

湖南省东北部蔬菜土壤中有机氯农药残留及其组成特征

张 慧, 刘红玉, 张 利, 曾光明, 张林达, 刘婕丝, 史彦伟

(湖南大学环境科学与工程学院, 湖南 长沙 410082)

摘 要: 2006年3月, 采集湖南省东北部7个地区蔬菜土壤样品, 采用GC-ECD检测、GC/MS-MS确证的方法对土壤中20种有机氯农药进行分析, 并探讨有机氯农药在蔬菜土壤中的残留现状及组成。结果表明, HCHs和DDTs检出率高达100%, 残留量范围分别为0.15~16.80 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和6.05~57.91 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。OCPs的主要残留物是DDTs, 占残留总量的70%以上。绝大部分地区土壤中 α -HCH/ γ -HCH比值大于1, DDT/(DDE+DDD)比值小于1, 表明HCHs和DDTs主要来自于早期的使用, 但岳阳和衡阳地区近期可能有新的DDTs农药输入。艾氏剂、狄氏剂、 γ -氯丹和环氧七氯也有不同程度的检出。与国内外相关报道相比, HCHs和DDTs残留水平较低。

关键词: 蔬菜土壤; 有机氯农药; DDTs; HCHs

中图分类号: X592 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2043(2008)02-0555-05

Residues and Distribution Characters of Organochlorine Pesticides in Vegetable Soil in the Northeast of Hunan

ZHANG Hui, LIU Hong-yu, ZHANG Li, ZENG Guang-ming, ZHANG Lin-da, LIU Jie-si, SHI Yan-wei

(Department of Environmental Science and Technology, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: Soil samples of vegetable soil were collected from seven sites in northeast of Hunan province in March 2006. Twenty kinds of organochlorine pesticides in the samples were analyzed with gas chromatography method. HCHs and DDTs were found widely in all these considered samples and with a range of 0.15~16.80 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ for HCHs and 6.05~57.91 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ for DDTs, respectively. The DDTs were the main components in residues of organochlorine pesticides, accounting for more than 70% of the total. The ratio of α -HCH/ γ -HCH were above 1.0, DDT/(DDE+DDD) were less than 1.0 in the main parts of regions, indicating that Lindane and DDTs might come from the old usage, but there might be input into environment recently in Yueyang and Hengyang regions. Aldrin, dieldrin, γ -chlordane and heptachlor epoxide were detected with different degree in all the samples. Compared to the reference data, the residual levels of DDTs, HCHs in soil were slighter.

Keywords: vegetable soil; organochlorine pesticides; DDTs; HCHs

六六六(HCHs)、滴滴涕(DDTs)等有机氯杀虫剂是我国20世纪60~70年代曾广泛使用的有机合成农药, 在农林害虫防治等方面发挥过重大作用。但由于其降解缓慢, 应用后会造成严重的环境污染。虽然这些农药自1983年就被禁止使用, 但至今在农业环境特别是土壤中仍可大量检测出。

有机氯农药具有低水溶性和高吸附系数等特点, 很容易吸附在土壤有机质中, 并能通过植物的吸收进入食物链, 对人类健康构成潜在的威胁。一方面蔬菜是施用有机氯农药量最大的作物种类之一^[1]; 另一方

面土壤是OCPs的主要储存库。因此, 开展蔬菜土壤中有有机氯农药残留分析, 了解污染物的污染水平和环境行为, 显得尤为重要。

湖南省地型地貌多样, 气候适宜, 土地资源丰富, 适宜种植绿色植物。2005年全省蔬菜播种面积已达100万公顷, 是种植历史悠久的蔬菜生产大省。本文选择湖南省东北部7个地区的蔬菜种植地作为研究对象, 对土壤中有有机氯农药残留水平和分布特征进行分析, 初步揭示土壤环境质量和污染特点。

1 材料与方法

1.1 样品采集

2006年3月在湖南省东北部7个地区的蔬菜种

收稿日期: 2007-06-17

作者简介: 张 慧(1982—), 女, 河南新乡人, 硕士研究生, 从事环境中持久性有机污染物研究工作。E-mail: zh2005i@126.com

植地采集样品 (E 111°59'~113°23', N 26°26'~28°57'之间), 包括常德、岳阳、益阳、长沙、娄底、株洲和衡阳 (图 1)。选择有多年种植经历, 种植面积大 (100 m × 100 m) 的代表性区域进行采样。以均匀布点法多点 (5~10 点) 采集 0~20 cm 深的土壤, 并用 GPS 定位。土样冷冻风干后, 磨碎, 过 100 目筛, 低温保存以备分析用。



图 1 样品采样点位置图

Figure 1 Map of sampling locations

1.2 仪器与试剂

仪器: 气相色谱仪 (Agilent 6890)–Ni⁶³ 电子捕获检测器 (GC–μECD), Agilent 7683 系列自动进样器。

试剂: 有机氯农药混标包括 HCHs (α-HCH、β-HCH、γ-HCH、δ-HCH)、DDTs (p,p'-DDT、p,p'-DDE、p,p'-DDD)、艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、α-氯丹、γ-氯丹、硫丹 I、硫丹 II、硫丹硫酸盐、异狄氏剂醛、异狄氏剂酮、七氯、环氧七氯、甲氧滴滴涕, 购自 Supelco 公司。弗罗里硅土 (80~120 目) 经 650 °C 灼烧 6 h, 冷却后加入 2% 的去离子水, 平衡后贮藏备用。无水硫酸钠 (分析纯), 于 650 °C 马弗炉中灼烧 6 h, 干燥器贮藏备用。丙酮、正己烷 (分析纯)。

1.3 实验方法

提取与净化: 准确称取 10.0 g 土壤样品, 置于 100 mL 具塞三角瓶中, 加入 25 mL 丙酮–正己烷混合液 (体积比 1:1), 振荡 5 min, 超声波提取 2 h, 将浸提液转移到离心管中, 3 000 r·min⁻¹ 时离心 20 min, 取上清液于 100 mL 烧杯中; 重复提取一次, 合并上清液浓缩至近干。用 10 mL 丙酮–正己烷混合液 (体积比 1:1) 转移至层析柱净化。在层析柱 (1.5 cm × 30 cm) 中从下至上依次装入 2 g 无水硫酸钠, 9 g 氟罗里硅土

和 2 g 无水硫酸钠, 用 30 mL 正己烷预淋, 然后加入有机氯农药浓缩液, 再以 30 mL 丙酮–正己烷混合液 (体积比 0.15) 洗脱; 用无水硫酸钠过滤脱水, 浓缩, 定容至 1 mL。

GC–ECD 分析: HP–5 石英毛细管柱 (30 m × 0.32 mm i.d. × 0.25 μm), 进样口温度 220 °C, 检测器温度 300 °C, 载气流量: 1 mL·min⁻¹; 尾吹气: 60 mL·min⁻¹; 柱升温程序为: 初温 60 °C, 保持 1 min, 以 8 °C·min⁻¹ 升至 160 °C, 保持 5 min, 以 4 °C·min⁻¹ 升至 220 °C, 保持 1 min, 以 2 °C·min⁻¹ 升至 230 °C, 以 4 °C·min⁻¹ 升至 290 °C, 保留 2 min。载气与尾吹气均为高纯氮, 不分流进样, 进样量 1 μL。

GC/MS–MS 分析: 岛津气相色谱 (GC2010), 离子阱质谱, 色谱–质谱接口温度 250 °C, 离子源温度 230 °C, 离子化方式: EI; 电子能量: 70 eV, 溶剂延迟时间: 6 min。全扫描质量范围 40~500 AMU。

1.4 定性定量

利用有机氯农药混合标样 6 次平行分析的平均保留时间结合 GC–MS–MS 确证。GC–MS–MS 具有很高的特异性, 可以排除样品中其他物质的干扰, 有利于背景复杂的样品中农药残留的检测。样品中有机氯农药的含量用峰高外标法定量。

1.5 方法的回收率和检测限

以石英砂代替实际土壤样品, 在与实际样品相同的分析条件下做空白实验。同时, 在一定量石英砂中添加 3 种浓度标样, 分别为 50、100 和 200 μg·kg⁻¹, 进行回收率实验。结果表明各种成分的添加回收率在 69%~110% 之间, 相对标准偏差小于 15%, 满足痕量有机化合物残留分析的要求。方法的检出限为 0.01~0.1 μg·mL⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 湖南东北部蔬菜土壤中有机氯农药的含量

从检测结果来看, 在湖南东北部蔬菜土壤中能够检测到的有机氯农药为: DDTs、HCHs、艾氏剂、狄氏剂、环氧七氯和 γ-氯丹。但上述几种有机氯农药在土壤中的检出率有很大的差异: HCHs 和 DDTs 的检出率为 100%, 环氧七氯和 γ-氯丹分别为 85.7% 和 71.4%, 艾氏剂、狄氏剂分别只有 28.6% 和 14.3%。表 1 是有机氯农药在湖南东北部蔬菜土壤中的残留分布。

由表 1 可以看出, 试区土壤中有机氯农药的总含量在 29.19~77.46 μg·kg⁻¹ 之间, 平均为 50.46 μg·kg⁻¹。从整个试区土壤中有机氯农药的平均含量来看,

DDTs 和 HCHs 是有机氯农药的重要组成部分, 其总的平均值 Σ DDTs 和 Σ HCHs 分别为 $37.77 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $7.39 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。与我国的《食用农产品产地环境质量评价标准》(HJ332-2006) 中 DDTs 和 HCHs 的指标限值 $100 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 相比要小很多;但是与荷兰的基于人体健康风险和生态风险评价基础上得到的目标值(Dutch List A 值)^[2] 来看, 该试区个别采样点可能存在 HCH 的潜在风险, 大部分地区 DDT 的潜在危害值得重视。检测到的其他有机氯农药含量都较低, 总量仅占 Σ OCPs 的 10.5%, 但环氧七氯和 γ -氯丹的残留量不容忽视, 平均浓度分别为 2.26 和 $2.0 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

2.2 湖南东北部蔬菜土壤中 HCHs 和 DDTs 的分布特征

图 2 显示了蔬菜土壤中 OCPs、HCHs、DDTs 的分布情况, 其分布呈现均一性, 即所有采样点 Σ DDTs 浓度明显高于 Σ HCHs, 这可能与它们本身的理化性质有关。HCH 具有相对高的蒸气压, 容易从土壤挥发到大气中^[3], 而 DDT 分子量较大、 K_{ow} 较大、溶解度低, 易被土壤有机质和土壤胶体吸附, 在土壤中移动不明显^[4]。 Σ HCHs 平均最高值 $16.80 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 出现在娄底, 次高值出现在衡阳 $13.37 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 其后依次为株洲、益阳、岳阳、长沙、常德。 Σ DDTs 的分布情况与 Σ HCHs 的不尽相同, 依次为衡阳>长沙>常德>岳阳>益阳>株洲>娄底。HCHs 和 DDTs 的分布规律性不强, 主要是因为这两类农药的残留水平与不同地区的种植品种、作物病虫害以及用药水平有直接的关系。

与国内外其他地区蔬菜等农田土壤中的有机氯

农药含量相比较 (表 2), 湖南东北部蔬菜土壤中 HCHs、DDTs 含量较低。

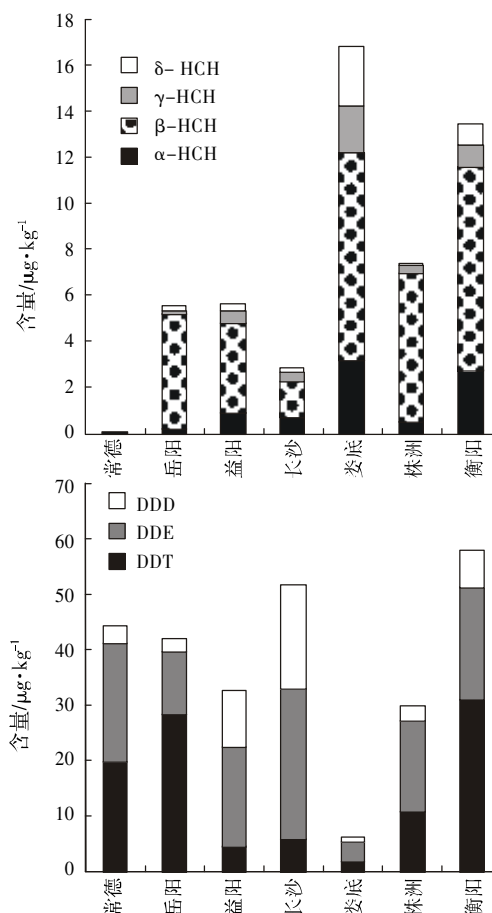


图 2 湖南东北部蔬菜土壤中 HCH 和 DDT 的各异构体的平均含量

Figure 2 Mean concentrations of HCH and DDT isomers in the vegetable soils in the northeast of Hunan

表 1 湖南东北部蔬菜土壤中 OCPs 残留分布情况

Table 1 Distribution characteristic of OCPs in the vegetable soils in the northeast of Hunan

检测物质	范围/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	检出率/%	百分残留量/%	Dutch List A 值
α -HCH	0.06~3.17	1.21	89	—	2.5
β -HCH	0.07~9.02	4.97	91	—	1
γ -HCH	n.d.~2.01	0.58	83	—	0.05
δ -HCH	0.02~2.60	0.64	77	—	—
Σ HCHs	0.15~16.80	7.39	100	14.6	10
p, p'-DDT	1.86~31.16	14.64	63	—	—
p, p'-DDE	3.45~27.15	16.84	91	—	—
p, p'-DDD	0.74~18.63	6.28	57	—	—
Σ DDTs	6.05~57.91	37.77	100	74.9	2.5
艾氏剂	n.d.~1.53	0.42	28.6	0.83	—
狄氏剂	n.d.~2.47	0.61	14.3	1.21	—
γ -氯丹	n.d.~3.8	2.0	71.4	4.0	—
环氧七氯	0.85~3.29	2.26	85.7	4.5	—
Σ OCPs	29.19~77.46	50.46	—	—	—

注: n.d. 为未检出, 下同; Σ HCH 为 α -HCH+ β -HCH+ γ -HCH+ δ -HCH 的和, Σ DDT 为 p, p'-DDT+ p, p'-DDE+p, p'-DDD 和。

表 2 不同地区土壤中 HCHs 和 DDTs 含量比较
Table 2 Comparison on the concentration of HCHs and DDTs
in soil from different areas

采样点	土壤采集时间	土壤利用方式	HCHs/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	DDTs/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
东莞市 ^[5]	2002	菜地	n.d.~16.11	0.05~36.33
苏南某市 ^[6]	2002	菜地	4.5~22.8	17~115.4
沈阳 ^[7]	1992	菜地	97.0~367.0	8.0~252.0
呼和浩特 ^[8]	1988	菜地	40~830	5~852
广州市 ^[9]	1999—2002	菜地	0.14~42.31	7.60~831.32
印度 ^[10]		水稻土	122~638	13~238
罗马尼亚 ^[11]		农业土壤	0.7~89.5	9.0~1 542.2
德国 ^[12]		农业土壤	5.25~10.0	23.7~173
哥伦比亚 ^[13]	1995	农业土壤	150	3 119
湖南(本研究)	2006	菜地	0.15~16.80	6.05~57.91

2.3 湖南省东北部蔬菜土壤中 OCPs 的组成

环境中的 HCH 主要来自杀虫剂的使用,包括工业级 HCH 和林丹,工业级 HCH 有 4 种异构体: α -HCH(占 60%~70%)、 β -HCH(占 5%~12%)、 γ -HCH(占 10%~15%)和 δ -HCH(占 6%~10%)^[14],而林丹则几乎为纯的 γ -HCH(99%以上)。HCH 进入环境中,经过多年的降解,4 种异构体的相对含量发生明显的变化: β -HCH 占 Σ HCHs 的 46.7%~91.2%,是 HCH 异构体混合物中的主要成分; α -HCH 占 Σ HCHs 的 16.4%,远小于原始的工业 HCH 中的成分; γ -HCH 和 δ -HCH 基本维持原含量。

引起它们在土壤中残留量不同的原因可能有:不同异构体的稳定性和毒性影响降解速率,在微生物平衡生长阶段,脱氯速度由大到小为 γ -HCH> α -HCH> δ -HCH> β -HCH^[15];其次,各异构体之间理化性质的不同^[4],比如 β -HCH 的 $\lg K_{ow}$ 值最大,为 3.78, γ -HCH 的最低,为 3.72; β -HCH 的蒸气压(4.3×10^{-5} Pa)和溶解度(3.2×10^{-4} g·L⁻¹)最小, α -HCH(蒸气压 5.3×10^{-3} Pa,溶解度 1.6×10^{-3} g·L⁻¹)、 γ -HCH(蒸气压 2.9×10^{-3} Pa,溶解度 6.2×10^{-3} g·L⁻¹)、 δ -HCH(蒸气压 2.3×10^{-3} Pa,溶解度 6.2×10^{-3} g·L⁻¹)均较大;再次, β -HCH 的分子结构中氯原子的排布关系,使得它更难被微生物降解^[16,17],而且 Wu 等^[18]通过培养实验证明 α -HCH 能在微生物作用下异构化为 β -HCH。

有报道指出, α -HCH/ γ -HCH 的比值可以作为最近是否向环境中输入林丹的重要参数^[19]。如果比值小于 1,说明环境中最近可能有新的林丹输入。 α -HCH/ γ -HCH 的比值如表 3,所有采样点中该比值都大于 1,表明湖南省东北部地区可以排除近期有林丹输入的可能。并且在 7 个地区中, γ -HCH 平均值只有

0.58 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,占 Σ HCHs 的 7.84%,进一步证明了上述结论。

DDT 脱氯后的主要产物为 DDE 和 DDD,一般在有氧条件下降解为 DDE,而在厌氧条件下转化为 DDD,向 DDD 的转化可以是直接转化,也可以通过 DDE 间接转化^[3]。如果存在着持续的 DDT 输入,则 DDT 的相对含量就会维持在一个较高的水平;如果没有新的 DDT 输入,则 DDT 的相对含量就会不断降低,而相应的降解产物含量就会不断升高^[20]。因此 DDD/DDE、DDD/DDT 和 DDE/DDT 3 个比值之间的关系能用来表示 DDT 的主要脱氯过程和降解环境,DDT/(DDD+DDE)可以判断 DDT 农药究竟是历史使用的,还是新的污染输入。

试区土壤中 DDE 的含量占 Σ DDTs 的 44.6%,是 DDT 的主要组成部分,表明 DDT 在土壤中的转化途径以有氧转化为主,这与蔬菜地的利用方式相一致,土壤翻耕程度大,土壤透气性好。通过对 DDD/DDE、DDD/DDT 和 DDE/DDT 3 个比值的比较也证明了这一点,即 DDD/DDE 和 DDD/DDT 的值均小于 DDE/DDT 的值(表 3)。另一方面,试区土壤中绝大多数样品的 DDT/(DDD+DDE)的比值都小于 1,证明目前土壤中检测到的 DDT 只是过去使用后的残留物。我国是在 1983 年开始禁止使用 DDT,而 DDT 在土壤中的半衰期有 20~30 年之久。但同时也发现岳阳和衡阳地区该比值平均为 1.16 和 2.08,都大于 1.0,且这两处的 DDT 含量分别为 28.36 和 31.16 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,远远大于荷兰的土壤修复目标值,岳阳和衡阳近期有新污染源加入的可能性比较大,这也许与 DDT 的替代品——三氯杀螨醇的使用有关,三氯杀螨醇的化学结构和 DDT 的结构类似,而且商品三氯杀螨醇中还含有一定数量的 DDT 和 DDD 等^[15],具体污染来源需进一步研究。

艾氏剂是一种高毒性的杀虫剂,在环境中一般缓

表 3 蔬菜土壤中 α -HCH/ γ -HCH、DDD/DDE 和 DDT/(DDD+DDE)的比值

Table 3 The ratios of α -HCH/ γ -HCH, DDD/DDE and DDT/(DDD+DDE) in vegetable soils

比值	长沙	常德	益阳	衡阳	娄底	株洲	岳阳
α -HCH/ γ -HCH	2.06	—	2.02	3.2	1.58	1.96	2.2
DDD/DDE	0.69	0.14	0.56	0.32	0.21	0.17	0.21
DDD/DDT	3.2	0.15	2.12	0.21	0.40	0.25	0.08
DDE/DDT	4.7	1.08	3.78	0.65	1.85	1.54	0.40
DDT/(DDD+DDE)	0.13	0.82	0.17	1.16	0.44	0.56	2.08

慢降解成狄氏剂^[21]。试区蔬菜土壤中狄氏剂含量高于艾氏剂,说明湖南东北部土壤中艾氏剂主要是早期的残留。我国从未生产过艾氏剂和狄氏剂,它们的来源可能是大气的远距离输送。工业氯丹的主要成分有 γ -氯丹(24.2%), α -氯丹(19.3%)和七氯(10.2%)^[22,23]。七氯是工业氯丹的主要活性物质,具有较高的致癌性,在厌氧和好氧环境下均能被氧化成环氧七氯^[24]。试区蔬菜土壤中未检出七氯,但是 γ -氯丹和环氧七氯的检出率和含量都较高,表明湖南东北部蔬菜土壤中的氯丹主要来自于早期的残留并逐渐趋于平衡。

3 结论

湖南东北部蔬菜土壤中检出有机氯农药 11 种,它们的平均含量依次为: Σ DDTs> Σ HCHs>环氧七氯> γ -氯丹>狄氏剂>艾氏剂。其中 HCHs 和 DDTs 的检出率为 100%,平均含量分别为 $7.39 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $37.77 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,其残留水平远低于我国的《食用农产品产地环境质量评价标准》(HJ332-2006)中 DDTs 和 HCHs 的指标限值;但还有一些采样点 HCHs 和 DDTs 高于荷兰的土壤修复目标值。DDT 及其代谢物的残留明显比 HCH 的同系物高。与国内外其他地区蔬菜等农田土壤中的有机氯农药含量相比较,湖南东北部蔬菜土壤中 HCHs、DDTs 含量较低。绝大部分地区土壤中 HCHs 和 DDTs 主要来自于早期的使用,但岳阳和衡阳地区近期可能有 DDTs 农药的输入。检测到的其他有机氯农药主要来自于早期使用的残留并处于稳定状态。

参考文献:

- [1] 史雅娟,郭非凡,孟凡乔,等.果园土壤有机氯农药残留的时间趋势研究[J].环境科学学报,2005,25(3):313-318.
- [2] Netherlands Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment. Intervention Values and Target Values—Soil Quality Standards. Netherlands,2001.
- [3] Zhang H B, Luo Y M, Zhao Q G, et al. Residues of organochlorine pesticides in Hong Kong soils[J].*Chemosphere*, 2006, 63:633-641.
- [4] 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[J].土壤学报,2005,42(5):761-768.
- [5] 张天彬,饶勇,万洪富,等.东莞市土壤中有机氯农药的含量及组成[J].中国环境科学,2005,25(增刊):89-93.
- [6] 安琼,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.
- [7] 仲夏,索丽珍,于凤玲.沈阳市农田土壤农药残留水平[J].农村生态环境,1996,12(4):58-60.
- [8] 乌力吉,傅银生,张福国.呼伦贝尔草原优良牧草及土壤中有有机氯农药残留调查研究[J].环境工程,1995,13(1):53-55.
- [9] Chen L G, Ran Y, Xing B S, et al. Contents and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in vegetable soils of Guangzhou, China[J].*Chemosphere*, 2005, 60: 879-890.
- [10] Babu G S, Farooq M, Ray R S, et al. DDT and HCH residues in basmati rice (*oryza sativa*) cultivated in Dehradun(India)[J]. *Water, Air Soil Pollut*, 2003, 144: 149-157.
- [11] Covaci A, Hura C, Schepens P. Selected persistent organochlorine pollutants in Romania[J]. *Sci Total Environ*. 2001,280,143-152.
- [12] Manz M, Wenzel K D, Dietze U, et al. Persistent organic pollutants in agricultural soils of central Germany [J]. *The Science of the Total Environment*,2001,277:187-198.
- [13] Finizio A, Bidleman T F, Szeto S Y. Emission of chiral pesticides from an agricultural soil in the Fraser Valley, British Columbia[J]. *Chemosphere*, 1998, 36(2):345-355.
- [14] Walker K, Vallero D A, Lewis R G. Factors influencing the distribution of lindan and other hexachlorocyclohexanes in the environment [J].*Environ Sci Technol*, 1999, 33:4373-4378.
- [15] 邱黎敏,张建英,骆永明.浙北农田土壤中 HCH 和 DDT 的残留及其风险[J].农业环境科学学报,2005,24(6): 1161-1165.
- [16] Middeldorp P J M, Jaspers M, Zehnder A J B, et al. Biotransformation of α -, β -, γ -, and δ -hexachlorocyclohexane under methanogenic conditions[J].*Environ Sci Technol*, 1996,30: 2345-2349.
- [17] Kalbitz K, Popp P, Geyer W, et al. β -HCH mobilization in polluted wetland soils as influenced by dissolved organic matter[J]. *The Science of Total Environment*,1997, 204: 37-48.
- [18] Wu W Z, Xu Y, Schramm K W, et al. Study of sorption, biodegradation and isomerization of HCH in stimulated sediment/ water system [J]. *Chemosphere*, 1997,35(9):1887-1894.
- [19] Mariana G, Karina S B, Miglironza, et al. Occurrence and distribution of organochlorine pesticides (OCPs) in tomato (*Lycopersicon esculentum*) crops from organic production [J]. *Agric Food Chem*, 2003,51:1353 ~ 1359.
- [20] Li H, Fu Y Z, Zhou C G, et al. Distribution characteristics of organochlorine pesticides and PCBs in the surface sediments in Dalian Bay and Jinzhou Bay[J]. *Marine Environment Science*, 1998, 17:73-76.
- [21] 胡雄星,韩中豪,周亚康,等.黄浦江表层沉积物中有机氯农药的分布特征及风险评价[J].环境科学,2005,26(3):44-48.
- [22] Eisler R. Chlordane Hazard to Fish, Wildlife and Invertebrates: A Synoptic Review. Biological Report 85(1-21) Contaminant Hazard Reviews Report 21. Fish and Wildlife Service, Department of the Interior, US, 1990.
- [23] Miyazaki T, Yamagishi T, Matsumoto M. Isolation and structure elucidation of some components in technical grade chlordane [J]. *Arch Environ Contam Toxicol*, 1985;14:475-483.
- [24] Jong H K, Alistair S. Distribution of Organochlorine pesticides in soils from South Korea[J].*Chemosphere*, 2001, 43: 137-140.