

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20151115001

张倩倩, 夏忠欢, 吴敏敏, 等. 南京市蔬菜中滴滴涕和六六六的残留及摄食暴露分析[J]. 生态毒理学报, 2016, 11(2): 492-500

Zhang Q Q, Xia Z H, Wu M M, et al. Residue and dietary exposure of DDTs and HCHs in vegetables in Nanjing [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2016, 11(2): 492-500 (in Chinese)

南京市蔬菜中滴滴涕和六六六的残留及摄食暴露分析

张倩倩^{1, 2}, 夏忠欢^{1, 2, 3, 4, *}, 吴敏敏^{1, 2}, 周彦池¹, 殷婧¹, 刘津¹, 杨浩^{2, 3, 4}

1. 南京师范大学环境学院 江苏省物质循环与污染控制重点实验室, 南京 210023
2. 虚拟地理环境教育部重点实验室(南京师范大学), 南京 210023
3. 江苏省地理信息资源开发与利用协同创新中心, 南京 210023
4. 江苏省地理环境演化国家重点实验室培育建设点, 南京 210023

收稿日期: 2015-11-15 录用日期: 2015-12-23

摘要: 为研究有机氯农药在食物中的残留及人群的摄食暴露, 在 2015 年 5 月采集了南京市居民普遍食用的 10 种蔬菜, 利用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)进行检测。研究表明滴滴涕(DDTs)和六六六(HCHs)在蔬菜中均有检出, Σ DDTs 的残留量为 $1.78 \sim 5.29 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, Σ HCHs 的残留量为 $0.21 \sim 4.77 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 其中 Σ_{10} OCPs(有机氯农药)含量最高的蔬菜是藕($10.07 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$), 含量最低的是青菜($2.32 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)。通过来源分析发现, 蔬菜中 DDTs 可能有新的输入, 而 HCHs 则主要源于历史残留。通过对不同人群的每日摄入量(EDI)进行摄食暴露分析发现, 儿童的摄食暴露量要高于同性别其他年龄段人群, 在儿童和未成年阶段, 男性的暴露量普遍高于女性, 而在成年和老年阶段, 男性的暴露量低于女性。平均而言, 各年龄段人群对 γ -HCH 和 DDTs 的日均口摄暴露量(EDI)值远低于联合国粮农组织和世界卫生组织(FAO/WHO)所规定的 ADI 值, 表明在目前蔬菜消费量下, 南京市居民通过摄入蔬菜引起的健康风险水平较低。

关键词: 滴滴涕; 六六六; 蔬菜; 残留量; 摄食暴露

文章编号: 1673-5897(2016)2-492-09 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

Residue and Dietary Exposure of DDTs and HCHs in Vegetables in Nanjing

Zhang Qianqian^{1, 2}, Xia Zhonghuan^{1, 2, 3, 4, *}, Wu Minmin^{1, 2}, Zhou Yanchi¹, Yin Jing¹, Liu Jin¹, Yang Hao^{2, 3, 4}

1. Jiangsu Provincial Key Laboratory of Materials Cycling and Pollution Control, School of Environment, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China
2. Key Laboratory of Virtual Geographic Environment (Nanjing Normal University), Ministry of Education, Nanjing 210023, China
3. Jiangsu Center for Collaborative Innovation in Geographical Information Resource Development and Application, Nanjing 210023, China
4. State Key Laboratory Cultivation Base of Geographical Environment Evolution (Jiangsu Province), Nanjing 210023, China

Received 15 November 2015 **accepted** 23 December 2015

Abstract: To determine the organochlorine pesticide residues in food and assess the consequent ingestion exposure

基金项目: 国家自然科学基金项目(No.41001344); 江苏省高校自然科学基金项目(No.13KJB610008); 中国博士后科学基金项目(No.2013M541696); 江苏省博士后科研资助计划项目(No.1301040C); 环境基准与风险评估国家重点实验室课题(No.SKLECR2013OFP07); 南京师范大学高层次人才科研启动基金项目(No.2012105XGQ0102); 南京师范大学研究生教育教学改革研究与实践课题(1812000002A521); 江苏高校优势学科建设工程资助项目(164320H116)

作者简介: 张倩倩(1992-), 女, 河南许昌人, 硕士研究生, 研究方向为污染物的环境行为及生态与健康风险评价, E-mail: 18733188545@163.com;

*** 通讯作者** (Corresponding author), E-mail: zhxia@njnu.edu.cn

for the population in Nanjing, 10 kinds of vegetables that are widely consumed by the local residents were commercially collected in May 2015. Concentrations of DDTs and HCHs were determined using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). DDTs and HCHs were detectable in all kinds of vegetables, and the residual amounts of $\sum$ DDTs and $\sum$ HCHs were 1.78-5.29 ng·g⁻¹ and 0.21-4.77 ng·g⁻¹ respectively. The highest residual $\sum_{10}$ OCPs was 10.07 ng·g⁻¹ in lotus root and the lowest was 2.32 ng·g⁻¹ in greens being. Source analysis suggested that recent application of DDTs probably contributed to its residual, whereas HCHs were mainly derived from the historical vestigial. Estimated daily intakes (EDI) of both DDTs and HCHs for children were higher than other age groups of the same gender. With respect to gender, dietary exposure to males was higher than that to females in children and adolescents, whereas lower in adults and old-ages. The daily intakes of γ -HCH and DDTs for all groups were far below the acceptable amounts suggested by the Food and Agriculture Organization of the United Nations/World Health Organization, indicating a low risk level for local residents under the current amount of vegetables consumption.

Keywords: DDTs; HCHs; vegetables; residue levels; dietary exposure

持久性有机污染物(POPs)是一种毒性强,极易溶于脂肪中的人工合成的有机污染物^[1]。具有代表性的是有机氯农药,滴滴涕(DDTs)和六六六(HCHs)在农业生产中应用较广泛,它们一旦进入环境,很难被分解。Chourasiya 等^[2]对印度德里郊区蔬菜中的有机氯农药进行了分析,通过对 2012 年采集的蔬菜样品进行检测发现,大部分蔬菜样品中有机氯农药的残留量超过了国际监管机构规定的农药最大残留水平(MRLs)。印度从 20 世纪 70 和 80 年代开始禁止使用有机氯农药^[3],由于这种农药的高化学稳定性,虽然已经禁用了 30 多年,但在蔬菜中仍能检测出较高浓度的农药残留。中国是农业大国,历史上曾大量生产使用滴滴涕和六六六农药,其中 DDTs 累计使用量约 40×10⁴ t,而 HCHs 约 490×10⁴ t^[4],20 世纪 80 年代初,我国已停止生产有机氯农药^[5]。郜红建和蒋新^[6]在 2005 年对中国南京市蔬菜农药残留进行分析时发现,虽然 DDTs 和 HCHs 在所采蔬菜样品中的残留量均未超过国家最大残留限量,但检出率仍为 100%。由此可见有机氯农药在蔬菜中的残留量仍不可忽视,再者,由于有机氯化合物对人和生物会产生生物毒性的特征,而且还具有致畸、致癌、致突变作用^[7]。因此,有机氯的环境行为和生态毒性已成为目前普遍关注的问题^[8-10]。

对于非职业暴露人群而言,DDTs 和 HCHs 的暴露途径主要为呼吸暴露、皮肤接触和摄食暴露 3 种,其中摄食暴露是 DDTs 和 HCHs 的最主要暴露途径,约占总暴露量的 90% 以上^[11-12],所以在人群暴露中,主要研究摄食暴露。有机氯农药在蔬菜、水果、肉类、油类和蛋奶中均有检出^[13],蔬菜由于其营养价值大,已成为人们日常饮食的主要食物,因此对

蔬菜中有机氯农药残留量进行分析很有必要。

根据文献调研,有关南京市蔬菜中有机氯农药残留状况的研究相对较少,郜红建和蒋新^[6]在 2005 年对有机氯在南京市蔬菜中的生物富集及质量安全进行了研究,表明 DDTs 和 HCHs 在所采蔬菜样品中均有检出,污染可能来源于新的有机氯污染物的输入,但并未对人群的摄食暴露进行评估。因此本文以南京市居民日常消费量大的蔬菜作为研究对象,包括根菜(土豆、山药、藕)、叶菜(青菜、白菜)和果菜类(番茄、西葫芦、茄子、辣椒、豆角),通过分析蔬菜中 DDTs 和 HCHs 的残留特征及残留量,与国内外的残留量标准进行比较,判断南京市蔬菜中 DDTs 和 HCHs 的污染水平,并对南京市不同人群对于滴滴涕和六六六的摄食暴露量进行分析,以期对南京市的蔬菜质量安全管理提供基础资料和科学依据,从而保障居民的饮食健康。

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 样品采集

通过实地走访和调查,在了解南京市居民饮食习惯和食物集散地的基础上,按照随机抽样的方法,在南京市大型超市和批发市场采集了当地居民普遍食用的 3 类 10 种蔬菜。每 1 种蔬菜采集了 5~8 个样品,每个样品由 5 个子样混合而成。每个子样只采集了蔬菜的可食入部分。样品采集完后马上运回实验室,在 -15 ℃ 下保存至实验分析。

1.2 样品处理与测定

经绞碎后的样品用 20 mL 乙腈在微波萃取器中提取(CEM MARS6 美国),萃取条件为:1 200 w、100 ℃,升温 10 min、静态萃取 10 min。其萃取液在 1 800 r·min⁻¹、15 min 条件下离心(3 次)后,上

清液转移至分液漏斗中,用 100 mL 4% 的 Na_2SO_4 溶液和 30 mL 正己烷萃取(2 次),2 次萃取液合并后用硅胶氧化铝柱净化,净化后的萃取液氮吹浓缩到 1 mL,采用外标法在气相色谱-质谱联用仪(岛津 QP-2010)上进行测定。测定的种类 DDTs 包括: o' p-DDT、p' p-DDT、o' p-DDE、p' p-DDE、o' p-DDD、p' p-DDD, HCHs 包括: α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH 和 δ -HCH。

气相色谱条件: HP-5 毛细管柱(30 m×0.25 mm i.d.×0.25 μm film thickness, J&K Scientific, U.S.A.), 载气为高纯 He, 不分流进样, 流速 1.0 mL·min⁻¹, 柱前压 30 kPa, 进样量 1 μL 。进样口温度 200 $^{\circ}\text{C}$, 检测器温度 280 $^{\circ}\text{C}$, 采用不分流进样方式, 进样量 1 μL , 进样 0.75 min 后吹扫。程序升温: 初始温度 50 $^{\circ}\text{C}$, 保留 1 min, 以 20 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度升温至 160 $^{\circ}\text{C}$, 再以 6 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 速度继续升至 300 $^{\circ}\text{C}$, 保留 5.5 min。按保留时间和定性离子定性, 外标法峰面积定量。质谱条件: 电子轰击源(EI), 能量 70 eV, 离子源温度 200 $^{\circ}\text{C}$, 分析器(电子倍增器)电压 350 V, 选择离子检测 SIM 模式, 接口温度 280 $^{\circ}\text{C}$, 溶剂切除时间 3 min。

1.3 质量控制

有机氯农药标准样品购于德国 Dr. Ehrenstorfer 公司。所用溶剂均为色谱纯(南京化学试剂有限公司), 氧化铝和硅胶(80~200 目, 迪马公司, 中国)在马

弗炉(AAF 1100, Carbolite)里经 650 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧 10 h, 然后储存在密封的干燥器中。使用前在 130 $^{\circ}\text{C}$ 活化 4 h。所有玻璃仪器经超声波清洗器(KQ-500 B, 昆山)清洗后, 在 400 $^{\circ}\text{C}$ 下烘 6 h。将干净的玻璃柱按蔬菜样品的实验程序进行相同的萃取和净化过程, 并将测得的滴滴涕、六六六浓度作为实验空白浓度。所有蔬菜样品的滴滴涕、六六六浓度都经过实验空白校正。对于蔬菜样品, 滴滴涕和六六六的方法回收率为 70.6%~117%, 平均值为 92%; 蔬菜样品的浓度没有经过回收率校正; 样品检测限范围是 0.002~0.04 ng·g⁻¹ 湿重。

表 1 DDTs 和 HCHs 在南京市蔬菜样品中的检出率
Table 1 Detection rate of DDTs and HCHs in various kinds of vegetables in Nanjing

化合物 Compounds		检出率 Detection rate/%
DDTs	o' p-DDE	10(9), 90%
	p' p-DDE	10(8), 80%
	o' p-DDD	10(8), 80%
	p' p-DDD	10(7), 70%
	o' p-DDT	10(8), 80%
	p' p-DDT	10(10), 100%
HCHs	α -HCH	10(9), 90%
	β -HCH	10(10), 100%
	γ -HCH	10(8), 80%
	δ -HCH	10(8), 80%

表 2 南京市蔬菜样品中 DDTs 和 HCHs 残留量 (ng·g⁻¹ 湿重)
Table 2 Residue levels of DDTs and HCHs in various kinds of vegetables in Nanjing (ng·g⁻¹ wet weight)

化合物 Compound	根菜类 Root vegetable			叶菜类 Leaf vegetable		果菜类 Fruit vegetable				
	土豆 Potato	山药 Yam	藕 Lotus root	青菜 Vegetable	白菜 Cabbage	番茄 Tomato	西葫芦 Smooth gourd	茄子 Brinjaul	辣椒 Pepper	豆角 Bean
o' p-DDE	0.14±0.03	0.10±0.07	0.14±0.02	0	0.12±0.02	0.10±0.07	0.15±0.01	0.17±0.01	0.16±0.02	0.11±0.10
p' p-DDE	0.11±0.03	0.10±0.04	0.08±0.07	0	0.09±0.06	0.11±0.03	0.08±0.05	0.09±0.08	0	0.10±0.06
o' p-DDD	0.28±0.05	0.33±0.17	0.47±0.07	0	0.22±0.01	0.11±0.15	0.44±0.02	0.12±0.17	0	0.21±0.01
p' p-DDD	0.52±0.02	0.67±0.74	0.85±0.48	0.54±0.73	1.32±0.02	0.56±0.73	0.95±0.41	0	0	0
o' p-DDT	0.46±0.56	0	2.13±0.34	0.04±0.01	1.26±0.63	0.88±0.08	0.93±1.27	1.25±0.57	0.87±1.08	0
p' p-DDT	1.12±0.53	1.51±0.01	1.62±0.11	1.52±0.04	0.90±0.93	0.90±0.98	1.55±0.00	1.50±0.01	0.75±0.00	1.54±0.01
Σ DDTs	2.64±1.22	2.71±1.03	5.29±1.09	2.11±0.78	3.91±1.67	2.65±2.05	4.09±1.76	3.12±0.84	1.78±1.09	1.96±0.17
α -HCH	0.40±0.31	1.23±0.58	1.21±0.16	0	0.33±0.14	0.24±0.33	0.27±0.20	0.07±0.04	0.70±0.30	0.12±0.22
β -HCH	2.79±0.58	0.30±0.26	2.85±0.08	0.21±0.04	1.79±0.33	1.68±1.79	3.39±0.00	3.40±0.84	2.49±0.56	2.89±0.12
γ -HCH	0.41±0.13	0	0.67±0.07	0	0.24±0.03	0.18±0.26	0.10±0.05	0.21±0.08	0.31±0.28	0.18±0.26
δ -HCH	0.12±0.19	0.01±0.01	0.05±0.03	0	0.03±0.04	0	0.90±0.17	0.23±0.33	0.31±0.12	0.15±0.07
Σ HCHs	3.72±1.21	1.54±0.85	4.78±0.33	0.21±0.04	2.39±0.51	2.10±2.38	4.66±0.42	3.91±1.29	3.81±1.27	3.34±0.66
Σ ₁₀ OCPs	6.36±2.43	4.25±1.88	10.07±1.42	2.32±0.82	6.30±2.18	4.75±4.43	8.75±2.18	7.03±2.13	5.59±2.36	5.30±0.83

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 各类蔬菜中 DDTs 和 HCHs 残留水平

南京市所采蔬菜样品中 DDTs 和 HCHs 的检出率如表 1 所示。由表可知, p' p -DDT 和 β -HCH 的检出率为 100%, DDTs 及其衍生物中, o' p -DDE、 p' p -DDE、 o' p -DDD、 o' p -DDT 和 p' p -DDD 的检出率分别为 90%、80%、80%、80% 和 70%。HCHs 及其同分异构体中, α -HCH、 γ -HCH 和 δ -HCH 的检出率分别为 90%、80% 和 80%。 p' p -DDT 含量较高可能是因为三氯杀螨醇原药及其制剂中存在着不易降解的 DDT 等各种异构体^[14], 而三氯杀螨醇是现代农牧业生产中常用的有机氯杀虫剂之一。 β -HCH 检出率高可能是由于 β -HCH 结构比较稳定, 在环境中可持久存在。

南京市蔬菜样品中 DDTs 和 HCHs 的残留水平如表 2 所示。在 10 种蔬菜样品中, Σ_{10} OCPs 平均浓度最高的是藕, 浓度 $10.06\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$; 最低的是青菜, 浓度为 $2.31\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。 Σ DDTs 的残留总量范围为 $1.78\sim5.29\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 湿重, Σ HCHs 的残留总量范围为 $0.21\sim4.77\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 湿重。白菜中 Σ_{10} OCPs 的残留量 ($6.29\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 湿重) 与 2005 年郜红建和蒋新^[6] 中的残留量 ($57.7\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 湿重) 相比具有下降的趋势。从表 2 可知, Σ_{10} OCPs 平均浓度: 藕>西葫芦>土豆>茄子>豆角>白菜>辣椒>番茄>山药>青菜, 根菜类蔬菜中污染物浓度高于其他类蔬菜, 果菜类高于叶菜类。根菜类农药残留浓度较高, 可能是农民为了防治虫害对蔬菜的侵害, 喷洒农药经过雨水冲刷残留在土壤中, 之后进入根类蔬菜中导致的。依据 GB 2763—2014《食品中农药最大残留限量》, 蔬菜中 HCH 残留量大于 $0.05\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 为超标, DDT 在蔬菜中残留量除根茎类和薯芋类为 $0.2\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 外, 其余类型蔬菜中含量若大于 $0.05\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 即为超标^[15]。

因此, 南京市蔬菜中 DDTs、HCHs 残留量均未超过 2014 年规定的食品中农药最大残留限量。

与国内外其他地区蔬菜中 DDTs 和 HCHs 残留量相比(表 3), 南京市蔬菜中 DDTs 平均残留量 ($3.02\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 远高于俄罗斯西北部城市 ($0.11\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)、泰州 ($0.30\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$), 略高于台湾 ($2.51\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$), 略低于蔚山湾 ($3.34\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)、印度德里 ($4.53\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)、越南 ($7.74\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)、澳门 ($12.8\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)、沈阳 ($3.54\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)。其 HCHs 的平均残留量 ($3.26\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 远高于俄罗斯西北部城市 ($0.07\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$), 柬埔寨 ($0.47\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)、蔚山湾 ($0.64\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)、沈阳 ($1.72\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)、北京 ($0.17\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$), 低于越南 ($8.53\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)、台湾 ($3.78\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)、远低于澳门 ($20.0\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)、印度德里 ($76.55\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)。与俄罗斯西北部城市、柬埔寨有机氯农药的平均残留量相比较, 我国大

表 3 南京市蔬菜中 DDTs 和 HCHs 残留量
与其他地区的比较 ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 湿重)

Table 3 Comparison of DDTs and HCHs concentrations in vegetables among Nanjing and other regions ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ wet weight)

地区 Region	DDTs	HCHs
柬埔寨 ^[16] Cambodia ^[16]	1.85	0.47
蔚山湾(韩国) ^[17] Ulsan bay, South Korea ^[17]	3.34	0.64
越南 ^[18] Vietnam ^[18]	7.74	8.53
俄罗斯西北部 ^[19] Northwest Russia ^[19]	0.11	0.07
印度德里 ^[2] Delhi, India ^[2]	4.53	76.55
台湾 ^[20] Taiwan ^[20]	2.51	3.78
澳门 ^[21] Macao ^[21]	12.8	20.0
泰州 ^[22] Taizhou ^[22]	0.30	ND
沈阳 ^[23] Shenyang ^[23]	3.54	1.72
北京市 ^[23] Beijing ^[23]	1.21	0.17
南京 Nanjing(本研究 This study)	3.02	3.26

注: ND 表未检测到。
Note: ND represents not detected.

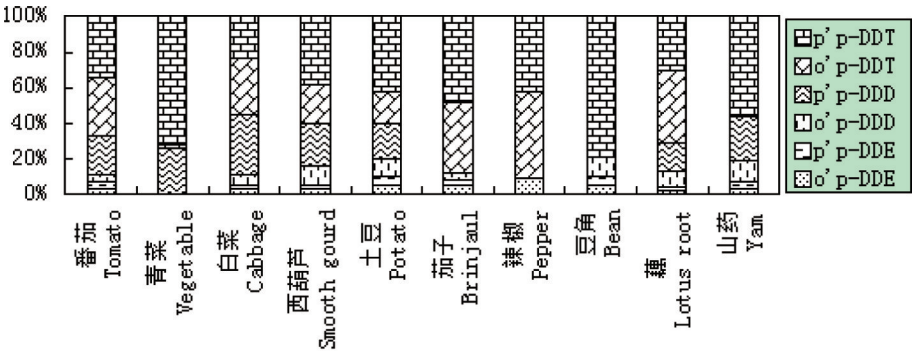


图 1 南京市不同种类蔬菜中 DDTs 化合物分布特征

Fig. 1 Percentage distribution of DDTs compounds in different vegetables of Nanjing

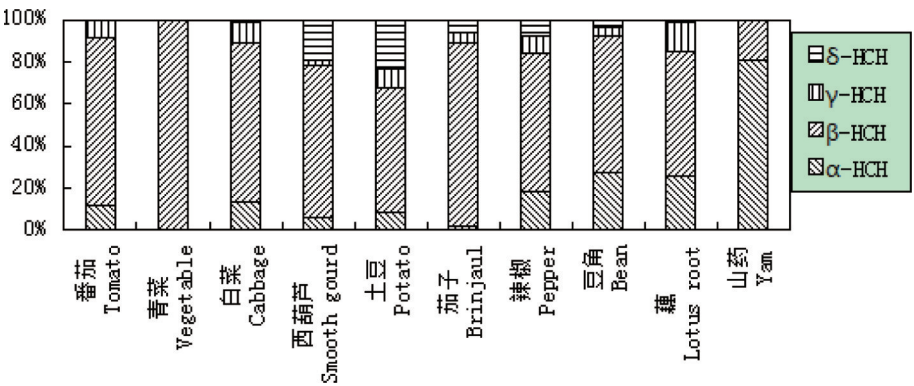


图 2 南京市不同种类蔬菜中 HCHs 化合物分布特征

Fig. 2 Percentage distribution of HCHs compounds in different vegetables of Nanjing

部分城市的有机氯污染处于较高水平,这与我国大范围、大剂量使用滴滴涕和六六六有关,虽然被禁用,仍然存在一些违法生产和使用的现象。

2.2 OCPs 各化合物在蔬菜中的分布及源解析

DDTs 及其代谢物在蔬菜样品中的分布情况见图 1。p' p-DDT 和 o' p-DDT 对于蔬菜中 Σ DDTs 的贡献率较高,在 23.71%~46.49%之间,蔬菜中的 p' p-DDE 含量略低,在 0%~5.1%。在白菜中,p' p-DDD 占 DDTs 的比值要高于 p' p-DDT 在 DDTs 中所占的比值,可能是由于 p' p-DDT 在好氧条件下转化成了 p' p-DDD。根据 Marian 等^[24]的研究, W_{DDE}/W_{DDT} 的值可作为最近是否向环境中输入林丹和 DDT 的依据。当 W_{DDE}/W_{DDT} 的值小于 1 时,表明最近有新的 DDT 输入,大于 1 则表明最近可能无 DDT 的输入。从表 4 中可以看出, W_{DDE}/W_{DDT} 的范围为 0~0.16,均小于 1,表明蔬菜生长环境中最近有新的 DDT 输入。尽管有机氯农药的生产和使用已经禁止了 30 年,但我国部分地区仍存在非法生产和使用的情况,不过该地区 DDTs 总体残留量较低,目前对环境的影响较小。

HCHs 及其异构体在蔬菜样品中的分布情况见图 2,在所有异构体中 β -HCH 含量最高(68.26%),其次是 α -HCH(19.33%) 和 δ -HCH(6.30%),最低的是 γ -HCH(6.11%)。 α -HCH 挥发性较强,易于进入大气发生远距离迁移; β -HCH 化学性质较其他异构体稳定,在环境中残留较其他异构体高^[25],所以蔬菜样品中以

α -HCH 和 β -HCH 为主,其中青菜中 β -HCH 占 Σ HCHs 的 100%。目前,HCHs 存在的形式有 2 种:一是工业 HCHs,其含量为 α -HCH(6%~70%)、 β -HCH(5%~12%)、 γ -HCH(10%~12%) 和 δ -HCH(6%~10%);二是林丹,由 99% 的 γ -HCH 组成^[26]。 $W_{\alpha\text{-HCH}}/W_{\gamma\text{-HCH}}$ 可以用来推测污染来源:当 $W_{\alpha\text{-HCH}}/W_{\gamma\text{-HCH}} < 1$ 时,主要是林丹输入; $3 < W_{\alpha\text{-HCH}}/W_{\gamma\text{-HCH}} < 7$ 时,污染主要来源于工业 HCHs; $W_{\alpha\text{-HCH}}/W_{\gamma\text{-HCH}} > 7$ 时或 $1 < W_{\alpha\text{-HCH}}/W_{\gamma\text{-HCH}} < 3$ 时,来源于工业 HCHs 的大气远程传输^[25]。从表 4 可知,在山药中未检出 γ -HCH 的存在,但 α -HCH 的含量较高(80.42%)可能由于 γ -HCH 在迁移扩散的过程中,在光化学或一些微生物,如大肠杆菌的作用下,转化为 α -HCH^[27]。而土豆、茄子中 $W_{\alpha\text{-HCH}}/W_{\gamma\text{-HCH}} < 1$,说明蔬菜生长环境中有林丹的输入。豆角中 $3 < W_{\alpha\text{-HCH}}/W_{\gamma\text{-HCH}} < 7$,说明豆角的生长环境受到了工业 HCHs 的污染。 $W_{\beta/(\alpha+\gamma)\text{-HCH}}$ 比值可以用来指示 HCHs 的可能输入源是历史残留还是现今新的污染^[21]。 $W_{\beta/(\alpha+\gamma)\text{-HCH}} > 0.5$ 时,说明可能来自历史污染。本文所有蔬菜的 $W_{\beta/(\alpha+\gamma)\text{-HCH}}$ 比值,除山药(0.24)外,范围为 1.52~11.81,均大于 0.5,表明该批蔬菜中的 HCHs 污染主要是历史残留。

由于本研究是在南京大型农贸市场和超市采集的蔬菜,其来源地广泛,并不一定来自南京本地,因此通过特征比值法分析得到的是蔬菜来源地中 OCPs 的可能污染源,并非南京 OCPs 的可能污染源。

表 4 不同种类蔬菜中 $W_{\alpha\text{-HCH}}/W_{\gamma\text{-HCH}}$ 和 W_{DDE}/W_{DDT} 的值

Table 4 $W_{\alpha\text{-HCH}}/W_{\gamma\text{-HCH}}$ and W_{DDE}/W_{DDT} in different kinds of vegetables

比值	土豆	山药	藕	青菜	白菜	番茄	西葫芦	茄子	辣椒	豆角
Ratio	Potato	Yam	Lotus root	Vegetable	Cabbage	Tomato	Smooth gourd	Brinjal	Pepper	Bean
W_{DDE}/W_{DDT}	0.16	0.13	0.06	0.00	0.10	0.11	0.09	0.09	0.10	0.13
$W_{\alpha\text{-HCH}}/W_{\gamma\text{-HCH}}$	0.96	0.00	1.83	0.00	1.39	1.31	2.79	0.35	2.25	6.73

表 5 南京市蔬菜中 DDTs、HCHs 含量与中国、UN 的 MRLs 值对比 (ng·g⁻¹湿重)

Table 5 Comparison of residue levels of DDTs, HCHs in vegetables in Nanjing and MRLs set by the various international and national agencies (ng·g⁻¹ wet weight)

化合物	国家或组织	浓度
Compound	National or international agencies	Concentration
DDTs	中国 ^[15] China ^[15]	50
	UN ^[28]	50
	南京 Nanjing	3.02
HCHs	中国 ^[15] China ^[15]	50
	UN ^[28]	10
	南京 Nanjing	3.26

表 6 南京市不同年龄阶段人群的基本情况

Table 6 The basic information of different age groups in Nanjing

	年龄阶段	每人每天蔬菜摄入量/(g·d ⁻¹)	体重/kg
	Age period	Vegetable intake/(g·d ⁻¹)	Weight/kg
男性 Male	儿童 Children (4~10 y)	164.40	25.13
	未成年人 Adolescent (11~17 y)	236.35	49.04
	成年人 Adult (18~60 y)	258.43	65.07
	老年人 Senior (>60 y)	256.70	63.17
	儿童 Children (4~10 y)	151.95	23.96
女性 Female	未成年人 Adolescent (11~17 y)	212.10	46.26
	成年人 Adult (18~60 y)	241.00	55.58
	老年人 Senior (>60 y)	233.95	54.27

表 7 不同人群食用蔬菜摄入 DDTs 和 HCHs 的量 (EDI) (ng·kg⁻¹·d⁻¹)

Table 7 Exposure levels of DDTs and HCHs via the consumption of vegetables for different population groups (ng·kg⁻¹·d⁻¹)

化合物	女性 Female				男性 Male				ADI
	儿童	未成年人	成年人	老年人	儿童	未成年人	成年人	老年人	
	Children	Adolescent	Adult	Senior	Children	Adolescent	Adult	Senior	
	(4~10 y)	(11~17 y)	(18~60 y)	(>60 y)	(4~10 y)	(11~17 y)	(18~60 y)	(>60 y)	
γ-HCH	0.15	1.06	1.00	0.99	1.51	1.11	0.91	0.94	8 000
HCHs	20.65	14.93	14.12	14.04	21.30	15.69	12.93	13.23	
DDTs	19.15	13.85	13.09	13.02	19.76	14.55	11.99	12.27	20 000

注:EDI 代表估算每天摄入量,ADI 代表可接受每天摄入量。

Note: EDI represents estimatable daily intake, ADI represents acceptable daily intake.

2.3 南京市各类蔬菜中 DDTs 和 HCHs 残留量与最大残留量 (MRLs) 对比

农药在某农产品、食品、饲料中的最高法定允许残留浓度为 MRLs。南京市蔬菜中 DDTs 和 HCHs 的残留量与中国、UN 的 MRLs 值对比见表 5。从表中可以看出南京市蔬菜中 DDTs 的残留量(3.02 ng·g⁻¹) 低于中国、UN 规定的 MRLs 值(50 ng·g⁻¹)。蔬菜中 HCHs 的残留量 (3.26 ng·g⁻¹)符合中国规定的标准(50 ng·g⁻¹),也低于 UN 规定的标准(10 ng·g⁻¹)

2.4 摄食暴露量分析

DDTs 和 HCHs 作为有机氯农药曾在我国大范围使用,研究表明已经通过食物链进入人体^[29]。它们具有强亲脂性,易于富集在生物体脂含量高的器官,从而在人体内形成较高的浓度^[8]。因此,有必要研究其对人体的健康风险。对人群的摄食暴露评估可采用均值估算人群的每日摄取量(EDI),也可采用蒙特卡洛模拟进行动态多途径暴露分析。Chourasiya 等^[2]在对印度德里居民进行膳食暴露时,通过计算 EDI 均值评估健康风险。Osman 等^[30]在对沙特阿拉伯地区进行膳食暴露评价时,计算的也是 EDI 均值。本研究根据当地居民的膳食结构计算南京市人群对滴滴涕和六六六的摄食暴露量,采用粮农组织和世界卫生组织(FAO/WHO)规定的可接受的每日摄取量(ADI)来进行风险评价^[31]。人体摄入 DDTs、HCHs 的量可用以下公式计算: $I = C \times V / W$

其中, I ,人体每日污染物的摄入量,ng·(kg·d)⁻¹; C ,食物中污染物浓度,ng·g⁻¹(湿重)。蔬菜中 DDT 平均浓度为 3.02 ng·g⁻¹(湿重),γ-HCH 的平均浓度为 0.23 ng·g⁻¹(湿重),HCH 平均浓度为 3.26 ng·g⁻¹(湿重); V ,每人每日的食用量,g·d⁻¹; W ,人体质量,kg。

为了了解个体暴露差异,本文将人群分为 8 类,分别探讨人群的不同性别、不同年龄阶段的摄食暴露量,

不同人群的每日蔬菜摄取量和体重情况见表 6^[32-34]。

南京市不同人群食用蔬菜对 DDTs 的暴露量为 11.99~19.76 ng·kg⁻¹·d⁻¹,对 HCHs 的暴露量是 12.93~21.30 ng·kg⁻¹·d⁻¹(表 7)。在儿童和未成年人阶段,男性食用蔬菜对 DDTs 和 HCHs 的暴露量要高于女性,这是由于男性在日常膳食中摄入的蔬菜更多(表 6)。但在成年人和老年人阶段,男性虽然每天摄入的蔬菜量大于女性,但由于男女有更明显的体重差距(表 6),导致女性的暴露量高于男性。在同一性别人群中,虽然儿童每日的膳食量是所有人中最少的(表 6),但由于儿童的体重轻(表 6),导致儿童每日摄入的 DDTs 和 HCHs 较高(表 7)。南京不同人群 γ-HCH 和 DDTs 的 EDI 值远低于 FAO/WHO 所规定的 ADI 值(8 000 ng·kg⁻¹ body wt·d⁻¹和 20 000 ng·kg⁻¹ body wt·d⁻¹),表明所有人群在目前消费量下食用蔬菜引起的健康风险较低。与国内外其他地区相比(表 8),南京市居民 HCHs 摄入量(15.86 ng·kg⁻¹·d⁻¹),要高于其他大部分地区 HCHs 的摄入量。南京市居民 DDTs 的摄入量(14.71 ng·kg⁻¹·d⁻¹)要高于加拿大(2.44 ng·kg⁻¹·d⁻¹)、美国(3.75 ng·kg⁻¹·d⁻¹)、丹麦(3.7 ng·kg⁻¹·d⁻¹)、大连(3 ng·kg⁻¹·d⁻¹),远低于印尼(40 ng·kg⁻¹·d⁻¹)、中国东南部(76 ng·kg⁻¹·d⁻¹)。

表 8 国内外不同地区食物中 DDTs 和 HCHs 每天摄入量 (EDI) 对比 (ng·kg⁻¹·d⁻¹)
Table 8 Comparison of DDTs and HCHs daily intake in food from native and foreign regions (ng·kg⁻¹·d⁻¹)

地区 Region	DDTs	HCHs
巴基斯坦 ^[35] Pakistan ^[35]	19.4	3.89
印尼 ^[36] Indonesia ^[36]	40	2
丹麦 ^[37] Denmark ^[37]	3.7	2.2
加拿大 ^[38] Canada ^[38]	2.44	
美国 ^[39] USA ^[39]	3.75	0.142
中国东南部 ^[40] Southeast China ^[40]	76	137
大连 ^[41] Da lian ^[41]	3	1
太原市 ^[42] Taiyuan ^[42]	20.47	2.64
南京市 Nanjing (本研究 This study)	14.71	15.86

致谢:感谢江苏省物质循环与污染控制重点实验室成员对本研究的支持和帮助。

通讯作者简介:夏忠欢(1978—),男,博士后,副教授,主要研

究方向为污染物的环境行为以及生态与健康风险评价。

参考文献 (References) :

[1] Wania F, Mackay D. Tracking the distribution of persistent organic pollutions [J]. Environmental Science & Technology, 1996, 30(9): 390-396

[2] Chourasiya S, Khillare P S, Jyethi D S. Health risk assessment of organochlorine pesticide exposure through dietary intake of vegetables grown in the periurban sites of Delhi, India [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, 22(8): 5793-5806

[3] Abhilash P C, Singh N. Pesticide use and application: An Indian scenario [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 165(1): 1-12

[4] 谢文平, 朱新平, 陈昆慈, 等. 珠江口水体、沉积物及水生动物中 HCHs 和 DDTs 的含量与生态风险评价[J]. 环境科学学报, 2009, 29(9): 1984-1994
Xie W P, Zhu X P, Chen K C, et al. Risk assessment and the content of HCHs and DDTs in the Pearl River mouth water, sediment and aquatic animals [J]. Journal of Environmental Science, 2009, 29(9): 1984-1994 (in Chinese)

[5] 张文君. POPs 公约简介[J]. 农药, 2000, 39(10): 43-46
Zhang W J. Introduction of the POPs convention [J]. Pesticide, 2000, 39(10): 43-46 (in Chinese)

[6] 郇红建, 蒋新. 有机氯农药在南京市郊蔬菜中的生物富集与质量安全[J]. 环境科学学报, 2005, 25(1): 90-93
Gao H J, Jiang X. The bioaccumulation and quality safety of organochlorine pesticides in Nanjing suburb vegetable [J]. Journal of Environmental Sciences, 2005, 25(1): 90-93 (in Chinese)

[7] 王焕校. 污染生态学[M]. 北京: 高等教育出版社, 海德堡: 施普林格出版社, 2000
Wang H X. Pollution Ecology [M]. Beijing: Higher Education Press, Heidelberg: Springer Publishing House, 2000 (in Chinese)

[8] Annette S M, Qi S, Wang Y H, et al. Distribution and sources of organochlorine pesticides (OCPs) in Karst Cave, Guilin, China [J]. Academia Arena, 2009, 1(1): 47-56

[9] Eqani A M A S, Malik R N, Cincinelli A, et al. Uptake of organochlorine pesticides (OCPs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) by river water fish: The case of River Chenab [J]. Science of the Total Environment, 2013, 450-451: 83-91

[10] Guzzella L, Roscioli C, Viganò L, et al. Evaluation of the concentration of HCH, DDT, HCB, PCB and PAH in the sediments along the lower stretch of Hugli Estuary, West Bengal, Nortticast India [J]. Environment International,

- 2005, 31(4): 523-534
- [11] Van den Berg R. Human exposure to soil contamination: A qualitative analysis towards proposals for human toxicological intervention values (partly revised edition) No. 725201011. [R]. Netherlands: National Institute of Public Health and Environmental Protection, 1994: 1-93
- [12] 郭淼, 陶澍, 杨宇, 等. 天津地区人群对六六六的暴露分析[J]. 环境科学, 2005, 26(1): 164-167
Guo M, Tao S, Yang Y, et al. The exposure analysis of HCH in Tianjin [J]. Environmental Science, 2005, 26(1): 164-167 (in Chinese)
- [13] 张莹. 我国食品中有机氯农药残留水平分析[J]. 农药科学与管理, 1996, 57(1): 20-22
Zhang Y. Levels of organochlorine pesticide residues in food analysis in our country [J]. Pesticide Science and Administration, 1996, 57(1): 20-22 (in Chinese)
- [14] 黄修柱, 季颖, 叶纪明, 等. 三氯杀螨醇原药及其杂质的 GCMS 分析[J]. 农药科学与管理, 2000, 21(5): 9-12
Huang X Z, Ji Y, Ye J M, et al. GCMS analysis of dicofol technical and impurity [J]. Pesticide Science and Administration, 2000, 21(5): 9-12 (in Chinese)
- [15] 中华人民共和国卫生部. GB 2673-2014, 食品安全国家标准, 食品中农药最大残留限量[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014
Ministry of Health of PRC. GB 2673-2014, The Standard of National Food Safety, Pesticide Maximum Residue Limits in Food [S]. Beijing: Standards Press of China, 2014 (in Chinese)
- [16] Wang H S. Daily intake and human risk assessment of organochlorine pesticides (OCPs) based on Cambodian market basket data [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 192(3): 1441-1449
- [17] Khim J S, Lee K T, Kannan K, et al. Trace organic contaminants in sediment and water from Ulsan bay and its vicinity, Korea [J]. Archives Environmental Contamination and Toxicology, 2001, 40: 141-150
- [18] Nhan D D, Am N M, Carvalho F P, et al. Organochlorine pesticides and PCBs along the coast of north Vietnam [J]. Science of the Total Environment, 1999, 237/238: 363-371
- [19] Polder A, Savinova T N, Tkachev A, et al. Levels and patterns of persistent organic pollutants (POPs) in selected food items from Northwest Russia (1998-2002) and implications for dietary exposure [J]. Science of the Total Environment, 2010, 408: 5352-5361
- [20] Doong R A, Peng C K, Sun Y C, et al. Composition and distribution of organochlorine pesticide residues in surface sediments from the Wu-Shi River estuary, Taiwan [J]. Marine Pollution Bulletin, 2002, 45(1): 246-253
- [21] Zhang G, Min Y S, Mai B X, et al. Time trend of BHCs and DDTs in a sedimentary core in Macao estuary, southern China [J]. Marine Pollution Bulletin, 1999, 39(1): 326-330
- [22] Man Y B, Chan J K Y, Wu S C, et al. Dietary exposure to DDTs in two coastal cities and an inland city in China [J]. Science of the Total Environment, 2013, 463-464: 264-273
- [23] 于艳新. 北京与沈阳产妇对滴滴涕和六六六的摄入暴露与体内残留[D]. 北京: 北京大学, 2009
Yu Y X. Intake and residue in pregnant woman of DDT and HCH in Beijing and Shenyang [D]. Beijing: Peking University, 2009 (in Chinese)
- [24] Gonzalez M, Miglioranza K S B, de Moreno J E A, et al. Occurrence and distribution of organochlorine pesticides (OCPs) in tomato (*Lycopersicon esculentum*) crops from organic production [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003, 51: 1353-1359
- [25] Willett K L, Ulrich E M, Hites R A. Differential toxicity and environmental fates of hexachlorocyclohexane isomers [J]. Environmental Science & Technology, 1998, 32: 2197-2207
- [26] 刘梅梅, 彭平安. 六六六在自然界中的环境行为及研究动向[J]. 农业环境与发展, 2001, 2: 38-40
Liu X M, Peng P A. The environmental behavior of the HCH in nature and research trends [J]. Agro-Environment and Development, 2001, 2: 38-40 (in Chinese)
- [27] Walker K, Vallero D A, Lewis R G. Factors influencing the distribution of lindane and other hexachlorocyclohexanes in the environment [J]. Environmental Science & Technology, 1999, 33(24): 4373-4378
- [28] CODEX-2007. http://www.codexalimentarius.net/mrls/pestdes/jsp/pest_q-e.jsp.
- [29] 徐亮, 刘月雪, 包维楷. 生物体内有机氯农药的研究进展[J]. 四川环境, 2003, 22(5): 15-21
Xu L, Liu Y X, Bao W K. Research progress of biological organochlorine pesticides in the body [J]. Sichuan Environment, 2003, 22(5): 15-21 (in Chinese)
- [30] Osman K A, Al-Humaid A I, Al-Rehiayan S M, et al. Estimated daily intake of pesticide residues exposure by vegetables grown in greenhouses in Al-Qassim region, Saudi Arabia [J]. Food Control, 2011, 22(6): 947-953
- [31] 张桂斋. 两类持久性有机污染物和重金属在南四湖食物链中的分布和生物积累[D]. 济南: 山东大学, 2014
Zhang G Z. The distribution and biological accumulation of two kinds of persistent organic pollutants (POPs) and heavy metals in the Nansi Lake [D]. Jinan: Shandong U-

- niversity, 2014 (in Chinese)
- [32] Ge K Y. The Dietary and Nutritional Status of Chinese Population [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 1992 (in Chinese)
- [33] Wang L D. Chinese National Health and Nutrition Survey Report One: Synthesis Report [R]. Beijing: People's Medical Publishing House, 2005 (in Chinese)
- [34] Zhai F Y, Yang X G. Chinese National Health and Nutrition Survey Report Two: Diet and Nutrient Intake Status [R]. Beijing: People's Medical Publishing House, 2006 (in Chinese)
- [35] Mumtaz M, Qadir A, Mahmood A, et al. Human health risk assessment, congener specific analysis and spatial distribution pattern of organochlorine pesticides (OCPs) through rice crop from selected districts of Punjab Province, Pakistan [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 511: 354-361
- [36] Shoiful A, Fujita H, Watanabe I, et al. Concentrations of organochlorine pesticides (OCPs) residues in foodstuffs collected from traditional markets in Indonesia [J]. *Chemosphere*, 2013, 90(5): 1742-1750
- [37] Fromberg A, Granby K, Hojgard A, et al. Estimation of dietary intake of PCB and organochlorine pesticides for children and adults [J]. *Food Chemistry*, 2011, 125(4): 1179-1187
- [38] Canada H. Average Dietary Intakes (ng/kg bw/day) of Pesticide Residues for Canadians in Different Age-sex Groups from the 1993 to 1996 Total Diet Study (1996) [OL]. (2007-08-31). http://www.hc-sc.gc.ca/fn-an/surveill/total-diet/intake-apport/pesticideintake-apportpesticide93-96_e.html
- [39] Schecter A, Colacino J, Haffner D, et al. Perfluorinated compounds, polychlorinated biphenyls, and organochlorine pesticide contamination in composite food samples from Dallas, Texas, USA [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2010, 118(6): 796-802
- [40] Liu F, Liao C Y, Fu J J, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in rice hull from a typical e-waste recycling area in southeast China: Temporal trend, source, and exposure assessment [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2014, 36(1): 65-77
- [41] Jia H, Chang Y, Sun Y, et al. Distribution and potential human risk of organochlorine pesticides in market mollusks from Dalian, China [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2010, 84(3): 278-284
- [42] 刘迪. 太原地区滴滴涕和六六六的污染特征与暴露风险评估[D]. 北京: 北京大学, 2010
- Liu D. The pollution characteristics and exposure to risk assessment of DDT and HCH in Taiyuan [D]. Beijing: Peking University, 2010 (in Chinese) ◆