构体均有检出,平均含量大小为 β-HCH>α-HCH>δ-HCH>γ-HCH,对应平均含量分别为 6.32、2.42、1.72、0.18 μg·kg⁻¹;β-HCH 的检出率为 61%,α-HCH、δ-HCH 检出率分别为 25%、29%,γ-HCH 检出率为 4%。从土壤中 HCH 的组成来看,β-HCH 的残留量最大,γ-HCH 的残留量最小,这与已有的研究结果^[6]得到的 HCH 土壤残留特征一致。HCHs 的这 4 种异构体在环境中的降解速率为 α-HCH>γ-HCH>δ-HCH>β-HCH,β-HCH 的化学性质相对于其它 3 种异构体更稳定,使其在环境中残留量最高,γ-HCH 的残留量最小,因为 4 种异构体中它的挥发性最强。

2.2 水稻中有机氯农药含量及组成特征

2.2.1 水稻有机氯含量

土壤中有机氯农药可通过富集作用进入到植物体内,在植物的不同组织和器官中积累。对环鄱阳湖区农田水稻样品进行有机氯的测定,除 *p,p'*-DDT 外,其他种类有机氯含量均有检出,且含量处于较低水平(表 2)。测定结果表明,DDTs 的平均含量为 4.65 μg·kg⁻¹,范围在 ND—17.52 μg·kg⁻¹,检出率为 82%;HCHs 的平均含量为 9.16 μg·kg⁻¹,范围在 ND—26.26 μg·kg⁻¹,检出率为 91%;七氯和环氧七氯的平均含量分别为 2.05、2.32 μg·kg⁻¹,范围 ND—4.08、ND—6.21 μg·kg⁻¹,检出率为 82%、45%;六氯苯的平均含量为 1.89 μg·kg⁻¹,范围在 ND—4.84 μg·kg⁻¹,检出率为 45%,氯丹平均含量为 2.81 μg·kg⁻¹,范围在 ND—8.70 μg·kg⁻¹,检出率为 55%。

表 2 水稻有机氯含量
Table 2 Content of organochlorine pesticides in rice

检测物质 Detected compounds	范围 Range/(μg·kg ⁻¹)	平均值 Average concentration/(μg·kg ⁻¹)	检出率 Detection ratio/%
<i>p,p'</i> -DDE	ND—6.54	0.72	27
<i>p,p'</i> -DDD	ND—8.15	2.89	55
<i>p,p'</i> -DDT	ND	ND	0
<i>o,p'</i> -DDT	ND—3.06	1.04	45
ΣDDTs	ND—17.52	4.65	82
α-HCH	ND—9.52	3.29	82
β-HCH	ND—4.31	0.91	18
γ-HCH	ND—6.60	2.37	55
δ-HCH	ND—5.85	2.59	73
ΣHCHs	ND—26.26	9.16	91
七氯 Heptachlor	ND—4.08	2.05	82
环氧七氯 Heptachlor epoxide	ND—6.21	2.32	45
六氯苯 HCB	ND—4.84	1.89	45
氯丹 Chlordane	ND—8.70	2.81	55

参考食品安全国家标准 GB 2763—2014,HCH 允许的再残留量为 50 μg·kg⁻¹,DDT 允许的再残留量为 100 μg·kg⁻¹,七氯(七氯和环氧七氯总量)允许的再残留量为 20 μg·kg⁻¹,氯丹允许的再残留量 20 μg·kg⁻¹。由实验所得数据可知环鄱阳湖区水稻有机氯农药残留均符合国家食品安全标准。

2.2.2 水稻有机氯农药残留组成

水稻中 HCH 类和 DDT 类有机氯农药含量高于其他类有机氯农药的含量,从 HCH 和 DDT 的组成分析,水稻中只检测出了 DDT 的 3 种异构体,分别为 *p,p'*-DDE、*p,p'*-DDD 和 *o,p'*-DDT,水稻中 *p,p'*-DDT 的含量未检测出,检测出的 3 种异构体的含量大小为 *p,p'*-DDD>*o,p'*-DDT>*p,p'*-DDE,平均含量分别为 2.89、1.04、5.12 μg·kg⁻¹。HCH 的 4 种异构体均有检出,平均含量大小为 α-HCH>δ-HCH>γ-HCH>β-HCH。α-HCH、δ-HCH 检出率分别为 82%、73%,γ-HCH 检出率为 55%,β-HCH 的检出率为 18%。水稻中

HCH 和 DDT 的不同异构体的含量大小与土壤中不同异构体的含量大小相比存在不同,在土壤中,*p,p'*-DDE 的含量最大,而水稻中 *p,p'*-DDD 的含量高于其他两种异构体含量,土壤中 β -HCH 的含量在 4 种异构体之间含量最大,达到 $6.32\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,水稻中则是 α -HCH 含量高于其他 3 种异构体的含量,并且水稻中 β -HCH 的含量只有 $0.91\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$.

2.3 健康风险评价

水稻是江西省的主要粮食作物,水稻是居民主食,因此对水稻进行健康风险评价具有重要意义.如图 2 为环鄱阳湖区水稻中有机氯农药对人体的健康风险值.有机氯农药对人体的总风险为 $38.23\times 10^{-13}\text{ a}^{-1}$,DDTs 对人体的健康风险值为 $9.49\times 10^{-13}\text{ a}^{-1}$,HCHs 对人体的健康风险值为 $11.68\times 10^{-13}\text{ a}^{-1}$,七氯(含环氧七氯)对人体的健康风险值为 $8.92\times 10^{-13}\text{ a}^{-1}$,六氯苯对人体的健康风险值为 $2.41\times 10^{-13}\text{ a}^{-1}$,氯丹对人体的健康风险值为 $5.73\times 10^{-13}\text{ a}^{-1}$,按风险值大小排序为 HCHs>DDTs>七氯>氯丹>六氯苯.健康风险评价结果来看,居民对水稻的食用是安全的,环鄱阳湖区检测到的不同种类有机氯农药的健康风险度均远低于国际辐射防护委员会推荐的最大可接受值 $5.0\times 10^{-5}\text{ a}^{-1}$.环鄱阳湖区水稻中 DDTs、HCHs、七氯、六氯苯、氯丹的健康风险处于较低的水平,不会对人体产生较大危害.DDTs 和 HCHs 的健康风险值高于其他几类有机氯的健康风险值,这与历史上 DDTs 和 HCHs 的大量使用有关.水稻中有机氯农药对人体的健康风险值较低,但由于有机氯农药能够在人体中进行富集,水稻中有机氯农药对人体存在一定的潜在威胁.

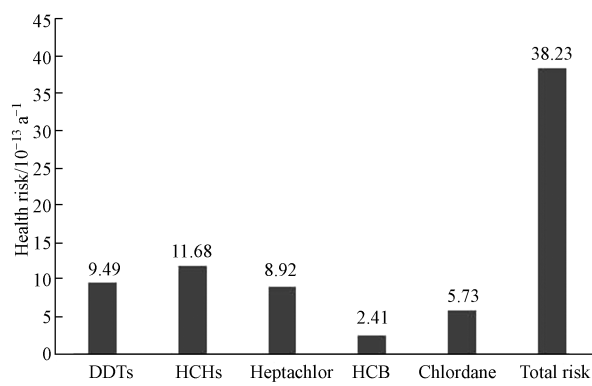


图 2 环鄱阳湖区水稻有机氯健康风险评价
Fig.2 Health risk assessment of organochlorine pesticides around Poyang Lake

2.4 土壤有机氯农药来源分析

环鄱阳湖区土壤中有机氯农药残留主要是 HCHs 和 DDTs,总体上都没有超过国家土壤环境一级限量标准,其来源主要是历史残留和河流引水灌溉,随着经济的发展在工业发展较快的地方有新污染出现.土壤中 DDTs 的组成特征图见图 3,该图为等边三角形,3 个顶点分别为 DDT、DDD 和 DDE,XYZ 轴分别代表 DDE、DDT、DDD 占总 DDTs 的质量比,根据 Hitch 等的研究成果^[25],该三角形可以划分为 A、B、C 的 3 个区域,分别命名为 DDE 区、DDT 区和 DDD 区,在 A 区的所有样点,其 $W_{\text{DDT}}/(W_{\text{DDD}}+W_{\text{DDE}})>1$,表明有新的 DDT 输入;在 B 区的所有样点, $W_{\text{DDD}}/W_{\text{DDE}}>1$,表明代谢产物主要为 DDD,并且其代谢环境为厌氧条件;在 C 区的所有样点, $W_{\text{DDD}}/W_{\text{DDE}}<1$,表明代谢产物主要为 DDE,并且其代谢环境为好氧条件,根据采样点在三角图中的位置,就可判断各个采样点土壤中 DDT 组成特征和代谢条件.一方面,由图 3(a)可知,环鄱阳湖区土壤大部分地区在三角组分图中位于 A 区域,由于水稻和蔬菜采样在环鄱阳湖区的分布相同,其新污染源的出现也具有相似性^[12],因此在余干、都昌、星子、德安、永修、进贤、湖口等地的土壤中有新的 DDT 输入;另一方面,环鄱阳湖流域沉积物中的有机氯分布如图 3(b)所示,在以抚河和三江口为代表的河流和入湖口,有新的 DDT 出现,1983 年已禁止生产和使用 DDT,但迄今为止,三氯杀螨醇仍在大量使用,其中间体残留物是环境中新 DDT 的重要来源^[26],环鄱阳湖水稻的灌溉大量从河流取水,以抚河为典型的代表,故新污染输入河流继而作为灌溉水是水稻中有机氯新污染的主要来源.

土壤中残留的有机氯浓度与工农业的发展程度有关,表现为工农业发达地区>工农业欠发达地区,土壤中有机氯的来源为历史有机氯农药使用残留.HCHs 和 DDTs 是残留于环境中典型的有机氯农药污染物,在许多国家都被列为优先检测污染物,国内外一些已有的研究结果(表 3)所示,中国香港地区和贵州红枫湖地区工业不多,红枫湖地区更是国家 A 级保护区,因此 HCHs 和 DDTs 含量相对其他地区较少;河西走廊是西北地区商品粮基地,HCHs 含量范围为 $0.07\text{—}9.16\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,DDTs 含量范围 $0.22\text{—}53.69\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,总体污染水平较低;研究的天津地区农作物的灌溉水来自于工业污水,导致 HCHs 和 DDTs 的含量较高,分别为 $5.6\text{—}22.7$ 、 $17.0\text{—}115.4\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$;吉林地区和浙北地区均为工农业发达地区,

HCHs 和 DDTs 的含量高于其他工业不发达地区;北京地区和美国阿拉巴马州地区工业均很发达,DDTs 的最大检出值也远超出国家土壤环境一级标准,含量范围分别为 0.13—1830 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,13.87—105.10 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$;环鄱阳湖区是粮食基地,同时,在环鄱阳湖区也存在一些工业区,环鄱阳湖区检测到的 DDTs 和 HCHs 含量范围为 1.69—16.17 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 ND—25.65 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,DDTs 的含量处于较低水平,HCHs 的含量处于中等水平.以上研究表明,在工业和农业发达的地区,存在着有机氯污染,且工业和农业越发达,污染越严重.

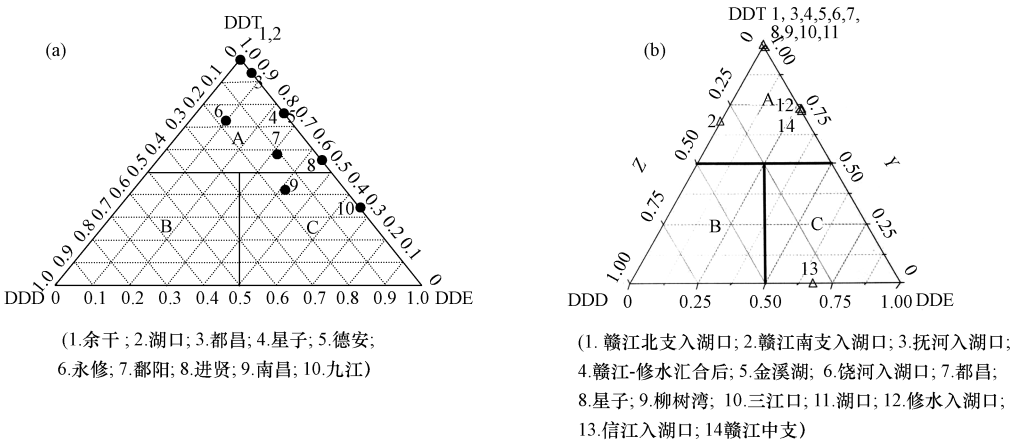


图3 环鄱阳湖区土壤(a)和沉积物(b)DDTs组分三组图

Fig.3 Triangle diagram for DDTs compositions in soil (a) and sediment (b) along Poyang Lake

表3 不同地区表层土壤中有机氯农药残留量比较

Table 3 Comparison of OCPs residues in surface soil from different regions

采样点 Samples	$\Sigma\text{HCHs}/(\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$	$\Sigma\text{DDTs}/(\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$
中国香港 Hong Kong ^[27]	2.5—11.0	ND—5.7
贵州红枫湖地区 Hongfeng reservoir areas, Guizhou ^[28]	2.64—12.44	4.73—30.06
河西走廊 Hexi corridor ^[7]	0.07—9.16	0.22—53.69
天津 Tianjin ^[29]	5.6—22.7	17.0—115.4
吉林松花江流域 shore of Songhua River in Jilin ^[30]	ND—60.98	46.29—266.42
浙北 the northern of Zhejiang ^[31]	0.2—20.1	1.5—362.8
北京 Beijing ^[32]	—	0.13—1830
美国阿拉巴马州 Alabama in America ^[33]	—	13.87—105.10
环鄱阳湖区 area around Poyang Lake	ND—25.65	1.69—16.17

注:“—”未检测 not available.

2.5 水稻-土壤有机氯农药相关性

水稻中有机氯的来源有多种,不同种类有机氯农药的主要来源不同,水稻中有机氯主要来源于土壤和灌溉水,对土壤有机氯的含量和水稻中同种有机氯的含量做相关性分析从而确定土壤有机氯对水稻有机氯含量的贡献.土壤有机氯含量与水稻中同种有机氯含量的相关性分析见表4,土壤中 p,p' -DDD 含量与水稻中 p,p' -DDD 呈现高度正相关,相关系数为 0.883.而 p,p' -DDE、 o,p' -DDT、 β -HCH、 γ -HCH、环氧七氯、氯丹在土壤与水稻中表现为正相关,相关系数分别为 0.479、0.793、0.511、0.639、0.520、0.555. α -HCH、 δ -HCH、七氯、六氯苯在土壤与水稻中呈现正相关,但相关性很弱,相关系数分别为 0.103、0.141、0.244、0.196.相关性分析显示,土壤中有有机氯含量将影响到水稻中有有机氯的含量. p,p' -DDD、 p,p' -DDE、 o,p' -DDT、 β -HCH、 γ -HCH、环氧七氯、氯丹在水稻中的含量与在土壤中的含量具有高度和中度正相关,表明土壤对水稻中这 7 种有机氯农药贡献很强.水稻中这 7 类有机氯农药主要来自土壤中,并且水稻对土壤中有有机氯的吸收富集作用使得水稻中含有不同浓度的有机氯. α -HCH、 δ -HCH、七氯、六氯苯在水稻与土壤中相关性很弱,基本不相关,则土壤对水稻中这 4 种有机氯农药的贡献很弱,水稻中这 4 种有机氯农药的主要输入源不是土壤.

表 4 水稻有机氯含量与土壤有机氯含量相关性分析
Table 4 Correlation analysis of OCPs content in rice and OCPs in soil

类别 Classification	<i>p,p'</i> -DDE	<i>p,p'</i> -DDD	<i>p,p'</i> -DDT	α -HCH	β -HCH	γ -HCH	δ -HCH	七氯 Heptachlor	环氧七氯 Heptachlor epoxide	六氯苯 HCB	氯丹 Chlordane
相关系数 Correlation coefficient	0.479	0.883 *	0.793	0.103	0.511	0.639	0.141	0.244	0.520	0.196	0.555

注: * 在 0.05 水平显著相关, * * 在 0.01 水平显著相关. Notes: * Correlation is significant at the 0.05 level, * * Correlation is significant at the 0.01 level.

3 结论 (Conclusion)

(1) 环鄱阳湖区土壤和水稻中有机氯 DDTs 和 HCHs 的检出率和均值含量高于其他种类有机氯含量, DDTs 和 HCHs 是主要的有机氯残留污染物. 水稻有机氯对人体的健康风险远低于国际辐射防护委员会推荐的最大可接受值, 水稻有机氯农药对人体健康风险处于较低水平, 水稻的食用处于安全水平.

(2) 环鄱阳湖有机氯残留的主要来源是历史残留和灌溉水的引用, 工农业的发展带来了新的污染源输入. 工业越发达的地区, 有机氯的污染越严重, 工业生产中新的有机污染物的排放使当地的土壤环境质量下降.

(3) 环鄱阳湖区土壤有机氯的来源主要是工业生产带来的新的有机污染源的输入, 通过对水稻与土壤有机氯农药的相关性分析表明, 土壤中有机氯对水稻中有机氯含量贡献很大, *p,p'*-DDD、*p,p'*-DDE、*o,p'*-DDT、 β -HCH、 γ -HCH、环氧七氯、氯丹主要来源于土壤.

参考文献 (References)

[1] FU J M, Mai B X, Sheng G Y, et al. Persistent organic pollutants in environment of the Pearl Rivel Delta, China; An overview [J]. Chemosphere, 2003, 52 (9): 1411-1422.

[2] DALY G L, Lei Y D, Teixeira C, et al. Organochlorine pesticides in the soils and atmosphere of Costa Rica [J]. Environmental Science and Technology, 2007, 41 (4): 1124-1130.

[3] 吕金刚, 毕春娟, 陈振楼, 等. 上海崇明岛农田土壤中有机氯农药残留特征 [J]. 环境科学, 2011, 32 (8): 2455-2461.

[3] LV J G, BI C J, CHEN Z L, et al. Characteristics of organochlorine pesticide residues in agricultural soil of Chongming Island in Shanghai [J]. Environment Science, 2011, 32 (8): 2455-2461 (in Chinese).

[4] 岳瑞生. 《关于就某些持久性有机污染物采取国际行动 的斯德哥尔摩公约》及其谈判背景 [J]. 世界环境, 2001, (1): 24-28.

[4] YUE R S. The stochohm convention on implementing international action on certain persistent organic pollutants and the background of its negotiation [J]. World Environment, 2001, (1): 24-28 (in Chinese).

[5] JONES K C, de Voogt P. Persistent organic pollutants (POPs): State of the science [J]. Environment Pollutant, 1999, 100: 209- 221.

[6] 毛潇莹, 丁中原, 马子龙, 等. 兰州周边地区土壤典型有机氯农药残留及生态风险 [J]. 环境化学, 2013, 32 (3): 466-474.

[6] MAO X X, DING Z Y, MA Z L, et al. Typical organochlorine pesticides residues in topsiols and ecological risk of Lanzhou surrounding areas, China [J]. Environment Chemistry, 2013, 32 (3): 466-474 (in Chinese).

[7] 柳敏, 吴有方, 方利江, 等. 河西走廊及兰州地区土壤中典型有机氯农药残留研究 [J]. 农业环境科学学报, 2012, 31 (2): 338-344.

[7] LIU M, WU Y F, FANG L J, et al. Typical organochlorine pesticides residues in the topsoils of Hexi Corridor and Lanzhou area, China [J]. Journal of Agra-Environment Science, 2012, 31 (2): 338-344 (in Chinese).

[8] WONG M H, Leung A O W, Chan J K Y, et al. A review on the usage of POP pesticides in China, with emphasis on DDT loadings in human milk [J]. Chemosphere, 2005, 60: 740-752.

[9] 肖春艳, 郇超, 赵同谦, 等. 降雨中有机氯农药土壤-水界面迁移过程的实验模拟 [J]. 环境化学, 2012, 31 (12): 1953-1959.

[9] XIAO C Y, TAI C, ZHAO T Q, et al. Transport of organochlorine pesticides between the interface of soil and water by rainfall simulation method [J]. Environment Chemistry, 2012, 31 (12): 1953-1959 (in Chinese).

[10] KELLYN B. Tracking POPs across the planet [J]. Environmental Science and Technology, 2006, 40: 4814-4815.

[11] MISHRA K, Sharma, Ramesh C, et al. Contamination levels and spatial distribution of organochlorine pesticides in soils from India [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2012, 76: 215-225.

[12] 胡春华, 周文斌, 易纯, 等. 环鄱阳湖区蔬菜地土壤中有机氯农药分布特征及生态风险评价 [J]. 农业环境科学学报, 2011, 30 (3): 487-491.

[12] HU C H, ZHOU W B, YI C, et al. Distribution and eco-risk evaluation of organ chlorine pesticides in vegetable soil in the area around Poyang Lake, China [J]. Journal of Agra-Environment Science, 2011, 30 (3): 487-491 (in Chinese).

[13] MAHMOOD A, Malik R N, Li Jun, et al. Human health risk assessment and dietary intake of organochlorine pesticides through air, soil and food crops (wheat and rice) alongtwo tributaries of river Chenab, Pakistan [J]. Food And Chemical Toxicology, 2014, 71: 17-25.

- [14] CAI S R, Sun K, Dong S V, et al. Assessment of organochlorine pesticide residues in water, sediment, and fish of the Songhua River, China [J]. *Environmental Forensics*, 2014, 15: 352-357.
- [15] 夏凡, 胡雄星, 韩中豪, 等. 黄浦江表层水体中有机氯农药的分布特征[J]. *环境科学研究*, 2006, 19(2): 11-15.
XIA F, HU X X, HAN Z H, et al. Distribution characteristics of organochlorine pesticides in surface water from the Huangpu River [J]. *Research of Environment Science*, 2006, 19(2): 11-15 (in Chinese).
- [16] 王雁, 何伟, 秦宁, 等. 巢湖表层沉积物中有机氯农药的残留与风险[J]. *环境科学学报*, 2012, 32(2): 308-316.
WANG Y, HE W, QIN N, et al. Residual levels and ecological risks of organochlorine pesticides in surface sediments from Lake Chaohu [J]. *Acta Science Circumstantiae*, 2012, 32(2): 308-316 (in Chinese).
- [17] OLUTONA G O, Ayano S A, Obayomi-Davies O. Organochlorine pesticide in water and bottom sediment from Aiba Reservoir (Southwestern Nigeria) [J]. *Chemistry And Ecology*, 2014, 30(6): 513-531.
- [18] 于志勇, 金芬, 孙景芳, 等. 北京市市场常见淡水食用鱼体内农药残留水平调查及健康风险评价[J]. *环境科学*, 2013, 34(1): 251-256.
YU Z Y, JIN F, SUN J F, et al. Residual levels of pesticides in freshwater fish from Beijing aquatic product markets and health risk assessment [J]. *Environment Science*, 2013, 34(1): 251-256 (in Chinese).
- [19] JOHANNES Y B, Ikenaka Y, Saengtienchai A, et al. Concentrations and human health risk assessment of organochlorine pesticides in edible fish species from a Rift Valley lake—Lake Ziway, Ethiopia [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2014, 106: 95-101.
- [20] Methods for organic chemical analysis of municipal and industrial waste [S]. Method 608-organochlorine pesticides and PCBs.
- [21] 程晨, 陈振楼, 毕春娟, 等. 上海市黄浦江水源地六六六、滴滴涕类内分泌干扰物污染特征分析及健康风险评价[J]. *农业环境科学学报*, 2008, 27(2): 705-710.
CHENG C, CHEN Z L, BI C J, et al. Pollution characteristics and health risk assessment of HCHs, DDTs in drinking water sources of Huangpu River, Shanghai [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(2): 705-710 (in Chinese).
- [22] 胡二邦. 环境风险评价实用技术和方法 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2000: 467-482.
HU E B. *Environment risk assessment and practical techniques and methods* [M]. Beijing: China Environmental Press, 2000: 467-482 (in Chinese).
- [23] 万译文, 康天放, 周忠亮, 等. 北京官厅水库有机氯农药分布特征及健康风险评价[J]. *农业环境科学学报*, 2009, 28(4): 803-807.
WAN Z W, LIAN T F, ZHOU Z L, et al. Distribution and health risk assessment of organochlorine in Beijing guanting reservoir [J]. *Agro-Environment Science*, 2009, 28(4): 803-807 (in Chinese).
- [24] EPA. The Foundation for Global Action on Persistent Organic Pollutants: A United States Perspective [R]. Washington, DC 20460. 2002, 2: 10-12.
- [25] HITCH R K, Day H R. Unusual persistence of DDT in some western USA soil [J]. *Bulletin Environmental Contamination and Toxicology*, 1992, 48(2): 259-264.
- [26] 龙智勇. 鄱阳湖有机氯农药分布特征与来源研究 [D]. 江西: 南昌大学, 2009.
LONG Z Y. Study on organic pollutants sources and their distribution characteristics in Poyang Lake [D]. Jisngxi: Nanchang University, 2009 (in Chinese).
- [27] 章海波, 骆永明, 赵其国, 等. 香港土壤研究 IV: 土壤中有机氯化化合物的含量和组成 [J]. *土壤学报*, 2006, 43(2): 220-225.
ZHANG H B, LUO Y M, ZHAO Q G, et al. Hong Kong soil researches IV: contents and compositions of organochlorines in soil [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2006, 43(2): 220-225 (in Chinese).
- [28] 魏中青, 刘丛强, 梁小兵, 等. 贵州红枫湖地区水稻土多氯联苯和有机氯农药的残留 [J]. *环境科学*, 2007, 28(2): 255-260.
WEI Z Q, LIU C Q, LIANG X B, et al. Residue of PCBs and OCPs in the paddy soil from Hongfeng reservoir ares, Guizhou, China [J]. *Environment Science*, 2007, 28(2): 255-260 (in Chinese).
- [29] 龚钟明, 曹军, 朱雪梅, 等. 天津市郊污灌区农田土壤中的有机氯农药残留 [J]. *农业环境保护*, 2002, 21(5): 459-461.
GONG Z M, CAO J, ZHU X M, et al. Organochlorine pesticide residues in agricultural soils from Tianjin [J]. *Agro-environment Protection*, 2002, 21(5): 459-461 (in Chinese).
- [30] 冯雪, 李剑, 滕彦国, 等. 吉林松花江沿岸土壤中有有机氯农药残留特征及健康风险评价 [J]. *环境化学*, 2011, 30(9): 1604-1610.
FENG X, LI J, TENG Y G, et al. Residues and health risk assessment of organochlorine pesticides in soils on the shore of Songhua River in Jilin City, China [J]. *Environment Chemistry*, 2011, 30(9): 1604-1610 (in Chinese).
- [31] 邱黎敏, 张建英, 骆永明, 等. 浙北农田土壤中 HCH 和 DDT 的残留及其风险 [J]. *农业环境科学学报*, 2005, 24(6): 1161-1165.
QIU L M, ZHANG J Y, LUO Y M, et al. Residues of HCH and DDT in agricultural soil of north of Zhejiang and its risk evaluation [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2005, 24(6): 1161-1165 (in Chinese).
- [32] 史双昕, 周丽, 邵丁丁, 等. 北京地区土壤中有有机氯农药类 POPs 残留状况研究 [J]. *环境科学研究*, 2007, 20(1): 24-29.
SHI S X, ZHOU L, SHAO D D, et al. Studies on residues of organochloride pesticides POPs in the soil in Beijing area [J]. *Research of Environmental Science*, 2007, 20(1): 24-29 (in Chinese).
- [33] HAMER T, Wideman J L, Jantunen L M M, et al. Residues of organochlorine pesticides in Alabama soils [J]. *Environ Pollut*, 1999, 106: 323-332.