

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20131103001

赵李娜,赖子尼,张威振,等. 珠江河网水产品中菊酯类农药残留调查及健康风险评价[J]. 生态毒理学报, 2014, 9(3): 437-444

Zhao L N, Lai Z N, Zhang W Z, et al. Residual Levels and Health Risk Assessment of Pyrethroid Pesticides in Aquatic Products of the Pearl River Delta [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2014, 9(3): 437-444 (in Chinese)

## 珠江河网水产品中菊酯类农药残留调查及健康风险评价

赵李娜<sup>1,2</sup>, 赖子尼<sup>1,\*</sup>, 张威振<sup>1,2</sup>, 曾艳艺<sup>1</sup>, 王超<sup>1</sup>, 杨婉玲<sup>1</sup>, 李秀丽<sup>1,2</sup>, 高原<sup>1</sup>

1. 中国水产科学研究院珠江水产研究所农业部珠江流域渔业生态环境监测中心; 珠江水域渔业生态环境监测与评价功能实验室, 广州 510380

2. 上海海洋大学水产与生命学院, 上海 201306

收稿日期: 2013-11-3 录用日期: 2013-12-26

**摘要:** 2012 年 8 月在珠江河网采集水产品样品(13 种鱼, 4 种虾和 2 种贝), 采用超声波提取-气相色谱法对样品中菊酯类农药(PYRs)进行残留检测, 并对鱼类 PYRs 暴露水平进行健康风险评价。结果显示, 鱼类肌肉、虾类和贝类中 PYRs 质量分数分别介于 ND ~ 3.05  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、0.05 ~ 1.13  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  和 0.69 ~ 1.20  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  (ND 为未检出, 以湿重计), 平均值分别为 0.90  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、0.41  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  和 0.99  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。虾类和贝类中 PYRs 的检出率均很高, 除联苯菊酯在虾类体内检出率为 75% 外, 其他菊酯均为 100%, 鱼类肌肉中氯菊酯检出率最高, 达到 100%。氯菊酯在鱼类肌肉和贝类中的检出量最高, 分别占总菊酯质量分数的 52.2% 和 55.4%, 溴氰菊酯在虾类中检出量最高, 分别占总菊酯质量分数的 33.0%; 对居民通过食物摄入的 PYRs 进行食用暴露风险评估, 结果表明, 珠江河网水产品中 PYRs 人体健康危害的年总风险评价介于  $3.96 \times 10^{-13}$  ~  $1.21 \times 10^{-10} \text{ a}^{-1}$ , 水产品的安全消费量为  $5.54 \times 10^4 \text{ kg}\cdot\text{d}^{-1}$ , 水产品中的 PYRs 的健康危险风险很小。

**关键词:** 珠江河网, 水产品, 菊酯类农药(PYRs), 氯菊酯, 风险评价

文章编号: 1673-5897(2014)3-437-08 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

## Residual Levels and Health Risk Assessment of Pyrethroid Pesticides in Aquatic Products of the Pearl River Delta

Zhao Lina<sup>1,2</sup>, Lai Zini<sup>1,\*</sup>, Zhang Weizhen<sup>1,2</sup>, Zeng yanyi<sup>1</sup>, Wang Chao<sup>1</sup>, Yang Wanling<sup>1</sup>, Li Xiuli<sup>1,2</sup>, Gao Yuan<sup>1</sup>

1. Fishery Eco-environment Monitoring and Evaluation Function Laboratory of Pearl River Valley, Fishery Eco-environment Monitor Center of Pearl River Valley, Pearl River Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Guangzhou 510380, China

2. College of Aquatic and Life Science, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China

**Received** 3 November 2013 **accepted** 26 December 2013

**Abstract:** Samples of aquatic animals, including thirteen kinds of fish, four kinds of shrimp, and two kinds of shellfish, were collected from the Pearl River Delta in May 2012. And then, pyrethroid pesticide residue in biological tissue was analyzed using ultrasonic extraction-gas chromatograph-electron capture (GC-ECD) method. Results showed that the concentrations of pyrethroid pesticides in fish muscle, shrimp, and shellfish ranged from ND to 3.05  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ , averaged

基金项目: 公益性行业(农业)科研专项"珠江及其河口渔业资源评价和增殖养护技术研究与示范(201303048)"; 广东省海洋渔业科技推广专项(A2011009)

作者简介: 赵李娜(1988-), 女, 硕士研究生; 研究方向: 有机污染物残留检测及风险评价。E-mail: zhln2013@163.com

\* 通讯作者(Corresponding author), E-mail: znlai01@163.com

$0.90 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ , from  $0.05$  to  $1.13 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ , averaged  $0.41 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ , and from  $0.69$  to  $1.20 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ , averaged  $0.99 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ , respectively. Detection rate of seven kinds of pyrethroid pesticides were 100%, while in shrimp and shellfish was 75% for bifenthrin. Permethrin was the most detect residual pesticide in fish muscle with a detection rate of 100%, which also was the highest concentration in fish muscle and shellfish with 52.2% and 55.4% of total pyrethroid pesticides, respectively. Deltamethrin was the most detect residual pesticide in shrimp with 33.0% of total pyrethroids. In addition, health risk of pyrethroid pesticides via food consumption was also assessed. The results showed that chemical exposure risk index (ERI) of pyrethroid in the Pearl River Delta was ranged from  $3.96 \times 10^{-13}$  to  $1.21 \times 10^{-10} \text{a}^{-1}$ , and the safety consumption of the aquatic products was  $5.54 \times 10^4 \text{kg}\cdot\text{d}^{-1}$ , which indicated that pyrethroid pesticides residue in the Pearl River Delta posed lower risk

**Keywords:** Pearl River Delta; aquatic products; pyrethroid pesticides; permethrin; risk assessment

随着我国经济和社会的发展,人们越来越重视饮食结构,水产品成为人们饮食中不可或缺的一部分。水产品在给人们提供各种营养的同时,其中残留的各种有毒有害物质也可能给人体健康造成潜在危害。拟除虫菊酯农药是一种含有苯氧基的环丙烷酯的新型杀虫剂,具有广谱、高效、低毒和低残留等特点<sup>[1]</sup>。近年来被广泛使用在农田果蔬杀虫和渔业养殖中,它可通过农田排水、降雨淋洗进入水体<sup>[2]</sup>,也会因在渔业养殖中的大量使用(主要用于清塘、毒杀杂鱼和有害生物等)而残留在水体中,进入水体中的菊酯类农药(PYRs)不仅会对地表水造成污染,也会在水生生物体内富集,最终通过食物链进入鱼类和人体中,而造成潜在危害,研究表明,PYRs对哺乳动物具有神经、免疫系统、心血管和遗传等毒性作用<sup>[3]</sup>,而对鱼类的毒性是哺乳动物和鸟类的1000倍<sup>[4]</sup>。

目前,PYRs在水产品中的残留问题引起很多国家的重视。欧盟规定水产品中氯氰菊酯最高残留量为  $50 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,溴氰菊酯为  $10 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ <sup>[5]</sup>;日本“肯定列表制度”中规定了鲑形目(大马哈鱼、虹鳟等)中氯氰菊酯、溴氰菊酯的最高残留量为  $30 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,其他鱼及水生动物均为  $10 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ <sup>[6]</sup>。我国农业部公告第235号规定鱼肌肉中溴氰菊酯最高残留量为  $30 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ <sup>[7]</sup>。

珠江河网是珠江流域许多鱼类的育肥场所,同时也是该临近海域许多海洋鱼类的洄游通道,因此珠江河网为珠江三角洲及港澳地区提供了丰富的水产品资源<sup>[8]</sup>。关于珠江河网水产品中多氯联苯<sup>[9]</sup>、滴滴涕、六六六<sup>[8-10]</sup>等有机物已有研究报道,而对目前被大量使用的PYRs在珠江河网水产品中的残留和风险评估尚未有报道。

本研究以7种PYRs为目标,采用超声波提取-气相色谱法对珠江河网一些地区水产品中残留的PYRs进行调查检测,并对人体PYRs进行食用暴露

风险评价。

## 1 材料与方法 (Materials and methods)

### 1.1 样品采集

在珠江河网设采集区域,包括新围、陈村、小塘、虎门、蕉门、磨刀门、鸡啼门和崖门,西江(分别为S1-S9)。

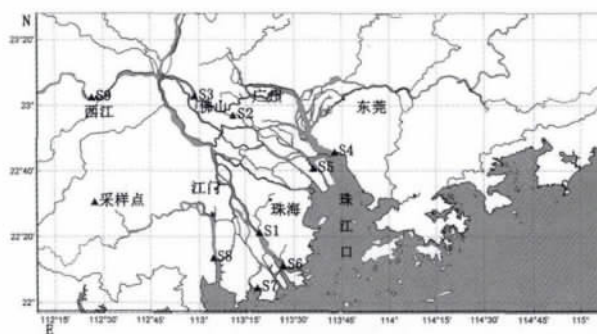


图1 珠江河网采样区域地理坐标

Fig. 1 Location of sampling stations in the Pearl River Delta

样品采集在2012年8月,样品从研究区域内渔船或当地大型鱼市场随机购买,并经商家证实,鱼样是在当地附近水域收捕的使用底拖网采集鱼、虾、贝类三大类生物样品,现场冲洗干净,立即装入聚乙烯封口袋冷藏,在1d内运回实验室处理。

挑选大小适中的鱼类13种、虾4种、贝类2种,每个种类选择3尾。其中,鱼类去鳞后,沿背脊取背部肌肉;虾去头、壳、附肢,取其肌肉;贝类去壳,取其壳内部分,每个样品匀浆后放置于 $-20^{\circ}\text{C}$ 冰箱低温保存,测定前将其解冻待用。采集的水产品种类及其分布见表1,其中新围采集到的水产品最大。

表 1 检测物种及分布列表  
Table 1 Detected species and distribution

| 种 类 Species                                              | 分 布 Distribution                  |
|----------------------------------------------------------|-----------------------------------|
| 鲮 <i>Cirrhina molitorella</i> (Cuvier et Valenciennes)   | 新垦 Xinken、崖门 Yamen、西江 Xijiang     |
| 花鲮 <i>Clupanodon thrissa</i> (Linnaeus)                  | 崖门 Yamen、新垦 Xinken                |
| 赤眼鲮 <i>Squaliobarbus curriculus</i> (Richardson)         | 新垦 Xinken、磨刀门 Modaomen、西江 Xijiang |
| 鲮 <i>Platycephalus indicus</i> (Linnaeus)                | 新垦 Xinken                         |
| 广东鲂 <i>Megalobrama hoffmanni</i> (Herre at Myers)        | 虎门 Humen、西江 Xijiang、新垦 Xinken     |
| 鲤 <i>Cyprinus carpio</i> (Linnaeus)                      | 西江 Xijiang                        |
| 鲮 <i>Mugil cephalus</i> (Linnaeus)                       | 虎门 Humen、磨刀门 Modaomen、新垦 Xinken   |
| 花鲈 <i>Lateolabrax japonicus</i> (Cuvier et Valenciennes) | 崖门 Yamen、西江 Xijiang               |
| 七丝鲚 <i>Coilia grayi</i> (Richardson)                     | 新垦 Xinken、崖门 Yamen                |
| 棘头梅童 <i>Collichthys lucidus</i> (Richardson)             | 崖门 Yamen、陈村 Chencun               |
| 日本鳗鲡 <i>Anguilla japonica</i> (Temminck et Schlegel)     | 新垦 Xinken                         |
| 黄鳍鲷 <i>Sparus latus</i> (Houttuyn)                       | 新垦 Xinken                         |
| 翘嘴红鲮 <i>Erythroculter ilishaeformis</i> (Bleeker)        | 西江 Xijiang                        |
| 白虾 <i>Palaemon carincauda</i> (Holthuis)                 | 新垦 Xinken、崖门 Yamen                |
| 近缘新对虾 <i>Metapenaeus affinis</i>                         | 新垦 Xinken                         |
| 罗氏沼虾 <i>Macrobrachium rosenbergii</i>                    | 磨刀门 Modaomen                      |
| 斑节对虾 <i>Penaeus monodon</i> Fabricius                    | 新垦 Xinken                         |
| 蛤 <i>Venerupis variegata</i>                             | 蕉门 Jiaomen、鸡啼门 Jitimen            |
| 河蚌 <i>Anodonta</i>                                       | 蕉门 Jiaomen、小塘 Xiaotang            |

1.2 主要仪器、试剂及标准物质

仪器: 旋转蒸发仪(RE 2000,上海亚荣生化有限公司)、超声波清洗仪(SB-5200DT,德国 Heidolph 公司)、高速冷冻离心机(LGR20-W,北京京力离心机有限公司)、马弗炉(HG-10-4B,上海禾工科学仪器有限公司)、HP6890 气相色谱仪(美国安捷伦科技有限公司)。

试剂: 无水硫酸钠、中性氧化铝(650 ℃ 马弗炉干燥 4 h,在干燥器中冷却至室温,待用)、正己烷(色谱纯)、乙腈(色谱纯)购自广州化学试剂厂。

菊酯类农药标准物质: 联苯菊酯、甲氰菊酯、氯菊酯、高效氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯,均为 100 μg·mL<sup>-1</sup>,1 mL,均购自国家标准物质研究中心。

1.3 菊酯类农药的测定与分析

1.3.1 样品的提取与净化

样品的提取、净化和预处理过程参照《海洋监测规范》中规定的方法<sup>[11]</sup>,并根据预实验结果调整了分析测定方法,具体如下。

提取: 准确称取 5.00 g 已经匀浆好的肌肉样品置于 50 mL 离心管中。加入 20 mL 正己烷,涡混 2 min 混匀后,相对离心力 3 420 × g 条件下离心 10 min,将上层有机相转移至 50 mL 离心管中。再向样品中

加入 20 mL 正己烷,重复上述提取步骤。合并提取液,45 ℃ 蒸干,残余物加入 10 mL 正己烷(用乙腈饱和),盖塞振荡混合 2 min,充分混合提取脂肪,然后在相对离心力 1 520 × g 条件下离心 5 min,除去上层正己烷相。再向乙腈相中加 10 mL 正己烷,重复提取 1 遍,弃去正己烷相。合并乙腈相。

净化: 在层析柱内放入少许脱脂棉,依次加入约 2 g 无水硫酸钠,3 g 中性氧化铝,约 2 g 无水硫酸钠,敲实。用 10 mL 正己烷对层析柱进行预淋洗,将有机相转移至层析柱中,并分别用 3 mL 正己烷洗涤浓缩瓶 3 次,洗涤液并入层析柱中。以正己烷 10 mL 淋洗液淋洗层析柱,合并淋洗液于旋转蒸发器的浓缩瓶中,在 50 ℃ 以下旋转蒸发浓缩至近干,用正己烷定容至 1 mL,待测。

1.3.2 测定条件

采用<sup>63</sup>Ni 电子捕获检测器(ECD); 色谱柱为 HP-5 柱 30 m×0.32 mm×0.25 μm,石英毛细管柱。气化室和检测器温度分别为 260 ℃ 和 310 ℃,升温程序: 初始温度 150 ℃,保持 2 min,然后以 15 ℃·min<sup>-1</sup>升温至 200 ℃ 保持 1 min,再以 10 ℃·min<sup>-1</sup>升温至 280 ℃,恒温 5 min。载气为 99.999% 高纯氮气,流量: 2.9 mL·min<sup>-1</sup>,线速度: 52 cm·s<sup>-1</sup>; 恒压,压力为 17 psi,进样口

无分流,进样 10  $\mu\text{L}$ 。

### 1.3.3 方法的回收率及精密度

采用外标法分析样品中目标物的含量,通过基质加标、样品空白及平行样品进行质量保证与控制,添加回收率指示物为联苯菊酯、甲氰菊酯、氯菊酯、高效氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯 7 种农药的混标。结果显示,水生动物中菊酯类农药回收率 69.51% ~ 92.51%,相对标准偏差 1.28% ~ 6.83% ( $n=3$ )。采用五点标准曲线法定量分析( $R^2 > 0.99$ ),每做 16 个样品就重做一次标准曲线以减少仪器误差。

### 1.3.4 数据分析

采用统计软件 SPSS18.0 和 Excel 进行相关的数据分析统计和作图。

## 2 结果与分析(Results and analysis)

### 2.1 鱼类肌肉中菊酯类农药残留量

珠江河网所采集的 13 种鱼类的 PYRs 质量分数见表 2。鱼类肌肉中 PYRs 检出率为 81.5%,质量分数介于 ND ~ 3.03  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,平均值为 0.90  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。所检测的鱼类中,鳙(*Mugil cephalus* Linnaeus)对 PYRs 的富集量最高,为 3.03  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,其次是花鲈(*Lateolabrax japonicus*(Cuvier et Valenciennes)),为 2.24  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

珠江河网肉食性鱼类肌肉中的 PYRs 质量分数范围介于 0.08 ~ 2.24  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,平均值为 0.89  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,杂食性鱼类肌肉中的 PYRs 质量分数范围介于 ND ~ 3.03  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,平均值为 0.67  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

表 2 不同食性鱼类肌肉中菊酯类农药质量分数  
Table 2 Pyrethroids mass fraction in different fishes

| 种 类<br>Species                                           | 体长/cm<br>Body length | 体重/g<br>Body weight | 食 性<br>Feeding habits | 菊酯质量分数/ $(\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$<br>Pyrethroids mass fraction | 平均值/ $(\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$<br>Mean value |
|----------------------------------------------------------|----------------------|---------------------|-----------------------|-------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| 鲮 <i>Cirrhina molitorella</i> (Cuvier et Valenciennes)   | 19 ~ 26.5            | 164 ~ 445           | O                     | ND ~ 1.67                                                               | 0.72                                                  |
| 花鲈 <i>Clupanodon thrissa</i> (Linnaeus)                  | 17                   | 79 ~ 84             | O                     | 0.49 ~ 2.00                                                             | 1.24                                                  |
| 赤眼鲮 <i>Squaliobarbus curriculus</i> (Richardson)         | 21.5 ~ 26.4          | 211 ~ 370           | O                     | 0.12 ~ 1.73                                                             | 0.71                                                  |
| 鳙 <i>Platycephalus indicus</i> (Linnaeus)                | 27.5                 | 194                 | O                     | 0.05                                                                    |                                                       |
| 广东鲂 <i>Megalobrama hoffmanni</i> (Herre at Myers)        | 19.5 ~ 29.5          | 140 ~ 470           | O                     | ND ~ 1.04                                                               | 0.43                                                  |
| 鲤 <i>Cyprinus carpio</i> (Linnaeus)                      | 31                   | 703                 | O                     | 0.31                                                                    |                                                       |
| 鳊 <i>Mugil cephalus</i> (Linnaeus)                       | 12.3 ~ 35            | 35 ~ 550            | O                     | ND ~ 3.03                                                               | 1.23                                                  |
| 花鲈 <i>Lateolabrax japonicus</i> (Cuvier et Valenciennes) | 18 ~ 30.5            | 117 ~ 620           | C                     | 1.53 ~ 2.24                                                             | 1.89                                                  |
| 七丝鲚 <i>Coilia grayi</i> (Richardson)                     | 17 ~ 21              | 25 ~ 48             | C                     | 1.39 ~ 2.03                                                             | 1.71                                                  |
| 棘头梅童 <i>Collichthys lucidus</i> (Richardson)             | 9.8 ~ 10.0           | 23 ~ 24             | C                     | 0.48                                                                    |                                                       |
| 日本鳗鲡 <i>Anguilla japonica</i> (Temminck et Schlegel)     | 61                   | 279                 | C                     | 0.81                                                                    |                                                       |
| 黄鳍鲷 <i>Sparus latus</i> (Houttuyn)                       | 17                   | 171                 | C                     | 0.08                                                                    |                                                       |
| 翘嘴红鲌 <i>Erythroculter ilishaeformis</i> (Bleeker)        | 30.3                 | 383                 | C                     | 0.38                                                                    |                                                       |

注: ND 为未检出,最低检出限为 0.1  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,以湿重计; 杂食性 Omnivorous(O),肉食性 Carnivorous(C)

Note : ND is not detected, the minimum detection limit of 0.1  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ , wet weight

### 2.2 虾、贝类体内菊酯类农药的残留检测

采集的虾类有 4 种,分别为白虾(*Palaemon carinicauda* Holthuis)、罗氏沼虾(*Macrobrachium rosenbergii*)、近缘新对虾(*Metapenaeus affinis*)和斑节对虾(*Penaeus monodon* Fabricius),贝类有 2 种,分别为蛤(*Venerupis variegata*)、河蚌(*Anodonta*)。虾类肌肉的 PYRs 检出率为 100%,质量分数介于 0.05 ~ 1.13  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,平均值为 0.41  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。斑节对虾对 PYRs 的富集量最高,罗氏沼虾最低。贝类肌肉的 PYRs 检出率为 100%,质量分数介于 0.69 ~ 1.20  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,平均值为

0.99  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。蛤对 PYRs 的富集量最高,河蚌最低。

### 2.3 珠江河网水产品中内菊酯类农药的组成特征

珠江河网水产品中 PYRs 的组成特征见图 2。所采集的 13 种鱼类中,7 种 PYRs 检出率最高的是氯菊酯,达到 100%,其次是高效氯氟氰菊酯和联苯菊酯,检出率分别为 76.9% 和 69.2%,氰戊菊酯和溴氰菊酯的检出率最低,为 15.4%。检出量最高的是氯菊酯,占总菊酯含量的 52.2%,其次是甲氰菊酯和联苯菊酯,分别占总菊酯含量的 22.2% 和 13.6%。

所采集的 4 种虾类中,除联苯菊酯的检出率是 75% 外,其他菊酯的检出率均为 100%。溴氰菊酯的检出量最高,占总 PYRs 含量的 33.0%,其次是甲氰菊酯和氯菊酯,分别占 PYRs 总含量的 21.1% 和 20.7%。

所采集的 2 种贝类中,各种 PYRs 的检出率均达到 100%。氯菊酯的检出量最高,占 PYRs 总含量的

55.4%,其次是高效氯氟氰菊酯和联苯菊酯,分别占 PYRs 总含量的 14.6% 和 12.4%。

几种氯菊酯含量较高的鱼类比较见表 3,不论从氯菊酯占的百分比还是从检出量来说,氯菊酯在日本鳗鲡中都相对很高,故可用日本鳗鲡来作为氯菊酯污染的指示生物。

表 3 不同鱼类体内氯菊酯的含量  
Table 3 Contents of permethrin in different fishes

| 种 类<br>Species                                         | 百分比/%<br>Percentage | 检出量/( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )<br>Detected contents |
|--------------------------------------------------------|---------------------|---------------------------------------------------------------|
| 鲮 <i>Cirrhina molitorella</i> (Cuvier et Valenciennes) | 51.8                | 0.37                                                          |
| 赤眼鲮 <i>Squaliobarbus curriculus</i> (Richardson)       | 65.2                | 0.47                                                          |
| 鲮 <i>Platycephalus indicus</i> (Linnaeus)              | 100                 | 0.05                                                          |
| 广东鲂 <i>Megalobrama hoffmanni</i> (Herre at Myers)      | 50.8                | 0.34                                                          |
| 鲤 <i>Cyprinus carpio</i> (Linnaeus)                    | 100                 | 0.31                                                          |
| 鳊 <i>Mugil cephalus</i> (Linnaeus)                     | 57.4                | 0.71                                                          |
| 日本鳗鲡 <i>Anguilla japonica</i> (Temminck et Schlegel)   | 94.2                | 0.76                                                          |

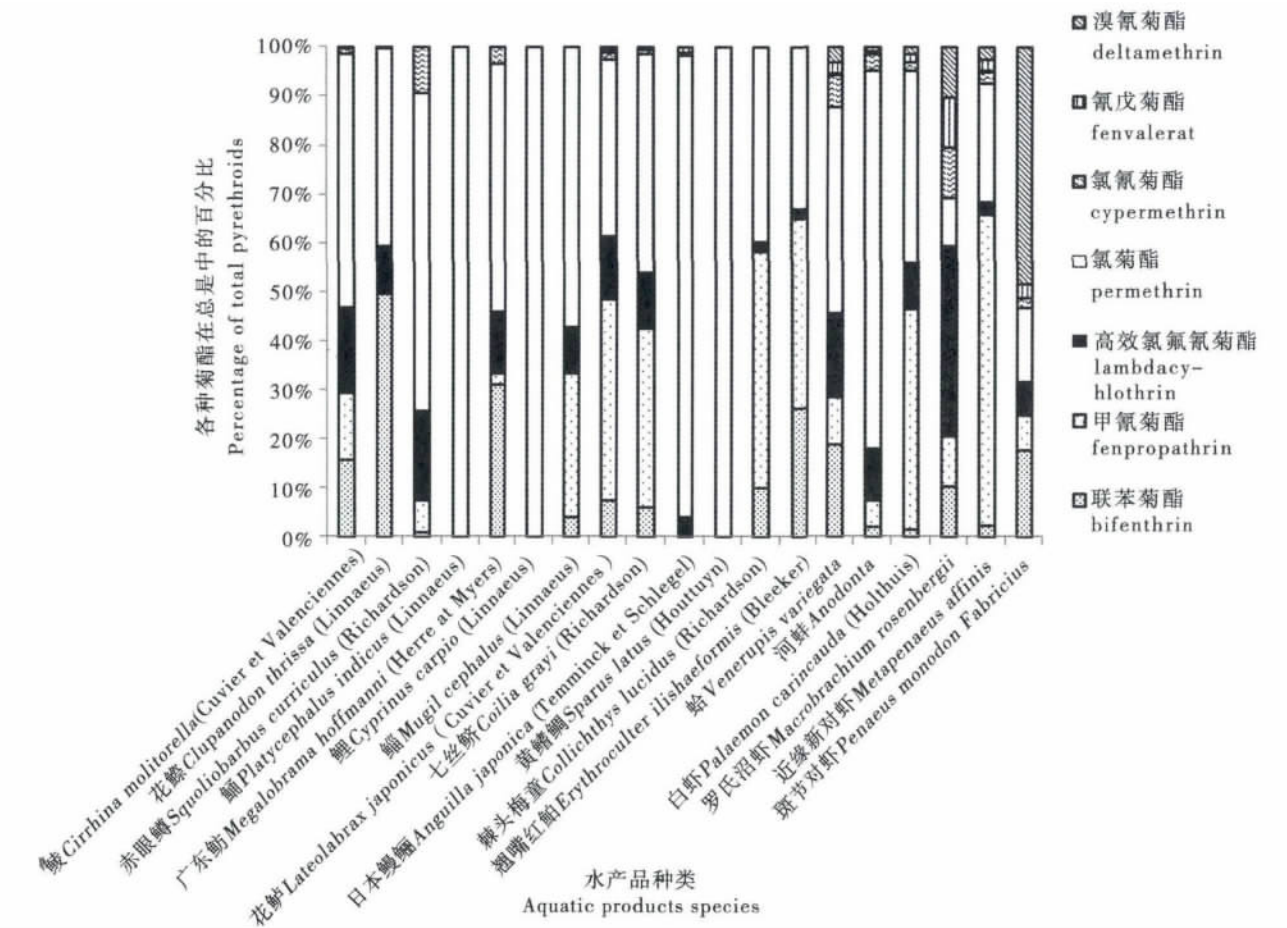


图 2 珠江河网鱼类体内内菊酯类农药含量分布  
Fig. 2 Contents distribution of permethrin of fishes in the Pearl River Delta

### 3 讨论(Discussion)

#### 3.1 鱼类肌肉中 PYRs 残留分析

对珠江河网杂食性鱼类和肉食性鱼类肌肉中 PYRs 的残留分析比较可知,肉食性鱼类花鲈、七丝鲚(*Coilia grayi* Richardson)肌肉中 PYRs 质量分数较高,这可能与它们的食性和生活习性有关,肉食性鱼类处于食物链的后端或高营养级,在食物链的物质流动和传递过程中, PYRs 含量会通过食物链而被富集放大,从而对生物造成潜在危害<sup>[12-14]</sup>。花鲈生活在水体中下层,其体内 PYRs 直接受到沉积物及悬浮颗粒物影响,花鲈捕食底栖生物或有机泥沙颗粒,容易富集亲脂性有机物。杂食性鱼类如鲮、花鲢(*Clupanodon thrissa*, Linnaeus)肌肉中的 PYRs 质量分数也较高(鲮、花鲢肌肉中菊酯质量分数分别为  $3.03 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  和  $2.00 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ),但平均水平低于肉食性鱼类。

8 月份珠江河网水体中 PYRs 质量分数介于  $\text{ND} \sim 0.43 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,平均值为  $0.07 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,沉积物中 PYRs 质量分数介于  $\text{ND} \sim 0.05 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,平均值为  $0.02 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,珠江河网水产品中 PYRs 质量分数介于  $\text{ND} \sim 3.05 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,平均值为  $0.80 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,水体、沉积物中 PYRs 的质量分数都远远小于其在水产品中的质量分数,表明水体生物是 PYRs 的最终归宿。城镇居民生活污水和工业废水大量排入三角洲河道中,致使河道中 PYRs 含量增高,进入水体中的 PYRs 通过悬浮颗粒物沉积到底泥中,最终富集在水生生物体内。

联合国粮农组织(FAO)和世界卫生组织(WHO)对农药在食品中残留量的有关规定,其中指出除虫菊酯在鱼(干)体内的最大允许残留量是  $3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,珠江口检测的鱼肌肉样品中 PYRs 最高质量分数为  $3.03 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (以湿重计),假如鱼类肌肉中的含水率为 70%,换算成干重,最高质量分数为  $101 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,远远小于  $3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,虽然所采集样品 PYRs 均远低于有关规定,但所检测的水生动物中农药检出率很高,因此 PYRs 对水生动物的潜在危害不可忽略。

#### 3.2 虾、贝类体内 PYRs 的残留分析

由检测结果可知, PYRs 质量分数在不同水生动物体内是:贝类 > 鱼类 > 虾类,一方面,贝类为底栖滤食性动物,摄取水底层悬浮颗粒物, PYRs 为亲脂性有机物,主要汇集在悬浮颗粒物及底泥中,贝类通过摄取悬浮颗粒物使体内 PYRs 含量增高。

#### 3.3 珠江河网水产品中 PYRs 组成特征分析

水生动物对不同 PYRs 富集情况不同,一方面与不同生物对 PYRs 在其体内固有的代谢能力有关,氯菊酯在鱼类和贝类中检出最高,说明氯菊酯易在脂肪含量高的生物中累积,溴氰菊酯在鱼类和贝类中检出最低,但它在虾类中检出最高,说明溴氰菊酯可能在鱼类和贝类体内的环境中易降解,在虾的体内环境易累积。另一方面是与  $K_{ow}$  值和环境中菊酯含量有关。氯菊酯、甲氰菊酯和溴氰菊酯的  $\log K_{ow}$  值分别为 6.5、6.0 和 6.1<sup>[15]</sup>,环境中的氯菊酯含量也较高,氯菊酯在珠江河网沉积物的菊酯类农药中占主要成分,氯菊酯被珠江河网地区周边居民作为卫生除虫剂应用,它会随着雨水冲刷进入珠江三角洲水体环境中<sup>[16]</sup>,水体环境中的氯菊酯最终通过生物富集进入水产品中。鱼体中的菊酯类农药污染丰度体现了不同种类的菊酯的亲脂性大小。

#### 3.4 食用暴露风险评价

对于一般人来说,饮食是环境中的 PYRs 暴露的最主要途径<sup>[17]</sup>。对珠江河网人体 PYRs 进行食用暴露风险评价<sup>[18]</sup>。根据珠江河网水产品中 PYRs 的残留量和水产品的消费量,可计算珠江河网饮食中 PYRs 的暴露水平。

$$\begin{aligned} \text{Dig} &= \text{CR}^* \text{Ci} / \text{BW} \\ R_{ig}^n &= (\text{D}_{ig} / \text{RfDig}) \times 10^{-6} / \text{ED} \\ R^n &= \sum_{i=1}^L R_{ig}^n \end{aligned}$$

其中, Dig 是居民通过食用水产品的每日暴露量 [ $\mu\text{g}(\text{kg} \cdot \text{bw} \cdot \text{d}^{-1})^{-1}$ ], CR 为水产品的消费速率 ( $\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$ ), 广东省沿海地区居民每人每天水产品的平均消费量约为  $66.6 \text{ g}$ <sup>[10,19]</sup>, Ci—化学致癌物或非化学致癌物的实际质量浓度,  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ; BW—人均体重,取 60 kg;  $R_{ig}^n$ —非化学致癌物 i(共 L 种非化学致癌物质)经食入途径所致健康危害的个人风险水平,  $\text{a}^{-1}$ ;  $R^n$ —L 种非化学致癌物质经食入途径所致健康危害的个人年总风险水平; ED—人均寿命,取 70 a(a 表示一年); Rf—Dig—非化学致癌物经食入途径的参考剂量,  $\text{mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$ 。

按水产品中 PYRs 最低浓度和最高浓度分别进行食用暴露风险估计,珠江河网水产品中 PYRs 的最低浓度和最高浓度是  $0.01 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  和  $3.03 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,以最低浓度和最高浓度计算得到人们通过膳食该地区水产品每天暴露于 PYRs 的量分别为  $1.11 \times 10^{-8} \text{ mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$  和  $3.36 \times 10^{-6} \text{ mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$ 。

联合国粮农组织(FAO)和世界卫生组织(WHO)

提出的菊酯农药的  $RfDig$  为  $0.04 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ , 根据上式计算得到珠江河网水产品中 PYRs 的年暴露风险指数为  $3.96 \times 10^{-13} \sim 1.21 \times 10^{-10} \text{ a}^{-1}$ , 每年每百万人中不会超过 1 人会因食用水产品而产生健康风险。此风险水平远低于人体健康危害最大接受风险水平 ( $10^{-6} \text{ a}^{-1}$ )<sup>[20]</sup>, 因此, 成年人日均摄入 66.6 g 水产品暴露的菊酯农药的量可能会对健康构成威胁。反过来也可以计算水产品的安全消费量, 按珠江河网水产品中菊酯类农药的最高浓度计算, 成年人每天进食水产品小于  $5.54 \times 10^4 \text{ kg} \cdot \text{d}^{-1}$ , 水产品中的菊酯类农药不会对成年人造成健康威胁, 显然成年人每天的水产品消费量远远小于安全消费量 ( $5.54 \times 10^4 \text{ kg} \cdot \text{d}^{-1}$ )。

综上所述, 可以得出:

(1) 珠江河网水产品中 PYRs 质量分数介于 ND  $\sim 3.05 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 菊酯农药在不同水生动物中分布不同, 可能与其食性和生活习性有关。

(2) 氯菊酯在珠江河网水产品中的检出率最高, 达到 100%, 虾类和贝类中菊酯的检出率均很高; 氯菊酯在鱼类肌肉和贝类中的检出量最高, 溴氰菊酯在虾类中检出量最高。菊酯农药在水生动物中的富集可能与不同生物对菊酯在其体内固有的代谢能力和  $K_{ow}$  有关。

(3) 珠江河网水产品中 PYRs 的年暴露风险指数为  $3.96 \times 10^{-13} \sim 1.21 \times 10^{-10} \text{ a}^{-1}$ , 每年每百万人中不会超过 1 人会因食用水产品而产生健康风险, 此风险水平远低于人体健康危害最大接受风险水平 ( $10^{-6} \text{ a}^{-1}$ )。

致谢: 感谢庞世勋老师及其他人在实验过程中的帮助!

通讯作者简介: 赖子尼(1964—), 女, 博士, 研究员, 主要研究方向为渔业环境保护, 发表学术论文 70 余篇。

#### 参考文献:

- [1] 高钰一, 沈美芳, 宋红波, 等. 气相色谱法测定水产品中 7 种拟除虫菊酯的残留量[J]. 水产学报, 2009, 33(1): 133 – 138
- Gao Y Y, Shen M F, Song H B, et al. Determination of 7 pyrethroids residues in aquatic product by gas chromatography [J]. Journal of Fisheries of China, 2009, 33(1): 132 – 138 (in Chinese)
- [2] Erlanger T E, Enayaty A A, Hemingway J. Field issues related to effectiveness of insecticide treated nets in tanzania [J]. Medical and Veterinary Entomology, 2004, (18): 153 – 160
- [3] Cerda E. Action potential and underlying ionic currents by the pyrethroid insecticide deltamethrin [J]. Archives of Medical Research, 2002, 33(5): 448 – 454
- [4] Bradbury S P, Coats J R. Comparative toxicology of the pyrethroid insecticides [J]. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, 1989, 108: 133 – 177
- [5] Commission Regulation (EC) No 2162/2001 of November 2001 [J]. Official Journal of the European Communities, L291: 9 – 12
- [6] 葛志荣. 食品中农药化学品残留限量(食品卷)[M]. 北京: 中国标准出版社, 2006: 1563 – 1579
- [7] 中华人民共和国农业部公告第 235 号. 动物性食品中兽药最高残留限量[Z]. 2002
- [8] 穆三妞, 赖子尼, 李秀丽, 等. 珠江河网水产品中滴滴涕和六六六残留特征及风险评价[J]. 生态毒理学报, 2013, 8(1): 85 – 91
- Mu S N, Lai Z N, Li X L, et al. Residues characteristics and risk evaluation of ddt and hch in aquatic products from Pearl River Estuary [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2013, 8(1): 85 – 91 (in Chinese)
- [9] Nie X, Lan C, Wei T, Yang Y. Distribution of polychlorinated biphenyls in the water, sediment and fish from the Pearl River Estuary, China [J]. Marine Pollution Bulletin, 2005, 50(5): 537 – 546
- [10] 孟祥周, 余莉萍, 郭英, 等. 滴滴涕类农药在广东省鱼类中的残留及人体暴露水平初步评价[J]. 生态毒理学报, 2006, 1(2): 116 – 122
- Meng X Z, Yu L P, Guo Y, et al. DDT Residues in typical fishes of Guangdong province and human exposure via fish consumption [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2006, 1(2): 116 – 122 (in Chinese)
- [11] GB17378.7-1998. 海洋监测规范[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008
- [12] 魏泰莉, 贾晓珊, 杜青平, 等. 珠江口水、沉积物及水生动物中氯苯类有机物的含量及分布[J]. 环境科学学报, 2007, 27(10): 1717 – 1726
- Wei T L, Jia X S, Du Q P, et al. Chlorobenzenes in the waters, sediments and aquatic animals from the Pearl River Estuary [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2007, 27(10): 1717 – 1726 (in Chinese)
- [13] Gunnarsson J S, Skold M. Accumulation of polychlorinated biphenyls by the infaunal brittle stars *Amphiprora filiformis* and *A. chiajei*: Effects of eutrophication and selective feeding [J]. Marine Ecology Progress Series, 1999, 17(186): 173 – 185
- [14] Johnson M S, Leah R T, Connor L, et al. Polychlorinated biphenyls in small mammals from contaminated landfill sites [J]. Environmental Pollution, 1996, 92(2): 185 – 191.

- [15] Feo M L, Ginebreda A, Eljarrat E, et al. Presence of pyrethroid pesticides in water and sediments of Ebro River Delta [J]. *Journal of Hydrology*, 2010, 393: 156 – 162.
- [16] 赵李娜, 赖子尼, 李秀丽, 等. 珠江河口沉积物中拟除虫菊酯类农药污染及毒性评价[J]. *生态环境学报*, 2013, 22(8): 1408 – 1413
- Zhao L N, Lai Z N, Li X L, et al. Contamination and toxicity evaluation of pyrethroids in sediments of the Pearl River Estuary [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2013, 22(8): 1408 – 1413 (in Chinese)
- [17] Koch H M, Wittassek M, Bruning T, et al. Exposure to phthalates in 5-6 years old primary school starters in Germany—a human biomonitoring study and a cumulative risk assessment [J]. *International Journal of Environmental Health Research*, 2011, 214(3): 188 – 195.
- [18] 罗固源, 梁艳, 许晓毅, 等. 长江嘉陵江重庆段邻苯二甲酸酯污染及评价[J]. *三峡环境与生态*, 2009, 2(3): 43 – 49
- Luo G Y, Liang Y, Xu X Y, et al. Pollution and assessment of phthalic acid esters of the Yangtze River and Jialing River in Chongqing [J]. *Environment and Ecology in the Three Gorges*, 2009, 2(3): 43 – 49 (in Chinese)
- [19] 唐洪磊, 郭英, 孟祥周, 等. 广东省沿海城市居民膳食结构及食物污染状况的调研对持久性卤代烃和重金属的人体暴露水平评价[J]. *农业环境科学学报*, 2009, 28(2): 329 – 336
- Tang H L, Guo Y, Meng X Z, et al. Nutritional status in dietary intake and pollutants via food in coastal cities of Guangdong province, China—assessment of human exposure to persistent halogenated hydrocarbons and heavy metals [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(2): 329 – 336 (in Chinese)
- [20] Aguera A, Estrada L A P, Ferrer I, et al. Application of time-of-flight mass spectrometry to the analysis of photo transformation products of diclofenac in water under natural sunlight [J]. *Mass Spectrometry*. 2005, 40(7): 908 – 912

## 韩国将在 10 月份发布 K-REACH 法规指南

2014 年 5 月 15 日 来源: 韩国环境部

韩国环境部将于今年 10 月份发布一份指南,就韩国《化学物质登记和评估法》(韩国版 REACH)和《化学物质控制法》(CCA)规定的企业义务提供更详细说明,包括程序流程。这份针对韩国版 REACH 的指南规定的领域将包括,化学物质登记准备、试验数据缺口分析、登记程序、数据质量评估方法以及在联盟内的公平费用分担。

韩国版 REACH 法规和《化学物质控制法》都将于 2015 年 1 月 1 日生效。针对这两部法律的总统和部长令预计将于 9 月份颁布。

在上个月首尔举行的一次会议上,韩国环境部部长 Pilmu Ryu 表示,《化学物质控制法》的二级立法和实施指南将包括针对违反行为的暂停营业等行政处罚措施。草案《化学物质控制法》法令列出了经营安全要求。环境部计划在今年下半年建立一个《化学物质控制法》网站以允许在线提交通报、卷宗、授权和登记。

引自《化学品安全信息周报》2014 年第 21 期总第 285 期(中国检验检疫科学研究院化学品安全研究所编译)  
[http://www.chinachemicals.org.cn/reported\\_detail.aspx?contentid=297&ClassID=230](http://www.chinachemicals.org.cn/reported_detail.aspx?contentid=297&ClassID=230)