

贵州红枫湖地区水稻土多氯联苯和有机氯农药的残留

魏中青^{1,2}, 刘丛强^{1*}, 梁小兵¹, 汪福顺¹, 王少锋^{1,2}

(1. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002; 2. 中国科学院沈阳应用生态研究所, 沈阳 110016)

摘要: 调查了红枫湖周边水稻土的 7 种多氯联苯 (PCBs) 和 13 种有机氯农药 (OCPs) 的含量分布。结果显示, DDTs 及其代谢产物、HCHs 的异构体、异狄氏剂、七氯等有机氯农药及 PCB 28 和 PCB 52 在所有样品中均被检出。与国内外污染区相比, PCBs 含量较低。研究区土壤中污染物的组成结果类似, PCBs 以 3~5 氯取代的同属物为主, 农药以 DDTs 为主。剖面土壤中 \sum PCBs 含量范围为 8.9~55.9 ng/g, 主要以 3~5 氯取代的 PCBs 为主, 平均占 PCBs 总量的 89%。 \sum DDTs 含量为 4.7~42.6 ng/g, 以 *p, p'*-DDE, *p, p'*-DDT 为主。DDT/(DDD + DDE) 的比率表明红枫湖地区水稻田中 DDTs 的降解速率不同, 暗示其环境条件的差异。 α -HCH/ γ -HCH 为 0.28~0.90, 表明红枫湖地区水稻田中 HCHs 在环境中残留时间很长, 经历了光解和生物作用等变化。PCBs 对 TEQ 的贡献较低, 为 0.06~0.51 pg/g。

关键词: PCBs; OCPs; 水稻田; TEQ

中图分类号: X53 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2007)02-0255-06

Residue of PCBs and OCPs in the Paddy Soil from Hongfeng Reservoir Area, Guizhou, China

WEI Zhong-qing^{1,2}, LIU Cong-qiang¹, LIANG Xiao-bing¹, WANG Fu-shun¹, WANG Shao-feng^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: Distributions of seven PCBs (polychlorinated biphenyls) congeners and 13 OCPs (organochlorinated pesticides) were investigated in paddy soil section in Hongfeng reservoir area. The results showed that DDTs and its metabolized compounds, isomer of HCHs, Endrin, heptachlor, PCB 28 and PCB 52 were detected in all soil samples. Compared to the polluted area, the concentrations of PCBs were lower in study area, while the compositions of organic pollutants in soil samples were similar. The dominant compositions of PCBs and OCPs were tri-, tetra-, and penta-chlorinated PCB congeners and DDTs respectively. The proportion of tri-, tetra- and penta-CB was 89 percent. The contents of \sum DDTs were between 4.7 ng/g and 42.6 ng/g and *p, p'*-DDE, *p, p'*-DDT were the major isomers. The ratios of DDT/(DDD + DDE) showed that the rate of DDTs degradation and environment status were different. The range of α -HCH/ γ -HCH was 0.28~0.90, indicating that HCHs had stayed for long time in environment. By photolysis and microbial, the proportion of the HCHs isomers had changed in Hongfeng reservoir area. \sum TEQ of PCB118 and PCB180 were 0.06~0.51 pg/g.

Key words: PCBs; OCPs; paddy soil; TEQ

《关于持久性有机污染物 (POPs) 的斯德哥尔摩公约》中列出了 12 类在环境中需要优先控制的持久性有机污染物, 这 12 类物质均为含氯有机化合物, 由于它们在环境中具有长期残留性、生物蓄积性、半挥发性和高毒性, 能够长距离地迁移并且通过大气沉降重新回到地面, 造成 POPs 的全球分布^[1~4]。而且 POPs 可以通过食物链影响人类及其他生物, 对人类健康和生态环境造成严重的危害^[5]。

虽然我国在 20 世纪 80 年代已经禁止了这些 POPs 的生产和使用, 但其在环境中仍有较高的残留量^[6~9]。污染土壤是 POPs 全球循环的源^[10], 而 POPs 通过大气沉降回地面造成其它地区的污染。土壤中污染物可以通过农作物进入食物链, 对人类健康及

其它生物造成危害^[11,12]。所以农田土壤中 POPs 的监测, 无论对于维持土壤本身的平衡还是对于作物及人类的健康都具有非常重要的意义^[4,13]。目前的研究主要集中在中、西欧洲, 北美和日本, 中国和俄罗斯的数据非常缺乏^[14]。我国 POPs 的研究主要集中于较发达的地区, 对于西部研究比较缺乏^[9,15~20]。

红枫湖位于我国西部地区贵州高原上, 是国家的四 A 级风景保护区, 是贵州省的主要水源地之

收稿日期: 2006-03-13; 修订日期: 2006-08-04

基金项目: 中国科学院重点项目 (KZCX3-SW-140, KZCX2-105); 国家自然科学基金项目 (40303013, 40571158); 贵州省科学技术基金项目 (20033054)

作者简介: 魏中青 (1979~), 女, 博士, 主要研究方向为环境地球化学, E-mail: weizhongqing@iac.ac.cn

* 通讯联系人, E-mail: liucongqiang@vip.skleg.cn

一,本实验主要通过 GC-ECD 检测了红枫湖周边农田土壤中的 13 种有机氯农药和 7 种多氯联苯的含量,对于研究 POPs 的全球循环具有重要意义,也为湖泊的环境保护提供了依据。

1 材料与方 法

1.1 采样区概况

红枫湖位于 106.24°E, 26.32°N, 在猫跳河上游, 属于乌江水系, 是贵州高原最大的人工湖, 主要的水源地之一, 国家 4A 级风景保护区。该区岩溶地貌发达, 石灰土和黄壤广泛分布。湖水面积 57.2 km², 流域面积 1 596 km², 湖泊补给系数 49.6, 最大水深 45 m, 湖水滞留时间 0.325 a, 平均沉积速率 0.17 g/(cm²·a)。主要研究对象为红枫湖周围的稻田土壤。

1.2 样品的采集

于 2004-08 对位于红枫湖羊昌河, 麻线河, 桃花源河和后六河出口河流周边水稻田内的土壤进行了系统采集。以 30 cm 为 1 个剖面, 分上中下 3 层, 每层 10 cm。采样现场, 取 2 kg 左右样品用聚乙烯自封袋密封保存, 迅速带回实验室, 取中间样品装入玻璃样品瓶中冷冻干燥。干燥样品研磨过 80 目筛。

1.3 实验材料与方 法

无水硫酸钠: 400℃脱水; 弗罗里 (Florisil) 硅土: 650℃活化; 正己烷, 丙酮, 石油醚: 农残级。回收率指示物为 2, 4, 5, 6-四氯间二甲苯 (TMX), 十氯联苯。13 种混合 OCPs 购自国家标准品中心, PCB 28, 52, 101, 153, 138, 180, 209 单标及 TMX 均购自美国 Supelco Inc.。方法简述如下: 称取 10 g 左右的样品与 5 g 无水硫酸钠混合, 在索氏提取器内用 150 mL 正己烷和丙酮 (1:1, 体积比) 提取 16 h, 旋转蒸发至 2 mL 左右, 过弗罗里柱, 用 6% 的乙醚正己烷溶液淋洗, 淋洗液浓缩至 2 mL 左右, 高纯氮气浓缩至 1 mL 供 GC 分析。

1.4 色谱条件

岛津 GC-2010 气相色谱仪, ECD 检测器, AOC-20i 自动进样器, 载气为 N₂。DM-5 色谱柱 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) 柱箱温度: 程序升温, 始温 100℃ 保持 2 min, 以 5℃/min 的升温速率升至 200℃, 不保持, 以 3℃/min 的升温速率升至 290℃, 保持 10 min, 再以 20℃/min 的升温速率升至 300℃, 不保留。进样口温度为 250℃, 无分流进样, 进样量 1 μL。检测器温度为 320℃。GC-MS 定性分析, 外标法定量。

1.5 质量控制

分析测定质量控制与质量保证: ①土壤空白样: 每批样品 (8 个) 加 1 个空白样, 以控制整个流程和试剂及容器的清洁程度; ②基质加标样: 每批样品加 1 个基质加标样, 平行 4 次, 以确认测定结果的准确性, 取 100 和 50 ng/mL 的 OCPs 和 PCBs 混合标准样品加入处理过的样品中, 测定基质加标回收率。各组分平均添加回收率为 82.3% ~ 113.4%; ③回收率指示物: 每个样品包括空白样都添加 TMX 和 PCB209 2 种回收率指示物, 回收率 84.2% ~ 112.9%; ④平行样: 每批样品加 1 个平行样, 以检测结果的重现性, 平行样重现性非常好, (RSD < 1.3%, n = 8), 所有数据都已经过回收率校正; ⑤采用六点标准曲线外标法定量, 各组分标准曲线 R 值大于 0.99, 最低检测限为 0.001 ~ 0.06 ng/g。

2 结果与讨论

2.1 水稻田 PCBs 的含量分布

未受直接污染的土壤中 PCBs 含量一般在几十 μg/kg 至几 mg/kg。采样点各剖面 ∑PCBs 含量范围为 8.9 ~ 55.9 ng/g, 平均 29.8 ng/g, 与我国其他地区相比, 低于我国典型污染区土壤中的 PCBs 含量^[21], 高于西藏地区土壤 PCBs 的含量 (0.625 ~ 3.501 ng/g)^[22]。远低于国外严重污染区土壤中的 PCBs 含量^[23]。Falandyasz 等^[24]报道过在波兰 Katowice 土壤中主要有有机污染物是 PCBs, 其平均残留浓度为 (380 ± 300) ng/g; Manz 等^[25]对德国农业土壤中 PCBs 残留状况研究的结果表明: PCB28、PCB52、PCB101、PCB138 和 PCB180, 5 种同系物残留总量范围为 0.95 ~ 3.84 ng/g; 英国的农业土壤中的 PCBs 残留水平范围是 1.7 ~ 1 199 ng/g; Sanger 等^[26]曾报道过, 美国南加州农业土壤中 PCBs 的残留量为 4.6 ~ 8.2 ng/g。

图 1 为各采样点 PCBs 组成含量, 可见 7 种 PCBs 同属物除了麻线河和后六河附近水稻田没有检测到 PCB180, 其他各水稻田中均能检测到。4 个采样点水稻田平均含量羊昌河最高, 麻线河相对较低, 羊昌河 > 后六河 > 桃花源 > 麻线河, 主要以 3 ~ 5 氯取代的 PCBs 占主体, 占总 PCBs 的 80% 以上, 与浙江文台地区相似^[27], 相当于国内普遍用于电容器制造的 PCB₃ 产品。

由于 PCBs 的水溶性低, 土壤和沉积物是大多数 PCBs 在环境中的重要归宿。土壤中的 PCBs 来源主要有 PCBs 制品的废弃、拆卸和泄露, 大气颗粒物的沉降和污水灌溉。采样点所在水稻田内的 PCBs 主要

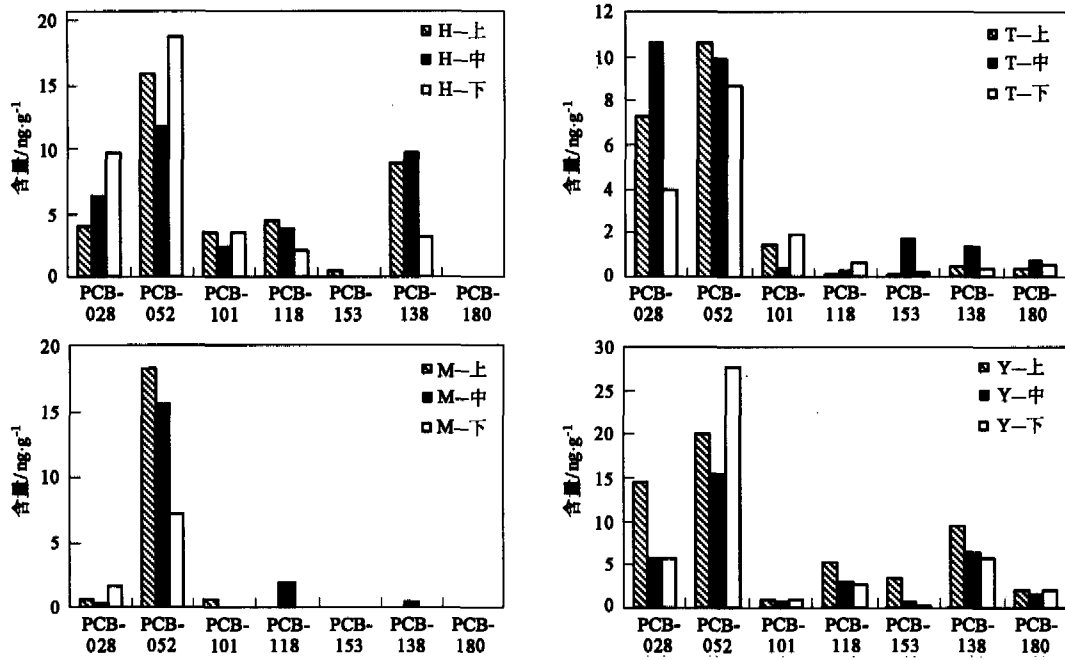


图 1 红枫湖水稻田剖面(T-桃花源, H-后六河, Y-羊昌河, M-麻线河)PCBs 含量组成

Fig.1 Variation of PCBs in soil section in paddy field in Hongfeng reservoir area

以 PCB28 和 PCB52 为主,除了原来污灌引起的污染,大气沉降也可能是其重要的来源之一.低氯取代的 PCBs 具有较高的蒸气压^[28],较低的 K_{ow} 系数,更容易挥发进入大气,所以它们的大气迁移能力远高于高氯取代的 PCBs,从而参与长距离传输进行全球大气循环,这也是北极同样发现 PCBs 的原因^[29].

由于水稻田耕作,土壤要深翻水浸,耕作层土壤相互交换混合,采样点 PCBs 各组分随深度的变化,浓度变化不大.

2.2 水稻田 OCPs 的含量分布

红枫湖地区水稻田与我国其它地区的水稻田相比,HCHs 与官厅水库土壤 HCHs 含量(0 ~ 19.63 ng/g)相当,DDTs 低于其 DDTs 含量(0 ~ 176.01 ng/g)^[30].与湖北严家湖稻田泥 HCHs 各组分比例相当^[31].低于苏南土壤中有机氯农药的含量^[32].13 种有机氯农药(HCHs, DDTs, Dieldrin, Endrin, Aldrin, HCB 和 Heptachlor)在所有水稻田中均有检出,各组分含量表现为 DDTs > HCHs > Endrin > heptachlor > Aldrin > HCB > Dieldrin(表 1).

DDTs 含量 4.73 ~ 30.06 ng/g,平均含量 13.99

表 1 红枫湖水稻田剖面 OCPs 的含量分布 /ng·g⁻¹

Table 1 Distribution of OCPs on soil section in paddy fields in Hongfeng reservoir area /ng·g⁻¹

OCPs	H—上	H—中	H—下	T—上	T—中	T—下	M—上	M—中	M—下	Y—上	Y—中	Y—下
α-HCH	0.37	1.58	0.57	0.94	1.20	0.40	0.81	0.74	0.89	1.91	0.64	0.89
β-HCH	1.66	4.20	3.92	0.60	0.50	0.88	0.66	0.73	0.87	1.21	1.79	3.81
γ-HCH	1.32	1.04	0.69	1.79	1.34	0.64	1.11	0.83	1.06	2.22	1.76	1.20
δ-HCH	4.91	5.62	2.11	0.45	0.95	0.53	0.78	0.78	0.53	1.62	1.03	0.56
p, p'-DDE	9.86	17.39	19.65	1.72	3.33	1.07	13.81	10.67	5.94	3.41	2.03	1.83
p, p'-DDD	0.76	1.47	0.83	0.61	0.50	0.54	1.03	0.87	0.79	0.50	0.49	0.41
o, p'-DDT	1.03	1.62	1.88	1.43	1.76	0.77	8.39	0.97	2.02	0.89	0.61	0.51
p, p'-DDT	3.21	2.39	7.70	2.69	3.00	2.34	4.34	4.17	3.58	3.90	4.51	4.70
HCB	0.59	1.01	0.79	0.32	2.58	0.34	2.12	2.16	1.33	1.86	0.87	0.94
Heptachlor	4.44	5.62	3.46	2.83	1.35	1.22	0.83	0.47	1.35	2.04	6.11	4.83
Aldrin	0.14	0.62	n.d.	0.27	1.38	0.84	n.d.	0.13	n.d.	3.40	3.23	3.42
Dieldrin	0.30	0.78	0.63	0.15	n.d.	0.09	n.d.	0.35	n.d.	0.16	0.27	0.14
Endrin	1.90	3.64	21.02	9.73	10.91	1.13	3.03	3.56	2.88	2.63	1.26	1.32
∑HCH	8.26	11.44	7.30	3.78	3.99	2.46	3.37	3.08	3.35	6.97	5.22	6.45
∑DDT	14.86	22.86	30.06	6.45	8.58	4.73	27.56	16.68	12.34	8.69	7.64	7.45

ng/g, 占总 OCPs 的 45%, 其中后六河最高, 麻线河其次, 桃花源最低. 在 DDTs 各组分中, 主要以 *p, p'*-DDE, *p, p'*-DDT 为主, *p, p'*-DDE 所占比例最高(图 2).

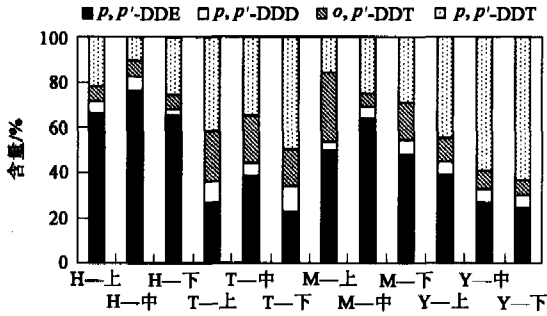


图 2 红枫湖采样点各剖面 DDTs 的组成

Fig. 2 Proportion of DDTs in soil section in all sampling sites in Hongfeng reservoir area

工业 DDT 生产中包含 75% 的 *p, p'*-DDT, 15% 的 *o, p'*-DDT, 5% 的 *p, p'*-DDE, < 0.5% 的 *o, p'*-DDE, < 0.5% 的 *p, p'*-DDD, < 0.5% 的 *o, p'*-DDD, < 5% 的不明成分. DDT 在环境中通过化学和生物过程可被缓慢降解为 DDE 和 DDD^[33,34]. 降解率和降解产物被环境条件控制, 如温度、pH、氧化还原电位和微生物活性. 各个降解产物的比率可能反映降解过程中的环境状况. 另外, 各比率能反映 DDT 的降解程度^[35]. 而且 DDT/(DDE + DDD) 的比值可以用来指示 DDT 的输入是最近还是过去发生的^[36,37]. 高的 DDT/(DDD + DDE) 值表明 DDT 经历非常缓慢的降解, 或者有新的 DDT 污染物的加入. 较低的 DDT/(DDE + DDD) 比值可能是环境状况特殊, 降解速率比较快; 也可能是大气长距离迁移的结果, 因为 *p, p'*-DDE 相对于 *p, p'*-DDT 更具有大气迁移的效力^[38].

图 3 为各样品中 DDT/(DDE + DDD) 与 DDTs 的

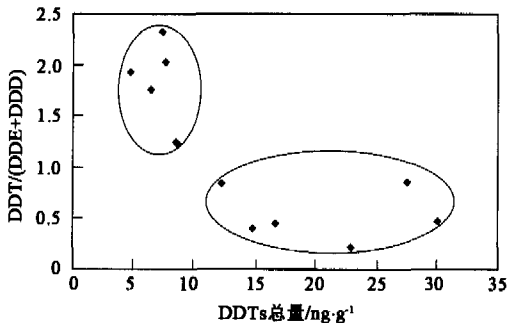


图 3 红枫湖区水稻田各剖面 DDTs 与 DDT/(DDE + DDD) 相关关系

Fig. 3 Relationship between DDTs and DDT/(DDE + DDD) of paddy soil section in Hongfeng reservoir area

关系, 图 3 中显示桃花源和羊昌河水稻田 DDTs 的属性基本相同, 其 DDT/(DDE + DDD) 的比值大于 1, DDTs 的总量大于 10 ng/g, 而后六河和羊昌河的 DDT/(DDD + DDE) 值小于 1, DDTs 总量小于 10 ng/g. 而后六河和麻线河的比值小于 1. 由于我国 20 世纪 80 年代已经禁止了 DDTs 的生产和使用, 新的 DDTs 输入可以排除, 其比值的不同则暗示环境条件的差异: 桃花源和羊昌河区水稻田中 DDTs 的降解非常缓慢, 虽然有大气输入, 其代谢产物 DDD 和 DDE 的比例仍然很低; 而后六河和羊昌河区水稻田中 DDTs 的降解较快, 加上大气输入, 剖面中 DDE 和 DDD 的比例相对较高.

各采样点剖面 \sum HCHs 的含量范围 2.46 ~ 11.44 ng/g, 平均 5.47 ng/g, 占 18%, 表现为后六河 > 羊昌河 > 麻线河 > 桃花源. 采样点 HCHs 各组分含量所占比例有所差别, 平均为: α -HCH 占 15%, β -HCH 占 32%, γ -HCH 占 23%, δ -HCH 占 30% (图 4 所示).

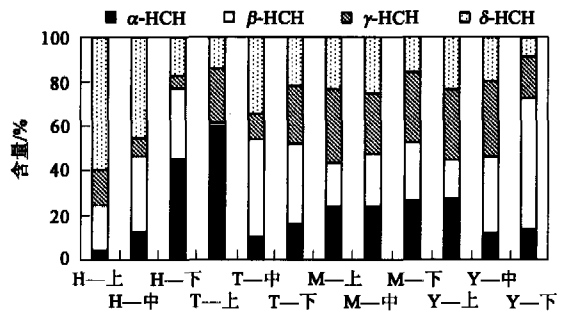


图 4 红枫湖水稻田各剖面 HCHs 组成

Fig. 4 Proportion of HCHs in soil section in paddy field in Hongfeng reservoir area

HCHs 同属物因为氯取代的位置不同, 理化性质相差较大^[38]. 由于弱的极性, HCHs 倾向于吸附在土壤和沉积物颗粒上. 持久性和可迁移性限定了它们的理化性质^[39]. 而在 HCHs 的同属物里, 仅仅 γ -HCH 是有效的杀虫剂, 但是它通常只占 HCHs 的 12% ~ 15%, γ -HCH (Lindane) 有相对较低的土壤吸附系数 ($K_{oc} = 1\ 100\ \text{cm}^3/\text{g}$) 和高的水溶性 ($7.3 \times 10^{-3}\ \text{g/L}$), 造成其在土壤中含量较低. α -HCH, β -HCH 是致癌物质, 研究表明 β -HCH 是 1 种环境雌激素物质^[38]. 本研究中的水稻田 α -HCH, β -HCH 所占比例相对较高, 具有较高潜在的危害性. β -HCH 由于氯取代位置的特殊性, 相比于其它 3 种同属物, 是环境

中最不容易降解的同属物,能持久存在于环境中^[38].其在土壤中的较高比例(32%)不仅是由于其较强的吸附性,亦表明 HCHs 在环境中发生的较长时间的变化,大气沉降可能是土壤 β -HCH 来源之一.

工作生产过程中有 2 种:1 种是 α -, β -, γ -和 δ -HCH 的混合物,比例分别为 67% ~ 70%, 5% ~ 6%, 13% 和 6%; 另 1 种为纯化的 γ -HCH 即林丹,由于生产技术条件的限制,导致大量 α -, β -和 δ -HCH 的副产品产生^[40].因此如果环境中检测到 α -HCH 占优势,反映了混合物的应用. α -HCH/ γ -HCH 的比值也能反映环境中污染物的新旧,一般的比值为 4 ~ 7,如果低于或高于此值,都表明其在环境中发生了变化,低于此值表明其在环境中的残留时间很长.红枫湖区水稻田中 α -HCH 非 HCHs 优势组分,其 α -HCH/ γ -HCH 的比值在 0.28 ~ 0.90 之间,平均 0.68,表明红枫湖地区 HCHs 在环境中残留时间较长,且其组分通过光解和生物作用发生了变化.

2.3 PCBs 和 OCPs 毒性评估

除了一些和 2, 3, 7, 8-TCDD 立体结构类似的 PCBs 同属物外,大多数 PCBs 的同属物本身并无直接毒性.它们主要通过对生物体的酶系统产生诱导作用而产生简介毒性^[41].主要表现为对混合功能酶的诱导作用,在 PCBs 的同属物中根据诱导型可分为 5 种类型,其毒性强弱依次为:3-甲基胆蒎型(3-Me-type);3-甲基胆蒎及巴比妥诱导型(混合诱导型, Mixed-type),巴比妥诱导型(PB-type),弱巴比妥诱导型(Wk PB-type)及可疑巴比妥型.样品中检测的 PCB 118 和 PCB 138 是混合诱导型,PCB 153 是巴比妥诱导型,PCB 52、PCB 101 和 PCB 180 属于弱巴比妥诱导型,PCB 28 属于可疑巴比妥型.

每天摄入 TEQ 在 1 ~ 4 pg/kg 才可能对人体无致癌危险^[42].虽然 TEQ 主要贡献为二噁英类(TCDD 及 PCDD/Fs),但 PCBs 贡献亦不能忽视.各采样点的所测 PCBs 对于总的 TEQ 的贡献为 $\sum \text{TEQ} = \text{PCB118} \times 0.0001 + \text{PCB180} \times 0.00001$,桃花源 $\sum \text{TEQ}$ 为 0.11 pg/g,后六河为 0.51 pg/g,麻线河为 0.06 pg/g,羊昌河为 0.39 pg/g.

根据我国土壤 HCHs 和 DDTs 的国家标准对采样点水稻田 HCHs 和 DDTs 进行评价.采样点 DDTs 含量 4.73 ~ 30.06 ng/g,平均含量 13.99 ng/g, HCHs 含量 2.46 ~ 12.44 ng/g,平均 5.97 ng/g, HCHs 和 DDTs 均符合国家一级标准(图 2).

表 2 中国土壤有机污染物标准/ $\text{ng} \cdot \text{kg}^{-1}$

Table 2 Standard of organic pollutants in China/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

污染物	一级	二级	三级
HCHs	0.05	0.50	1.0
DDTs	0.05	0.50	1.0

3 结论

(1)土壤中 PCBs 以 3 ~ 5 氯取代的同属物为主,其含量平均占 PCBs 总量的 89%.

(2)对 OCPs 的组成含量分析表明红枫湖地区环境条件有所差异,导致 DDTs 的降解速率不同;HCHs 的组成表明,其在环境中的残留时间较长,其组分已发生了变化.

(3)7 种 PCBs 同属物对于 TEQ 的贡献为 0.06 ~ 0.51 pg/g,水稻田 HCHs 和 DDTs 均符合国家一级标准.

参考文献:

- [1] Wania F, Mackay D. Tracking the distribution of persistent organic pollutants-control strategies for these contaminants will require a better understanding of how they move around the globe [J]. Environ. Sci. Technol., 1996, 30: 390A ~ 396A.
- [2] Gouin T, Mackay D, Jones K C, et al. Evidence for the 'grasshopper' effect and fractionation during long-range atmospheric transport of organic contaminants [J]. Environ. Pollut., 2004, 128: 139 ~ 148.
- [3] Meijer S N, Oekenden W A, Steinnes E, et al. Spatial and temporal trends of POPs in Norwegian and UK background air: implications for global cycling [J]. Environ. Sci. Technol., 2003, 37: 454 ~ 461.
- [4] Oekenden W A, Breivik K, Meijer S N, et al. The global recycling of persistent organic pollutants is strongly retarded by soils [J]. Environ. Pollut., 2003, 121: 75 ~ 80.
- [5] Fu J M, Mai B X, Sheng G Y, et al. Persistent organic pollutants in environment of the Pearl River Delta, China: An overview [J]. Chemosphere, 2003, 52: 1411 ~ 1422.
- [6] 赵玲, 马永军. 有机氯农药在农业环境中残留现状分析 [J]. 农业环境与发展, 2001, 18 (1): 37 ~ 39.
- [7] 龚钟明, 曹军, 崔艳红, 等. 天津市郊污灌区农田土壤中的有机氯农药残留 [J]. 农业环境保护, 2002, 21(5): 459 ~ 461.
- [8] 曹红英, 梁涛, 陶澍. 北京地区 50 多年来有机氯农药迁移与残留的动态模拟与预测 [J]. 中国科学(D 辑地球科学), 2005, 35(10): 980 ~ 988.
- [9] 安琼, 董元华, 王辉, 等. 长江三角洲典型地区农田土壤中多氯联苯残留状况 [J]. 环境科学, 2006, 27(3): 528 ~ 532.
- [10] Meijer S N, Oekenden W A, Sweetman A J, et al. Global distribution and budget of PCBs and HCB in background surface soils: implications for sources and environmental processes [J]. Environ. Sci. Technol., 2003, 37: 667 ~ 672.

- [11] Meijer S N, Shoeib M, Jones K C, *et al.* Air-soil exchange of organochlorine pesticides in agricultural soils. 1. Field measurements using a novel in situ sampling device[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2003, **37**: 1292 ~ 1299.
- [12] Meijer S N, Shoeib M, Jones K C, *et al.* Air-soil exchange of organochlorine pesticides in agricultural soils. 2. Laboratory measurements of the soil/air partition coefficient (K_{sa}) [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2003, **37**: 1300 ~ 1305.
- [13] Gevaio B, Semple K T, Jones K C. Bound pesticide residues in soils: a review[J]. *Environ. Pollut.*, 2000, **108**: 3 ~ 14.
- [14] Meijer S N, Steinnes E, Ockenden W A, *et al.* Influence of environmental variables on the spatial distribution of PCBs in Norwegian and UK soils: Implications for global cycling [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2002, **36**: 2146 ~ 2153.
- [15] Yang N Q, Matsuda M, Kawano M, *et al.* PCBs and organochlorine pesticides (OCPs) in edible fish and shellfish from China[J]. *Chemosphere*, 2006, **63**: 1342 ~ 1352.
- [16] Zhang Q H, Jiang G B. Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins/furans and polychlorinated biphenyls in sediments and aquatic organisms from the Taihu Lake, China[J]. *Chemosphere*, 2005, **61**: 314 ~ 322.
- [17] Fung C N, Zheng G J, Connell D W, *et al.* Risks posed by trace organic contaminants in coastal sediments in the Pearl River Delta, China[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2005, **50**: 1036 ~ 1049.
- [18] Xing Y, Lu Y L, Dawson R W, *et al.* A spatial temporal assessment of pollution from PCBs in China [J]. *Chemosphere*, 2005, **60**: 731 ~ 739.
- [19] Zhang Z L, Huang J, Yu G, *et al.* Occurrence of PAHs, PCBs and organochlorine pesticides in the Tonghui River of Beijing, China[J]. *Environmental Pollution*, 2004, **130**: 249 ~ 261.
- [20] Zhang Z L, Hong H S, Zhou J Z, *et al.* Fate and assessment of persistent organic pollutants in water and sediment from Minjiang River Estuary, Southeast China[J]. *Chemosphere*, 2003, **52**: 1423 ~ 1430.
- [21] 储少岗, 徐晓白. 多氯联苯在典型污染地区环境中的分布及其环境行为[J]. *环境科学学报*, 1995, **15**(4): 423 ~ 433.
- [22] 孙维湘, 陈荣莉, 孙安强, 等. 南迦巴瓦峰地区有机氯化物的污染[J]. *环境科学*, 1986, **7**(6): 64 ~ 69.
- [23] Bobovnikova T, Dibtseva A, Mitroshkov A, *et al.* Ecological assessment of a region with PCB emissions using samples of soil, vegetation and breast milk: a case study[J]. *Sci. Total Environ.*, 1993, **139/140**: 357 ~ 364.
- [24] Falandysz J, Brudnowska B, Kawano M, *et al.* Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in soils from the southern part of Poland[J]. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 2001, **40**: 173 ~ 178.
- [25] Manz M, Wenzel K D, Dietze U, *et al.* Persistent organic pollutants in agricultural soils of central Germany[J]. *Sci. Total Environ.*, 2001, **277**: 187 ~ 198.
- [26] Sanger D M, Holland A F, Scott G I. Tidal creek and salt marsh sediments in south Carolina coastal estuaries: II. distribution of organic contaminants [J]. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 1999, **37**: 458 ~ 471.
- [27] Bi X H, Chu S G, Meng Q Y, *et al.* Movement and retention of polychlorinated biphenyls in a paddy field of WenTai area in China [J]. *Agric. Ecosyst. Environ.*, 2002, **89**: 241 ~ 252.
- [28] Dunnivant F M, Eizerman A W, Jurs P C, *et al.* Quantitative structure property relationship for aqueous solubilities and Henry's law constants of polychlorinated biphenyls [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1992, **26**: 1567 ~ 1573.
- [29] De March B G E, DeWit C, Muir D C G, *et al.* Persistent Organic Pollutants [M]. In: AMAP Assessment Report. Arctic Pollution Issues, Chapter 6 [C]. Oslo, Norway. Arctic Monitoring and Assessment Program, 1998. 183 ~ 372.
- [30] 张红, 王铁宇, 吕永龙, 等. 官厅水库周边土壤中有机氯农药残留的统计分布特征[J]. *环境科学学报*, 2004, **24**(3): 550 ~ 554.
- [31] 徐盈, 吴文志, 张银华, 等. 鸭儿湖地区六氯环己烷的残留动态与长期归宿[J]. *水生生物学报*, 1999, **23**(4): 337 ~ 345.
- [32] 安琪, 董元华, 王辉, 等. 苏南农田土壤有机氯农药残留规律[J]. *土壤学报*, 2004, **41**(3): 414 ~ 419.
- [33] Wedemeyer G. Dechlorination of 1, 1, 1-trichloro - 2, 2-bis (pchlorophenyl)ethane by *Aerobacter aerogenes* [J]. *Appl. Environ. Microbiol.*, 1967, **15**: 569 ~ 574.
- [34] Baxter R M. Reductive dechlorination of certain chlorinated organic compounds by reduced hematin compared with their behaviour in the environment[J]. *Chemosphere*, 1990, **21**: 451 ~ 458.
- [35] Tavares T M, Beretta M, Coasta M C. Ratio of DDT/DDE in the All Saints Bay, Brazil and its use in environmental management [J]. *Chemosphere*, 1999, **38**: 1445 ~ 1452.
- [36] Iwata H, Tanabe S, Ueda K, *et al.* Persistent organochlorine residues in air, water, sediments and soils from Lake Baikal region, Russia [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1995, **29**: 792 ~ 801.
- [37] McConnell L L, Kucklick J R, Bildeman T F, *et al.* Air-water gas exchange of organochlorine compounds in Lake Baikal, Russia [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1996, **30**: 2975 ~ 2983.
- [38] Willet K L, Ulrich E M, Hites R A. Differential toxicity and environmental fates of hexachlorocyclohexane isomers [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, **32**: 2197 ~ 2207.
- [39] Andreu V, Picó Y. Determination of pesticides and their degradation products in soil: critical review and comparison of methods [J]. *Trends Anal. Chem.*, 2004, **23**: 772 ~ 789.
- [40] Loibner A P, Farthofer M, Braun R. Aerobic degradation of hexachlorocyclohexane-isomeres in soil monitored by using an on-line GC/MS system [C]. In: Proc. Int. Symp. Exhib. Environ. Contam. Cent. East Eur. 4th, Warsaw, 1998. 548 ~ 552.
- [41] Mcfarland V A, Clarke J U. Environmental occurrence, abundance, and potential toxicity of polychlorinated biphenyl congeners: considerations for a congener-specific analysis [J]. *Environ. Health Perspect*, 1989, **81**: 225 ~ 39.
- [42] Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA). Summary and conclusions. Fifty-seventh meeting [A]. Rome, 2001. 5 ~ 14.