analysis for evaluating cancer risk in multinodular goiter[J]. J Res Med Sci, 2013, 18(7): 554 – 557.
[6] 兰莉, 高菡璐, 乔冬菊, 等. 应用 BP 人工神经网络模型预测急性心梗死亡率与气象因素的关系[J]. 中国公共卫生管理, 2012, 28(5): 642 – 644.
[7] 卫生部. 手足口病预防控制指南(2009 版)[J]. 全科医学临床与教育, 2010, 8(2): 125 – 133.
[8] 卫生部. 手足口病诊疗指南(2010 年版)[J]. 柳州医学, 2012, 25(2): 140 – 143.
[9] 李亮, 许可, 祁贤, 等. 儿童手足口病影响因素病例对照研究[J]. 中国公共卫生, 2011, 27(1): 16 – 18.
[10] 颜虹. 医学统计学[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2010: 56 – 85.
[11] Chiu HC, Ho TW, Lee KT, et al. Mortality predicted accuracy for hepatocellular carcinoma patients with hepatic resection using artificial neural network[J]. Scientific World Journal, 2013, 4: 66 – 76.
[12] Andersson B, Andersson R, Ohlsson M, et al. Prediction of severe acute pancreatitis at admission to hospital using artificial neural networks[J]. Pancreatology, 2011, 11(3): 328 – 335.
[13] 王玮, 李霓, 许伟, 等. 应用 BP 人工神经网络分析子宫肌瘤危险因素[C]. 全国肿瘤流行病学和肿瘤病因学学术会议论文集, 大连, 2007. 天津: 中国抗癌学会, 2007: 60 – 62.

收稿日期: 2013 – 12 – 30　（郭薇编辑　刘铁校对）

· 调查报告与分析 ·

宁夏窖水有机氯农药残留现状与健康风险评价*

李丰宝, 李玲, 田雨, 张鹏举

摘　要: 目的　了解宁夏南部山区饮用窖水中有机氯农药的残留状况及对人体健康产生的潜在危害。**方法**　于 2012 年 9 月初, 在宁夏南部仍以窖水作为饮用水的山区设置 12 个采样点, 每个采样点采集窖水 6 L, 测定其中六六六类(HCHs)和滴滴涕类(DDTs)各异构体残留量; 评价饮用窖水中 HCHs、DDTs 所引起的健康风险。**结果**　宁夏南部山区饮用窖水中检出 HCHs 和 DDTs, HCHs 含量范围在 0 ~ 5.20 ng/L, 主要残留物为 γ-HCHs, DDTs 含量范围在 0 ~ 73.50 ng/L, 只检测到 p, p′-DDE, DDTs 残留量高于 HCHs; HCHs、DDTs 所引起健康危害的个人年风险分别为 1.74×10^{-12}/a、3.96×10^{-11}/a; 2 种有机氯农药对人体健康危害的年风险为 4.14×10^{-11}/a。**结论**　宁夏南部山区饮用窖水中仍有 HCHs 和 DDTs 残留, 但低于地表水质量标准限值, 对人体潜在危害很小。

关键词: 六六六; 滴滴涕; 健康风险评价; 窖水
中图分类号: R 169.1　**文献标志码**: A　**文章编号**: 1001-0580(2014)06-0761-03　DOI: 10.11847/zgggws2014-30-06-21

Residues of organochlorine pesticides in cellar water and their health risk in south mountainous areas of Ningxia

LI Feng-bao, LI Ling, TIAN Yu, et al (*Department of Environmental and Occupational Health, Public Health School, Ningxia Medical University, Key Laboratory of Reproduction and Genetics of Ningxia, Key Laboratory of Fertility Preservation and Maintenance of Ministry of Education, Yinchuan, Ningxia Hui Autonomous Region* 750004, China)

Abstract: Objective　To examine residues of organochlorine pesticides in cellar water and their potential health hazards of in south mountainous areas of Ningxia. **Methods**　In September 2012, the samples of cellar water were collected at 12 points in the south mountainous areas of Ningxia. Six L cellar water was collected at each site. The residual levels of hexachloro-cyclohexane (HCH), dichloro-diphenyl-trichloroethane (DDT) and their isomers were determined. Health risks of HCHs and DDTs in drinking cellar water were assessed. **Results**　The detection rates of HCH and DDT in the drinking cellar water samples was 100%. The HCHs content ranged from not detectable to 5.20 ng/L, and the main residue was γ-HCHs. The DDTs content ranged from not detectable to 73.50 ng/L, and the only residue detected was p, p′-DDT. The DDTs′ content was higher than HCHs. The health risk of HCHs and DDTs of the residues in cellar water for an individual were 1.74×10^{-12} and 3.96×10^{-11}, respectively. The total health risk caused by the organochlorine pesticides was 4.14×10^{-11} per year. **Conclusion**　The residues of organochlorine pesticide in cellar drinking water in the south mountainous areas of Ningxia were detected but the contents are lower than the surface water quality standard limits and the potential hazards to human health is weak.

Key words: HCHs; DDTs; health risk assessment; cellar water

有机氯农药是氯代烃类化合物, 易溶于脂肪及大多数有机溶剂, 挥发性小, 化学性质稳定, 通过食物链和生物富集放大作用, 可对人体产生潜在的危害[1-2]。六六六(hexachloro-cyclohexane, HCHs)和

* **基金项目**: 宁夏医科大学"博士学位建设学科"开放课题(2001140102)
作者单位: 宁夏医科大学公共卫生学院劳动卫生与环境卫生学系 宁夏回族自治区生殖与遗传重点实验室 生育力保持教育部重点实验室, 宁夏 银川 750004
作者简介: 李丰宝(1987 –), 男, 山东人, 硕士在读, 研究方向: 环境有害因素与健康。
通讯作者: 李玲, E-mail: 13995307525@163.com
数字出版日期: 2014 – 4 – 16 17:03
数字出版网址: http://www.cnki.net/kcms/detail/21.1234.R.20140416.1703.031.html

滴滴涕(dichloro-diphenyl-trichloroethane, DDTs)是有机氯农药的代表品种,研究表明[3-5],HCHs 和 DDTs 在国内外各地区的环境介质中均有不同程度的残留。本研究于 2012 年 9 月采用气象色谱法检测宁夏南部山区饮用窖水中 4 种 HCHs(α、β、γ、δ)和 4 种 DDTs(o,p′-DDT、p,p′-DDE、p,p′-DDD、p,p′-DDT)有机氯农药,以了解该地区饮用窖水中有机氯农药的残留状况及对人体健康产生的潜在危害,结果报告如下。

1　材料与方法

1.1　主要仪器与试剂　Agilent 6890N 型气相色谱仪、Agilent 19091J-413 色谱柱(30 m × 320 μm × 0.25 μm)(美国安捷伦公司),HGC-96A 型氮吹仪(天津市恒奥科技发展有限公司)。正己烷、异丙醇、二氯甲烷(色谱纯,天津市大茂化学试剂厂),硅胶萃取小柱(德国 Simon Aldrich 生物与化学制品有限公司),氮气,纯度 99.999%(银川市盛康工贸有限公司)。100 μg/mL 的 α-HCH, β-HCH, γ-HCH, δ-HCH, o,p′-DDT、p,p′-DDE、p,p′-DDD、p,p′-DDT 标准品(农业部环境保护科研检测所)。

1.2　水样采集与处理　采用分层抽样方法选取 12 个村,每个村选 2 户人家,共 12 个采样点,每个采样点采集 6 L 水,装在干净的棕色玻璃瓶中,运往实验室,在 4℃条件下保存,备用。取 500 mL 水样,过滤后用 50 mL 正己烷萃取,振荡 10 min,置分液漏斗中,取上层萃取液,萃取之后可用少量异丙醇破除乳化现象,浓缩至 5 ~ 10 mL,过 0.45 μm 有机滤膜去除杂质,过硅胶萃取小柱,并用二氯甲烷:正己烷(1∶3)10 mL 洗脱,洗脱液浓缩至 3 mL,氮气吹至 1 mL,气象色谱测定。

1.3　水样中有机氯残留量测定　色谱条件:柱温采用程序升温:160 ℃(0.5 min),15 ℃/min 升至 230 ℃,2 ℃/min 升至 250 ℃(3 min),10 ℃/min 升至 290 ℃(2 min);进样口温度为 250 ℃;检测器温度为 320℃;N2 流量为 0.8 mL/min;进样量为 1 μL。分别将 α-HCH、β-HCH、γ-HCH、δ-HCH、o,p′-DDT、p,p′-DDE、p,p′-DDD、p,p′-DDT 标准品各进样 1 μL 绘制标准曲线。采用外标法,以保留时间定性,以峰高定量。

1.4　健康风险评价　根据 HCHs 和 DDTs 危害特点,选取化学非致癌物质人体健康危害风险度计算模型[6]。根据第六次人口普查实际情况,对公式中的预期寿命参数进行修正,宁夏人口平均预期寿命为 73.38 岁。

2　结　果

2.1　窖水中 HCHs、DDTs 含量及各单体检出情况　在所检测的样品中均检出 HCHs、DDTs。HCHs 含量范围在 0 ~ 5.20 ng/L, DDTs 含量范围在 0 ~ 73.50 ng/L。DDTs 含量高于 HCHs 含量。一般情况下,环境中 DDTs 残留量要高于 HCHs。12 份水样中 γ-HCH 均检出,质量浓度为 0.79 ~ 2.42 ng/L, 7 份水样中检出 α-HCH,分别有 3 份和 2 份水样中检出 β-HCH 和 δ-HCH;12 份水样中仅检出 p,p′-DDE,浓度范在为 20.00 ~ 73.50 ng/L,其余 3 种 DDTs 均未检出;DDTs 残留浓度高于 HCHs 残留浓度。

表 1　各采样点窖水中有机氯农药残留情况(ng/L)

采样地点	αHCH	βHCH	γHCH	δHCH	p,p′-DDT	p,p′-DDD	o,p′-DDT	p,p′-DDT
贾塘乡买洼村	0.74	—	1.25	—	—	—	—	32.33
冯庄乡冯庄村	1.10	—	1.31	—	—	—	—	41.00
平峰镇三合村	2.62	—	1.28	—	—	—	—	73.50
彭堡镇硝沟村	1.56	—	2.42	—	—	—	—	44.00
三河乡团庄村	—	—	1.53	—	—	—	—	73.33
田坪乡天坪村	1.14	2.21	1.99	1.12	—	—	—	68.00
草庙乡草庙村	1.36	—	1.85	—	—	—	—	61.00
兴隆镇单民村	—	5.20	1.28	1.82	—	—	—	27.00
马建乡马建村	1.17	—	1.00	—	—	—	—	50.00
固原市清和南路	—	—	1.37	—	—	—	—	28.00
黑城镇四营一村	—	1.80	0.79	—	—	—	—	37.00
曹洼乡脱烈村	—	—	1.17	—	—	—	—	20.00

注:—:未检出。

2.2　窖水中 HCHs 和 DDTs 健康风险评价(表 2)　HCHs 通过饮水途径所引起健康危害的个人年风险介于 0.63×10^{-12}/a ~ 4.44×10^{-12}/a,平均为 1.74×10^{-12}/a;DDTs 通过饮水途径所引起健康危害的个人年风险介于 1.71×10^{-11}/a ~ 6.30×10^{-11}/a,平均为 3.96×10^{-11}/a,总的健康风险值为 4.14×10^{-11}/a;通过饮水途径的健康风险 DDTs > HCHs。

表 2　宁夏南部山区窖水中有机氯农药饮水途径健康危害风险评价

采样地点	HCHs 健康危害风险评价($\times 10^{-12}$/a)					DDTs 健康危害风险评价($\times 10^{-11}$/a)					合计
	α	β	γ	δ	合计	p,p′-DDT	p,p′-DDD	o,p′-DDT	p,p′-DDE	合计	($\times 10^{-11}$/a)
贾塘乡买洼村	0.40	0.00	0.67	0.00	1.07	0.00	0.00	0.00	2.77	2.77	2.88
冯庄乡冯庄村	0.59	0.00	0.70	0.00	1.29	0.00	0.00	0.00	3.51	3.51	3.64
平峰镇三合村	1.40	0.00	0.69	0.00	2.09	0.00	0.00	0.00	6.30	6.30	6.51
彭堡镇硝沟村	0.84	0.00	1.30	0.00	2.14	0.00	0.00	0.00	3.77	3.77	3.98
三河乡团庄村	0.00	0.00	0.82	0.00	0.82	0.00	0.00	0.00	6.28	6.28	6.36
田坪乡天坪村	0.61	1.18	1.06	0.60	3.45	0.00	0.00	0.00	5.82	5.82	6.17
草庙乡草庙村	0.73	0.00	0.99	0.00	1.72	0.00	0.00	0.00	5.23	5.23	5.40
兴隆镇单民村	0.00	2.78	0.69	0.97	4.44	0.00	0.00	0.00	2.31	2.31	2.75
马建乡马建村	0.63	0.00	0.54	0.00	1.17	0.00	0.00	0.00	4.28	4.28	4.40
固原市清和南路	0.00	0.00	0.73	0.00	0.73	0.00	0.00	0.00	2.40	2.40	2.47
黑城镇四营一村	0.00	0.96	0.42	0.00	1.38	0.00	0.00	0.00	3.17	3.17	3.31
曹洼乡脱烈村	0.00	0.00	0.63	0.00	0.63	0.00	0.00	0.00	1.71	1.71	1.77
均值	0.43	0.41	0.77	0.13	1.74	0.00	0.00	0.00	3.96	3.96	4.14

3　讨　论

有机氯农药已经被禁用将近 30 年,虽能通过生物和化学降解,但其化学性质稳定,在环境中的降解速率缓慢。研究表明[4-7],HCHs 和 DDTs 在国内外各地区的环境介质中均有不同程度的残留。目前国内外对于水体中有机氯农药的研究已经很广泛,但关于宁夏地区水环境中有机氯农药污染的研究很少。本研究结果显示,虽然在宁夏南部山区窖水中检出 HCHs 和 DDTs,但其平均值远低于《地表水环境质量标准》(GB3838 - 2002)[8] 限值(HCHs:0.002 mg/L,DDTs:0.001 mg/L),表明该地区窖水受有机氯农药污染较轻或通过降解致使残留量很低,符合《地表水环境质量标准》[8] 中集中式生活饮用水地表水源的标准限值要求。

研究表明[9],在 4 种 HCHs 单体中 α-HCH 挥发性最强,从而可以通过大气远距离迁移,β-HCH 最为稳定,抗降解能力强,γ-HCH 更容易进入水环境中。DDTs 的降解顺序为 DDT 降解为 DDD,再降解为 DDE[10]。如果存在新 DDT 的输入,则 DDTs 残留量就会比较高,如果没有新 DDT 输入,则 DDT 残留量就会不断降低,并且在环境中经过长时间降解,DDT 含量要小于 DDE 含量。本研究结果显示,HCHs 各异构体均能检出,且 γ-HCH 残留量相对较高,表明在水环境中,水溶性更大的单体更容易检测到。DDTs 的异构体仅检测出 DDE,初步判定没有新的污染源存在,应为早期残留。

本研究采用美国环境保护署饮用水中污染物对人体健康暴露风险评价方法,暴露途径仅考虑到平均饮水摄入,未考虑其他暴露途径,如通过呼吸和皮肤接触等途径。利用健康风险评价模型计算得出,宁夏南部山区窖水中有机氯农药的健康风险值为 4.14 × 10 - 11/a,每年每千亿人群中仅有 4 个人受到 HCHs 和 DDTs 的毒害,远低于国际辐射防护委员会推荐的最大可接受水平(5.0 × 10 - 5/a)[11]。因此,HCHs 和 DDTs 在宁夏南部地区窖水中的残留对该地区人群的健康危害很小。

中国公共卫生 CPH

参考文献

[1] 杨景哲,胡大为,王芳. 有机氯农药暴露与乳腺癌发生关系[J]. 中国公共卫生,2012,28(9):1153 - 1155.

[2] 李君,常永丽,蒋守芳,等. 有机氯农药残留及 GSTM1 基因与女性乳腺癌的关系[J]. 中国公共卫生,2010,26(5):558 - 560.

[3] 潘静,杨永亮,陈大舟,等. 卧龙巴郎山地区夏、冬两季土壤中有机氯农药和低氯代多氯联苯的海拔高度分布[J]. 环境化学,2009,28(5):728 - 733.

[4] Saadati N, Abdullah MP, Zakaria Z. Distribution and fate of HCH isomers and DDT metabolites in a tropical environment-case study Cameron Highlands-Malaysia[J]. Chemistry Central Journal,2012,6(1):130 - 133.

[5] Gao J, Zhou H, Pan G. Factors influencing the persistence of organochlorine pesticides in surface soil from the region around the Hongze Lake, China[J]. Sci Total Environ,2012,22:7 - 13.

[6] 胡二邦. 环境风险评价使用技术和方法[M]. 北京:中国环境科学出版社,2000:467 - 482.

[7] 龙智勇,周文斌,胡春华,等. 鄱阳湖流域沉积物中有机氯农药的残留特征及风险评估[J]. 南昌大学学报,2009,33(6):576 - 580.

[8] 国家标准局. GB 3838 - 2002《地表水环境质量标准》[S]. 北京:中国标准出版社,2002.

[9] Willett KL, Ulrich EM, Hites RA. Differential toxicity and environmental fats of hexachlorocy clohexane isomers[J]. Environmental Science and Technology,1998,32(15):2197 - 2207.

[10] Hitch RK, Day HP. Unusual persistence of DDT in some Western USA soils[J]. Bull Environ Contam Toxicol,1992,48(2):255 - 264.

[11] 常宪平,崔宝荣,李洁,等. 丰台区农村自备井源水中污染物健康风险评价[J]. 预防医学情报杂志,2011,27(5):367 - 370.

收稿日期:2013-04-12　　(解学魁编辑　刘铁校对)