

· 调查报告与分析 ·

哈尔滨市周边野生黄鼠肌肉中有机氯农残检测

支明¹, 赵桂鹏¹, 姜永波², 李百祥¹

摘要:目的 探讨野生达乌尔黄鼠肌肉组织中六六六(HCHs)、滴滴涕(DDTs)、七氯、环氧七氯、狄氏剂等 13 种有机氯农药含量及分布特征。方法 在黑龙江省哈尔滨市周边地区人工捕获野生黄鼠共 50 只, 每只黄鼠称取 2 g 腿部肌肉组织, 搅碎加入环己烷:乙酸乙酯(1:1)萃取, 净化定容至 1 mL 进气相色谱检测。结果 各地区所捕获黄鼠中 β -六六六和 p, p'-滴滴涕均未检出, HCHs 和 DDTs 含量范围分别为 1.617 8~6.030 4 和 10.031 5~25.896 6 $\mu\text{g/g}$, 七氯、环氧七氯、异狄氏剂、狄氏剂和艾氏剂的含量范围分别为 4.641 3~10.319 0、0.034 6~1.203 7、0.812 2~47.480 7、0.036 2~3.358 6、0.050 3~1.725 3 $\mu\text{g/g}$ 。结论 哈尔滨市仍然存在历史残留的有机氯农药污染。

关键词:有机氯农药; 野生动物; 气相色谱; 农药残留

中图分类号: R 114 文献标志码: A 文章编号: 1001-0580(2013)07-1052-03 DOI: 10.11847/zgggws2013-29-07-36

Organochlorine pesticide residues in muscle of *Citellus dauricus* in vicinity of Harbin city

ZHI Ming*, ZHAO Gui-peng, JIANG Yong-bo, et al (* Department of Hygiene Toxicology, Harbin Medical University, Harbin, Heilongjiang Province 150081, China)

Abstract: Objective To explore the content and distribution of hexachlorocyclohexane (HCH), dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT), heptamul, heptachlor epoxide, dieldrin, endrin, and drinox in muscle of *Citellus dauricus*. **Methods** We captured a total of 50 wild ground *Citellus dauricus* in Harbin city and 2 grams thigh muscle were collected from each *Citellus dauricus*. Cyclohexane and ethyl acetate (1:1) were used to extract the pesticides. Then the extractions were purified and fixed to 1 ml for gas chromatography detection. **Results** β -HCH and p, p'-DDD were not detected in the samples. The contents of HCH, DDT, heptamul, heptachlor epoxide, dieldrin, endrin, and drinox were 1.617 8~6.030 4 $\mu\text{g/g}$, 10.031 5~25.896 6 $\mu\text{g/g}$, 4.641 3~10.319 0 $\mu\text{g/g}$, 0.034 6~1.203 7 $\mu\text{g/g}$, 0.812 2~47.480 7 $\mu\text{g/g}$, 0.036 2~3.358 6 $\mu\text{g/g}$, and 0.050 3~1.725 3 $\mu\text{g/g}$, respectively. **Conclusion** There are still pollutions of organochlorine pesticide residues in the area of Harbin city.

Key words: organochlorine pesticide; wild animal; gas chromatography; pesticide residue

持久性有机污染物 (persistent organic pollutants, POPs) 在最近几年中逐渐引起国内及国际学术界关注, 而六六六 (hexachlorocyclohexane, HCH)、滴滴涕 (dichlorodiphenyltrichloroethane, DDT) 是有机氯杀虫剂 (organochlorine pesticides, OCPs) 典型代表^[1], 在农业生产中曾被广泛使用, 其化学性质非常稳定, 能够长期残留于土壤中, 并且在人乳中也有不同程度蓄积^[2]。释放于环境中的农药不仅带来了环境污染和生态失衡问题, 而且对人类健康造成潜在危害。研究资料显示多数 POPs 能导致生物体内分泌紊乱、免疫功能失调^[3]、女性乳腺癌^[4]等疾病。关于 HCHs、DDTs 等 POPs 在不同环境介质中的分布已受到研究者广泛关注, 然而在野生动物中残留情况研究较少。本研究通过调查黑龙江省哈尔滨市周边野生黄鼠肌肉中蓄积有机氯农药组成及含量, 为评价哈尔滨市周边地区农药残留情况提供依据。

1 材料与方法

1.1 主要仪器与试剂 Agilent 7890A 系列气相色谱仪, 带电子捕获检测器 (μ -ECD), 配 Agilent 工作站 (美国 Agilent 公司), 所用色谱柱为 DB-1701 石英毛细管柱。T10 分散机 (德国 IKA 公司), 中性氧化铝固相萃取小柱 (德国 CNW Technologies GmbH 公司)。正己烷、环己烷、乙腈、乙酸乙酯、浓硫酸, 浓硫酸为分析纯, 其余均为色谱纯。 α 、 β 、 γ 、 δ -六六六、p, p'-滴滴伊 (DDE)、o, p'-滴滴涕 (DDT)、p, p'-滴滴涕 (DDD)、p, p'-滴滴涕 (DDT)、狄氏剂、异狄氏剂、七氯、环氧七氯和艾氏剂等 13 种有机氯农药标准品 (农业部环境保护科研检测所), 浓度均为 100 mg/L, 介质为正己烷。

1.2 样品采集 (表 1) 2009 年 3—7 月, 哈尔滨市疾病预防控制中心在市周边 5 个地区 (南岗区、道里区、香坊区、平房区和阿城区) 人工捕获野生黄鼠共 50 只, 野生黄鼠平均体重为 203.16 g, 将其处死并封存于密封袋中, 保存至 $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱, 待检。

1.3 样品处理与检测 称取 2.00 g 黄鼠大腿部肌肉, 放入烧杯中, 加入萃取液 (环己烷:乙酸乙酯 =

作者单位: 1. 哈尔滨医科大学卫生毒理学教研室, 黑龙江 哈尔滨 150081; 2. 哈尔滨市疾病预防控制中心

作者简介: 支明 (1985-), 男, 黑龙江哈尔滨人, 硕士在读, 研究方向: 卫生毒理学。

通讯作者: 李百祥, E-mail: hydlibx@public.hr.hl.cn

1:1), 剪碎, 加入 7 mL 萃取液均质 1 min, 3 000 r/min 离心 5 min, 收集上清于 15 mL 离心管, 剩余残渣再重复用 7 mL 萃取液萃取, 离心取上清, 合并萃取液。取 15 mL 萃取液, 加入 1.5 mL 浓硫酸, 盖上试管塞, 振摇数次后, 2 000 r/min 离心 10 min, 取上清液至固相萃取柱(提前用 2 mL 正己烷饱和的乙腈活化), 再用乙腈洗脱, 收集洗脱液, 氮吹至近干, 用 1 mL 正己烷转溶, 经 0.22 μm 滤膜过滤后, 供气相色谱分析。

表 1 野生黄鼠捕获具体位置及数量

| 捕获日期 | 地点 | 地理位置 | 数量(只) |
|-----------------|-----|------------------------------|-------|
| 2009.04—2009.05 | 南岗区 | 45°40'20.63"N 126°32'01.22"E | 5 |
| 2009.03—2009.07 | 道里区 | 45°37'25.28"N 126°27'42.35"E | 20 |
| 2009.05—2009.06 | 香坊区 | 45°42'39.34"N 126°44'28.05"E | 12 |
| 2009.05—2009.06 | 平房区 | 45°35'17.71"N 126°37'17.83"E | 6 |
| 2009.04—2009.05 | 阿城区 | 45°31'21.08"N 126°50'34.26"E | 7 |

1.4 样品测定 气相色谱条件: DB-1701 毛细管色谱柱(30 m × 250 μm × 0.25 μm), 载气及流速: 氮气(纯度 > 99.99%) 1 mL/min, 进样口温度 280 °C, ECD 检测器温度 300 °C, 不分流进样, 进样量 1 μL; 尾吹流量 45 mL/min。升温程序: 初始温度 120 °C 保持 1 min, 以 20 °C/min 到 200 °C 保持 2 min; 以 2 °C/min 到 240 °C 保持 2 min; 最后以 40 °C/min 到 280 °C 保持 1 min。在空白样品中添加标准样品进行加标回收测定。将标准溶液配制成标准混合溶液, 加标回收试验和样品检测同时进行。样品加标回收率为 80% ~ 120%。

2 结果

2.1 不同地区捕获黄鼠体内 HCHs 类有机氯农药含量(表 2) 结果显示, 在 5 个地区所捕获黄鼠体内分别检出 α-六六六、γ-六六六、δ-六六六, 仅有 β-六六六在所有样品中均未检出, 道里区农药残留相对较轻, δ-六六六在 5 个地区残留量较多。

表 2 不同地区野生黄鼠肌肉中 HCHs 类有机氯农药含量(μg/g)

| 地区 | n | α-六六六 | β-六六六 | γ-六六六 | δ-六六六 | 合计 |
|-----|----|---------|-------|---------|---------|---------|
| 南岗区 | 5 | 0.375 4 | — | 0.381 0 | 5.274 0 | 6.030 4 |
| 道里区 | 20 | 0.098 7 | — | — | 1.519 1 | 1.617 8 |
| 香坊区 | 12 | 0.141 9 | — | 1.141 2 | 2.729 5 | 4.012 6 |
| 平房区 | 6 | 0.823 3 | — | 0.150 6 | 2.691 2 | 3.665 0 |
| 阿城区 | 7 | 0.224 8 | — | 0.041 0 | 1.421 5 | 1.687 4 |

注: —: 未检出。

2.2 不同地区捕获黄鼠体内 DDTs 类有机氯农药含量(表 3) 结果显示, 在 5 个地区所捕获黄鼠体内分别检出 p. p'-DDE, o. p'-DDT, p. p'-DDT, 仅有 p. p'-DDD 在所有样品中未检出, o. p'-DDT 是农药残留主要组成部分。

表 3 不同地区野生黄鼠肌肉中 DDTs 类有机氯农药含量(μg/g)

| 地区 | n | p. p'-DDE | o. p'-DDT | p. p'-DDD | p. p'-DDT | 合计 |
|-----|----|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|
| 南岗区 | 5 | 5.183 3 | 14.209 5 | — | 6.503 8 | 25.896 6 |
| 道里区 | 20 | 0.871 4 | 9.142 1 | — | 0.018 0 | 10.031 5 |
| 香坊区 | 12 | 0.818 3 | 11.894 8 | — | 0.432 4 | 13.145 6 |
| 平房区 | 6 | 2.538 9 | 11.990 0 | — | 4.041 5 | 18.570 4 |
| 阿城区 | 7 | 1.426 8 | 8.357 4 | — | 0.752 0 | 10.536 2 |

注: —: 未检出。

2.3 不同地区捕获黄鼠体内七氯、环氧七氯等有机氯农药含量(表 4) 结果显示, 在 5 个地区所捕获黄鼠体内七氯、环氧七氯、异狄氏剂、狄氏剂和艾氏剂等农药均有检出。

表 4 不同地区野生黄鼠肌肉中七氯、环氧七氯等含量(μg/g)

| 地区 | n | 七氯 | 环氧七氯 | 异狄氏剂 | 狄氏剂 | 艾氏剂 |
|-----|----|----------|---------|----------|---------|---------|
| 南岗区 | 5 | 7.754 8 | 1.203 7 | 10.741 1 | 3.358 6 | 0.119 8 |
| 道里区 | 20 | 4.641 3 | 0.034 6 | 0.812 2 | 0.036 2 | 0.157 2 |
| 香坊区 | 12 | 5.429 2 | 0.097 9 | 3.072 5 | 0.036 9 | 0.050 3 |
| 平房区 | 6 | 10.319 0 | 0.517 9 | 47.480 7 | 1.480 9 | 0.268 8 |
| 阿城区 | 7 | 6.278 1 | 0.201 9 | 1.619 1 | 0.419 0 | 1.725 3 |

3 讨论

本研究结果显示, 除 β-六六六, p. p'-DDD 未检出外, 其余 HCHs 与 DDTs 均有不同程度残留。一般认为有机氯农药可以被植物直接吸收, 在植物体内含量较高, 野生黄鼠食用这些农作物, 其体内农药蓄积也逐渐增多, 另外随着农耕收割次数增多, 表层土壤中农药被植物体吸收而减少, 黄鼠体内的蓄积也会减少。本研究结果还显示, 异狄氏剂含量较其他有机氯农药高。可能与哈尔滨市周边大量耕地及林地异狄氏剂施用过多有关。研究表明, 鄱阳湖生物体内农药蓄积少于野生黄鼠体内水平, 最原因可能是农药使用量不同, 也可能是由于哺乳动物和鱼类代谢方式不同^[5], 值得进一步深入研究。

研究表明, 有机氯类农药在野生黄鼠体内含量高于土壤、鱼类、贝类、中药材等, 主要因为土壤是有机氯农药施加的主要对象, 符合哺乳动物处在食物链上层, 农药的生物富集效应观点^[6-10]。研究表明, 在白洋淀鸭子肌肉、肝脏、脑组织中 HCHs、DDTs 均有检出^[11], 与本研究结果基本一致。

参考文献

- [1] 谢武明, 胡勇有, 刘焕彬, 等. 持久性有机污染物(POPs)的环境问题与研究进展[J]. 中国环境监测, 2004, 20(2): 58-61.
- [2] 于慧芳, 朱志琴, 赵旭东, 等. 1998 年北京市 4 城区人乳有机氯农药(DDD, 666) 污染水平[J]. 中国公共卫生, 2001, 17(8): 735.
- [3] 方昌阁, 张才乔, 夏国良, 等. 多氯联苯对鸡胚卵巢发育和配子分化的影响[J]. 中国农业大学学报, 2001, 6(3): 1-5.
- [4] 李君, 常永丽, 蒋守芳, 等. 有机氯农药残留及 GSTM1 基因与

- 女性乳腺癌关系[J]. 中国公共卫生, 2010, 26(5): 558-560.
- [5] Sun F, Huang Y, Liu ZG, et al. Analysis of OCP residues in fish and mussels from Kangshan and Hukou areas of Poyang Lake[J]. Research of Environmental Sciences, 2010, 23(4): 467-472.
- [6] Qiu X, Zhu T, Jing L, et al. Organochlorine pesticides in the air around the Taihu Lake, China[J]. Environ Sci Technol, 2004, 38(5): 1368-1374.
- [7] Wang Q, Liu Q, Li J, et al. Analysis of 5 pyrethroid pesticide residues in hirudo and hippocampus [J]. Journal of Chinese Medicinal Materials, 2007, 30(4): 392-395.
- [8] Chen CL, Zhou LZ, Jiang H, et al. Residues of organochlorine pesticides in the feathers of oriental white stork and Siberian white crane [J]. Zoological Research, 2008, 29(2): 159-164.
- [9] Li Y, Zuo Q, Liu WX, et al. Contamination of heptachlor in surface soil from Hebei[J]. Journal of Agro-environment Science, 2007, 26(1): 230-234.
- [10] 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[J]. 资源环境与工程, 2005, 19(2): 115-119.
- [11] Hu GC, Xu ZC, Dai JY, et al. Distribution characteristic of organochlorine pesticides and polybrominated diphenyl ethers in tissues of ducks from Baiyangdian Lake, North China[J]. Environmental Science, 2010, 31(12): 3081-3087.

收稿日期: 2012-03-26

(解学魁编辑 郭薇校对)

· 调查报告与分析 ·

城市中小企业员工职业健康监护认知状况分析*

许辉^{1,2}, 方鹏骞¹, 宋世震²

摘要:目的 分析湖北省城市中小工业企业员工的职业健康监护认知状况及其影响因素, 探讨相应改善对策。方法 采用多阶段抽样方法对湖北省 2 个市内城区的 50 家中小工业企业的 1 380 名接触职业病危害因素员工进行问卷调查。结果 85.1% 的员工知晓用人单位应组织接触职业病危害员工参加职业健康检查, 79.3% 的员工知晓职业健康检查的费用应由用人单位承担, 而仅有 57.0% 的员工知晓用人单位应为接触职业病危害员工建立职业健康监护档案; 该群体获取职业健康监护知识的渠道主要为报刊杂志 (44.3%)、企业宣传栏 (40.7%) 和互联网 (39.7%); 多元线性回归分析结果显示, 影响该群体职业健康监护知识水平的保护因素是参加工伤保险、较高月收入、所在企业规模为中型、加入工会组织、男性和较高文化程度, 危险因素是较高年龄组; 该群体的职业健康监护意愿得分与职业健康监护知识得分间存在正相关关系 ($r=0.442, P<0.05$)。结论 湖北省城市中小工业企业员工具有一定的职业健康监护知识水平, 但仍应根据具体情况有针对性、有重点的加强相关知识的宣传普及工作。

关键词: 中小企业; 员工; 职业健康监护; 认知

中图分类号: R 135 文献标志码: A 文章编号: 1001-0580(2013)07-1054-03 DOI: 10.11847/zgggws2013-29-07-37

Analysis on recognition of occupational health surveillance of workers in small and medium-sized enterprises in urban areas

XU Hui*, FANG Peng-qian, SONG Shi-zhen (* School of Medicine and Health Management, Tongji Medical College, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan, Hubei Province 430030, China)

Abstract: Objective To investigate the recognition of occupational health surveillance of workers in small and medium-sized industry enterprises (SMEs) for the improvement of occupational health. **Methods** The data were collected from a questionnaire survey in 1 380 workers exposed to occupational hazard in 50 SMEs selected with multistage sampling from two cities of Hubei province. **Results** Totally 85.1% of the workers knew that enterprises should provide occupational health examination for workers exposed to occupational hazard and 79.3% of the workers knew that the expense of occupational health examination should be paid by the enterprises. But only 57.0% of the workers knew that enterprises should keep the records of occupational health surveillance for workers exposed to occupational hazard. Newspapers and magazines, publicity boards in enterprises, and the internet were the most important ways that the workers acquired the knowledge of occupational health surveillance. Multiple linear regression analyses showed that the positive factors affecting occupational health surveillance knowledge level were with work-related injury insurance, higher monthly income, working in medium-sized enterprise, being member of labor union, male, and higher educational level, while the negative factor was with older age. There was a positive correlation between willingness score and knowledge score about occupational health surveillance ($r=0.442, P<0.05$). **Conclusion** The workers in SMEs had a certain level of occupational health surveillance knowledge but the propagation and popularization of the knowledge should be enhanced according to the specific situation, with the purpose of promoting a positive attitude and faith toward occupational health surveillance among workers in SMEs.

Key words: small and medium-sized enterprise; worker; occupational health surveillance; recognition

* 基金项目: 2011—2012 年度湖北省卫生厅科研基金 (JX5B22)

作者单位: 1. 华中科技大学同济医学院医药卫生管理学院, 湖北 武汉 430030; 2. 武汉科技大学医学院

作者简介: 许辉 (1979-), 男, 湖南衡阳人, 讲师, 博士在读, 研究方向: 职业卫生管理。

通讯作者: 宋世震, E-mail: songshizhen64@126.com