

丹江口水库淅川淹没区农田土壤中有有机氯农药的分布特征及生态风险研究

邵超, 周天健, 赵同谦, 武俐, 王晴晴

(河南理工大学资源环境学院, 河南 焦作 454000)

摘要:采集了丹江口淅川淹没区高程在 170 m 以下 8 个乡镇的农田土壤共 18 个样品,采用索氏提取分离富集、气相色谱-电子捕获(GC-ECD)检测、气相色谱仪-质谱(GC-MS)确证的方法对样品中 20 种有机氯农药进行了分析,研究了丹江口水库淅川淹没区土壤中 OCPs 的分布特征与潜在风险。结果表明,研究区农田土壤中有 α -HCH 和 DDE 两种有机氯农药被检出,其中 α -HCH 含量范围是 $\text{nd} \sim 107.55 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,平均值为 $40.31 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$;DDE 含量范围是 $1.42 \sim 237.56 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,平均值为 $36.28 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 。总有机氯含量范围为 $15.16 \sim 279.93 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,平均值为 $76.59 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$;与其他地区比较, ΣHCHs 含量偏高, ΣDDTs 含量相当; α -HCH 可能来自早期残留,也可能来自大气沉降,DDE 可能源自早期残留。淅川淹没区农田土壤中 α -HCH 和 DDE 含量基本上符合国家土壤环境质量标准一级标准,土壤质量良好,但仍然存在一定的生态风险。

关键词:有机氯农药(OCPs);农田土壤;分布特征;潜在风险

中图分类号:X53 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2010)04-0680-06

Distribution Characteristics and the Potential Risk of Organochlorine Pesticides in the Soil from Xichuan Submerged Area Around Danjiangkou Reservoir

TAI Chao, ZHOU Tian-jian, ZHAO Tong-qian, WU Li, WANG Qing-qing

(Department of Resources and Environment, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China)

Abstract: The distribution characteristics and potential ecological risk of organochlorine pesticides (OCPs) in the soil from Xichuan submerged area around Danjiangkou Reservoir were studied. Eighteen soil samples were collected from farm land at June 2008, after separated and concentrated by Soxhlet extraction, twenty kinds of organochlorine pesticides (OCPs) in the samples from the Xichuan submerged area were analyzed by gas chromatography. Two of OCPs (α -HCH and DDE) were detected, with the detected ratio of 99.44%~100% and the content range of $15.16 \sim 279.93 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$. Content of α -HCH ranged from nd to $107.55 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ with $40.31 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ as average. Content of DDE ranged from 1.42 to $237.56 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ with $36.28 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ as average. In comparisons with other areas, the mean value of α -HCH content in present study area was a little higher, and DDE was at the same content level. α -HCH and DDE were almost both lower than the limited value of the standard defined by Environmental Quality Standards for soils in China, while the soils from Xichuan submerged area pose a little high risk comparing with ERL and ERM value basing on risk evaluation.

Keywords: organochlorine pesticides; farm soil; distribution characteristics; potential risk

有机氯农药 (Organochlorine Pesticides, OCPs) 属于持久性有机污染物 (Persistent Organic Pollutants, POPs) 中的一类,具有毒性强、降解难、易富集的特

点,而且部分 OCPs 在低剂量长期暴露的条件下还具有内分泌干扰物的性质,对生态环境和人类健康构成严重威胁。针对 OCPs 国内外已经做了大量研究,主要集中在其环境中的残留和迁移规律、对生物体的影响等方面^[1-6]。中国自 20 世纪 50 年代开始使用有机氯农药,到 1983 年的 30 多年时间内,累计施用六六六超过 490 万 t,滴滴涕超过 40 万 t^[7]。因此,中国是 HCH 和 DDT 污染严重的国家之一^[8]。

收稿日期:2009-09-24

基金项目:国家自然科学基金项目(40701160);河南省高校科技创新人才支持计划(2008HASTIT004);河南理工大学博士基金(648608)

作者简介:邵超(1978—),男,河南南阳人,博士,主要从事持久性有机污染物的分析与降解研究。E-mail:taichao@hpu.edu.cn

通讯作者:赵同谦 E-mail:zhaotongqian@126.com

南水北调中线工程是国家进行跨流域水资源优化配置的一项重大战略决策,水源地丹江口水库地跨湖北、河南两省,分别占水域面积的 48%和 52%。丹江口水库在已建成初期规模的基础上,坝顶高程将从现在的 162 m,加高至 176.6 m,将增加淹没区面积 307.7 km²,淹没生产用地 1.57 万 hm²,其中耕地 1.48 万 hm²。已有的研究表明,在没有新的 POPs 输入的情况下,作为历史的积累,以前的土壤、沉积物和水体等已经从原来的汇集而逐渐成为 POPs 的释放源^[10-16],因此,淹没区土壤对未来丹江口水库水质可能具有重要影响。本文对丹江口水库淅川淹没区土壤中的 HCHs 和 DDTs 等有机氯农药的污染现状开展了监测调查,并且对这些污染物所造成的健康风险进行了评价,以便为南水北调中线水源地环境保护和环境管理措施的制定提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

研究区位于河南省淅川县,人口 15.6 万人,耕地 0.79 万 hm²。采样遵循《农田土壤环境质量监测技术规范》(NY/T395—2000)的有关准则。采集地点包括金河镇、大石桥乡、老城镇、淘河乡、盛湾镇、仓房镇、香花镇和马蹬镇 8 个乡镇。于 2008 年 6 月采集 18 个农田土壤样品,采用 GPS 定位,具体的采样点名称及分布见表 1 和图 1。采集农田土壤表层土(0~20 cm)约 500 g,去掉石块和草根等杂物后混匀,避光风干,研磨过 80 目筛,低温保存备用。

1.2 试验仪器与试剂

安捷伦气相色谱仪 (Agilent 6890),HP-5 石英毛

细管色谱柱(30 m×0.25 mm,i.d.×0.25 μm),⁶³Ni 电子捕获检测器(GC-μECD)。

试验所用二氯甲烷、正己烷,均为农残级,购自美国 Tedia 公司,有机氯农药标准溶液含 20 种有机氯农药,购自美国 Accustandard 公司,包括 HCHs (α-HCH、β-HCH、γ-HCH、δ-HCH)、DDTs(4,4-DDT、4,4-DDE、4,4-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、环氧七氯和甲氧 DDT。内标物为十氯联苯,回收率指示物为 4,4-二氯联苯。试验所

表 1 各采样点名称及地理坐标
Table 1 The station of the sampling sites

采样点编号	采样点名称	经度	纬度
1	陶岔	111°35'6.2"	32°40'6.0"
2	杜寨	111°33'31.2"	32°42'40.8"
3	渔场	111°32'11.1"	32°46'35.0"
4	北王营	111°32'20.6"	32°49'27.1"
5	白渡滩	111°24'0.4"	32°57'18.6"
6	卡房	111°25'8.0"	32°59'16.4"
7	徐家岭	111°17'48.5"	33°07'13.6"
8	张湾	111°20'34.1"	33°05'25.3"
9	什字港	111°20'21.5"	32°59'23.5"
10	小街	111°19'38.3"	33°00'52.4"
11	东岳庙	111°13'18.2"	33°02'23.9"
12	大石桥	111°09'40.6"	33°04'28.4"
13	余营	111°08'46.8"	33°03'22.1"
14	上周湾	111°07'26.8"	33°05'25.3"
15	姚营	111°16'43.4"	32°58'0.5"
16	衡营	111°13'53.8"	32°56'19.6"
17	宋湾	111°18'22.6"	32°57'6.9"
18	侯家坡	111°23'30.3"	32°47'59.5"

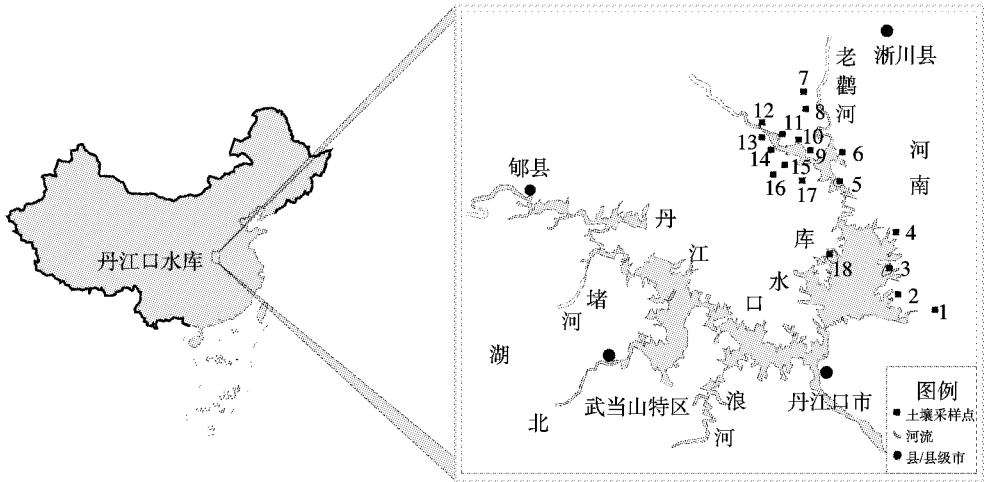


图 1 采样点分布图
Figure 1 The illustration of sampling distribution

用试剂未加说明时均为分析纯。试验用水为 Milipore 超纯水。

1.3 土壤样品分析

OCPs 的提取与纯化:准确称取 25 g 土壤样品,加入内标物,置于索氏提取器中,加入 120 mL 二氯甲烷,萃取 48 h。萃取后将提取液置于旋转蒸发器上浓缩至 1 mL 左右。然后过层析柱(无水硫酸钠、氧化铝和硅镁酸盐各 10 g,活化)分离净化,用 60 mL 正己烷淋洗,淋洗液先用旋转蒸发器浓缩,用氮气吹至近干,用正己烷定容至 0.5 mL,进行 GC 分析。

GC-ECD 分析:使用安捷伦气相色谱仪(Agilent-6890),HP-5 石英毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm, ID0.25 μm 液膜厚),⁶³Ni 电子捕获检测器(GC-μECD)。程序升温:初始温度为 150 ℃,以 10 ℃·min⁻¹ 速率升至 270 ℃,保持 3 min。进样口为无分流模式,温度为 250 ℃,吹扫流速为 15 mL·min⁻¹,吹扫时间为 0.5 min。检测器温度为 300 ℃。进样量为 1 μL。

GC-MS 分析:使用安捷伦气相色谱-质谱仪(Agilent 6890-5975)。色谱-质谱接口温度为 250 ℃,离子源温度为 230 ℃,离子化方式为 EI;电子能量为 70 eV,溶剂延迟时间为 3 min。全扫描定性,质量范围 40~500 amu,选择离子定量。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 确证进行定性分析。

1.4 质量控制

每个采样点做 3 个平行,检验溶剂空白,用完全相同的提取-净化步骤测试程序空白。试验过程中用指示物的回收率来监测和评价试验质量。随机抽取 30% 样品,在样品进行处理前加入内标物。以 25 g 土壤样品计算的方法检出下限范围为 0.01~0.3 ng·g⁻¹,回收率在 63%~97% 之间。

2 结果与讨论

2.1 农田土壤中 OCPs 的残留水平

对采集的淅川淹没区农田土壤进行 20 种有机氯农药分析,分析结果见表 2。从表 2 可以看出,农田土壤中有 2 种有机氯农药被检出,检出率为 94.4%~100%。被检出的两种化合物分别是 α-HCH 和 DDE,其中 α-HCH 的检出率达到 94.4%,平均值达到 40.31 ng·g⁻¹,而 DDE 的检出率达到 100%,平均值为 36.28 ng·g⁻¹,总有机氯含量范围为 15.16~279.93 ng·g⁻¹,平均值为 76.59 ng·g⁻¹。另外,淹没区土壤中 DDE 的残留量存在很强的变异性(变异系数 CV>100%),表明

表 2 淹没区农田土壤中 OCPs 统计
Table 2 Statistics of soil OCPs in Xichuan submerged area

化合物	含量/ng·g ⁻¹			变异系数	检出率
	范围	均值	标准差		
α-HCH	nd~107.55	40.31	24.08	59.7%	94.4%
DDE	1.42~237.56	36.28	63.62	175.3%	100%
ΣOCPs	15.16~279.93	76.59	67.83	88.7%	100%

注:nd 未检出,下同;所有结果均以风干土计。

土壤中 DDE 的残留状况受到一定的人为或自然因素的影响,在空间分布上有明显的差异。

按照国家土壤环境质量标准(GB 15618—1995),根据土壤应用功能和保护目标,划分为三类,分别执行三级标准。其中针对有机氯农药类六六六和滴滴涕的三级标准分别为:一级标准六六六/滴滴涕≤50 ng·g⁻¹,二级标准六六六/滴滴涕≤500 ng·g⁻¹,三级标准六六六/滴滴涕≤1 000 ng·g⁻¹(六六六为 4 种异构体总量,滴滴涕为 4 种衍生物总量)。图 2 为淹没区农田土壤各采样点 α-HCH 和 DDE 的分布特征图。对比标准可以得出,14 个样品 α-HCH 含量均符合一级标准,其余 4 个均符合二级标准;15 个样品 DDE 含量符合一级标准,其余 3 个均符合二级标准。因此可以认为,淅川淹没区农田土壤六六六和滴滴涕污染较轻,总体上处于良好状况,但无论是六六六还是滴滴涕都有几个点含量异常,有待进一步研究。

2.2 农田土壤中 HCHs 和 DDTs 的来源分析

HCHs 农药作为一种残留于环境中的主要有机氯农药,主要来源于工业纯六氯环己烷(HCH)和作为杀虫剂的林丹。工业品 HCH 中 α-HCH、β-HCH、γ-HCH、δ-HCH 和 ε-HCH 等异构体分别占总量的 60%~70%、5%~14%、12%~14%、2%~10%和 3%~5%^[17-18];而

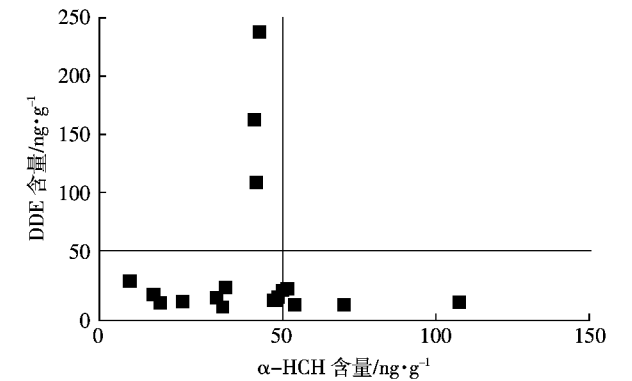


图 2 淹没区农田土壤 α-HCH 和 DDE 分布特征
Figure 2 Distribution of α-HCH and DDE in the soil from Xichuan submerged area

林丹中 γ -HCH 含量达 99% 以上。对于新的工业品 HCH, α/γ 比值在 4.6~5.8 之间; 对于林丹, α/γ 比值约为 0。 β -HCH 是环境中最稳定和最难降解的 HCH 异构体, 其他异构体在环境中长期存在的情况下最终会转型成 β -HCH^[19-20]。混合六六六中 α -HCH 与 γ -HCH 比值约为 4~7, 大于或小于该数值范围则说明发生了环境变化^[21]。本研究 94% 的样品都有 α -HCH 检出, 其他 3 种异构体均未检出, 因此可以认为近期并没有林丹和工业六氯环己烷的输入, 淹没区农田土壤中 α -HCH 可能来自早期残留, 也可能来自大气沉降。因为 α -HCH 相对于其他的异构体具有较高的亨利常数与蒸汽压^[22], 所以大气迁移对 α -HCH 来说是一个比较重要的过程, 这就可以解释为什么远离污染源的沉积物中也会有较高的 α -HCH 检出^[23]。

DDT 在厌氧条件下通过微生物降解还原脱氯转化为 DDD, 在好氧条件下则转化为 DDE^[24]。如持续存在 DDT 输入, DDT 在 DDTs 中的相对含量就会保持在较高水平; 反之, 则根据条件的不同, DDT 的相对含量就会不断降低, 而其相应的降解产物含量就会不断升高。本研究所有土壤样品均只有 DDE 检出, 因此淹没区农田土壤中 DDE 可能源自早期施用的 DDT 农药在好氧条件下分解产物。

2.3 与其他地区土壤 Σ HCHs 和 Σ DDTs 含量的比较

将浙川淹没区农田土壤中 Σ HCHs 和 Σ DDTs 含量与国内外其他地区进行了比较, 结果见表 3。可以看出, 研究区 Σ HCHs 含量都较其他区域高, 约是株洲土壤 Σ HCHs 平均含量的 40 倍, 惠州的 30 倍, 长沙的 24 倍, 衡阳和希腊北部的 6 倍, 安徽省、银川以及宜兴的 5 倍; 而 Σ DDTs 平均含量与株洲、衡阳和安徽省相当, 约是银川的 0.5 倍, 长沙和希腊北部的 2 倍, 宜

表 3 不同地区土壤 Σ HCHs 和 Σ DDTs 含量($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)

Table 3 Comparison of the concentration of Σ HCHs and Σ DDTs in the soil from different area($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)

研究区	Σ HCHs	Σ DDTs	文献
浙川淹没区	nd~107.55(40.31)	1.42~237.56(36.28)	本研究
衡阳	0.18~41.60(6.85)	6.66~124(45.65)	[25]
株洲	0.17~3.40(0.99)	4.83~75.30(28.35)	[25]
长沙	0.11~11.40(1.69)	3.54~42.70(19.60)	[25]
安徽省	0.053~894(8.01)	nd~1360(49.8)	[26]
银川	0.31~74.22(7.98)	0.28~1068.43(92.06)	[27]
惠州	0.03~10.40(1.40)	nd~32.62(4.98)	[28]
宜兴	5.70~12.30(8.6)	6.20~36.90(13.70)	[3]
希腊北部	1.55~10.1(5.59)	0.41~106(18.26)	[4]
澳大利亚北昆士兰	nd~58.59	nd~21.2	[29]

兴的 3 倍, 惠州的 7 倍。

2.4 浙川淹没区土壤中 OCPs 的生态风险评价

目前国内外还没有统一的土壤生态风险评价标准, 由于淹没区土壤将来会因水库蓄水容量扩大而成为库底, 将具有沉积物的特征, 本文借助加拿大和美国佛罗里达州的海洋和河口沉积物化学品风险评价标准^[30-31]以及美国国家环保局(EPA)和美国国家海洋大气局(NOAA)针对底泥和土壤中 OCPs 污染的含量标准来对浙川淹没区土壤中 OCPs 进行生态风险评价, 具体评价标准见表 4。指标 ERL (风险低值) 和 ERM (风险中值) 用来指示沉积物的风险程度: 若沉积物中污染物含量小于 ERL, 则极少产生负面效应(风险几率小于 10%); 若沉积物中污染物含量介于两者之间, 则偶尔发生负面生态效应(风险几率介于 10%~50%之间); 若沉积物中污染物含量大于 ERM, 则经常发生负面生态效应(风险几率大于 50%)。

表 4 沉积物中 PAHs 的风险评价指标及本文结果

Table 4 Risk assessment guideline values for PAHs in sediments and present results

化合物	评价标准/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$		土壤中 OCPs 含量/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$	<ERL 的比例	>ERM 的比例
	ERL	ERM			
DDE	2.2	26	1.42~237.56	5.5%	16.7%
α -HCH	3	12 000	nd~107.55	5.5%	0

注: 由于 α -HCH 没有单独的 ERL 和 ERM 标准值, 这里借用 Σ HCHs 标准值。

从表 4 可以看出, 样品中 α -HCH 含量小于 ERL 的比例为 5.5%, 其余均处于 ERL 和 ERM 之间, 说明淹没区农田土壤偶尔发生负面生态效应; 样品中 DDE 含量小于 ERL 的比例也为 5.5%, 但有 16.7% 的样品 DDE 含量大于 ERM, 说明淹没区部分区域农田土壤发生负面生态效应的风险机率大于 50%。因此, 从总体上看, 研究区农田土壤有机氯农药存在一定的生态风险。

3 结论

浙川淹没区农田土壤共有 α -HCH 和 DDE 两种有机氯农药检出。 α -HCH 含量范围是 nd~107.55 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 平均值为 40.31 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$; DDE 含量范围是 1.42~237.56 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 平均值为 36.28 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$; 总有机氯含量范围为 15.16~279.93 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 平均值为 76.59 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。浙川淹没区农田土壤中 α -HCH 和 DDE 含量基本上属于国家土壤环境质量标准一级标准, 土壤质量良好, 使用 ERL 和 ERM 对淹没区农田土壤中 α -HCH 和

DDE 进行潜在风险评价, 结果表明淹没区农田土壤存在一定的生态风险。与其他地区比较, ΣHCHs 含量偏高, ΣDDTs 含量相当。 $\alpha\text{-HCH}$ 可能来自早期残留, 也可能来自大气沉降; DDE 则可能源于早期残留。

参考文献:

- [1] Wania F, Mackay D. A global distribution model for persistent organic chemicals[J]. *Sci Total Environ*, 1995, 160/161:211-32.
- [2] Wania F, Mackay D. Tracking the distribution of persistent organic pollutants[J]. *Environ Sci Technol*, 1996, 30:390A-396A.
- [3] Hao H T, Sun B, Zhao Z H. Effect of land use change from paddy to vegetable field on the residues of organochlorine pesticides in soils[J]. *Environmental Pollution*, 2008, 156:1046-1052.
- [4] Chrysikou L, Gemenetzi P, Kouras A, et al. Distribution of persistent organic pollutants, polycyclic aromatic hydrocarbons and trace elements in soil and vegetation following a large scale landfill fire in northern Greece[J]. *Environment International*, 2008, 34:210-225.
- [5] Klánová J, Matykiewiczová N, Máčeka Z, et al. Petr Klán Persistent organic pollutants in soils and sediments from James Ross Island, Antarctica[J]. *Environmental Pollution*, 2008, 152:416-423.
- [6] Willett K L, Ulrich E M, Hites R A. Differential toxicity and environmental fates of hexachlorocyclohexane isomers[J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32:2197-2207.
- [7] 国家环境保护总局, 中国环境与发展国际合作委员会. 第三届中国环境与发展国际合作委员会第三次会议文件汇编[G]. 北京: 2004. 10. 29-10. 31:198.
State Environmental Protection Administration, China Council for International Cooperation on Environment and Development. The Third China International Cooperation on Environment and Development Committee at its third meeting of the compilation of documents[G]. Beijing: 2004. 10. 29-10. 31:198.
- [8] Wei D B, Kameya T, Urano K. Environmental management of pesticidal POPs in China: Past, present and future[J]. *Environment International*, 2007, 33(7):894-902.
- [9] 刘宁. 南水北调中线一期工程丹江口大坝加高方案的论证与决策[J]. 水利学报, 2006, 38(8):899-905.
LIU Ning. Study on heightening schemes of Danjiangkou Reservoir for first stage of Middle Route South-to-North Water Transfer Project[J]. *Journal of Hydraulic Engineering*, 2006, 38(8):899-905.
- [10] Harner T, Mackay D, Jones K C. Model of the long-term exchange of PCBs between soil and the atmosphere in the southern UK[J]. *Environ Sci Technol*, 1995, 29:1200-1209.
- [11] Horath R F, Sweet C I, Plouff C J. Surface exchange and transport processes governing atmospheric PCB levels over Lake Superior [J]. *Environ Sci Technol*, 1997, 31:842-852.
- [12] 安太成, 陈嘉鑫, 傅家漠, 等. 珠三角地区 POPs 农药的污染现状及控制对策[J]. 生态环境, 2005, 14:981-986.
AN Tai-cheng, CHEN Jia-xin, FU Jia-mo, et al. The Pollution situation and control strategy of persistent organic pollutants in the Pearl River delta, China[J]. *Ecology and Environment*, 2005, 14:981-986.
- [13] 张祖麟, 洪华生, 陈伟琪, 等. 闽江口水、间隙水和沉积物中有机氯农药的含量[J]. 环境科学, 2003, 24:117-120.
ZHANG Zu-lin, HONG Hua-sheng, CHEN Wei-qi, et al. Contents of organochlorine pesticides in water, pore water and sediment in Minjiang River Estuary of China[J]. *Environment Science*, 2003, 24:117-120.
- [14] Mackay A, Gschwend A. Enhanced concentrations of PAHs in groundwater at a coal Tar Site[J]. *Environ Sci Technol*, 2001, 35:1320-1328.
- [15] Garcoa-Junco M, Gomez-Iahoz C, Niqui-Arroyo J. Biosurfactant and biodegradation enhanced partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons from nonaqueous-phase liquids[J]. *Environ Sci Technol*, 2003, 37:2988-2996.
- [16] Yeom I T, Ghosh M M, Cox C D. Kinetic aspects of surfactant solubilization of soil-bound polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. *Environ Sci Technol*, 1996, 30:1589-1595.
- [17] Xiao H, Li N Q, Wania F. Compilation, evaluation, and selection of physicochemical property data for α -, β -, and γ -Hexachlorocyclohexane[J]. *J Chem Eng Data*, 2004, 49:173-185.
- [18] 吕建霞, 王亚韡, 张庆华, 等. 天津大沽排污河口沉积物多溴联苯醚、有机氯农药和重金属的污染趋势[J]. 科学通报, 2007, 52(3):277-282.
LV Jian-xia, WANG Ya-hua, ZHANG Qing-hua, et al. Pollution trends of polybrominated diphenyl ethers, organochlorine pesticides and heavy metal in estuarine sediments in Taku River, Tianjin[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2007, 52(3):277-282.
- [19] Rekha P N, Ambujam N K, Krishnani K K, et al. Groundwater quality in paper mill effluent irrigated area with special reference to organochlorine residues and heavy metals[J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 2004, 72:312-318.
- [20] 赵炳梓, 张佳宝, 朱安宁, 等. 黄淮海地区典型农业土壤中六六六和滴滴涕的残留量研究 II. 空间分布及垂直分布特征[J]. 土壤学报, 2005, 42(6):916-922.
ZHAO Bing-zi, ZHANG Jia-bao, ZHU An-ning, et al. Residues of HCH and DDT in typical agricultural soils of Huang-Huai-Hai Plain, China II. Spatial variability and vertical distribution of HCH and DDT[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2005, 42(6):916-922.
- [21] Kristine L W, Elin M U, Ronald A H. Differential toxicity and environmental fates of hexachlorocyclohexane isomers[J]. *Environ Sci Technol*, 1998, 32:2197-2207.
- [22] Suntio L R, Shiu W Y, Mackay D, et al. Critical review of Henry's constant for pesticides[J]. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 1988, 103:1-59.
- [23] Villeneuve J P, Cattini C, Mee L D. Persistent organochlorine residues in sediments from the Black Sea[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2002, 44:122-133.
- [24] 孙剑辉, 王国良, 张干, 等. 黄河中下游表层沉积物中有机氯农药含量及分布[J]. 环境科学, 2007, 28(6):1332-1337.
SUN Jian-hui, WANG Guo-liang, ZHANG Gan, et al. Distribution of organochlorine pesticides in surface sediments from the middle and lower reaches of the Yellow River[J]. *Environment Science*, 2007, 28(6):1332-1337.

- [25] 郝红涛, 孙 波, 周生路, 等. 太湖地区蔬菜地土壤中有机氯农药残留的变化[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(3): 862–866.
HAO Hong-tao, SUN Bo, ZHOU Sheng-lu, et al. Changes of organo-chlorine pesticides (OCPs) residues in vegetable soil in Taihu Lake Area[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(3): 862–866.
- [26] 史双昕, 邵丁丁, 周 丽, 等. 安徽省土壤中有机氯杀虫剂的残留状况研究[J]. 环境科学学报, 2007, 27(9): 1534–1541.
SHI Shuang-xin, SHAO Ding-ding, ZHOU Li, et al. Study on residues of organochloride pesticides in soils of Anhui Province[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2007, 27(9): 1534–1541.
- [27] 王 伟, 李兴红, 陆 海, 等. 银川城市土壤中有机氯农药残留及其潜在风险[J]. 温州大学学报(自然科学版), 2008, 29(2): 32–37.
WANG Wei, LI Xing-hong, LU Hai, et al. Residual and potential risk of organochlorine pesticides in urban soils of Yinchuan City[J]. *Journal of Wenzhou University(Natural Sciences)*, 2008, 29(2): 32–37.
- [28] 朱文转, 李传红, 谭 镇, 等. 惠州市农业土壤中有机氯农药的残留[J]. 环境化学, 2007, 26(3): 407–408.
ZHU Wen-zhuan, LI Chuan-hong, TAN Zhen, et al. Residues of organochlorine pesticides in agricultural soil, Huizhou City[J]. *Environment Chemistry*, 2007, 26(3): 407–408.
- [29] Cavanagh J E, Brunskill G J, Coventry R J. Organochlorine pesticide residue in soil and sediment of the Herbert and Burdekin River regions—implications for contamination of the Great Barrier Reef[J]. *Mar Pollut Bull*, 1999, 39: 367–375.
- [30] Long E R, Macdonald D D, Smith S L, et al. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments[J]. *Environ Manage*, 1995, 19: 81–97.
- [31] McCready S, Birch G F, Long E R, et al. An evaluation of Australian sediment quality guidelines[J]. *Arch Environ Contam Toxicol*, 2006, 50: 306–315.