

珠江三角洲土壤中有机氯农药的分布特征

迭庆杞, 聂志强, 黄启飞*, 朱晓华

(中国环境科学研究院, 北京 100012)

摘要:对我国珠江三角洲地区土壤中有机氯农药的污染水平、分布特征和可能来源进行了研究。结果表明, 17种有机氯农药在珠三角地区土壤中大部分被检出, 其中13种检出率为100%。有机氯农药总残留量($\sum_{17}\text{OCPs}$)为7.40~35.1 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 平均为16.7 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。DDTs和HCHs是土壤中主要的有机氯农药污染物, 其残留量分别达1.83~16.6 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和2.62~11.8 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。对DDT降解产物的分布特征进行了研究, 并首次分析了珠三角土壤中DDTs降解产物DDMU[Bis(chlorophenyl)-1-chloroethylene]和DBP(Dichlorobenzophenone)的残留量, 分别为ND~1.42 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和0.14~1.82 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。DDTs和HCHs的污染特征表明, 珠三角地区土壤中HCHs主要来自于早期HCHs农药的使用, 部分地区还可能存在着林丹(γ -六氯环己烷)等新输入源; DDTs主要来源于历史使用, 但部分地区有三氯杀螨醇等新污染源的输入。

关键词:有机氯农药; DDT代谢产物; 土壤; 分布特征

中图分类号: X171.5 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2014)02-0298-07 doi:10.11654/jaes.2014.02.014

Organochlorine Pesticides (OCPs) in Soils of Pearl River Delta, China

DIE Qing-qi, NIE Zhi-qiang, HUANG Qi-fei*, ZHU Xiao-hua

(Chinese Research Academy of Environmental Science, Beijing 100012, China)

Abstract: Organochlorine pesticides (OCPs) could exist in the environment for long time though they had been phased out. This study investigated concentrations, distribution and possible sources of OCPs in surface soils in the Pearl River Delta, south China. Most of the 17 OCPs were detected in the soils. The detection rates were 100% for 13 OCPs. Total concentrations of all 17 OCPs ($\sum_{17}\text{OCPs}$) ranged from 7.40 to 35.1 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ with a mean of 16.7 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$. Of OCPs, DDTs and HCHs were the major components in the soils, with concentrations ranging from 1.83~16.6 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ and 2.62~11.8 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively. In addition, DDT metabolites, such as DDMU and DBP, were also detected in the soils. They ranged from ND~1.42 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, and 0.14 to 1.82 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively. Source assessments indicated that most of the HCHs in the soils came from historical applications of HCHs, but some from lindane (γ -HCH) use. Historical applications of DDTs contributed to its major part in the soils. Additionally, inputs of dicofol mixture were also new sources of OCPs in this region.

Keywords: organochlorine pesticides (OCPs); DDT metabolites; soil; distribution

大多数有机氯农药具有生物累积性、高毒性、难降解性和远距离传输性等 POPs 特性^[1]。从 20 世纪 50 年代开始, 滴滴涕 (DDTs) 和六六六 (HCHs) 在我国作为杀虫剂广泛应用, 直到 1983 年被禁止生产和使用。在此期间, 我国共生产 490 万 t 的 HCHs 和 40 万 t 的

DDTs, 分别占到了全球产量的 33% 和 20%^[2]。2001 年《关于持久性有机污染物 (POPs) 的斯德哥尔摩公约》签订后, 中国已经停止了大多数有机氯农药的生产和使用, 按照公约规定对氯丹、六氯苯、灭蚊灵和滴滴涕 4 种有机氯农药申请了 5 年的特定豁免。因此, 随后尚有少量滴滴涕、六氯苯、氯丹和灭蚊灵在生产和使用, 直到 2009 年 5 月已全面禁止生产使用。此外, 我国目前可能仍在生产和使用硫丹, 其年产量达 2400 t (<http://chm.pops.int/Implementation/NewPOPs/TheNew-POPs/tabid/672/Default.aspx>)。随着 POPs 在全球范围

收稿日期: 2013-07-19

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51178439); 国家环境保护公益性行业科研专项 (201009026 和 201209020)

作者简介: 迭庆杞 (1988—), 男, 河南南阳人, 硕士。

E-mail: dqq2037@163.com

* 通信作者: 黄启飞 E-mail: huangqf@craes.org.cn

内的削减和控制,近几十年来大气、土壤、沉积物、食物和人乳中有机氯农药的浓度已经显著下降^[3]。但是由于这类物质的环境持久性,它们仍然广泛地存在于自然界中,并且通过生物积累和放大效应继续对生态系统和人体健康造成广泛而持久的影响。

我国的有机氯农药使用区域主要在东部和东南部地区。珠江三角洲地处大陆南端,位于广东省中南部,海陆交通便利,轻工业发达,有制糖、造纸、机械、化工、造船等工业,是历史上有机氯农药的主要使用地区之一。对这一地区水体与生物体中的有机氯农药残留已经开展较多研究,在河流沉积物、入海口沉积物、河水中均检出高浓度的 DDTs,如珠江口水生生物体(软体动物和鱼)中 DDTs 的残留量居世界前位^[4]。另外,香港和广州地区人乳中 DDTs 的残留量,也高于世界其他发达国家,具有较高的人体健康风险。近年来,尽管对珠江三角洲人口密集区土壤 OCPs 的污染状况已有不少研究报道^[5-6],但对整个珠三角地区土壤 OCPs 污染状况报道还不够全面。DDTs 的代谢产物 DDMU 和 DBP 对 DDTs 的代谢发挥着重要作用,并对人体健康构成潜在风险^[7-10],但对 DDTs 的这些代谢产物的研究经常被忽略,没有引起应有的重视^[11]。本文按照网格法布点,对珠江三角洲土壤中多种 OCPs (包括其代谢产物)的残留现状和分布特征进行深入研究,并对其污染来源进行了识别和评价,以期对整个珠江流域 OCPs 的风险评价、环境管理提供基础数据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

以该区域内经济发达、环境负荷重的几个城市(广州市、东莞市、佛山市、中山市、深圳市)为研究对象,选取 80 km×80 km 的范围,兼顾该区域城市布局以及工农业生产现状,按照网格法布点(图 1),采用五点法采集表层 20 cm 的土壤样品 80 个,按照采样区域 4 个样品混合成 1 个样品,得到 20 个混合样品。

1.2 分析测定方法

1.2.1 样品预处理

土壤样品经冷冻干燥后,去除石块、植物等物质,研磨过 80 目筛。将 15.0 g 干燥的土壤样品装入加速溶剂提取仪的 34 mL 萃取池中,加入一定量的回收率指示物 2,4,5,6-四氯间二甲苯(TMx)后上机萃取。所用溶剂体系为正己烷和丙酮混合液(V:V 为 1:1)。加热温度 100 °C,静态萃取时间为 10 min;萃取压力

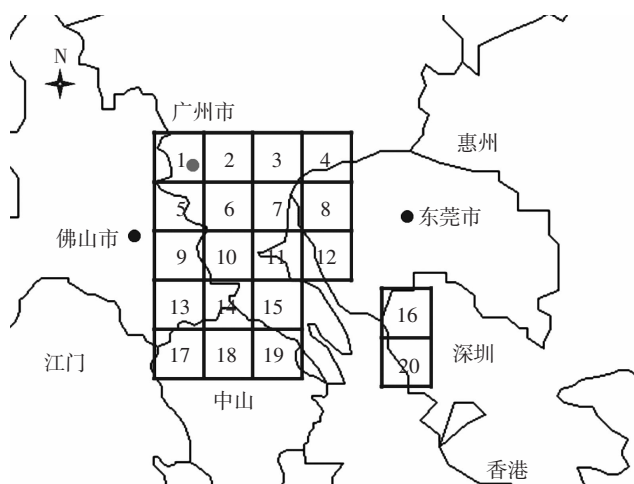


图 1 珠三角地区土壤采样点分布

Figure 1 Soil sampling sites in the Pearl River Delta

为 1.034×10^7 Pa (1500 psi),萃取循环 2 次。将萃取液转移至 200 mL 锥形瓶中,加入 20 g 铜片和一定量的无水硫酸钠脱硫,再转到旋转蒸发器上浓缩至约 2 mL,用正己烷替换溶剂后待净化。净化采用 Florisil 柱(10 g,直径 12 mm),先用 10 mL 正己烷预淋洗,再用 30 mL 正己烷/二氯甲烷(4:1)洗脱。洗脱液旋转蒸发浓缩至 1~2 mL,最后经高纯氮气氮吹至干,正己烷定容至 0.2 mL,加入一定量的内标化合物五氯硝基苯后上机分析。

1.2.2 仪器条件与方法控制

仪器分析:采用 HP 6890 气相色谱(GC)仪,配以 ^{63}Ni 电子捕获检测器(μECD)。色谱柱为 HP-5MS 毛细管柱(50 m×0.25 mm×0.25 μm ,美国 Agilent Co. L td.),载气为高纯氦气,柱流量为 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$;进样量为 $1.0 \mu\text{L}$,不分流进样。进样口温度 250 °C,检测器温度为 315 °C。柱升温程序:初始温度 60 °C(保持 2 min),以 $6 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升至 200 °C,再以 $1 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升至 210 °C,最后以 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升至 290 °C,并保持 10 min。用气相色谱/质谱联用仪(Agilent 7890A/5975C)在相同色谱条件下确认标准样品中各物质的流出顺序,采用 GC/ECD 的保留时间定性,内标法定量。

质量控制:实验过程中的质量控制/质量保证(QA/QC)参照 US EPA 8081A 和 8082 方法,包括平行样测定、加标回收率测定等,同时每隔 10 个样品,进溶剂空白、标准溶液以及过程空白。

土壤回收率:采用经过有机溶剂超声萃取风干后的土壤 15.0 g,加入有机氯农药每种 50 ng, TMx 100

ng。用 6 个平行样,完全按照土壤的分析步骤进行分析,计算各物质的回收率和变异系数。各物质检测限采用 3 倍信噪比作为仪器定量检测下限。空白样的方法同回收率方法实验,不同点仅在于只加入回收率指示剂而不加入目标污染物标样。

土壤样品回收率指示剂 TMX 的平均加标回收率为 78.8%,目标污染物 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -HCH、 α -氯丹、 γ -氯丹、 α -硫丹、 β -硫丹、 o, p' -DDE、 p, p' -DDE、 o, p' -DDD、 p, p' -DDD、 o, p' -DDT、 p, p' -DDT、 p, p' -DDMU、 p, p' -DBP 和三氯杀螨醇的加标回收率为 79.3%~119.3%,标准偏差均小于 14.0%,方法检测限范围为 0.05~0.35 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。用于定量的 17 种 OCPs 的标样、回收率指示物和内标化合物购自北京百灵威科技有限公司。

2 结果与讨论

2.1 土壤中有有机氯农药残留现状

表 1 为珠三角土壤中 OCPs 残留量统计分析结果。可以看出,OCPs 在珠三角土壤中均存在不同程度的污染,除了 5 种 OCPs 外(p, p' -DDE、 α -硫丹、 α -氯丹、DDMU、三氯杀螨醇),其他 OCPs 在所有样品中均被检出。由此可知,OCPs 在珠三角土壤环境中有着广泛的分布,有机氯农药总残留量($\sum_{17}\text{OCPs}$)范围为 7.40~35.1 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,平均为 16.7 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。HCHs 残留量为 2.62~11.8 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (均值为 6.52 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$),DDTs 残留量为 1.83~16.6 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (均值为 5.77 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$),说明 HCHs 和 DDTs 是珠三角土壤中有有机氯农药的主要污染物。其他有机氯农药,除了硫丹在部分采样点残留量稍高外,其余均较低。依据我国土壤环境质量标准(GB 15618—1995)对 HCHs 和 DDTs 的规定(一级土壤标准限量为 50 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$),可以看出本研究的结果并未超出此标准。

表 2 总结了近年来珠三角地区土壤中 HCHs 和 DDTs 的残留水平,可以看出:本研究土壤中 HCHs 残留量稍高于其他研究中报道的 HCHs 残留量,但 DDTs 残留量相对要低于其他研究报道的值(稍高于 2002 年珠三角菜地)。同时也发现,珠三角土壤中 HCHs 残留量自 2002 年以来变化较小,而 DDTs 残留量在 2004—2008 年间出现大幅度的增加,说明这段时间内可能存在新的 DDTs 源的输入。随着我国 DDTs 的禁止生产、使用(环保部公告 2009 年第 23 号)和土壤中残留的 DDTs 不断地降解和转化,DDTs 的残留量又出现明显的下降。根据相关研究者的估

表 1 珠三角土壤 OCPs 残留量统计

Table 1 Statistic values of OCP residues in soils from the Pearl River Delta

化合物	浓度范围/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$	均值/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$	中位数/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$	检出率
α -HCH	0.41~9.05	2.95	2.06	100%
β -HCH	0.13~3.19	0.97	0.79	100%
γ -HCH	0.20~2.02	0.94	0.88	100%
δ -HCH	0.24~4.69	1.65	1.31	100%
o, p' -DDE	0.12~2.62	0.66	0.41	100%
p, p' -DDE	ND~1.27	0.27	0.29	90%
o, p' -DDD	0.10~3.15	0.59	0.26	100%
p, p' -DDD	0.05~4.30	1.35	0.73	100%
o, p' -DDT	ND~3.44	0.94	0.47	100%
p, p' -DDT	0.69~9.25	1.95	1.21	100%
α -硫丹	ND~9.06	1.63	0.50	70%
β -硫丹	0.07~2.79	0.74	0.50	100%
α -氯丹	ND~3.36	0.55	0.10	55%
γ -氯丹	0.16~0.91	0.39	0.38	100%
DBP	0.14~1.82	0.52	0.42	100%
DDMU	ND~1.42	0.29	0.25	90%
三氯杀螨醇	ND~1.83	0.31	0.11	80%
氯丹	0.24~3.83	0.94	0.50	—
HCHs	2.02~11.8	6.52	6.23	—
DDTs	1.83~16.6	5.77	5.11	—
$\sum_{17}\text{OCPs}$	7.40~35.1	16.7	14.9	—

算,珠三角土壤中仍残留有 180 t DDTs^[12],可能将在相当长的时间内成为该区域环境中重要的污染来源。因此,对该地区土壤中 DDTs 的持续性监测研究很有必要。

2.2 土壤中 HCHs 分布特征和源识别

图 2 为珠三角土壤中 HCHs 同分异构体的组成。由于各异构体的结构不同,导致其在环境中的行为也不同。Willett 的研究认为 HCHs 四种异构体在环境中的降解速度依次为 α -HCH > γ -HCH > δ -HCH > β -HCH。由图 2 可见, α -HCH 为土壤中 HCHs 的主要组分,占 HCHs 的 11.4%~81.4%,平均占 42.7%;其次为 δ -HCH,平均占 26.1%,说明土壤中的 HCHs 可能还未达到降解平衡。六六六和林丹的使用是环境中 HCHs 的直接来源,六六六的主要成分大致为 α -HCH(67%)、 β -HCH(8%)、 γ -HCH(15%) 和 δ -HCH(7.5%),林丹的主要成分为 γ -HCH(99%)。各异构体之间物理化学性质的差异,以及各异构体之间可能的相互转化,使得 HCHs 残留中各异构体组成特征可以作为环境中 HCHs 变化情况的指标^[13]。环境中 α -HCH/ γ -HCH 的比值常可以揭示 HCHs 的输入源,即

较高的 α -HCH/ γ -HCH 比值表明 HCHs 来源于历史上商业 HCHs 的使用,较低的 α -HCH/ γ -HCH 比值则表明近期林丹的输入。HCHs 的异构体中, α -HCH/ γ -HCH 比值一般在 4~7 之间,大于或小于这个范围,都说明存在环境变化的因素^[18],如果 α -HCH/ γ -HCH 的比值接近于 1,则意味着有新的 γ -HCH 输入。本次研究中,土壤中 α -HCH/ γ -HCH 的比值为 0.44~14.6,平均为 4.13,介于 4~7 之间,表明珠三角土壤中的 HCHs 主要来源于历史上六六六的使用。但是部分采样点的 α -HCH/ γ -HCH 比值不在这个范围内,说明这些地区的 HCHs 同系物之间由于外界环境(如温度、湿度、光照等)的变化已发生了明显的转化,少数采样点的该比值非常接近 1,提示可能有新的 γ -HCH 进入研究区土壤环境中。

Arantazu Urzelai^[19]以污染物对土壤无脊椎动物的毒性影响为基准计算得出,对于标准土壤(28%粘土,4%有机质)的生态系统, α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH (Lindane)能引起土壤中 50%物种的风险浓度分别为 100、40、10 000 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, γ -HCH 的 10%物种风险浓度为 80 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。由表 1 可知,珠三角地区土壤中 HCHs 的残留量范围为 2.02~11.8 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,均低于 80 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,

所以土壤中 HCHs 生态风险较低。

2.3 土壤中 DDTs 分布特征和源识别

图 3 为珠三角土壤中 DDTs 的组成,其中残留量最高的是 p,p'-DDT。DDT 的降解产物主要有两种:厌氧产物 DDD 和好氧产物 DDE,在本研究中 DDE/DDD 为 0.04~3.80,平均为 0.83,表明 DDTs 在该区域土壤中的转化途径主要以厌氧为主。DDT/(DDE+DDD)可以用来判断是否有新的 DDT 进入环境,若 DDT/(DDD+DDE)>1,则认为有新的 DDT 进入环境^[20]。本研究中,DDT/(DDE+DDD)为 0.25~7.97,平均为 1.42,反映了土壤中可能存在 DDT 的新源输入。传统的 DDTs 类农药以 p,p'-DDT 为主,o,p'-DDT/p,p'-DDT 比值在 0.2~0.3 之间;而三氯杀螨醇则以 o,p'-DDT 为主,o,p'-DDT/p,p'-DDT 比值在 1.3~9.3 之间^[21-22]。本研究中,o,p'-DDT/p,p'-DDT 为 0~3.3,平均为 0.61,可见,珠三角地区土壤中 o,p'-DDT 组分所占比例较传统 DDTs 农药大,这可能与珠三角地区使用三氯杀螨醇有关。

据报道,20 世纪 80 年代印度环境中 DDTs 的浓度分布为:沉积物(0.1 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)、土壤(0.3 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)、蚯蚓(4.0 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)、鲟鱼(0.3 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)、梭子鱼(3.0 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)。

表 2 珠三角土壤中 HCHs 和 DDTs 残留量的时间变化($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)

Table 2 Temporal changes of HCHs and DDTs in soils from the Pearl River Delta

区域	采样时间	Σ HCHs	Σ DDTs	References
珠三角菜地	2002	ND~16.11(1.77)	0.05~36.33(4.23)	[4]
珠江口土壤	2002—2005	ND~104.38(5.9)	ND~157.75(10.18)	[13]
广州农地	2004	0.2~103.9(4.4)	7.6~662.9(67.3)	[14]
广州市	2007	0.29~14.90(3.07)	ND~697.70(85.5)	[15]
广州、佛山、东莞	2008	0.19~42.3(4.42)	3.58~831(82.1)	[5]
广东北江上游	2010.11	0.10~19.6(0.53)	1.82~60.3(8.57)	[16]
珠三角地区	2012.04	2.62~11.4(6.52)	1.83~16.58(5.77)	本研究

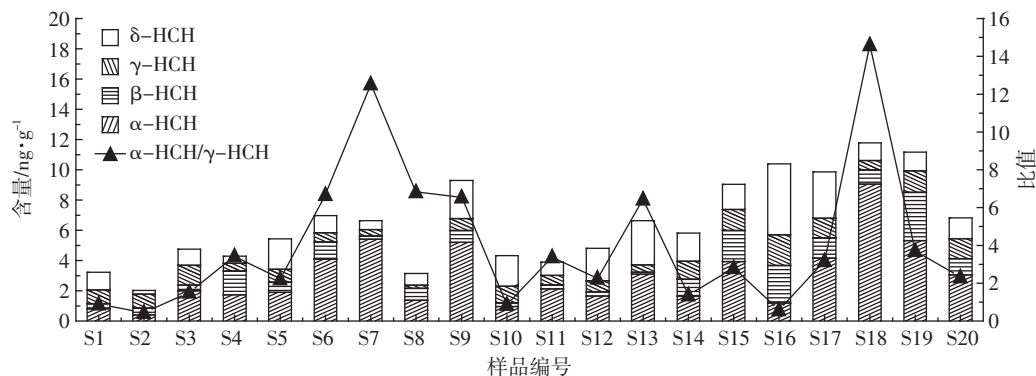


图 2 珠三角土壤中 HCHs 的组成

Figure 2 Compositions of HCHs in soils from the Pearl River Delta

kg^{-1})、银鸢鲛($67 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)、苍鹭($20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)、乌鸦($51 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)、秃鹰($95 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$),在这些生物体中呈现出明显的食物链放大效应^[23]。Jong-bloed^[24]等利用简单的食物链,计算出对于鸟类消费者的土壤 DDTs 最大允许浓度为 $11 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,对于哺乳动物为 $190 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,对土壤生物体则为 $10 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 。珠三角地区土壤中 DDTs 平均浓度为 $5.77 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,且某些采样点高于鸟类和土壤生物体的最大允许浓度,说明该地区土壤中的 DDTs 已具有一定的生态风险。

2.4 珠三角土壤中 DDT 降解产物分布特征

DDT 在土壤中的降解是涉及生物、化学与物理的复杂过程,既可通过脱氯化氢形成 DDE,也可通过还原性脱氯形成 DDD。在无氧条件下,进一步降解产生 DDMS[2,2-bis(chlorophenyl)-1-chloroethane]、DDMU,DDOH[2,2-bis(chlorophenyl)ethanol]、DDA[2,2-bis(chlorophenyl)acetic acid]、DDM[bis(p-chlorophenyl)-methane]及终产物 DBP,降解过程中不产生二氧化碳^[25-26]。本次研究中对 DDT 的降解产物进行了检测,结果发现土壤中存在痕量的 DBP 和

DDMU,且其残留量大小为 $\text{DDD} > \text{DDE} > \text{DBP} > \text{DDMU}$ (图4),说明该区域土壤中 DDD 仍是 DDT 代谢产物的主要成分。虽然土壤中 DDT 的降解产物(DDMU 和 DBP)残留量较低,但是有研究表明这些降解产物由于生物放大作用仍会通过食物链对环境产生危害。与 DDTs 相比,这些代谢产物往往被研究者所忽略,鉴于其可能存在的环境风险^[27],应该加大对 DDT 降解产物的关注和研究。

3 结论

(1)珠三角土壤中 OCPs 的主要成分是 DDTs 和 HCHs,其次为硫丹,其残留量范围依次为 $2.02 \sim 11.77$ 、 $1.83 \sim 16.58$ 、 $0.07 \sim 9.47 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,都没有超过土壤环境质量标准。本文也首次发现 DDT 的二级降解产物 DDMU 和 DBP 在该区域的土壤中广泛存在。

(2)利用 HCHs 和 DDTs 异构体分布特征对其进行的源分析表明,大部分地区土壤中 HCHs 主要来自于历史上 HCHs 的使用,少部分地区受林丹使用的影响 γ -HCH 残留量较高。土壤中 DDT 和(DDE+DDD)

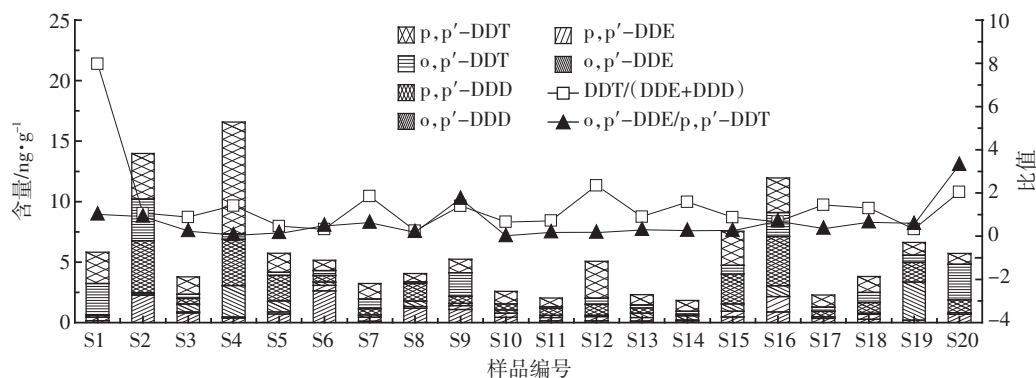


图3 珠三角土壤中 DDTs 的组成

Figure 3 Compositions of DDT-related compounds in soils from the Pearl River Delta

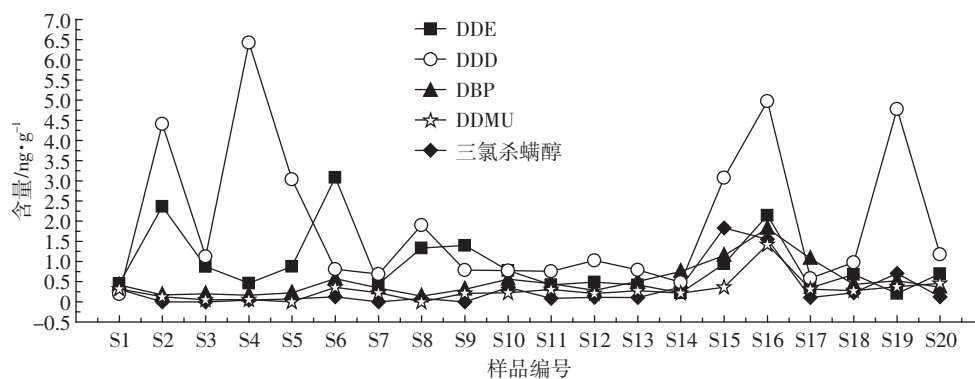


图4 土壤中 DDT 代谢产物和三氯杀螨醇残留量

Figure 4 Concentrations of DDT metabolites and dicofol in soils from the Pearl River Delta

比值表明,该地区存在新 DDT 源的输入,且 o,p' -DDT/ p,p' -DDT 比值表明这可能与使用三氯杀螨醇的历史有关。

(3)近十年来土壤中 HCHs 残留量尚未出现明显下降趋势,而 DDTs 的残留量出现过增高的趋势,后又随时间推移下降。虽然目前珠三角土壤中有机氯农药残留量没有超过土壤环境质量标准,但是 DDTs 对鸟类和土壤生物体存在一定的生态风险,且 POPs 具有生物累积和生物放大效应,应对其进行持续关注,尤其对 OCPs 代谢产物予以更深入的研究很有必要。

参考文献:

- [1] Wong M H, Poon B H T. Sources, fates and effects of persistent organic pollutants in China, with emphasis on the Pearl River Delta[M]//Heidolre F. Persistent organic pollutants. Springer Berlin Heidelberg, 2003: 355-369.
- [2] 华小梅,单正军.我国农药的生产、使用状况及其污染环境因子分析[J].环境科学进展,1996,4(2):33-45.
HUA Xiao-mei, SHAN Zheng-jun. The production and application of pesticides and factor analysis of their pollution in environment in China[J]. *Advances in Environmental Science*, 1996, 4(2):33-45.
- [3] Nakata H, Kawazoe M, Arizono K, et al. Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyl residues in foodstuffs and human tissues from China: Status of contamination, historical trend, and human dietary exposure[J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2002, 43(4):473-480.
- [4] Monirith I, Ueno D, Takahashi S, et al. Asia-Pacific mussel watch: Monitoring contamination of persistent organochlorine compounds in coastal waters of Asian countries[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2003, 46(3): 281-300.
- [5] 马骁轩,冉勇.珠江三角洲土壤中的有机氯农药的分布特征[J].生态环境学报,2009,18(1):134-137.
MA Xiao-xuan, RAN Yong. The research for organochlorine pesticides in soils of the Pearl River Delta[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2009, 18(1):134-137.
- [6] 马瑾,周永章,张天彬,等.珠三角典型区域土壤有机氯农药(OCPs)多元统计分析:以佛山顺德区为例[J].土壤,2008,40(6):954-959.
MA Jin, ZHOU Yong-zhang, ZHANG Tian-bin, et al. Residues of OCPs in soils of typical area of Pearl River Delta, South China: A case study in Shunde, Foshan City[J]. *Soils*, 2008, 40(6):954-959
- [7] Xing Y N, Guo Y, Xie M, et al. Detection of DDT and its metabolites in two estuaries of South China using a SPME-based device: First report of p,p' -DDMU in water column[J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157(4):1382-1387.
- [8] Wan Y, Hu J, Liu J, et al. Fate of DDT-related compounds in Bohai Bay and its adjacent Haihe Basin, North China[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2005, 50(4):439-445.
- [9] Guo Y, Zhang B Z, Meng X Z, et al. Occurrence and fate of 1-Chloro-2,2-bis(4-chlorophenyl) ethene in the environment of the Pearl River Delta, South China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(9): 3073-3079.
- [10] Yu H Y, Bao L J, Liang Y, et al. Field validation of anaerobic degradation pathways for dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) and 13 metabolites in marine sediment cores from China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(12):5245-5252.
- [11] Tang Z, Huang Q, Yang Y, et al. Organochlorine pesticides in the lower reaches of Yangtze River: Occurrence, ecological risk and temporal trends[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2013, 87:89-97.
- [12] Zhang H, Li X, Luo Y, et al. Depth distribution of polychlorinated biphenyls in soils of the Yangtze River Delta region, China[J]. *Geoderma*, 2011, 160(3):408-413.
- [13] 杨国义,万开,张天彬,等.广东省典型区域农业土壤中六六六(HCHs)和滴滴涕(DDTs)的残留及其分布特征[J].环境科学研究,2008,21(1):113-117.
YANG Guo-yi, WAN Kai, ZHANG Tian-bin, et al. Residues and distribution character of HCHs and DDTs in agricultural soils from the typical areas of Guangdong Province[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2008, 21(1):113-117.
- [14] Gao F, Jia J, Wang X. Occurrence and ordination of dichlorodiphenyltrichloroethane and hexachlorocyclohexane in agricultural soils from Guangzhou, China[J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2008, 54(2):155-166.
- [15] 朱晓华,杨永亮,潘静,等.广州部分区域表层土壤中有机氯农药分布特征[J].环境科学研究,2012,25(5):519-525.
ZHU Xiao-hua, YANG Yong-liang, PAN Jing, et al. Distribution and characteristics of OCPs in surface soils in certain districts of Guangzhou [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2012, 25(5):519-525.
- [16] 岳强,管玉峰,涂秀云,等.广东北江上游流域农田土壤有机氯农药残留及其分布特征[J].生态环境学报,2012,21(2):321-326.
YUE Qiang, GUAN Yu-feng, TU Xiu-yun, et al. Residual and distribution of organochlorine pesticides in agricultural soils from the upper watershed of Beijiang River in Guangdong Province, China[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2012, 21(2):321-326.
- [17] Willett K L, Ulrich E M, Hites R A. Differential toxicity and environmental fates of hexachlorocyclohexane isomers[J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(15):2197-2207.
- [18] Kim S K, Oh J R, Shim W J, et al. Geographical distribution and accumulation features of organochlorine residues in bivalves from coastal areas of South Korea[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2002, 45(1):268-279.
- [19] Urzelai A, Vega M, Angulo E. Deriving ecological risk-based soil quality values in the Basque Country[J]. *Science of the Total Environment*, 2000, 247(2):279-284.
- [20] 李永进,汤玉喜,吴敏,等.洞庭湖退田还湖滩地杨树人工林土壤 DDT 残留特征及风险评价[J].东北林业大学学报,2010,38(5):66-67.
LI Yong-jin, TANG Yu-xi, WU Min, et al. Distribution of DDT in beach soils of poplar plantation for converting cropland in to lake in Dongting Lake Area and its risk evaluation[J]. *Journal of Northeast*

- Forestry University*, 2012, 38(5):66-67.
- [21] Qiu X, Zhu T, Yao B, et al. Contribution of dicofol to the current DDT pollution in China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(12):4385-4390.
- [22] 安太成, 陈嘉鑫, 傅家谟, 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(6):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(6):981-986.
- [23] Bro-Rasmussen F. Contamination by persistent chemicals in food chain and human health[J]. *Science of the Total Environment*, 1996, 188:S45-S60.
- [24] Jongbloed R H, Traas T P, Luttik R. A probabilistic model for deriving soil quality criteria based on secondary poisoning of top predators: II. Calculations for dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) and cadmium [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 1996, 34(3):279-306.
- [25] 安琼, 董元华, 魏峰, 等. 旱地和淹水土壤中 DDT 的降解及 DDMU 和 DDMS 的形成趋势 [J]. 环境科学, 2007, 28(12):2794-2799.
AN Qiong, DONG Yuan-hua, WEI Feng, et al. Dynamics of DDMS and DDMU in soils under rice and ryegrass planting[J]. *Environmental Science*, 2007, 28(12):2794-2799.
- [26] 郭子武, 陈双林, 萧江华. 有机氯农药微生物降解研究进展[J]. 西南林学院学报, 2007, 27(4):69-75.
GUO Zi-wu, CHEN Shuang-lin, XIAO Jiang-hua. Advances in study on biodegradation of organochlorine pesticides[J]. *Journal of Southwest Forestry College*, 2007, 27(4):69-75.
- [27] Wetterauer B, Ricking M, Otte J C, et al. Toxicity, dioxin-like activities, and endocrine effects of DDT metabolites:DDA, DDMU, DDMS, and DDCN[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2012, 19(2):403-415.