

何伟, 秦宁, 何玘霜, 等. 2011. 丰水期巢湖表层水体六六六类农药的残留与风险[J]. 环境科学学报, 31(5):919-926

He W, Qin N, He Q S, et al. 2011. Residues and potential risks of hexachlorocyclohexanes, HCHs, in surface water from Lake Chaohu during the high-water-level period[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 31(5):919-926

## 丰水期巢湖表层水体六六六类农药的残留与风险

何伟, 秦宁, 何玘霜, 王雁, 孔祥臻, 欧阳慧灵, 徐福留\*

北京大学城市与环境学院, 地表过程分析与模拟教育部重点实验室, 北京 100871

收稿日期: 2010-08-03 修回日期: 2010-10-04 录用日期: 2010-10-08

**摘要:** 利用 SPE-GC-ECD 方法测定了湖泊表层水体六六六类 (HCHs) 农药的含量, 分析了其残留特征, 探讨林丹的生态与健康风险. 结果表明: ① 丰水期巢湖表层水体中 HCHs 含量范围为  $1.58 \sim 31.66 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ , 平均为  $(2.57 \pm 2.07) \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $\alpha$ -HCH、 $\beta$ -HCH、 $\gamma$ -HCH 和  $\delta$ -HCH 的平均含量分别为  $(0.42 \pm 2.28)$ 、 $(1.10 \pm 2.24)$ 、 $(0.77 \pm 2.08)$  和  $(0.24 \pm 0.07) \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $\beta$ -HCH 所占比例最大 (41% ~ 55%), 其次为  $\gamma$ -HCH (16% ~ 29%). ② 根据 SSD 模型, 各样点  $\gamma$ -HCH 生态风险均很小, 全部物种的生态风险为  $1.6 \times 10^{-12} \sim 7.8 \times 10^{-9}$ ;  $\gamma$ -HCH 对所有物种、脊椎动物、无脊椎动物、鱼类、甲壳类和昆虫与蜘蛛的安全阈值分别为 53.70、125.89、25.70、107.15、22.39 和 27.54;  $\gamma$ -HCH 对所有物种、脊椎动物、无脊椎动物、鱼类、甲壳类和昆虫与蜘蛛类的风险概率分别为  $1.8 \times 10^{-8}$ 、 $2.7 \times 10^{-12}$ 、 $6.0 \times 10^{-6}$ 、 $1.0 \times 10^{-11}$ 、 $1.2 \times 10^{-5}$  和  $2.3 \times 10^{-7}$ . ③ 巢湖水作为饮用或者洗浴时, HCHs 致癌风险均在百万分之一以下, 风险很小; 非致癌风险值均远远小于 1, 不会对人体产生明显非致癌健康危害.

**关键词:** 六六六; 残留; 生态风险; 健康风险; 巢湖

文章编号: 0253-2468(2011)05-919-08 中图分类号: X524 文献标识码: A

## Residues and potential risks of hexachlorocyclohexanes, HCHs, in surface water from Lake Chaohu during the high-water-level period

HE Wei, QIN Ning, HE Qishuang, WANG Yan, KONG Xiangzhen, OUYANG Huiling, XU Fuliu\*

College of Urban & Environmental Sciences, MOE Laboratory for Earth Surface Process, Peking University, Beijing 100871

Received 3 August 2010; received in revised form 4 October 2010; accepted 8 October 2010

**Abstract:** The contents of hexachlorocyclohexanes (HCHs) in surface water from fifteen sampling sites in Lake Chaohu were measured by solid phase extraction-gas chromatography-electron capture detection (SPE-GC-ECD). The HCH residues as well as potential ecological and health risks were analyzed. The results showed that: ① the HCH content in surface water in Lake Chaohu during the high-water-level period varied from  $1.58$  to  $31.66 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$  with an average of  $(2.57 \pm 2.07) \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ . The average contents for  $\alpha$ -HCH,  $\beta$ -HCH,  $\gamma$ -HCH and  $\delta$ -HCH were  $(0.42 \pm 2.28)$ ,  $(1.10 \pm 2.24)$ ,  $(0.77 \pm 2.08)$ , and  $(0.24 \pm 0.07) \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ , respectively.  $\beta$ -HCH was the predominant isomer with the highest percentage of 41% ~ 55%, followed by  $\gamma$ -HCH with the percentage of 16% ~ 29%. ② From the species sensitivity distribution model (SSD), the ecological risks of  $\gamma$ -HCH in all water sample sites were very low with ranges of  $1.6 \times 10^{-12} \sim 7.8 \times 10^{-9}$ . Margin of safety ( $\text{MOS}_{10}$ ) of  $\gamma$ -HCH for all species was 53.70. The MOS for vertebrates, invertebrates, fish, crustaceans, and insects & spiders were, 125.89, 25.70, 107.15, 22.39, and 27.54, respectively. The risk probability of  $\gamma$ -HCH to all the species, vertebrates, invertebrates, fish, crustaceans and insects & spiders were  $1.8 \times 10^{-8}$ ,  $2.7 \times 10^{-12}$ ,  $6.0 \times 10^{-6}$ ,  $1.0 \times 10^{-11}$ ,  $1.2 \times 10^{-5}$ , and  $2.3 \times 10^{-7}$ , respectively. ③ The carcinogenic risk of HCHs was lower than  $10^{-6}$ , and its non-carcinogenic risk was far less than 1, indicating that it would not cause significant carcinogenic and non-carcinogenic human health risks when using the lake water for drinking and bathing.

**Keywords:** HCHs; residues; ecological risk; health risk; Lake Chaohu

**基金项目:** 国家水专项 (No. 2008ZX07103-005-01); 国家杰出青年基金项目 (No. 40725004); 国家自然科学基金重点项目 (No. 41030529); 国家环境保护公益性行业科研专项 (No. 20100932); 国家教育部博士点专项基金项目 (No. 20100001110035)

**Supported by** the National Project for Water Pollution Control (No. 2008ZX07103-005-01), the National Natural Science Funds for Distinguished Young Scholars (No. 40725004), the Key Program of National Natural Science Foundation of China (No. 41030529), the Specific Scientific Research Funds for Environment Protection Commonweal Section of China (No. 20100932) and the Doctoral Fund of Ministry of Education of China (No. 20100001110035)

**作者简介:** 何伟 (1986—), 男, 博士研究生, E-mail: harveymylife@yahoo.com.cn; \* 通讯作者 (责任作者), E-mail: xufl@urban.pku.edu.cn

**Biography:** HE Wei (1986—), male, Ph. D. candidate, E-mail: harveymylife@yahoo.com.cn; \* **Corresponding author**, E-mail: xufl@urban.pku.edu.cn

## 1 引言 (Introduction)

有机氯农药历史上的大量施用、降解缓慢和生物体内富集等特点使其分布广泛,现已在蔬菜(郜红建等, 2005)、畜类肌肉组织(Frenich *et al.*, 2006)、人类母乳(Banerjee *et al.*, 1996)中发现. 其中,六六六类(HCHs)农药包括 $\alpha$ -HCH、 $\beta$ -HCH、 $\gamma$ -HCH和 $\delta$ -HCH 4种异构体. $\alpha$ -HCH会造成人体神经性紊乱和肠胃不适,也会致使肝脏和肾脏受到损伤, $\beta$ -HCH是环境中持久性最强的异构体,其生物富集性与慢性毒性不容忽视(SCPOPs, 2009a),林丹( $\gamma$ -HCH)尽管具有一定的神经毒性,但其容易降解,毒性作用缓慢,有一定的致癌风险(WHO, 2004),因此, $\alpha$ -HCH、 $\beta$ -HCH和林丹于2009年被列入《POPs公约》9种新增受控POPs名单中(SCPOPs, 2009b). 土壤中残留的HCHs等有机氯农药会经由地表径流、地下潜流、渗透作用、淋滤作用和解析作用从土壤进入到地表水或者地下水,对水体造成了一定的污染(姚慧丽等, 2008). HCHs类农药在农田池塘、河流、湖库和河口等淡水水体中均有分布(Dua *et al.*, 1996; Mukherjee and Gopal, 2002; 张明等, 2010; Maskaoui *et al.*, 2005). 淡水水体中HCHs的残留与分布是淡水生态系统健康和饮用水安全威胁之一,本文对巢湖东部水源区中HCHs类农药的残留与风险进行了研究,旨在为国家水专项巢湖治理项目提供基础数据,对监控巢湖水源区HCHs污染、评价巢湖生态系统中HCHs的风险具有重要意义.

## 2 材料与方法 (Materials and methods)

### 2.1 样品采集与富集

2009年8月6—9日进行现场采样,共布设15个采样点(图1),主要分布在巢湖龟山至张家户以东的水源保护区及其入湖河流;河流样点为B6、C1、C2和C4,分别是双桥河口、小柘皋河、大柘皋河和火力发电站排水沟;东部水源区样点为A6、B2、B3、B4、B5和B7;东部湖区样点为A1、A2、A3和A4;西部湖心为D1. 每个样点取水20 L,混匀后取1 L水样过0.45  $\mu\text{m}$  玻璃纤维滤膜(450 $^{\circ}\text{C}$ 高温灼烧4h),过滤装置为80EL005型蠕动泵(美国Millipore公司)连接过滤盘(直径142 mm),水样加入HCHs回收率指示物PCNB,10 mL的二氯甲烷(色谱纯)分5次每次2 mL淋洗C18固相萃取柱(SPE, Supelco, 6

mL, 500 mg)对其进行净化,6 mL甲醇分3次每次2 mL活化萃取柱,不可干柱,接着超纯水少量多次淋洗柱子. 活化完毕,将水样和柱子用导管连接进行萃取,萃取后空抽萃取柱1 min进行干燥,SPE柱封存带回实验室洗脱和净化.

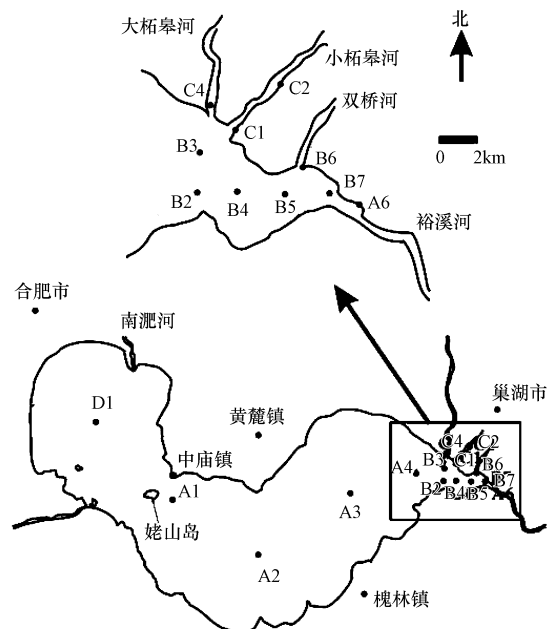


图1 采样点分布示意图

Fig. 1 Map of sampling sites

### 2.2 样品洗脱与净化

10 mL二氯甲烷分3次洗脱萃取柱,洗脱剂用无水硫酸钠柱除水后浓缩(R-201旋转蒸发仪,上海申生科技有限公司)至约1 mL,加入正己烷替换溶剂,旋转蒸发浓缩至约1 mL,加入内标化合物TCMX(2,4,5,6-四氯间二甲苯)转至GC样品瓶中待测.

### 2.3 色谱分析

用配有ECD检测器的HP-6890气相色谱仪测定样品. 色谱柱为HP-1(30 m  $\times$  0.32 mm, 0.25  $\mu\text{m}$ 液膜原)石英毛细管柱,初始温度50  $^{\circ}\text{C}$ ,以10  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 速度升至150  $^{\circ}\text{C}$ ,再以3  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 速度升至240  $^{\circ}\text{C}$ ,载气为高纯氮气,流速1 mL  $\cdot$  min $^{-1}$ ,进样口温度220  $^{\circ}\text{C}$ ,检测器温度280  $^{\circ}\text{C}$ ,不分流方式进样. 方法各物质(浓度均为20 ng  $\cdot$  L $^{-1}$ )回收率: $\alpha$ -HCH为94%~107%(均值 $\pm$ 标准误差为101%  $\pm$  2%,下同), $\beta$ -HCH为94%~107%(99%  $\pm$  2%), $\gamma$ -HCH为84%~93%(89%  $\pm$  1%), $\delta$ -HCH为88%~94%(90%  $\pm$  1%); $\alpha$ -HCH、 $\gamma$ -HCH和 $\delta$ -HCH检测限为0.05 ng  $\cdot$  L $^{-1}$ , $\beta$ -HCH检测限为0.01 ng  $\cdot$  L $^{-1}$ .

## 2.4 生态风险与健康风险评估

本文分别考察了巢湖水源区及周边入库河流中 HCHs 类农药的生态风险和健康风险. 采用物种敏感性分布 (SSD) 的方法 (Posthuma *et al.*, 2002; 王印等, 2009) 评估各样点生态风险; 采用概率风险评价法 (Solomon *et al.*, 1996; 石璇等, 2004) 评估表层水体生态风险; 采用美国 EPA 推荐方法 (USEPA, 1989; 万译文等, 2009) 评估健康风险. 上述 3 种方法中的相关参数见表 1, 涉及的相关概念可参考相应文献. 由于  $\alpha$ -HCH、 $\beta$ -HCH 和  $\delta$ -HCH 的毒性数据较小, 不能构建 SSD, 本文仅考察  $\gamma$ -HCH 的生态风险; 考察了  $\alpha$ -HCH、 $\beta$ -HCH、 $\gamma$ -HCH 和 HCHs 的健康风险.

表 1 风险评价方法相关参数

Table 1 Parameters of the risk assessment methods

物种	物种敏感性分布评估			概率风险评价法	
	$b$	$c$	$k$	$\mu_0$	$\sigma_0$
全部物种	2.519	0.515	6.043	3.400	1.068
脊椎动物	58.638	0.708	2.259	3.552	0.896
无脊椎动物	5.450	0.456		3.252	1.201
鱼类	57.899	0.784	2.085	3.429	0.854
甲壳类	6.430	0.526		3.125	1.151
昆虫和蜘蛛类	1.560	0.780	6.655	2.586	0.663

### (1) 样点生态风险 (物种敏感性分布评估)

物种受影响比例 (PAF) 可用 BurrIII 型函数方程计算:

$$PAF(x) = 1 / [1 + (b/x)^c]^k \quad (1)$$

当  $k$  趋于无穷大, 可利用 ReWeibull 型函数方程计算:

$$PAF(x) = \exp(-b/x^c) \quad (2)$$

式中,  $x$  为  $\gamma$ -HCH 在环境中的浓度 ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ), PAF ( $x$ ) 为环境浓度  $X$  时的物种受影响比例 (%),  $b$ 、 $c$ 、 $k$  为函数的 3 个参数.

### (2) 巢湖表层水体生态风险 (概率风险评价法)

HCH 暴露浓度累积分布函数方程:

$$F(\log(ED)) = \int \frac{1}{\sigma \times \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\log(ED) + \mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (3)$$

HCH 生态毒性参数累积分布密度函数:

$$F(\log(SD)) = \int \frac{1}{\sigma_0 \times \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\log(ED) + \mu_0)^2}{2\sigma_0^2}} \quad (4)$$

式中: ED、SD 分别为环境暴露浓度和毒性参数浓度,  $\mu$ 、 $\mu_0$  分别为环境暴露浓度和毒性参数浓度分布函数的均值,  $\sigma$ 、 $\sigma_0$  分别为环境暴露浓度和毒性参数

浓度分布函数的标准差. 王印等 (2009) 采用的毒性参数是急性毒性试验, 本法应用急/慢性毒性参数比率 (ACRs) 来实现急/慢性数据的转化, 农药的 ACRs 近似选取 83.7 (Länge *et al.*, 1998), 此处,  $\mu_0$  和  $\sigma_0$  的数据已经过转换.

### (3) 健康风险评价 (EPA 推荐方法)

非致癌风险 HI 计算公式:

$$HI = \frac{E}{RfD} \quad (5)$$

致癌风险  $R$  计算公式:

$$\begin{aligned} R &= SF \cdot E & R < 0.01 \\ R &= 1 - \exp(-SF \cdot E) & R > 0.01 \end{aligned} \quad (6)$$

长期摄入量  $E(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1})$  的计算公式:

饮水途径暴露

$$E = \frac{C \cdot IR_w \cdot EF \cdot ED}{BW \cdot AT} \quad (7)$$

皮肤接触途径暴露

$$E = \frac{C \cdot k \cdot A_{sd} \cdot EF \cdot FE \cdot ED}{500BW \cdot AT \cdot f} \sqrt{\frac{6\tau \cdot TE}{\pi}} \quad (8)$$

式中, SF 为化学致癌物的致癌斜率系数 ( $(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1})^{-1}$ ),  $C$  为水体中 HCHs 的浓度 ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ), RfD 为参考剂量 ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ ).  $IR_w$  为饮水率 (US EPA 建议值为  $2 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$ ), EF 为暴露频率 (饮水为每日必需, 因此该值为  $365 \text{ d} \cdot \text{a}^{-1}$ ), ED 为暴露历时 (US EPA 建议值: 30 a), BW 为平均人体体重 (我国宜采用 60 kg), AT 为平均时间 (致癌为  $70 \text{ a} \times 365 \text{ d} \cdot \text{a}^{-1}$ 、非致癌为  $ED \times 365 \text{ d} \cdot \text{a}^{-1}$ ), 人体表面积 ( $A_{sd}$ ) 取  $16600 \text{ cm}^2$ , 洗澡频率 (FE) 取  $0.3 \text{ 次} \cdot \text{d}^{-1}$ , 洗澡时间 (TE) 取 0.4 h, 肠道吸附比率 ( $f$ ) 取 1, 皮肤渗透参数 ( $k$ ) 取  $0.001 \text{ cm} \cdot \text{h}^{-1}$ , 假设每种污染物的延滞时间 ( $\tau$ ) 均为 1 h,  $\alpha$ -HCH、 $\beta$ -HCH、 $\gamma$ -HCH 和 HCHs 的 SF 值分别为 6.3、1.8、1.3 和 0.35, 仅有  $\gamma$ -HCH 的 RfD 值为 0.0004 (万译文等, 2009; US EPA, 1989; 陈炼钢, 2006; 陈炼钢等, 2007)

## 3 结果 (Results)

### 3.1 HCHs 类农药的残留与组成特征

15 个采样点 HCH 各异构体数据进行正态检验可知, 除  $\delta$ -HCH 服从正态分布外, 其余均服从对数正态分布; 各区域样点各异构体数据均服从正态分布. 本文对巢湖  $\alpha$ -HCH、 $\beta$ -HCH 和  $\gamma$ -HCH 平均含量采用几何均值  $\pm$  几何标准偏差表示, 对巢湖  $\delta$ -HCH 均值和其它区域各成分均值采用算术均值  $\pm$  标准偏差表示. HCHs 四种异构体中 (图 2a),  $\beta$ -HCH 的

含量最高,为 $(1.10 \pm 2.24) \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ , $\gamma$ -HCH, $\alpha$ -HCH 的含量次之,分别为 $(0.77 \pm 2.08) \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ , $(0.42 \pm$

$2.28) \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ , $\delta$ -HCH 的含量为 $(0.24 \pm 0.07) \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ . HCHs 的总含量为 $(2.57 \pm 2.07) \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ .

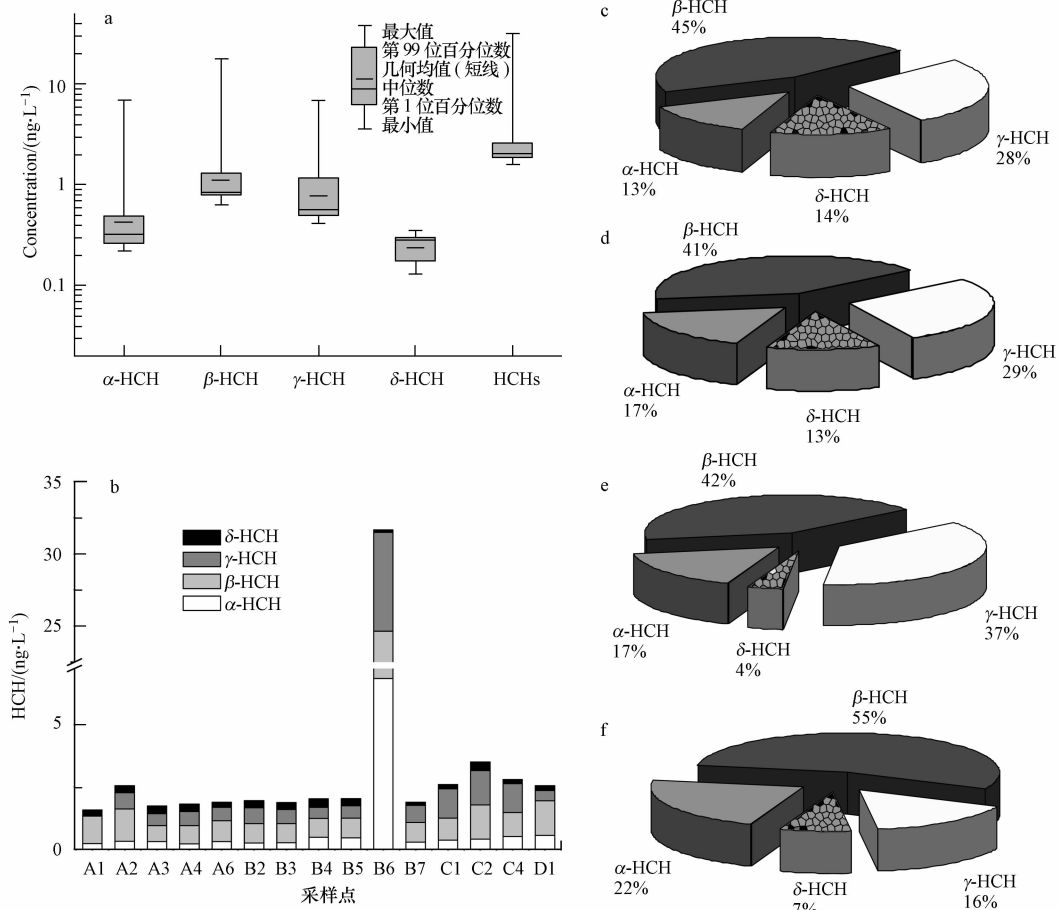


图 2 巢湖 HCHs 类农药的残留及其异构体组成特征(a. 为 HCHs 类农药残留浓度; b. 各样点 HCHs 类农药残留与异构体组成; c、d、e、f. 分别为东部湖区、东部水源区、入湖河流和西部湖心 HCHs 类农药异构体所占比例)  
 Fig. 2 HCH residues and isomer compositions in Lake Chaohu(a. HCH concentrations; b. HCH and isomer composition of various sampling sites; c, d, e and f. the proportion of HCH isomers in the eastern lake area, east water source area, inflow rivers and the centre of the western lake area, respectively)

从 HCHs 的区域分布特征来看(图 2b), 4 个河流样点 HCHs 的平均含量为 $(10.14 \pm 14.35) \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ , 11 个湖泊样点 HCHs 的平均含量为 $(1.99 \pm 0.31) \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 在湖泊中, 西部湖心 HCHs 的含量为 $2.55 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ , 东部湖区 HCHs 的平均含量为 $(1.92 \pm 0.43) \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 水源区 HCHs 的平均含量为 $(1.95 \pm 0.07) \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ . 东部水源区几条河流 HCHs 的平均含量高于水源区, 湖泊中的 HCHs 很可能从河流输入.

从异构体的构成看(图 2c ~ f), 各湖区  $\beta$ -HCH 均占到主要比例(41% ~ 55%), 湖区  $\gamma$ -HCH 所占比例(16% ~ 29%) 小于河流该异构体所占比例(37%), 由于  $\gamma$ -HCH 是农药林丹的主要成分, 推测

湖泊中 HCHs 通过河流输入的可能性很大. 河流中  $\delta$ -HCH 所占比例(4%) 小于湖泊  $\delta$ -HCH 所占比例(7% ~ 14%).

巢湖丰水期 HCHs 残留水平低于长江武汉段( $(5.18 \pm 2.59) \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ) (Tang *et al.*, 2008)、浙江钱塘江( $(33.07 \pm 14.64) \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ) (Zhou *et al.*, 2008)、福建九龙河( $(71.1 \pm 85.5) \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ) (Maskaoui *et al.*, 2005) 和枯水期巢湖( $(8.72 \pm 1.84) \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ) (张明等, 2010), 而高于太湖梅梁湾( $>0.4 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ) (Na *et al.*, 2006) 和西藏错鄂湖( $0.3 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ) (张伟玲等, 2003), 与白洋淀相当( $(2.1 \pm 0.8) \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ) (Hu *et al.*, 2010).

### 3.2 HCHs 类农药风险评估

#### 3.2.1 各样点 $\gamma$ -HCH 的生态风险 利用 $\gamma$ -HCH

模型对各采样点的生态风险进行了评价,双桥河水(B6)中 $\gamma$ -HCH对物种的生态风险概率值要大于其它样点.图3表明, $\gamma$ -HCH对无脊椎动物(如甲壳

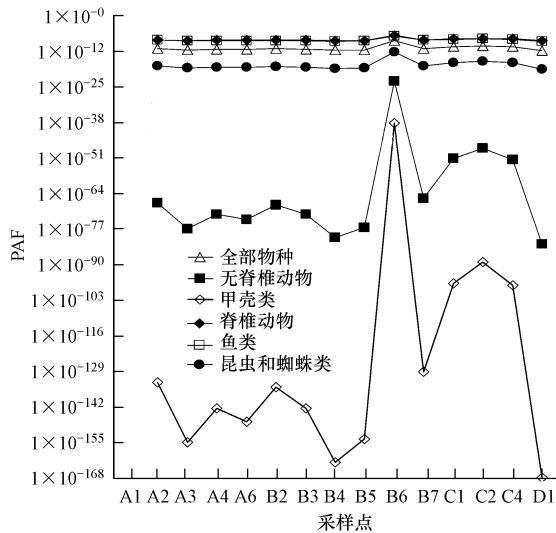


图3 巢湖各样点 $\gamma$ -HCH的生态风险

Fig. 3  $\gamma$ -HCH's ecological risk at various sampling points in Lake Chaohu

类)的生态风险小,而对脊椎动物(如鱼类)的生态风险大,全部物种的风险为 $1.6 \times 10^{-12} \sim 7.8 \times 10^{-9}$ .甲壳类等无脊椎动物对 $\gamma$ -HCH最为敏感,浓度跨越1个数量级,风险值跨越了129个数量级;昆虫和蜘蛛类对 $\gamma$ -HCH比较敏感,浓度跨越1个数量级,风险值跨越了6个数量级;鱼类对 $\gamma$ -HCH最不敏感;浓度跨越1个数量级,风险值跨越了2个数量级.总之,各样点的生态风险很小,均小于0.01.

3.2.2 巢湖表层水体 $\gamma$ -HCH的生态风险 利用概率生态风险评价模型对巢湖表层水体 $\gamma$ -HCH的生态风险进行评价(图4).计算生态毒性参数累积分布曲线上10%处的浓度与环境暴露水平累积分布曲线上90%处浓度之间的比值可获得安全阈值. $\gamma$ -HCH对所有物种的安全阈值为53.70,对脊椎动物、无脊椎动物、鱼类、甲壳类和昆虫与蜘蛛的安全阈值分别为125.89、25.70、107.15、22.39和27.54.可见, $\gamma$ -HCH不构成潜在风险. $\gamma$ -HCH对各物种风险大小的排序为甲壳类、昆虫与蜘蛛、鱼类.

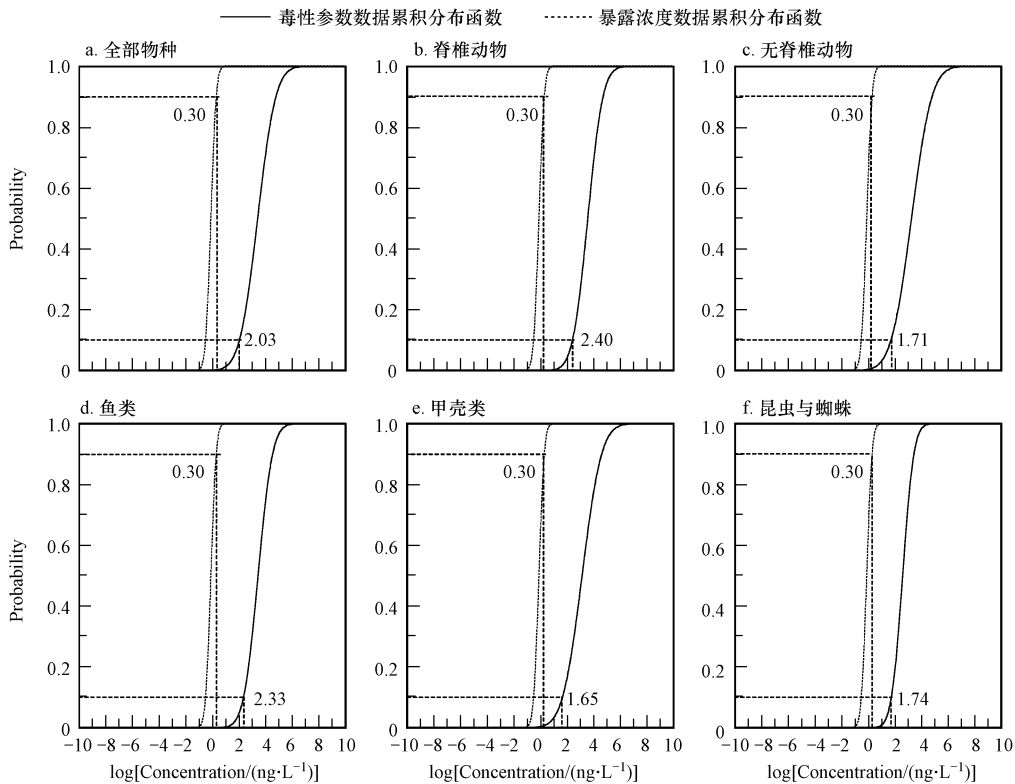


图4 巢湖表层水体 $\gamma$ -HCH暴露浓度和生态毒性参数的累积分布曲线

Fig. 4 Cumulative distribution curve of  $\gamma$ -HCH exposure and ecological toxicity in Lake Chaohu

利用联合概率曲线(图5),以HC5作为可接受的效应水平终点,即5%的所有水生生物物种受到

影响时 $\gamma$ -HCH超过毒性值的风险概率为 $1.8 \times 10^{-8}$ ; $\gamma$ -HCH对脊椎动物、无脊椎动物、鱼类、甲壳

类和昆虫与蜘蛛类的风险概率分别为  $2.7 \times 10^{-12}$ 、 $6.0 \times 10^{-6}$ 、 $1.0 \times 10^{-11}$ 、 $1.2 \times 10^{-5}$  和  $2.3 \times 10^{-7}$ 。曲线位置反映了污染物生态风险大小,曲线越靠近坐标轴则风险越低, $\gamma$ -HCH 对各物种风险大小的排序为甲壳类、无脊椎动物、昆虫与蜘蛛、鱼类和脊椎动物,结果与安全阈值法一致。

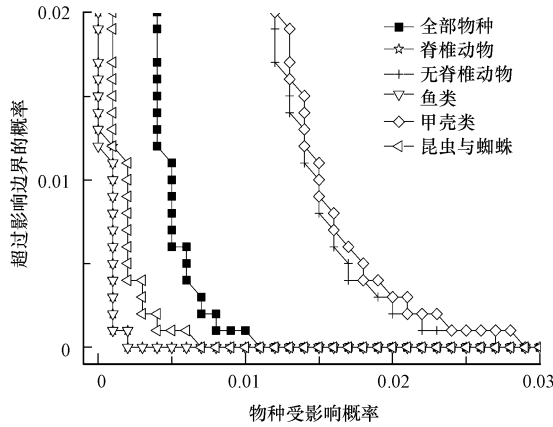


图 5 巢湖水体  $\gamma$ -HCH 暴露浓度和生态毒性参数的联合概率曲线

Fig. 5 Joint probability curve of  $\gamma$ -HCH exposure and ecological toxicity in Lake Chaohu

3.3.3 巢湖水体 HCHs 的健康风险评价 利用美国 EPA 推荐的健康风险评价方法,根据国际癌症研究机构(IARC) 和世界卫生组织(WHO) 编制的分类系统,以及人体对水环境的暴露特点(水的饮用和皮肤接触),评估致癌污染物致癌风险. 国外多年的风险管理实践表明,化学污染物的致癌风险根据其致癌证据的充分程度在百万分之一( $1 \times 10^{-6}$ )至万分之一( $1 \times 10^{-4}$ )均是可以接受的. 本文研究的物质的致癌风险均在百万分之一以下,其风险很小(表 2 和表 3). 对于非致癌风险,当风险值超过 1 时,认为会对人体健康产生危害,所有采样点风险值均远远小于 1,说明巢湖水体 HCHs 不会对人体产生明显的非致癌健康危害. 研究各采样点的 HCHs 的健康风险情况对研究巢湖 HCHs 污染状况仍然有一定的参考价值。

以巢湖东部水源区水作为饮用水时(表 2), HCHs 的致癌风险概率在  $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-7}$  之间. HCHs 3 种异构体中, $\alpha$ -HCH 的致癌风险最大,致癌风险最大样点 B4 风险概率为  $4.37 \times 10^{-8}$ ;  $\beta$ -HCH 的所占比例最大,但其风险次之,致癌风险最大样点 A6 风险概率为  $2.15 \times 10^{-8}$ ;  $\gamma$ -HCH 的风险最小,

表 2 巢湖水源区表层水体 HCHs 类农药健康风险评价(饮用水)

Table 2 Health risk assessment of HCHs pesticides in water source area of Lake Chaohu (drinking water)

样点	致癌风险/ $10^{-9}$				非致癌风险/ $10^{-6}$	
	$\alpha$ -HCH	$\beta$ -HCH	$\gamma$ -HCH	HCHs	$\gamma$ -HCH	HCHs
A6	28.3	21.5	9.9	9.5	59.1	210.1
B2	23.5	19.9	11.7	9.8	69.9	217.1
B3	23.8	19.8	10.5	9.4	62.9	208.8
B4	43.7	19.5	8.2	10.1	49.2	225.2
B5	42.0	20.3	9.1	10.2	54.5	226.3
B7	25.8	20.4	12.7	9.5	75.8	210.3
均值	30.1	20.2	10.2	9.7	61.3	216.2

表 3 巢湖水源区表层水体 HCHs 类农药健康风险评价(洗浴用水)

Table 3 Health risk assessment of HCHs pesticides in water source area of Lake Chaohu (bathing water)

样点	致癌风险/ $10^{-9}$				非致癌风险/ $10^{-6}$	
	$\alpha$ -HCH	$\beta$ -HCH	$\gamma$ -HCH	HCHs	$\gamma$ -HCH	HCHs
A6	0.123	0.093	0.043	0.041	0.257	0.915
B2	0.102	0.086	0.051	0.043	0.305	0.945
B3	0.104	0.086	0.046	0.041	0.274	0.909
B4	0.190	0.085	0.036	0.044	0.214	0.980
B5	0.183	0.088	0.040	0.044	0.237	0.985
B7	0.112	0.089	0.055	0.041	0.330	0.915
均值	0.131	0.088	0.045	0.042	0.267	0.941

致癌风险最大样点 B7 风险概率为  $1.27 \times 10^{-8}$ ; HCHs 非致癌风险在  $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3}$  之间,其中  $\gamma$ -HCH 的非致癌风险最大样点 B7 风险概率为  $7.58 \times 10^{-5}$ . 公式(7)和(8)中  $E$  的比值为一个常数,因此,作为洗浴水时(表 3),HCHs 的致癌风险概率和非致癌风险概率与作为饮用水时,得到的结果一致,但整体上会小于后者 2 到 3 个数量级,这也是与暴露方式的风险性有关的。

#### 4 结论(Conclusions)

1) 巢湖丰水期地表水体 HCHs 含量范围为  $1.58 \sim 31.66 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ , 平均含量为  $(2.57 \pm 2.07) \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ .

2) SSD 模型得到的全部物种的风险为  $1.6 \times 10^{-12} \sim 7.8 \times 10^{-9}$ , 均小于 0.01, 各样点的生态风险很小,  $\gamma$ -HCH 对无脊椎动物(如甲壳类)的生态风险小, 而对脊椎动物(如鱼类)的生态风险大;  $\gamma$ -HCH 对所有物种的安全阈值为 53.70, 对脊椎动物、无脊椎动物、鱼类、甲壳类和昆虫与蜘蛛的安全阈值分别为 125.89、25.70、107.15、22.39 和 27.54; 5% 的所有水生生物物种受到影响时  $\gamma$ -HCH 超过毒性值的风险概率为  $1.8 \times 10^{-8}$ ;  $\gamma$ -HCH 对脊椎动物、无脊椎动物、鱼类、甲壳类和昆虫与蜘蛛类的风险概率分别为  $2.7 \times 10^{-12}$ 、 $6.0 \times 10^{-6}$ 、 $1.0 \times 10^{-11}$ 、 $1.2 \times 10^{-5}$  和  $2.3 \times 10^{-7}$ . SSD 模型与概率生态风险模型评价有一定差异与使用的毒性数据有差异有关。

3) 本文研究的 HCHs 致癌风险均在百万分之一以下, 其风险很小. 所有采样点 HCHs 非致癌风险值均远远小于 1, 不会对人体产生明显的非致癌健康危害。

**责任作者简介:** 徐福留(1962—), 博士, 教授, 国家杰出青年科学基金获得者, 主要从事污染物表生行为与环境效应研究。

#### 参考文献(References):

Banerjee B D, Zaidi S S A, Pasha S T, *et al.* 1997. Levels of HCH residues in human milk samples from Delhi, India[J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 59:403-406

陈炼钢, 丰华丽, 栾震宇, 等. 2007. 三峡库区重庆段江水中 POPs 健康风险评价[A]. 中国水利学会第三届青年科技论坛论文集汇编[C]. 郑州: 黄河水利出版社. 174-179

Chen L G, Feng H L, Luan Z Y, *et al.* 2007. Health risk assessment of POPs in river water of Three Gorges Reservoir [A]. *Youth Science Forum of China Water Resources Society, the third compilation of*

*papers* [C]. Zhengzhou: the Yellow River Water Conservancy Press. 174-179 (in Chinese)

陈炼钢. 2006. 土壤地下水污染治理健康风险分析系统研究[D]. 北京: 清华大学. 12-15

Chen L G. 2006. Health Risk Assessment System on Remediation of Contaminant in Soil and Groundwater [D]. Beijing: Tsinghua University; 12-15 (in Chinese)

Dua V K, Kumari R, Sharma V P. 1996. HCH and DDT contamination of rural ponds of India [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 57:568-574

Frenich A G, Vidal J L M, Sicilia A D C, *et al.* 2006. Multiresidue analysis of organochlorine and organophosphorus pesticides in muscle of chicken, pork and lamb by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. *Analytica Chimica Acta*, 558:42-52

郜红建, 蒋新. 2005. 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*, 25(1): 90-93

Gao H J, Jiang X. 2005. Bioaccumulation of organochlorine pesticides and quality safety in vegetables from Nanjing suburb [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 25(1): 90-93 (in Chinese)

Hu G C, Dai J Y, Mai B X, *et al.* 2010. Concentrations and accumulation features of organochlorine pesticides in the baiyangdian Lake freshwater food web of North China [J]. *Arch Environ Con Tox*, 58:700-710

Länge R, Hutchinson T H, Scholz N, *et al.* 1998. Analysis of the ECETOC aquatic toxicity (EAT) database-II-Comparison of acute to chronic ratios for various aquatic organisms and chemical substances [J]. *Chemosphere*, 36:115-127

Maskaoui K, Zhou J L, Zheng T L, *et al.* 2005. Organochlorine micropollutants in the Jiulong River Estuary and Western Xiamen Sea, China [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 51:950-959

Mukherjee I, Gopal M. 2002. Organochlorine insecticide residues in drinking and ground water in and around Delhi [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 76:185-193

Na T, Fang Z, Zhanqi G, *et al.* 2006. The status of pesticide residues in the drinking water sources in Meiliangwan Bay, Taihu Lake of China [J]. *Environ Monit Assess*, 123: 351-370

Posthuma L, Traas T P, Suter G W. 2002. General introduction to species sensitivity distributions//Posthuma L, Traas T P, Suter G W. *Species Sensitivity Distributions in Ecotoxicology* [M]. Boca Raton, FL, USA: Lewis. 3-9

石璇, 杨宇, 徐福留, 等. 2004. 天津地区地表水中多环芳烃的生态风险[J]. *环境科学学报*, 24(4): 619-624

Shi X, Yang Y, Xu F L, *et al.* 2004. Ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface water from Tianjin [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 24 (4): 619-624 (in Chinese)

Solomon K R, Baker D B, Richards R P, *et al.* 1996. Ecological risk assessment of atrazine in North American surface waters [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 15:31-74

Stockholm Convention on persistent organic pollutants (SCPOPs). 2009a. Guidance material on New POPs. [OL]. 2010-08-01. <http://chm.pops.int/Programmes/NewPOPs/Publications/tabid/695/ctl/Download/mid/2784/language/en-US/Default.aspx? id>

= 1

- Stockholm Convention on persistent organic pollutants (SCPOPs). 2009b. The Nine New POPs — An introduction to the nine chemicals added to the Stockholm Convention by the Conference of the Parties at its fourth meeting [OL]. 2010-08-01. <http://chm.pops.int/Programmes/NewPOPs/Publications/tabid/695/ctl/Download/mid/2784/language/en-US/Default.aspx?id=2>
- Tang Z W, Yang Z F, Shen Z Y, *et al.* 2008. Residues of organochlorine pesticides in water and suspended particulate matter from the Yangtze River catchment of Wuhan, China [J]. *Environ Monit Assess*, 137:427-439
- US EPA. 1989. Risk Assessment Guidance for Superfund, Volume 1, Part A. Office of Emergency and Remedial Response, Washington, D. C. EPA/540/1-89/002 [OL]. 2010-08-01. <http://www.epa.gov/oswer/riskassessment/ragsa/index.htm>
- 万译文, 康天放, 周忠亮, 等. 2009. 北京官厅水库水体中挥发性有机物健康风险评估[J]. *环境科学研究*, 22 (2): 150-154
- Wan Y W, Kang T F, Zhou Z L, *et al.* 2009. Health risk assessment of volatile organic compounds in water of Beijing Guanting Reservoir [J]. *Research of Environmental Sciences*, 22 (2): 150-154 (in Chinese)
- 王印, 王军军, 秦宁, 等. 2009. 应用物种敏感性分布评估 DDT 和林丹对淡水生物的生态风险[J]. *环境科学学报*, 29 (11): 2407-2414
- Wang Y, Wang J J, Qin N, *et al.* 2009. Assessing ecological risks of DDT and lindane to freshwater organisms by species sensitivity distributions [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 29 (11): 2407-2414 (in Chinese)
- World Health Organization (WHO). 2004. Lindane in Drinking Water: Background Document for Development of WHO Guidelines for Drinking-Water Quality [OL]. 2010-08-01. [http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/chemicals/lindane/en/print.html](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/lindane/en/print.html)
- 姚慧丽, 王英辉, 祁士华, 等. 2008. 土壤-水环境系统有机氯农药地球化学特征[J]. *环境科学与技术*, 31 (6): 4-7
- Yao H L, Wang Y H, Qi S H, *et al.* 2008. Geochemical characteristics of organic chlorine pesticides in soil-water environment system [J]. *Environmental Science & Technology*, 31 (6): 4-7 (in Chinese)
- 张明, 花日茂, 李学德, 等. 2010. 巢湖表层水体中有机氯农药的分布及其组成[J]. *应用生态学报*, 21 (1): 209-214
- Zhang M, Hua R M, Li X D, *et al.* 2010. Distribution and composition of organochlorine pesticides in surface water body of Chaohu Lake [J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 21 (1): 209-214 (in Chinese)
- 张伟玲, 张干, 祁士华, 等. 2003. 西藏错鄂湖和羊卓雍湖水体及沉积物中有机氯农药的初步研究[J]. *地球化学*, 32(4): 363-367
- Zhang W L, Zhang G, Qi S H, *et al.* 2003. A preliminary study of organochlorine pesticides in water and sediments from two Tibetan lakes [J]. *Geochimica*, 32(4): 363-367 (in Chinese)
- Zhou R B, Zhu L Z, Chen Y Y. 2008. Levels and source of organochlorine pesticides in surface waters of Qiantang River, China [J]. *Environ Monit Assess*, 136:277-287