

## 巢湖表层水体中 DDTs 农药的残留特征、来源解析与风险评价\*

何伟, 秦宁, 王雁, 何玘霜, 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)

**摘要:** 2009年8月采集了巢湖河流及湖泊表层水体共15个样点, 利用固相萃取-气相色谱-电子捕获检测器(SPE-GC-ECD)方法测定滴滴涕类(DDTs)农药的含量, 分析了其残留特征、来源及风险。结果表明: 1) 巢湖丰水期 DDTs 含量范围为 1.52–21.79 ng/L, 平均含量为  $9.98 \pm 4.73$  ng/L。2) DDT 残留主要来自历史上工业 DDTs 农药的残留和其他 *o,p'*-DDT/*p,p'*-DDT 值较高的农药(如三氯杀螨醇)的使用, 东部水源区主要是厌氧条件。3) 物种敏感性分布评估模型(SSD)得到的全部物种的风险为  $8.3 \times 10^{-15} - 2.1 \times 10^{-8}$ , 各样点生态风险很小; DDT 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 1.51、1.91、1.26、0.83、1.70 和 1.51; 5% 的水生生物物种受到影响时 DDT 超过毒性值的风险概率为 24.5%, 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 15.6%、31.9%、17.5%、46.9% 和 18.7%。三种风险评价方式得到一致的结果, 即巢湖 DDT 对无脊椎动物(如甲壳类)的生态风险大, 而对脊椎动物(如鱼类)的生态风险小。4) 用巢湖水饮用或者洗浴时, DDTs 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:** DDTs; 来源解析; 生态风险; 健康风险; 巢湖

## Residues, source identification, and risk assessment of DDTs in surface water from Lake Chaohu

HE Wei, QIN Ning, WANG Yan, HE Qishuang, KONG Xiangzhen, OUYANG Huiling & XU Fuli

(MOE Laboratory for Earth Surface Process, College of Urban and Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871, P. R. China)

**Abstract:** The contents of dichloro diphenyl trichloroethanes (DDTs) in surface water from fifteen sampling sites in Lake Chaohu were measured by solid phase extraction-gas chromatograph-electron capture detector (SPE-GC-ECD). The DDTs residues, possible sources, as well as potential ecological and health risks were analyzed. The following results were obtained: 1) the average content in the lake water was  $9.98 \pm 4.73$  ng/L, with the range of 1.52–21.79 ng/L. 2) The sources of DDT were mainly from historical usage of technical DDTs pesticides and recent usage of other pesticides with larger ratio of *o,p'*-DDT to *p,p'*-DDT (such as dicofol). The eastern water source area was mainly under anaerobic conditions. 3) The water ecological risk to all species at various sample sites by Species sensitivity distribution (SSD) model was very low with the range of  $8.3 \times 10^{-15} - 2.1 \times 10^{-8}$ . Margin of safety (MOS10) of DDT for all species, vertebrates, invertebrates, fish, crustaceans and insects & spiders were 1.51, 1.91, 1.26, 0.83, 1.70, and 1.51. In case of 5% freshwater organisms affected, the risk probability of DDT exceeding HC5 for all the species, vertebrates, invertebrates, fish, crustaceans, and insects & spiders was 24.5%, 15.6%, 31.9%, 17.5%, 46.9% and 18.7%, respectively. The risk assessment results by three methods were with good agreement, showing that the ecological risk of DDT to invertebrates (e.g. crustaceans) was higher than that to vertebrates (e.g. fish), and that the DDT ecological risk was very low in Lake Chaohu. 4) DDTs' carcinogenic risk was lower than  $10^{-6}$ , and its non-carcinogenic risk was far less than 1, implying that it would not cause significant carcinogenic and non-carcinogenic human health risk when using the lake water

\* 国家水体污染控制与治理科技重大专项项目(2008ZX07103-005-01)、国家杰出青年基金项目(40725004)、环保部公益项目(20100932)、教育部博士点基金项目(20100001110035)和国家自然科学基金重点项目(41030529)联合资助。2010-08-03 收稿; 2010-11-10 收修改稿。何伟, 男, 1986 年生, 博士研究生; E-mail: harveymylife@yahoo.com.cn.

\*\* 通讯作者; E-mail: xufli@urban.pku.edu.cn.

as drinking and bathing.

**Keywords:** DDTs; source identification; ecological risk; healthy risk; Lake Chaohu

有机氯农药在历史上的大量施用、降解的缓慢性和生物体内富集性决定了它的迁移分布特征, 现已在蔬菜<sup>[1]</sup>、畜类肌肉组织<sup>[2]</sup>、人类母乳<sup>[3]</sup>中发现. 其中, 滴滴涕类(DDTs, 包括 *o,p'*-DDT、*p,p'*-DDT、*o,p'*-DDD、*p,p'*-DDD、*o,p'*-DDE、*p,p'*-DDE) 农药已经被证实具有极强的致癌性, 增加人体患肝癌、胰腺癌和乳腺癌的几率, 还是一种潜在的内分泌干扰物<sup>[4-6]</sup>, 对人体健康构成极大威胁. 我国于 1983 年起全面停用该类农药, 但 30 多年的生产和施用造成我国 1400 万公顷的耕地被污染<sup>[7]</sup>. 同时, 土壤中残留的 DDTs 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, 对水体造成一定的污染<sup>[8]</sup>. 农田池塘、河流、湖库和河口等淡水水体中都已检测到 DDTs 农药的广泛残留<sup>[9-14]</sup>. 淡水水体中 DDTs 的残留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及其他湖区中 DDTs 农药的残留、来源与风险进行了研究, 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 DDTs 污染、评价巢湖生态系统中 DDTs 的风险具有重要意义.

## 1 材料与方 法

### 1.1 样品采集与富集

2009 年 8 月 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; 西部湖心样点为 D1. 每个样点取水 20L, 混匀后取 1L 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 Millipore 公司的型号为 80EL005 的蠕动泵连接直径为 142mm 的过滤盘, 水样加入 DDTs 回收率指示物五氯硝基苯(PCNB), 用 10ml 的二氯甲烷(色谱纯)分 5 次每次 2ml 淋洗  $\text{C}_{18}$  固相萃取柱(SPE, Supelco, 6ml, 500mg) 对其进行净化, 6ml 甲醇分 3 次每次 2ml 活化萃取柱, 不可干柱, 接着使用少量超纯水多次淋洗柱子. 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 1min 进行干燥, SPE 柱封存带回实验室洗脱和净化.

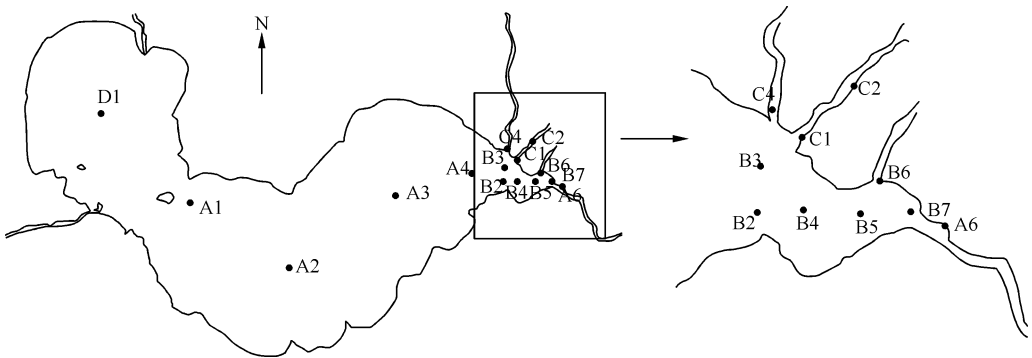


图 1 巢湖采样点分布示意图

Fig. 1 Map of sampling sites in Lake Chaohu

### 1.2 样品洗脱与净化

10ml 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旋转蒸发(上海申生科技有限公司, R-201 旋转蒸发仪)浓缩至约 1ml, 加入正己烷替换溶剂, 旋转蒸发浓缩至约 1ml, 加入内标化合物 2,4,5,6-四氯间二甲苯(TCMX)转至 GC 样品瓶中待测.

### 1.3 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(30m $\times$ 0.32mm ID $\times$ 0.25 $\mu\text{m}$  液膜厚)石英毛细管柱, 初始温度 50 $^{\circ}\text{C}$ , 以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  速度升至 150 $^{\circ}\text{C}$ , 再以 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  速度升至 240 $^{\circ}\text{C}$ , 载气为高纯

氮气,流速 1ml/min,进样口温度 220℃,检测器温度 280℃,不分流方式进样。

#### 1.4 质量控制

用浓度为 20ng/L 的有机氯农药混合标准母液进行加标回收实验,其中,*o,p'*-DDT、*p,p'*-DDT、*o,p'*-DDD、*p,p'*-DDD、*o,p'*-DDE 和 *p,p'*-DDE 的分析方法回收率分别为 34.6% - 47.3%、68.0% - 82.4%、67.4% - 89.7%、79.2% - 89.3%、32.0% - 50.8% 和 36.4% - 74.0%,*p,p'*-DDT 和 *o,p'*-DDE 的方法检测限为 0.5ng/L,*p,p'*-DDD 为 0.3ng/L,*p,p'*-DDE 为 0.1ng/L,*o,p'*-DDD 为 0.05ng/L,*o,p'*-DDT 为 0.01ng/L。有两种物质的回收率不高,这与 SPE 方法本身的缺陷有关<sup>[15]</sup>,但其便于携带,操作简便,通量大等优点使其十分适用于野外大量水样的前处理。

#### 1.5 数据处理

1.5.1 来源解析 DDT(包括 *o,p'*-DDT 和 *p,p'*-DDT)在自然界主要降解为 DDE(包括 *o,p'*-DDE 和 *p,p'*-DDE),而 DDE 比 DDT 更难以降解,因此在环境中大量存在,通常用 DDT/DDE 比值来监控近期是否有 DDT 的使用,该值越小,表明 DDT 存在的历史较久,而当该值大于 1 时则说明有新的 DDT 输入<sup>[16]</sup>。工业品 DDTs 中,*o,p'*-DDT 含量约为 15%,*p,p'*-DDT 约为 85%,*o,p'*-DDT/*p,p'*-DDT 比值在 0.175 左右<sup>[17]</sup>。中国在 1983 年禁止了工业品 DDTs 的使用,而三氯杀螨醇还在国内普遍使用,且含有可观的 DDTs 杂质,其中 *o,p'*-DDT 占主要部分,*o,p'*-DDT/*p,p'*-DDT 比值为  $7 \pm 2$ <sup>[18]</sup>。因此,根据 *o,p'*-DDT/*p,p'*-DDT 值可以判断是否有三氯杀螨醇的使用。

分别以 DDE,DDT,DDD(包括 *o,p'*-DDD 和 *p,p'*-DDD)为 X, Y, Z 轴的三角图能直观的解释 DDTs 的组成与代谢条件<sup>[19]</sup>。根据 Hitch 等的研究成果,该三角图可划分为 A, B, C 3 个区域(图 2),分别命名为 DDT 区、DDD 区和 DDE 区。在 A 区的所有样点,其  $DDT/(DDD + DDE) > 1$ ,表明有新的 DDT 输入<sup>[20]</sup>;在 B 区的所有样点,  $DDD/DDE > 1$ ,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,  $DDD/DDE < 1$ ,表明代谢产物主要为 DDE,并且其代谢环境为好氧条件<sup>[21]</sup>。

1.5.2 风险评价 本文分别考察了巢湖水源区及周边入库河流中 DDTs 农药的生态风险和健康风险。各样点生态风险评价采用的方法是物种敏感性分布(SSD)模型<sup>[22-23]</sup>;表层水体生态风险评价采用概率风险评价法<sup>[24-25]</sup>;健康风险评价采用美国 EPA 推荐的评价方法<sup>[25-26]</sup>。上述三种方法中涉及到的相关概念可参考相关文献;本研究使用的公式和相关参数见表 1。由于毒性数据缺乏,本文仅研究 DDT 的生态风险,考察 *p,p'*-DDT、*p,p'*-DDE 和 *p,p'*-DDD 三种污染物对人体的健康风险。

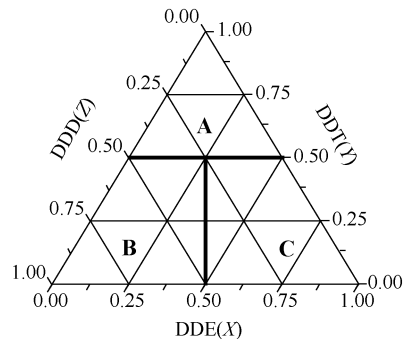


图 2 DDTs 组分三角图

Fig. 2 Triangle diagram for DDTs compositions

## 2 结果

### 2.1 DDTs 农药的残留与组成特征

DDTs 六种异构体中,*p,p'*-DDT 和 *o,p'*-DDT 含量分别为  $3.14 \pm 2.31$ ng/L 和  $2.21 \pm 0.89$ ng/L;DDD 含量与 DDT 接近,*p,p'*-DDD 和 *o,p'*-DDD 含量分别为  $1.56 \pm 0.65$ ng/L 和  $2.26 \pm 1.43$ ng/L;DDE 的含量相对较少,*p,p'*-DDE 和 *o,p'*-DDE 含量分别为  $0.74 \pm 0.36$ ng/L 和  $1.54 \pm 0.98$ ng/L;DDTs 的总含量为  $9.98 \pm 4.73$ ng/L(图 3a)。

从 DDTs 的区域分布特征来看,4 个河流样点 DDTs 的平均含量为  $11.62 \pm 8.53$ ng/L,11 个湖泊样点 DDTs 的平均含量为  $9.39 \pm 2.83$ ng/L;在湖泊中,西部湖心 DDTs 的含量为 7.61ng/L,东部湖区 DDTs 的平均含量为  $7.78 \pm 2.45$ ng/L;水源区 DDTs 的平均含量为  $10.75 \pm 2.74$ ng/L。东部水源区几条河流的输入致使该区 DDTs 含量较高,狭小的水域面积也是 DDTs 扩散、降解较慢的原因之一。双桥河 DDTs 含量仅为 1.53ng/L,低于其他样点,未检出的异构体分别为 *p,p'*-DDE、*o,p'*-DDD、*p,p'*-DDD、*o,p'*-DDT(图 3b)。

表 1 风险评价方法介绍及相关参数

Tab. 1 Risk assessment methods and their parameters

评价项目	公式与解释	参数及其解释			
样点生态风险 <sup>[23]</sup> (物种敏感分布评估法)	BurrIII 型函数方程: $PAF(x) = 1/[1 + (b/x)^c]^k \quad (1)$	物种	$b$	$c$	$k$
	ReWeibull 型函数方程: $PAF(x) = \exp(-b/x^c) \quad (2)$	全部物种	0.082	0.489	14626
	式中, $x$ 为环境浓度 ( $\mu\text{g/L}$ ), $PAF(x)$ 为环境浓度超过生物毒理终点的物种比例 (%), $b, c, k$ 为函数的三个参数.	脊椎动物	5.146	0.541	—
		无脊椎动物	0.146	0.468	9.786
		鱼类	5.365	0.593	—
		甲壳类	1.960	0.577	3.214
昆虫和蜘蛛类	3.906	0.551	—		
巢湖表层水体生态风险 <sup>[23-24]</sup> (概率风险评估法)	DDT 暴露浓度累积分布函数方程: $F(\lg(ED)) = \int \frac{1}{\sigma \times \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\lg(ED) + \mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (3)$	物种	$\mu_0$	$\sigma_0$	
	DDT 生态毒性参数累积分布密度函数: $F(\lg(SD)) = \int \frac{1}{\sigma_0 \times \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\lg(SD) + \mu_0)^2}{2\sigma_0^2}} \quad (4)$	全部物种	2.859	2.225	
	其中, $ED, SD$ 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.	脊椎动物	2.879	2.160	
		无脊椎动物	2.846	2.273	
		鱼类	2.755	2.099	
		甲壳类	2.573	2.204	
昆虫和蜘蛛类	2.593	2.016			
健康风险评估(EPA 推荐方法) <sup>[27-30]</sup>	非致癌风险 $HI$ 计算公式: $HI = E/RfD \quad (5)$	注: 文献[23]中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 <sup>[27]</sup> , 此处 $\mu_0$ 和 $\sigma_0$ 的数据已经过转换.			
	致癌风险 $R$ 计算公式: $R = SF \cdot E \quad R < 0.01$ $R = 1 - \exp(-SF \cdot E) \quad R \geq 0.01 \quad (6)$	$IR_w$ 为饮水率 (US EPA 建议值为 2L/d), $EF$ 为暴露频率 (饮水为每日必需, 因此该值为 365d/a), $ED$ 为暴露历时 (USEPA 建议值: 30a), $BW$ 为平均人体重 (我国宜采用 60kg), $AT$ 为平均时间 (致癌为 70a $\times$ 365d/a, 非致癌为 $ED \times 365d/a$ ), 人体表面积 ( $A_{sd}$ ) 取 16600cm <sup>2</sup> , 洗澡频率 ( $FE$ ) 取 0.3 次/d, 洗澡时间 ( $TE$ ) 取 0.4h, 肠道吸附比率 ( $f$ ) 取 1, 皮肤渗透参数 ( $k$ ) 取 0.001cm/h, 假设每种污染物的延滞时间 ( $\tau$ ) 均为 1h, $p, p'$ -DDT、 $p, p'$ -DDE、 $p, p'$ -DDD 和 DDTs 的 $SF$ 值分别为 0.34、0.34、0.24 和 0.35, 仅有 $p, p'$ -DDT 的 $RfD$ 值为 0.0005.			
	长期摄入量 $E$ (mg/(kg·d)) 计算公式: 饮水途径暴露 $E = C \cdot IR_w \cdot EF \cdot ED / (BW \cdot AT) \quad (7)$				
	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 ((mg/(kg·d)) <sup>-1</sup> ), $C$ 为水体中 DDTs 的浓度 (mg/L), $RfD$ 为参考剂量 (mg/(kg·d)).				

从异构体的构成看 (图 3c-3f), 湖区 DDT 所占比例 (40% - 44%) 小于河流中 DDT 的比例 (54%), 而其他成分所占比例较河流的高, 推测湖泊生物较为丰富, 污染物有更长的停留时间, 促使 DDT 降解. 东部水源区 DDD 所占比例最高, 而东部湖区 DDE 所占比例最高.

## 2.2 DDTs 农药来源解析

以 DDT/DDE 值为横轴, 以  $o, p'$ -DDT/ $p, p'$ -DDT 值为纵轴作图, 可以对 DDT 各异构体的来源做出解析 (图 4a). 巢湖各采样点  $o, p'$ -DDT/ $p, p'$ -DDT 值范围为 0.40 到 2.19, 其中 A1 和 B6 该比值为 0, 说明 DDT 来自历史上工业 DDTs 农药的残留和其他  $o, p'$ -DDT/ $p, p'$ -DDT 值较高的农药 (如三氯杀螨醇) 的输入. 除 A3 和 A6 外, 各样点 DDT/DDE 值均大于 1, 说明近年可能存在含 DDT 农药的输入.

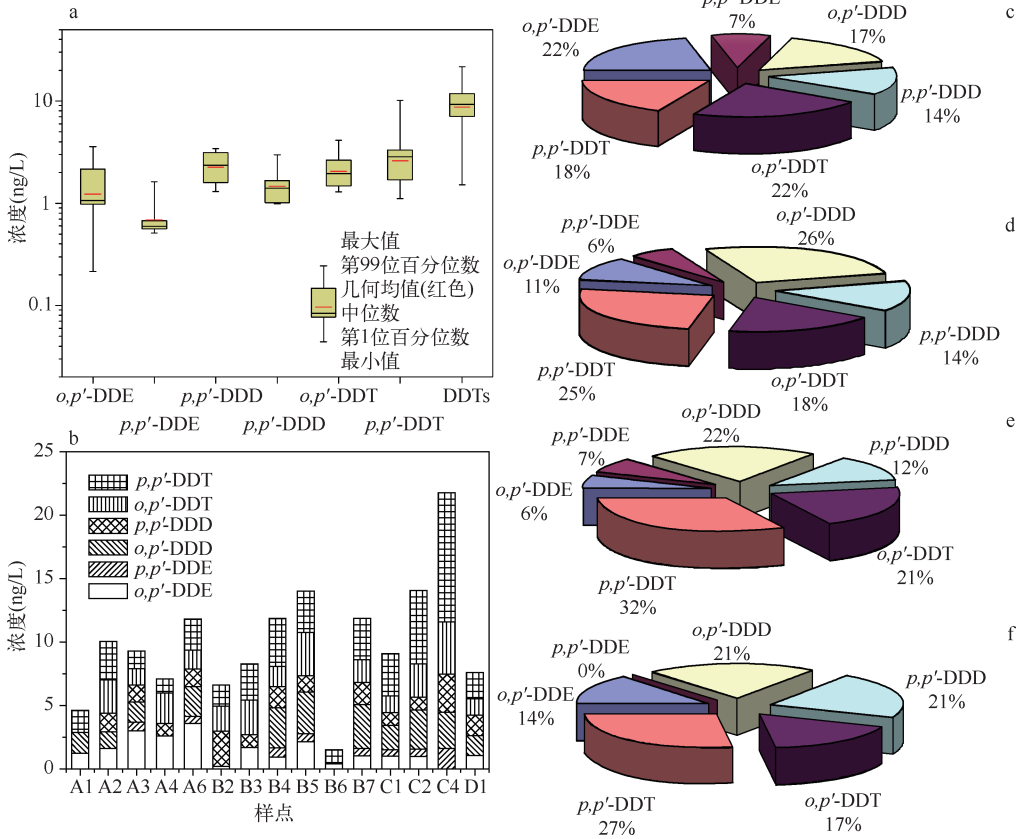


图3 巢湖水体 DDTs 农药的残留及其组成特征

(DDTs 农药残留浓度(a); 各样点 DDTs 农药残留与异构体组成(b); 东部湖区(c)、东部水源区(d)、入湖河流(e)和西部湖心(f) DDTs 农药异构体所占比例)

Fig. 3 DDTs residues and compositions in the water of Lake Chaohu

(a: DDTs concentrations; b: DDTs and isomer composition of various sampling sites; c, d, e and f are the proportion of DDTs isomers in the eastern lake area, east water source area, inflow rivers and the centre of western lake area, respectively)

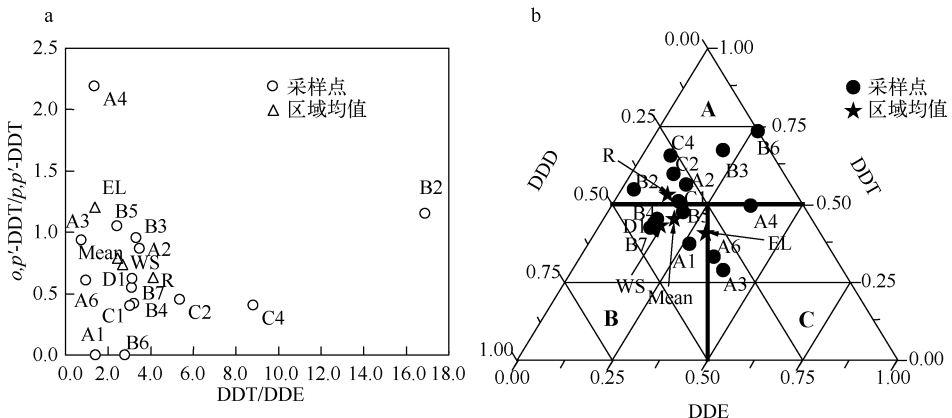


图4 巢湖水体 DDTs 来源解析(R:河流,WS:水源区,EL:东部湖区,Mean:巢湖平均值)

Fig. 4 Source identification of DDTs in Lake Chaohu

利用三角图进一步对 DDTs 的来源进行解析(图 4b). 河流样点(B6、C1、C2 和 C4)均在 A 区域, 河流的均值点(R)也在该区域, 说明调查的几条河流可能存在 DDT 农药新的输入, 东部水源区中样点 B2 和 B3 也在 A 区域, 说明水源区也受 DDT 农药新的输入影响; 水源区部分采样点(B4、B5 和 B7)在 B 区域, 而 A6 点也在 B 区域和 C 区域交界处, 均值点(WS)也在 B 区域, 说明水源区主要是厌氧条件; 东部湖区尽管有部分采样点在 C 区域(A4 和 A3), 部分在 B 区域(A1), 且均较接近边界, 结合其均值点(EL)可知, 其降解条件介于厌氧和好氧之间.

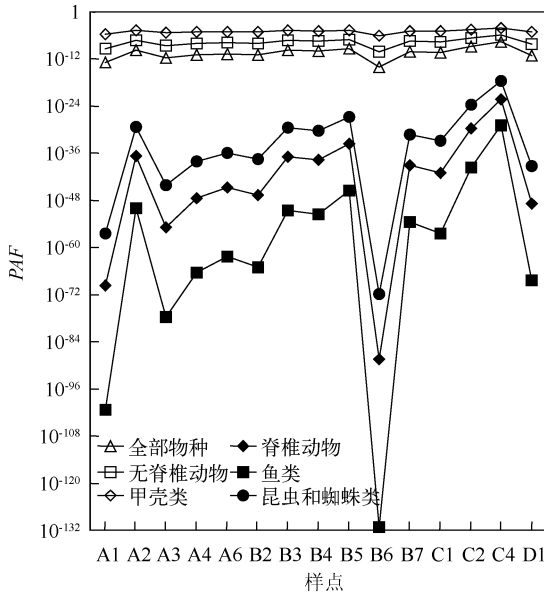


图 5 巢湖各样点 DDT 的生态风险

Fig. 5 DDT's ecological risk at various sampling sites in Lake Chaohu

## 2.3 DDTs 农药风险评估

2.3.1 各样点 DDT 的生态风险 利用 SSD 模型对各采样点的生态风险进行评价结果表明样点 B6 (双桥河) DDT 的生态风险最低, 东部湖区样点 A1 和 A3、以及西部湖心样点(D1) DDT 的生态风险也较低; 样点 C4 (大柘皋) DDT 的生态风险最大, 样点 C2 (电厂排水沟)、样点 A2 (东部湖区)、以及样点 B3、B4 和 B5 (东部水源区) DDT 的生态风险也较大. DDT 对无脊椎动物(如甲壳类)的生态风险较大, 而对脊椎动物(如鱼类)的生态风险较小, 对全部物种的风险为  $8.3 \times 10^{-15} - 2.1 \times 10^{-8}$ . 鱼类等脊椎动物对 DDT 最为敏感, 浓度跨越 1 个数量级, 风险值跨越了 102 个数量级; 昆虫和蜘蛛类对 DDT 比较敏感, 浓度跨越 1 个数量级, 风险值跨越了 54 个数量级; 甲壳类对 DDT 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 1% (图 5).

2.3.2 表层水体 DDT 的生态风险 利用概率生态风险评价模型对巢湖表层水体 DDT 的生态风险进行评价(图 6). 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. DDT 对所有物种的安全阈值为 1.51, 对脊椎动物、无脊椎动物、鱼类和昆虫与蜘蛛的安全阈值分别为 1.91、1.26、1.70 和 1.51, 对甲壳类的安全阈值为 0.83. 可见, DDT 对甲壳类构成潜在风险.

利用联合概率曲线(图 7), 以 HC5 作为可接受的效应水平终点, 即 5% 的生物受到影响时的 DDT 浓度值. 当 5% 生物受影响时, DDT 超过 HC5 的概率风险分别为 24.5% (所有淡水物种)、15.6% (脊椎动物)、31.9% (无脊椎动物)、17.5% (鱼类)、46.9% (甲壳类) 和 18.7% (昆虫与蜘蛛类). 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; DDT 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; 这个结果与安全阈值法一致.

2.3.3 巢湖水体 DDTs 的健康风险评估 利用美国 EPA 推荐的健康风险评估方法, 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. 根据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  $1 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-4}$  间均是可以接受的. 本文研究的物质致癌风险均在百万分之一以下, 其风险很小(表 2). 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 DDTs 不会对人体产生明显的非致癌健康危害. 研究各采样点的 DDT 的健康风险情况对研究巢湖 DDT 污染状况仍然有一定的参考价值.

以巢湖水源区水作为饮用水时(表 2), DDTs 的致癌风险概率在  $1 \times 10^{-9} - 1 \times 10^{-7}$  之间. DDTs 三种异构体中, *p,p'*-DDE 的致癌风险最小, A1、A2、A4、B2、B3、B6 和 D1 均未检出, 风险为 0, 致癌风险最大样点 C4 风

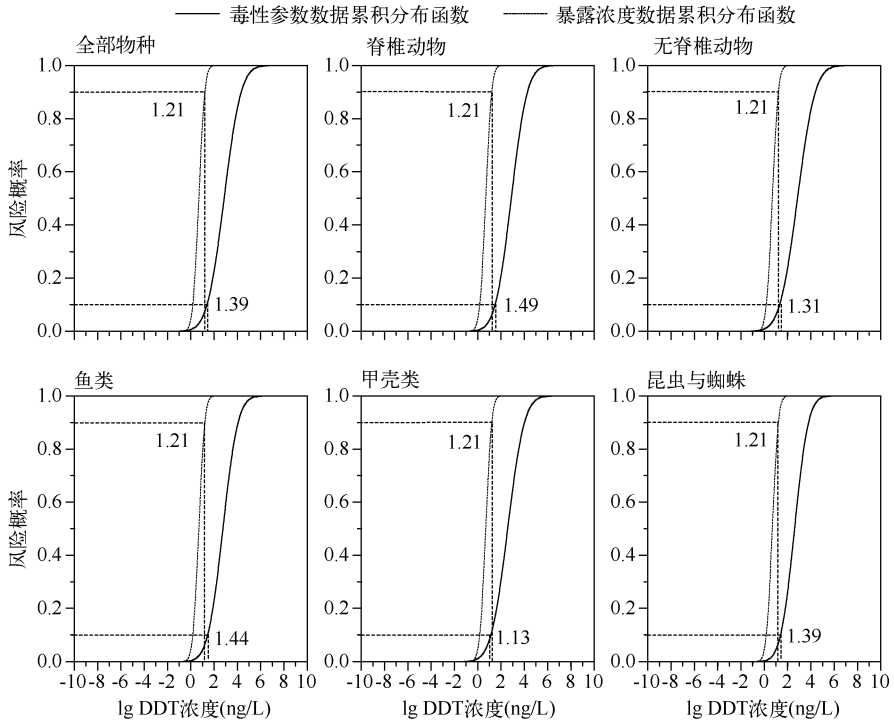


图 6 巢湖表层水体 DDT 暴露浓度和生态毒性参数的累积分布曲线

Fig. 6 Cumulative distribution curve of DDT exposure value and ecological toxicity value in Lake Chaohu

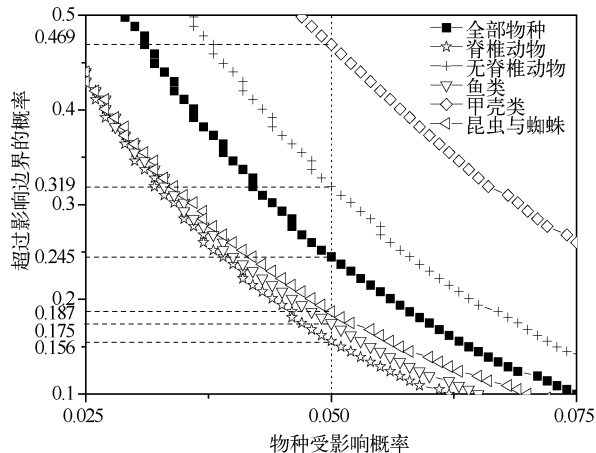


图 7 巢湖水体 DDT 暴露浓度和生态毒性参数的联合概率曲线

Fig. 7 Joint probability curve of DDT exposure value and ecological toxicity value in Lake Chaohu

险概率为  $7.89 \times 10^{-9}$ ;  $p,p'$ -DDD 的风险次之, A1 和 B6 未检出, 风险为 0, 致癌风险最大样点 B2 风险概率为  $9.53 \times 10^{-9}$ ;  $p,p'$ -DDT 的风险最大, 致癌风险最大样点 C4 风险概率为  $4.95 \times 10^{-8}$ ; DDTs 非致癌风险在  $1 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-3}$  之间, 其中  $p,p'$ -DDT 的非致癌风险最大样点 C4 风险概率为  $6.79 \times 10^{-4}$ . 公式(7)和(8)中  $E$  的比值为一个常数, 因此, 以巢湖水作为洗浴水时, DDTs 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, 这也与暴露方式的风险性有关.

表2 巢湖表层水体 DDTs 农药健康风险评价  
Tab.2 Health risk assessment of DDTs pesticides in Lake Chaohu

样点	致癌风险( $10^{-9}$ )								非致癌风险( $10^{-6}$ )			
	饮用				洗浴				饮用		洗浴	
	$P,p'$ - DDT	$p,p'$ - DDD	$P,p'$ - DDE	DDTs	$P,p'$ - DDT	$p,p'$ - DDD	$P,p'$ - DDE	DDTs	$P,p'$ - DDT	DDTs	$P,p'$ - DDT	DDTs
A6	11.9	4.8	2.7	59.1	0.052	0.021	0.012	0.257	112.8	442.3	0.710	3.433
B2	8.2	9.5	0.0	33.2	0.036	0.041	0.000	0.144	190.6	552.5	0.491	1.926
B3	13.9	3.5	0.0	41.4	0.060	0.015	0.000	0.180	252.9	791.1	0.830	2.406
B4	18.4	5.7	3.5	59.3	0.080	0.025	0.015	0.258	216.9	935.2	1.101	3.444
B5	15.8	4.4	3.0	70.1	0.069	0.019	0.013	0.305	217.3	791.7	0.944	4.072
B7	15.8	6.0	2.8	59.4	0.069	0.026	0.012	0.259	186.3	695.2	0.946	3.447
均值	13.6	5.4	3.0	52.1	0.059	0.023	0.013	0.227	163.0	788.5	0.811	3.027

### 3 结论

(1) 巢湖丰水期地表水体 DDTs 含量范围为 1.52 - 21.79 ng/L, 平均含量为 9.98 ± 4.73 ng/L.

(2) 巢湖水体中 DDT 残留主要来自历史上工业 DDTs 农药的残留和其他  $o,p'$ -DDT/ $p,p'$ -DDT 值较高的农药(如三氯杀螨醇)的输入, 东部水源区 DDT 的输入途径是通过入湖河流输入, 水源区主要是厌氧条件, 使  $DDD/DDE > 1$ .

(3) 巢湖 DDT 对无脊椎动物(如甲壳类)的生态风险大, 而对脊椎动物(如鱼类)的生态风险小. SSD 模型得到的全部物种的风险为  $8.3 \times 10^{-15} - 2.1 \times 10^{-8}$ , 均小于 1%, 各样点的生态风险很小; DDT 对所有物种的安全阈值为 1.51, 对脊椎动物、无脊椎动物、鱼类和昆虫与蜘蛛的安全阈值分别为 1.91、1.26、1.70 和 1.51, 对甲壳类的安全阈值为 0.83; 5% 的所有水生生物物种受到影响时 DDT 超过毒性值的风险概率为 24.5%; DDT 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 15.6%、31.9%、17.5%、46.9% 和 18.7%. 三种评价方式得到一致的结果.

(4) 巢湖水源区 DDTs 致癌风险均在百万分之一以下, 其风险很小. DDTs 非致癌风险值均远远小于 1, 说明不会对人体产生明显的非致癌健康危害.

### 4 参考文献

- [1] 郜红建, 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. 环境科学学报, 2005, 25(1): 90-93.
- [2] Frenich AG, Vidal JLM, Sicilia ADC *et al.* Multiresidue analysis of organochlorine and organophosphorus pesticides in muscle of chicken, pork and lamb by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 558(1-2): 42-52.
- [3] Furst P, Furst C, Wilmers K. PCDDs and PCDFs in human milk-statistical evaluation of a 6-years survey. *Chemosphere*, 1991, 25(7-10): 1029-1038.
- [4] 游远航, 祁士华, 叶琴等. 土壤环境有机氯农药残留的研究进展. 资源环境与工程, 2005, 19(2): 115-119.
- [5] Snedeker SM. Pesticides and breast cancer risk: A review of DDT, DDE, and dieldrin. *Environ Health Persp*, 2001, 109(Suppl 1): 35-47.
- [6] Turusov V, Rakitsky V, Tomatis L. Dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT): Ubiquity, persistence, and risks. *Environ Health Persp*, 2002, 110(2): 125-128.
- [7] Feng K, Yu BY, Ge DM *et al.* Organo-chlorine pesticide (DDT and HCH) residues in the Taihu Lake Region and its movement in soil-water system: I. Field survey of DDT and HCH residues in ecosystem of the region. *Chemosphere*, 2003, 50(6): 683-687.
- [8] 姚慧丽, 王英辉, 祁士华等. 土壤-水环境系统有机氯农药地球化学特征. 环境科学与技术, 2008, 31(6): 4-7.
- [9] Dua VK, Kumari R, Sharma VP. HCH and DDT contamination of rural ponds of India. *Bulletin of Environmental Contam-*



- ination and Toxicology, 1996, **57**(4):568-574.
- [10] Janiot LJ, Sericano JL, Roses OE. Chlorinated pesticide occurrence in the Uruguay River (Argentina-Uruguay). *Water Air and Soil Pollution*, 1994, **76**(3-4):323-331.
- [11] Zhou RB, Zhu LZ, Chen YY. Levels and source of organochlorine pesticides in surface waters of Qiantang River, China. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2008, **136**(1-3):277-287.
- [12] Yamashita N, Urushigawa Y, Masunaga S *et al.* Organochlorine pesticides in water, sediment and fish from the Nile River and Manzala Lake in Egypt. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2000, **77**(4):289-303.
- [13] 张 明, 花日茂, 李学德等. 巢湖表层水体中有机氯农药的分布及其组成. *应用生态学报*, 2010, **21**(1):209-214.
- [14] Maskaoui K, Zhou JL, Zheng TL *et al.* Organochlorine micropollutants in the Jiulong River Estuary and Western Xiamen Sea, China. *Marine Pollution Bulletin*, 2005, **51**(8-12):950-959.
- [15] Sibali LL, Okonkwo JO, Zvinowanda C. Determination of DDT and metabolites in surface water and sediment using LLE, SPE, ACE and SE. *B Environ Contam Tox*, 2009, **83**(6):885-891.
- [16] 赵炳梓, 张佳宝, 周凌云等. 黄淮海地区典型农业土壤中六六六(HCH)和滴滴涕(DDT)的残留量研究: I 表层残留量及其异构体组成. *土壤学报*, 2005, **42**(5):761-768.
- [17] Zheng XY, Liu XD, Liu WJ *et al.* Concentrations and source identification of organochlorine pesticides (OCPs) in soils from Wolong Natural Reserve. *Chinese Science Bulletin*, 2009, **54**(5):743-751.
- [18] Qiu XH, Zhu T, Yao B *et al.* Contribution of dicofol to the current DDT pollution in China. *Environ Sci Technol*, 2005, **39**(12):4385-4390.
- [19] 张 颖, 摆亚军, 徐福留等. 河北水库及湖泊沉积物中 DDT 农药的残留特征与风险评估. *环境科学学报*, 2006, **26**(4):626-631.
- [20] 胡雄夏, 夏德祥, 韩中豪等. 苏州河水及沉积物中有机氯农药的分布与归宿. *中国环境科学*, 2005, **25**(1):124-128.
- [21] Hitch RK, Day HR. Unusual persistence of DDT in some western USA soils. *B Environ Contam Tox*, 1992, **48**(2):259-264.
- [22] Posthuma L, Traas TP, Suter GW. General introduction to species sensitivity distributions. In: Posthuma L, Traas TP, Suter GW eds. *Species sensitivity distributions in ecotoxicology*. Florida: Lewis, 2002:3-9.
- [23] 王 印, 王军军, 秦 宁等. 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. *环境科学学报*, 2009, **29**(11):2407-2414.
- [24] Solomon KR, Baker DB, Richards RP *et al.* Ecological risk assessment of atrazine in North American surface waters. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1996, **15**(1):31-74.
- [25] 石 璇, 杨 宇, 徐福留等. 天津地区地表水中多环芳烃的生态风险. *环境科学学报*, 2004, **24**(4):619-624.
- [26] US EPA. Risk assessment guidance for superfund(EPA/540/1-89/002). Washington DC: Office of Emergency and Remedial Response, 1989.
- [27] 万译文, 康天放, 周忠亮等. 北京官厅水库水体中挥发性有机物健康风险评价. *环境科学研究*, 2009, **22**(2):150-154.
- [28] US EPA. Exposure factors handbook(EPA/600/8-89/043). Washington DC: Office of Research and Development US EPA, 1989.
- [29] 陈炼钢. 土壤地下水污染治理健康风险分析系统研究[学位论文]. 北京:清华大学, 2006:12-15.
- [30] 陈炼钢, 丰华丽, 栾震宇等. 三峡库区重庆段江水中 POPs 健康风险评价. *中国水利学会第三届青年科技论坛论文集汇编*, 2007:174-179.