

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017083007

邵波, 刘勇, 李鑫, 等. 长三角地区土壤中有机氯农药残留量及其分布特征[J]. 环境化学, 2018, 37(4): 824-835.

SHAO Bo, LIU Yong, LI Xin, et al. Residues and distribution of organochlorine pesticides in soils in Yangtze River Delta region[J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(4): 824-835.

长三角地区土壤中有机氯农药残留量及其分布特征^{*}

邵 波¹ 刘 勇¹ 李 鑫¹ 田 磊² 林 岩^{1,3} 贺 美^{1**}

(1. 长江大学资源与环境学院, 武汉, 430100; 2. 长江大学石油工程学院, 武汉, 430100;

3. 挪威国立水研究所, 奥斯陆, 0349)

摘 要 为了解长三角地区的有机氯农药的残留状况及空间分布特征, 本研究选取南京、上海、吴江以及启东作为试验区域, 采用加速溶剂萃取技术 (ASE) 和 EPA 8081a-有机氯气相色谱法对该区域 34 个采样点的土壤样品进行检测. 结果表明, 该区域普遍检测出有机氯农药的残留, 且表层土壤为主要残留层, 随着深度增加, 有机氯农药的残留量逐渐减少. 表层土壤中, Σ OCPs 残留量介于 ND—157.66 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间. 其中 DDTs 的检出率为 91%, 残留范围为 ND—119.85 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 均值为 7.6 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 占 Σ OCPs 的 81%. HCHs 和六氯苯的检出率分别为 60%、44%, 残留范围分别为 ND—15.79 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、ND—22.02 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. 有机氯农药类别中主要的残留物为 *p,p'*-DDE, 占 OCPs 残留总量的 45% 以上, (DDD+DDE)/DDTs > 0.5 的样点约占样点数的 88%. 受试点均未检测到七氯、艾氏剂、环氧七氯、氯丹、狄氏剂、异狄氏剂等组分. 对于农业区不同利用类型区域, 表层土壤中 Σ OCPs 残留均值为: 农业区树林、水果林 (5.37 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) > 农业区菜地 (3.93 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) > 农业区农田 (2.98 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) > 农业区稻田 (2.48 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$). 对于不同功能区表层土壤中 Σ OCPs 残留均值为: 江滩沉积物 (37.92 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) > 农业区 (7.99 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) > 工业区 (5.03 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$). 本次调查对该地区的污染水平做出初步评价, 所得数据可为该地区的生态环境建设及生态风险评价提供理论依据.

关键词 有机氯农药, 残留量, 分布特征, 生态风险, 土壤农药污染, 长三角地区.

Residues and distribution of organochlorine pesticides in soils in Yangtze River Delta region

SHAO Bo¹ LIU Yong¹ LI Xin¹ TIAN Lei² LIN Yan^{1,3} HE Mei^{1**}

(1. College of Resources and Environment, Yangtze University, Wuhan, 430100, China;

2. College of Petroleum Engineering, Yangtze University, Wuhan, 430100, China;

3. Norwegian Institute for Water Research, Oslo, 0349, Norway)

Abstract: In order to investigate the residues and distribution of organochlorine pesticides in the soils in Yangtze River Delta region, soil samples were collected from 34 sampling sites in the test area (Nanjing, Shanghai, Wujiang and Qidong). The samples were treated by Accelerated Solvent

2017 年 08 月 30 日收稿 (Received: August 30, 2017).

^{*} 国家自然科学基金 (41472124), 中国石油科技创新基金 (2015D-5006-0210, 2016D-5007-0702), 湖北省自然科学基金 (2016CFB178), 长江大学长江青年人才基金 (2016cqr14), 国家级大学生创新创业训练计划 (201710489026) 和长江大学大学生创新创业训练计划 (2016008) 资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (41472124), PetroChina Innovation Foundation (2015D-5006-0210, 2016D-5007-0702), Nature Science Foundation of Hubei Province (2016CFB178), the Yangtze Youth Fund (2016cqr14), National Undergraduate Innovation and Entrepreneurship Training Program (201710489026) and Yangtze University College Students' Innovation and Entrepreneurship Training Project (2016008).

^{**} 通讯联系人, Tel: 18971559995, E-mail: hemei-521@163.com

Corresponding author, Tel: 18971559995, E-mail: hemei-521@163.com

Extraction and then analyzed by gas chromatography. The results showed that the residues of organochlorine pesticides were all detected in the test area, and the topsoil was the major residual layer. The residues of organochlorine pesticides gradually decreased with the increase of the soil depth. In topsoil, the residual quantity of total OCPs lied between N.D. and $157.66 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. And in these OCPs, the detection rate of DDTs, HCHs and HCB was 91%, 60% and 44% respectively, and the residual concentration ranged from N.D. to $119.85 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, N.D. to $15.79 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ and N.D. to $22.02 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ respectively. The mean residual concentration of DDTs was $7.6 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, which accounted for 81% of the total OCPs residues. The proportion of *p,p'*-DDE in total OCPs was more than 45%, and the sampling sites with the value $(\text{DDD}+\text{DDE})/\text{DDTs} > 0.5$ accounted for 88% of all the sampling sites, which indicated *p,p'*-DDE was the main residues in the soils investigated in the test area. However, heptachlor, aldrin, heptachlor epoxide, chlordane, dieldrin and endrin were not detected. In addition, the mean residual quality of total OCPs in top soil in different types of agricultural regions followed the pattern of woodland and fruit land ($5.37 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) > vegetable land ($3.93 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) > farmland ($2.98 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) > rice field ($2.48 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$), while the mean residual concentration of total OCPs in top soil in different function areas followed the pattern of riverbank sediment ($37.92 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) > agricultural area ($7.99 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) > industrial district ($5.03 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$). This survey could provide a preliminary assessment of the organochlorine pesticides pollutions in Yangtze River Delta region, and the results can lay a theoretical basis for the ecological environment construction and ecological risk assessment of this region.

Keywords: organochlorine pesticides, residues, distribution characteristics, ecological risk, pesticide contamination of soil, Yangtze River Delta region.

持久性有机污染物(POPs)是指具有难降解性、生物蓄积性、半挥发性、高毒性,赋存于土壤、大气水体沉积物中,能够通过大气长距离迁移,并通过食物链和生物富集作用对人类健康及生态环境存在潜在威胁的一类环境污染物的总称^[1-3].

鉴于 POPs 对全人类可能造成的严重危害,《POPs 公约》规定首批要消除的最危险的 POPs 有三类: 9 种 OCPs、1 种工业化学物质(PCBs)以及 2 种垃圾焚烧产物和工业生产的副产物(PCDDs、PCDFs)^[4]. 由于其难降解的特性以及历史时期的大量使用,至今在国内外土壤中仍然存在大量 OCPs 残留^[5-9]. 尽管我国在 1983 年就禁止了有机氯农药的使用,但由于其难降解性及长达约 40 a 的使用年限,国内不同地区的土壤中均检出了 OCPs 及 PCBs 的残留,且部分地区残留量依然较高^[10-14].

长三角地区位于中国大陆东部沿海,是长江入海之前形成的的冲积平原,其优越的地理位置、丰富的水资源以及充沛的雨量,造就了其发达的农业,农药的使用量自然也居高不下.由于其地表径流丰富,为农药中的污染物的迁移提供了良好的外部条件,故而存在一定的农药污染.以往研究表明,该地区仍然存在较高的 OCPs 残留,其中 HCHs 和 DDTs 的检出率高达 100%,与国外状况相比,南京土壤的 OCPs 残留高于德国,低于波兰及阿根廷^[15-17].

近年来,对于长三角地区的持久性有机污染物的研究主要集中在农田土壤及河湖沉积物的残留状况分布方面^[11,18-19],对于不同功能区土壤残留以及污染物垂向分布特征鲜少有人进行深入研究.本研究通过对长三角地区不同利用类型的土壤中的有机氯农药组分(OCPs)进行气相色谱测定,在此基础上分析其残留量及空间分布特征,对其污染水平做出初步评价,为该地区的生态环境建设以及生态风险评估提供理论依据.

1 材料及方法(Materials and methods)

1.1 样品采集

本次调查选取长三角地区的南京、上海、吴江以及启东四市作为试验区域,在试区范围内的农业区

以及工业区设置的 34 个样点进行土壤样品采集工作,重点区域(农业区域)密度较大.采样时间 2012 年 8 月至 11 月,采用 GPS 定点,采样点分布见表 1.

样点分布特征:吴江市样点 16 个,主要分布在吴江区与湖州、嘉兴交界的太湖周边村镇,以网格法在试区土壤范围内均匀布点,对农业区表层土壤的有机氯残留状况进行分析测定;南京市样点 8 个,对不同深度土壤剖面的有机氯残留状况进行分析测定;上海、启东市样点 10 个,对工业区、部分农业区有机氯残留状况进行分析测定.

土壤垂向剖面按照地表以下 0—15 cm、15—30 cm、30—45 cm 进行采样,并将同层所采土样充分混合均匀后进行测定.进行样品采集时去除表面杂物,并弃去表层 1—2 cm 土壤及植物根系残留、动物残体、砾石等影响测定、储存效果的物体,随后取 200 g 土样装入棕色广口试剂瓶中密封,置于 4 ℃ 冷藏箱中存放,阶段采样完成后,运输至实验室进行测定.

表 1 采样点位置分布情况
Table 1 The distribution of sampling points

采样点编号 Samples number	经度(E) Longitude(E)	纬度(N) Latitude(N)	样点位置描述 Description on the sample location
N-01	119°28'19.5"	32°36'35.8"	南京市江心洲洲尾村
N-02	118°49'02.2"	32°13'14.0"	南京市八卦洲下沙村丝瓜园
N-03	118°48'58.0"	32°12'20.0"	南京市八卦洲下沙村河流边
N-04	118°51'34.5"	32°11'31.7"	南京市八卦洲采沙码头
N-05	118°50'31.4"	32°12'44.9"	南京市八卦洲下坝村
N-06	118°48'26.9"	32°02'26.2"	南京市六合蒋村花生地
N-07	118°48'26.9"	32°02'26.2"	南京市六合蒋村土豆地
N-08	118°48'26.9"	32°02'26.2"	南京市六合蒋村油菜地
S-01	120°31'29.8"	30°52'03.6"	吴江市震泽镇公路西侧农田
S-03	120°31'27.9"	30°53'06.3"	吴江市震泽镇公路东侧树林边
S-04	120°31'27.9"	30°53'06.3"	吴江市震泽镇公路东侧丝瓜地
S-05	120°36'58.1"	30°58'37.0"	吴江市平望镇 G318 北侧农田(平西村)
S-06	120°37'05.0"	30°58'26.0"	吴江市平望镇派出所附近农村居住区
S-07	120°33'31.8"	30°58'25.1"	吴江市梅堰镇 G318 公路北侧行道树边
S-08	120°29'22.9"	30°54'51.3"	吴江市震泽镇 G318 国道北侧农田
S-09	120°26'38.8"	30°55'20.4"	吴江市八都镇贯桥农田
S-10	120°26'24.7"	30°56'01.4"	吴江市八都镇宏鼎水务对面农田
S-11	120°22'27.6"	30°56'59.4"	吴江市七都西环路西侧稻田
S-12	120°32'31.0"	31°01'33.1"	吴江市横扇太湖渔湾东北向 400 m
S-13	120°33'47.0"	31°02'54.7"	吴江市吴江看守所北公路东侧橘园
S-14	120°30'47.5"	31°01'44.6"	吴江横扇镇圣牛村葡萄园
S-15	120°31'55.7"	31°02'19.6"	吴江市横扇镇东宋港桥边农田
S-16	120°33'41.8"	31°02'04.0"	吴江市松陵镇四都村小娄里稻田
S-17	120°33'54.3"	31°01'40.0"	吴江市新桃线公路边(松陵镇)
S-18	121°13'44.8"	30°46'12.5"	上海市金山区高速下口 1 km 稻田
S-19	121°19'55.2"	30°42'04.2"	上海市金山区中石化厂区卫二路南段
S-20	121°16'38.4"	30°42'22.3"	上海市金山区沪杭路与卫八路交界口以西 500 m 处,南边为化工厂区
S-21	121°39'32.1"	31°24'28.1"	上海市长兴岛西段红星村橘园
S-22	121°38'53.0"	31°33'45.5"	上海市崇明岛建中村 406 号西边稻田
S-23	121°36'00.8"	31°31'28.9"	上海市崇明岛堡镇码头江滩沉积物
S-24	121°38'13.0"	31°34'10.2"	上海市崇明岛建中村稻田
S-25	121°40'20.5"	30°36'52.4"	上海崇明岛北沿公路北面 20 m 菜地
S-26	121°28'55.1"	31°48'58.6"	启东市北新精细化工园,瑞丰化工门口
S-27	121°32'57.2"	31°46'38.7"	启东市北新镇红阳港码头江滩沉积物

1.2 分析仪器及试剂

分析仪器:Agilent 6890N 气相色谱仪、检测器(μ -ECD)、KL512J 型全自动氮吹浓缩仪、戴安 ASE-300 型溶剂萃取仪、KQ-500DE 型超声波清洗仪、索氏抽提器。

仪器工作条件:色谱柱为 TG-35MS。程序升温过程为:初始柱温 150 $^{\circ}\text{C}$,以 6 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速度升温至 250 $^{\circ}\text{C}$,维持 2 min,再以 5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速度升温至 290 $^{\circ}\text{C}$,维持 3 min。进样口温度为 200 $^{\circ}\text{C}$,检测器(μ -ECD)的温度为 310 $^{\circ}\text{C}$,载气为氮气(纯度 99.999%),流量为 1.0 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,进样量为 1.0 μL ,不采取分流进样,以保留时间定性和峰面积外标法定量。

主要分析试剂:正己烷、丙酮(农残级)、无水硫酸钠(500 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧,优级纯)、 $2\text{MgO}\cdot 3\text{SiO}_2$ (弗罗里硅土)、活化铜片。

采用的标准物质:14 种有机氯农药混合标准(2000 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$);HCB 单标溶液(100 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$),*o,p'*-DDT 单标溶液(50 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$),采用的替代物为 2,4,5,6-四氯间二甲苯(0.5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。

1.3 样品预处理与浓缩净化

1.3.1 样品提取

将采集的土壤样品从 4 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏箱中取出,置于阴凉通风处风干 7 d,磨碎后过 60 目筛;随后采用 ASE 快速溶剂萃取技术提取土样,制得提取液。

ASE 快速溶剂萃取技术方法如下:称量 10 g 土壤样品倒入溶剂萃取仪中,随后加入 1 g 硅藻土,二者充分混合均匀后加入石英砂填满萃取仪。萃取溶剂采用体积比为 1:1 的正己烷-丙酮混合液,系统压强为 10.3 MPa,加热 5 min,温度 100 $^{\circ}\text{C}$,静态提取 5 min,冲洗体积为 60%萃取仪体积,如此循环 2 次后得到提取液。

1.3.2 样品浓缩净化

使用 KL512J 型全自动氮吹浓缩仪将提取液氮吹浓缩至 2 mL 左右。层析柱填装填料,自下而上的顺序为无水 Na_2SO_4 (1 cm)、弗罗里硅土(4 cm)、无水 Na_2SO_4 (1 cm)。完成层析柱填装后,用 8—10 mL 正己烷进行冲洗,随后将提取液转移到净化柱中,再用 60 mL 正己烷-丙酮混合液(体积比 4:1)进行洗脱,并将洗脱液倒入锥形瓶中,加入适量活化铜片后静置 2—3 h(如果铜片颜色变黑,则需补加至铜片不再变色为止),随后进行过滤工作。

将净化后的样品转移入分液漏斗中,加入超纯水(丙酮易溶于水,用来除去丙酮)充分振荡摇匀后保留上层溶液,如此反复清洗 3 次。随后将放有无水 Na_2SO_4 与脱脂棉的漏斗置于锥形瓶上,将洗好的样品液缓缓滴入锥形瓶中,再用 KL512J 型氮吹浓缩仪浓缩后转移至 10 mL 的玻璃离心管中,使用氮气缓慢吹至 1 mL,等待上机检测。

1.4 质量控制与保证

将替代物(2,4,5,6-四氯间二甲苯)、HCB(六氯苯)、*o,p'*-DDT 单标溶液(50 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)与 14 种有机氯农药混合标准(2000 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)分别稀释后混合配制成 17 种浓度为 1.0 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的混合标准储备溶液(正己烷介质),随后把此浓度的混合标准溶液依次进行稀释,得到稀释梯度为 5.0、10.0、20.0、50.0、100、200 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的标准溶液,建立相关标准曲线。16 种 OCPs 检测指标的相关系数均在 0.9989—0.9999 之间,峰型良好,基线分离,同时满足外标法定量的分析要求。本研究进行了方法空白、空白加标、以及样品平行样的分析,方法检出限为 0.01—0.12 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。同时在进样之前采用 *p,p'*-DDT 标样进行裂解检查,所得裂解率均低于 15.0%,可进行相应样品的分析工作。

所测定的各化合物线性回归方程、相关系数,各化合物检出限(按 3 倍信噪比计算)见表 2。

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 HCHs 和 DDTs 残留特征

试区内表层土壤中有机氯农药残留状况见表 3,该地区有机氯农药的检出率相对较高,主要检出物有 HCHs、DDTs 以及六氯苯,其异构体也不同程度的检出,七氯、艾氏剂、环氧七氯、氯丹、狄氏剂、异狄氏剂等均未检出。其中,HCHs 和 DDTs 的检出率均高于 50%,DDTs 的残留范围为 ND—119.85 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,均值

为 7.60 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 检出率为 91%, 占 ΣOCPs 的 81%; HCHs 的残留范围为 ND—15.79 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 均值为 1.16 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 检出率为 60%. DDTs 的残留量高于 HCHs 等其他有机氯农药残留, 这与国内外相关研究结果一致^[21-23]. 与 GB15618—1995 土壤环境质量标准所要求的 50 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 比较, 大部分样点的 DDTs 含量符合标准, 仍然有部分样点土壤 DDTs 含量严重超出标准, 可能与农民对于农药的不合理利用有关. 各样点 HCHs 均在标准允许范围内, 不会对正常的农业生产以及人体健康造成影响.

表 2 17 种化合物的线性参数及检出限
Table 2 Linearity parameters and detection limits of 17 compounds

峰号 Peak	化合物 Compounds	线性回归方程 Linear regression equation	相关系数 Correlation	检出限 Detection limit/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
1	2,4,5,6-四氯间二甲苯	$y=2.251\times10^4x-2.906\times10^4$	0.9989	0.01
2	α -HCH	$y=7.777\times10^3x-1.136\times10^3$	0.9999	0.06
3	β -HCH	$y=5.485\times10^3x-1.368\times10^3$	0.9999	0.09
4	γ -HCH	$y=7.120\times10^3x+3.189\times10^3$	0.9999	0.05
5	δ -HCH	$y=6.348\times10^3x-4.209\times10^3$	0.9999	0.05
6	p,p' -DDE	$y=6.805\times10^3x+3.180\times10^3$	0.9999	0.05
7	p,p' -DDD	$y=6.600\times10^3x-9.216\times10^3$	0.9998	0.12
8	o,p' -DDT	$y=5.303\times10^3x-4.350\times10^3$	0.9999	0.09
9	p,p' -DDT	$y=4.709\times10^3x+2.362\times10^3$	0.9998	0.08
10	HCB	$y=1.207\times10^4x+1.304\times10^4$	0.9998	0.02
11	七氯	$y=8.313\times10^3x-1.320\times10^3$	0.9998	0.08
12	艾氏剂	$y=1.208\times10^4x-4.003\times10^4$	0.9995	0.08
13	环氧七氯	$y=6.674\times10^3x+2.271\times10^3$	0.9996	0.06
14	γ -氯丹	$y=1.149\times10^4x-3.087\times10^4$	0.9996	0.08
15	α -氯丹	$y=8.538\times10^3x-5.914\times10^3$	0.9997	0.06
16	狄氏剂	$y=2.190\times10^3x-0.657\times10^3$	0.9999	0.05
17	异狄氏剂	$y=0.467\times10^3x-0.578\times10^3$	0.9995	0.07

表 3 试区内表层土壤中有机氯农药残留状况
Table 3 Residual status of organochlorine pesticides in the surface soil tested

有机氯农药 Organochlorine pesticide	最大值 MAX/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	最小值 MIN/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	均值 Average/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	检出率 Detectable rate/%
ΣHCHs	15.79	ND	1.16	60
α -HCH	0.49	ND	0.10	35
β -HCH	15.79	ND	0.95	62
γ -HCH	0.17	ND	0.01	3
δ -HCH	0.43	ND	0.11	53
ΣDDTs	119.85	ND	7.60	91
p,p' -DDE	102.41	ND	4.31	91
p,p' -DDD	18.92	ND	0.85	62
o,p' -DDT	3.06	ND	0.15	18
p,p' -DDT	44.98	ND	2.29	53
六氯苯	22.02	ND	0.64	44
七氯	ND	ND	ND	0
艾氏剂	ND	ND	ND	0
环氧七氯	ND	ND	ND	0
γ -氯丹	ND	ND	ND	0
α -氯丹	ND	ND	ND	0
狄氏剂	ND	ND	ND	0
异狄氏剂	ND	ND	ND	0
ΣOCPs	120.87	ND	9.40	100

注: ND 表示“未检出”, 下同. Note: ND refer to “not detected”, the same below.

在 DDTs 的 4 种异构体中, p,p' -DDE 的检出率最高,其残留范围为 ND—102.41 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$; o,p' -DDT 的检出率最低,其残留范围为 ND—3.06 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. 各异构体残留量均值顺序: p,p' -DDE > p,p' -DDT > p,p' -DDD > o,p' -DDT. 其中, DDE 和 DDD 的均值之和占 DDTs 残留均值的 68%, 这与各个样点的比值情况大致相同. 在试区各样点中, 有机氯农药类别中主要的残留物为 p,p' -DDE, 占 OCPs 残留总量的 45% 以上; $(\text{DDD}+\text{DDE})/\text{DDTs}>0.5$ 的样点约占 88%, 说明该地区的 DDTs 残留主要来自往年的农药使用, 近期没有新的污染源注入, 造成新的污染.

$(\text{DDD}+\text{DDE})/\text{DDTs}<0.5$ 的样点中 DDTs 残留状况见表 4, 其中 N-02 与 N-03 均位于南京市八卦洲下沙村, S-13 位于吴江看守所北 200 m 橘园内, 三者均为农业土壤, 说明该地区近期可能有新的污染源进入, 又或是停用农药使用年限过短. S-27 位于启东市红阳港码头, 样品为江滩沉积物, $(\text{DDD}+\text{DDE})/\text{DDTs}<0.5$ 说明样点上游存在新近污染源, 且随着水流迁移至沉积物中, 同时该样点 $\text{DDD}/\text{DDE}=2.15$, 结合江滩沉积物细腻、密实的特点, 可知在厌氧环境下, DDT 主要降解转化为 DDD, 但转化率不高, 仍然存在大量 p,p' -DDT 残留.

表 4 (DDE+DDE)/DDTs<0.5 的样点中 DDTs 残留状况
Table 4 Residual status of DDTs in the samples of (DDE+DDE)/DDTs<0.5

采样点 Sampling sites	p,p' -DDE/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	p,p' -DDD/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	o,p' -DDT/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	p,p' -DDT/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	$(\text{DDE}+\text{DDD})/\text{DDTs}$
N-02	0.49	0.11	0.45	0.44	0.40
N-03	0.24	ND	ND	0.37	0.39
S-13	1.58	2.44	ND	7.46	0.35
S-27	8.82	18.92	ND	44.98	0.38

在 HCHs 的 4 种异构体中, β -HCH 的检出率最高,其残留范围为 ND—15.79 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 残留量约占 HCHs 残留总量的 82%. γ -HCH 的检出率最低,其残留范围 ND—0.17 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 残留量约占 HCHs 残留总量的 0.86%. 在所有的 34 个样点中, 仅有 S-12 检测出有 γ -HCH 残留, 且残留量仅为 0.17 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 说明在 HCHs 的降解过程中, 杀虫效力最高的 γ -HCH 反而容易被降解转化, 在土壤中的残留量极少.

试区内 HCHs 各异构体残留比例与原粉所含异构体比例比较见图 1. 在试区内各异构体残留量均值占 HCHs 残留总量的比例排序为: β -HCH > δ -HCH > α -HCH > γ -HCH; HCHs 原粉中, 各异构体组分占 HCHs 总量的比例排序为: α -HCH > γ -HCH > β -HCH > δ -HCH. HCHs 施用后, 由于 β -HCH 的低化学反应活性以及高的抗降解能力, HCHs 大多降解转化为 β -HCH, β -HCH/ γ -HCH 的比值显著增大, 这一现象也说明试区内的 HCHs 的来源为历史输入, 没有新近污染源.

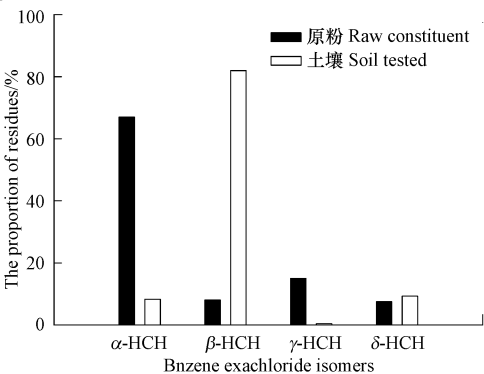


图 1 试区内土壤中 HCHs 各异构体残留比例与原粉中异构体比例比较
Fig.1 Comparison of HCHs isomers ratio in the soil with raw constituent

2.2 HCHs 和 DDTs 残留分布特征

试区内不同区域表层土壤中 DDTs 残留状况见表 5, 不同区域表层土壤中 DDTs 残留量比较见图 2.

表 5 试区内不同区域表层土壤中 DDTs 残留状况

Table 5 The residual status of DDTs in topsoil of different testing regions

区域 Testing regions	最大值 MAX/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	最小值 MIN/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	均值 Average/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	检出率 Detectable rate/%
南京	119.85	ND	16.81	87.50
吴江	11.48	0.14	2.16	100
上海	5.15	ND	2.05	75.00

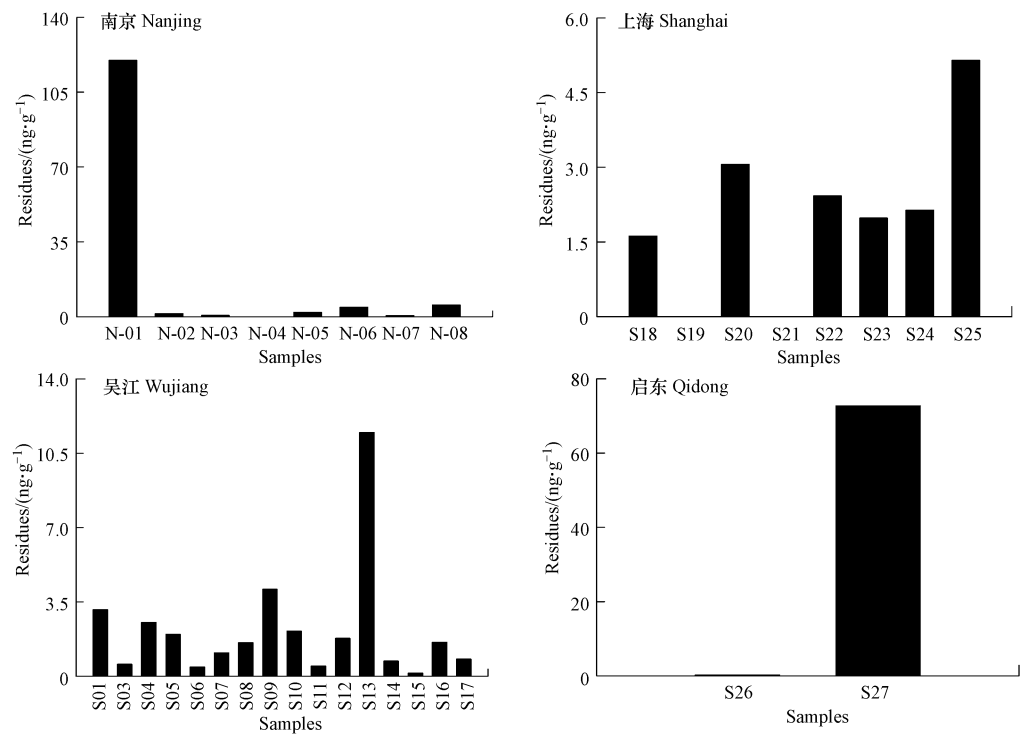


图 2 试区内不同区域表层土壤中 DDTs 残留量

Fig.2 DDTs residues in topsoil of different testing regions

结合图 2、表 5 可知,上海地区各样点的 DDTs 残留量相差不大,且各样点趋于均匀分布,均在 GB15618—1995 土壤环境质量标准所要求的 $50\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 范围以内.吴江、南京地区 DDTs 残留均具有一定的离散型.这在一定程度上也反映了历史时期农药使用的无序性.

南京地区除了 N-01 样点外,其他样点 DDTs 的残留量呈均匀分布特征,且残留水平明显低于上海以及吴江地区.S-01 样点位于南京市江心洲洲泰村,DDTs 残留量为 $119.85\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,明显高于受试区其他样点残留量;该样点的 $(\text{DDE}+\text{DDD})/\text{DDTs}=0.87>0.5$,说明 DDTs 污染为历史性输入,没有新近污染源.吴江地区的 S-13 样点 DDTs 残留值较该地区其他样点相差较大, $(\text{DDE}+\text{DDE})/\text{DDTs}<0.5$,说明该地区近期可能有新的污染源进入,又或是停用农药使用年限过短.

试区内不同区域表层土壤中 HCHs 残留状况见表 6,南京地区的 HCHs 污染水平远小于上海地区和吴江地区,HCHs 残留均值为 $0.17\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,残留量最大值为 $1.33\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$;上海地区的污染水平是三者中最高的,其 HCHs 残留均值为 $2.59\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,残留量最大值为 $15.79\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$.结合 GB15618—1995 土壤环境质量标准,可知受试区的 HCHs 残留基本不会对植物以及环境造成危害.

不同区域表层土壤中 HCHs 残留量比较见图 3.受试区内 HCHs 残留的分布具有很大的离散性,就南京地区而言,只有 N-08 样点检测出存在 HCHs 残留,其余样点均未检测到 HCHs 残留,N-08 样点位于南京市六合蒋村油菜地,其 HCHs 异构体中 β -HCH 占据优势地位,远远大于 γ -HCH 的残留量,说明该样点 HCHs 残留来源于历史输入,再考虑到该样点的利用类型为菜地,相对于稻田、树林等利用类型,农药需求量大,残留量自然较大.对于上海地区,S-19 样点 HCHs 残留量较高, $\beta\text{-HCH}/\sum\text{HCHs}=1$,污染来源

为历史性输入,结合该样点位于金山区中石化厂区卫二路南段,推测其来源可能为在城市化过程中,农用地转化为工业用地,历史时期对有机氯农药的使用存在过度使用的行为或者是由于工业用地土壤翻动较大,多处于好气状态,不利于 HCHs 的降解^[10].

表 6 试区内不同区域表层土壤中 HCHs 残留状况
Table 6 The residual status of HCHs in topsoil of different testing regions

区域 Testing regions	最大值 MAX/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	最小值 MIN/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	均值 Average/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	检出率 Detectable rate/%
南京	1.33	ND	0.17	12.50
吴江	8.64	ND	1.07	62.50
上海	15.79	0.38	2.59	100

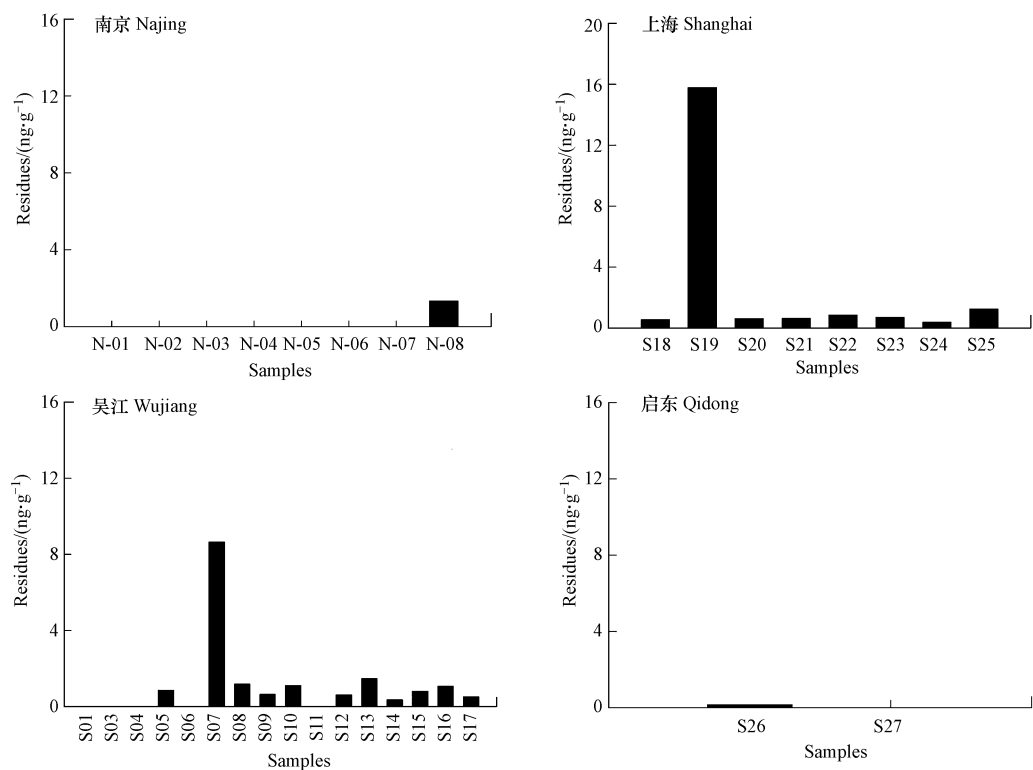


图 3 试区内不同区域表层土壤中 HCHs 残留量
Fig.3 HCHs residues in topsoil of different testing regions

2.3 其他有机氯农药(OCPs)残留分布特征

受试点均未检测到七氯、艾氏剂、环氧七氯、氯丹、狄氏剂、异狄氏剂.除了 HCHs 以及 DDTs 外,有少量六氯苯检出,残留范围为 ND—7.9 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,均值为 0.64 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,检出率 44%.试区内,上海、吴江、南京六氯苯残留均值分别为 1.12、0.20、0.19 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,可知,上海地区的六氯苯污染相对于试区其他两个地区较严重.

2.4 垂向剖面上有机氯农药的残留分布特征

垂向剖面按照地表以下 0—15 cm、15—30 cm、30—45 cm 进行采样,并将同层所采土样充分混合均匀后进行测定,不同深度有机氯农药残留状况见表 7,0—15 cm 为有机氯农药的主要分布区域,该区域残留量约占 OCPs 残留总量的 56.47%,且随着深度增加,有机氯农药的残留量逐渐减少.

土壤剖面上不同深度区域有机氯农药的组成见图 4(a).结合图 4(a)和原始数据可知,在选取的土壤剖面样本中,未检测到 HCHs 残留.3 个剖面层位均以 DDTs 残留为主,带有少量的六氯苯,且二者的残留量随土壤深度增加而逐渐降低.

表 7 不同深度土壤中有机氯农药残留状况

Table 7 Residual status of organochlorine pesticides in the different depths

剖面深度 profile depth/cm	最大值 MAX/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	最小值 MIN/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	均值 Average/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
0—15	120.87	2.02	41.65
15—30	54.08	1.84	19.95
30—45	31.99	1.13	12.18

土壤剖面上不同深度区域 DDTs 异构体的组成见图 4(b).由图 4(b)可知,在 3 个剖面深度中, p,p' -DDE 占优势地位,远高于其他 3 种异构体组分,这与表层土壤的分布状况是一致的,也说明了剖面样品中的 DDTs 来源于历史输入.但其他 3 种异构体,其优势地位由高到低分别为: p,p' -DDT、 o,p' -DDT、 p,p' -DDD.这与表层土壤中 3 种异构体的分布特征是有差别的.另外,随着剖面深度的增加,(DDE+DDD)/DDTs 的值逐渐减小,说明深层土壤不利于 DDTs 的降解转化,同时也说明 DDTs 在表层土壤中主要发生好氧降解,通过土壤中微生物的降解转化作用转变为 DDE^[10,20].

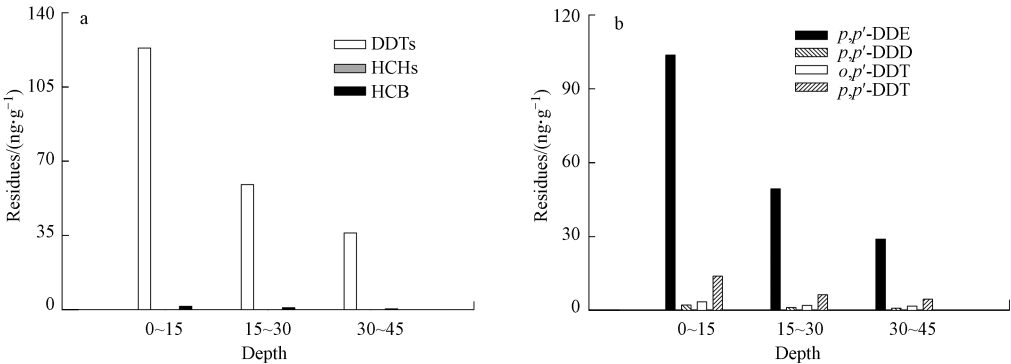


图 4 不同深度土壤中有机氯农药(a)和 DDTs 异构体(b)组成
Fig.4 The composition of organochlorine pesticides in different depths of soil

2.5 不同功能区表层土壤 OCPs 残留特征

不同功能区表层土壤中 OCPs 残留状况见表 8,不同功能区表层土壤中 Σ OCPs 残留均值由大到小为:江滩沉积物($37.92\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)>农业区($7.99\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)>工业区($5.03\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$).其中 HCHs 残留量均值大小顺序为:工业区($4.14\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)>农业区($0.79\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)>江滩沉积物($0.35\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$);DDTs 残留量均值大小顺序为:江滩沉积物($37.35\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)>农业区($6.44\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)>工业区($0.83\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$).

对于 HCHs 残留,在各功能区内,主要残留物为 β -HCH, γ -HCH 残留最少,同时各功能区特征指数 β -HCH/ γ -HCH 均大于 1,说明试区表层土壤中的 HCHs 残留来源为历史输入,经过多年的降解,土壤中的 HCHs 逐渐转化成分子结构相对较为稳定的 β -HCH,这与之前的分析结果一致.

由表 8 可知,工业区 HCHs 残留水平高出其他功能区数倍,结合其主要的残留样点为 S-19(金山区中石化厂区附近),且该样点与其他工业区样点的残留值有明显差异,说明化工产业的废水废气的排放可能是导致该地区 HCHs 残留值较高的一个主要原因.

对于 DDTs 残留,江滩沉积物的残留情况与农业区、工业区有所差异,农业区与工业区主要的残留物为 p,p' -DDE,特征指数 (DDE+DDD)/DDTs:工业区 0.72、农业区 0.80,DDE/DDD:工业区 2.75、农业区 15.02.说明该区土壤多处于好气条件,有利于 DDTs 在微生物的降解转化作用下转化为 p,p' -DDE,土壤中 DDTs 来源为历史输入.江滩沉积物中的主要残留物为 p,p' -DDT,特征指数 (DDE+DDD)/DDTs = $0.39<0.5$,说明该地区可能存在新近污染源.

2.5.1 农业区中不同利用类型土壤中 OCPs 残留特征

农业区内不同利用类型土壤中 OCPs 残留状况见表 9,对于农业区不同利用类型区域,表层土壤中 Σ OCPs 残留均值为:农业区树林、水果林($5.37\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)>农业区菜地($3.93\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)>农业区农田($2.98\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)>农业区稻田($2.48\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$).其中 HCHs 残留均值由大到小为:树林、水果林

($2.22\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)>农田($0.76\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)>稻田($0.57\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)>菜地($0.43\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$).DDTs 残留均值由大到小为:菜地($3.28\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)>树林、水果林($2.77\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)>农田($2.17\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)>稻田($1.65\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$).

表 8 不同功能区土壤中有机氯农药残留状况 ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)

有机氯农药 Organochlorine pesticide	工业区		农业区		江滩沉积物	
	残留范围	均值	残留范围	均值	残留范围	均值
	Range	Average	Range	Average	Range	Average
α -HCH	ND—0.23	0.06	ND—0.49	0.10	ND—0.25	0.13
β -HCH	ND—15.79	4.04	ND—7.88	0.57	ND—0.28	0.14
γ -HCH	ND	ND	ND—0.17	0.01	ND	ND
δ -HCH	ND—0.17	0.04	ND—0.43	0.12	ND—0.16	0.08
ΣHCHs	ND—15.79	4.14	ND—8.64	0.79	ND—0.69	0.35
p,p' -DDE	ND—1.52	0.44	ND—102.41	4.82	0.83—8.82	4.83
p,p' -DDD	ND—0.64	0.16	ND—2.44	0.32	0.33—18.92	9.63
o,p' -DDT	ND	0.00	ND—3.06	0.18	ND	ND
p,p' -DDT	ND—0.90	0.23	ND—12.67	1.11	0.82—44.98	22.90
ΣDDTs	ND—3.06	0.83	ND—119.85	6.44	1.98—72.72	37.35
HCB	ND—0.25	0.06	ND—7.9	0.76	ND—0.44	0.22
ΣOCPs	ND—15.79	5.03	0.48—120.87	7.99	3.11—72.72	37.92

表 9 不同利用类型土壤中有机氯农药残留状况 ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)

有机氯农药 Organochlorine pesticide	农业区菜地		农业区稻田		农业区树林、水果林		农业区农田	
	残留范围	均值	残留范围	均值	残留范围	均值	残留范围	均值
	Range	Average	Range	Average	Range	Average	Range	Average
α -HCH	ND—0.26	0.04	ND—0.22	0.09	ND—0.49	0.20	ND—0.28	0.18
β -HCH	ND—0.9	0.29	ND—0.7	0.32	ND—7.88	1.86	ND—0.8	0.45
γ -HCH	ND	ND	ND	ND	ND	0.00	ND	ND
δ -HCH	ND—0.43	0.10	ND—0.36	0.16	ND—0.27	0.15	ND—0.27	0.14
ΣHCHs	ND—1.33	0.43	ND—1.06	0.57	ND—8.64	2.22	ND—1.17	0.76
p,p' -DDE	0.49—2.96	1.72	0.48—1.35	1.09	ND—1.58	0.66	0.14—3.76	1.74
p,p' -DDD	ND—0.74	0.32	ND—0.25	0.14	ND—2.44	0.52	ND—0.4	0.25
o,p' -DDT	ND—0.45	0.20	ND—0.25	0.05	ND—0.5	0.10	ND	ND
p,p' -DDT	ND—1.76	1.04	ND—0.67	0.37	ND—7.46	1.49	ND—0.68	0.19
ΣDDTs	0.54—5.52	3.28	0.48—2.43	1.65	ND—11.48	2.77	0.14—4.09	2.17
HCB	ND—0.77	0.22	ND—0.68	0.25	ND—1.15	0.39	ND—0.18	0.05
ΣOCPs	0.54—7.62	3.93	0.48—3.46	2.48	0.56—13.19	5.37	0.94—4.72	2.98

HCHs 在农田、稻田、菜地等 3 种利用类型的土壤中残留量相近.在农业区树林、水果林中残留量偏大,且其中主要残留物为 β -HCH,说明该利用类型土壤在历史时期使用 HCHs 的需求较高.另外林木区(树林、水果林)与农田中的 α -HCH 残留量相对于其他两种土壤中的 α -HCH 较多,结合 α -HCH 易挥发的特点,可知林木区与农田区的 HCHs 的另一个主要来源为大气沉降.

对于 DDTs 残留,残留量与其对于农药的需求量呈正比关系,在传统菜地、农田、稻田、林木等 4 种不同的土壤利用类型中,菜地对于农药的需求量最高,其残留量也就最高.另外,菜地、稻田、农田等 3 种利用类型土壤中的主要 DDTs 残留物为 p,p' -DDE,污染来源为历史输入;林木(树林、水果林)区的主要残留物为 p,p' -DDT,说明近年来存在新的污染源输入.

3 结论(Conclusion)

(1)该地区有机氯农药的检出率相对较高,主要残留物为 p,p' -DDE、 β -HCH.DDTs 的残留量大于

HCHs、DDTs 的残留范围为 ND—119.85 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 均值为 7.60 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 检出率为 91%; HCHs 的残留范围为 ND—15.79 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 均值为 1.16 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 检出率为 60%。与 GB15618—1995 土壤环境质量标准所要求的 50 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 比较, 大部分样点的 DDTs 含量符合标准, 仍然有部分样点土壤 DDTs 含量严重超出标准, 近年来存在新的 DDT 输入; 各样点 HCHs 均在标准允许范围内, 不会对正常的农业生产以及人体健康造成影响。

(2) 在土壤剖面上, 0—15 cm 为有机氯农药的主要分布区域, 该区域残留量约占 OCPs 残留总量的 56.47%, 且随着深度增加, 有机氯农药的残留量逐渐减少。

(3) 不同功能区表层土壤中 Σ OCPs 残留均值由大到小为: 江滩沉积物>农业区>工业区。其中 HCHs 残留量均值大小顺序为: 工业区>农业区>江滩沉积物; DDTs 残留量均值大小顺序为: 江滩沉积物>农业区>工业区。

(4) 农业区不同利用类型区域, 表层土壤中 Σ OCPs 残留均值为: 农业区树林、水果林>农业区菜地>农业区农田>农业区稻田。其中 HCHs 残留均值由大到小为: 树林、水果林>农田>稻田>菜地。DDTs 残留均值由大到小为: 菜地>树林、水果林>农田>稻田。

参考文献 (References)

- [1] 刘继风. 持久性有机污染物的危害及防治对策[J]. 环境科学与管理, 2007, 32(1): 65-67.
LIU J F. The harm and the countermeasure for prevention of POPs[J]. Environmental Science and Management, 2007, 32(1): 65-67 (in Chinese).
- [2] 张燕平, 邱树毅. 持久性有机污染物 (POPs) 及其生态毒性[J]. 广东化工, 2009, 36(10): 119-120, 118.
ZHANG Y P, QIU S Y. Persistent organic pollutants (POPs) and the eco-toxicity[J]. Guangdong Chemical Industry, 2009, 36(10): 119-120, 118 (in Chinese).
- [3] 时磊, 沈小明, 胡璟珂, 等. 不同方法提取海岸带沉积物中多氯联苯及有机氯农药测定的比较[J]. 理化检验 (化学分册), 2014, 50(9): 1113-1116.
SHI L, SHEN X M, HU J K, et al. Comparison of determination of polychlorobiphenyls and organochlorine pesticides from sediments of coastal zones with various extracting methods[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2014, 50(9): 1113-1116 (in Chinese).
- [4] 王春辉, 吴绍华, 周生路, 等. 典型土壤持久性有机污染物空间分布特征及环境行为研究进展[J]. 环境化学, 2014, 33(11): 1828-1840.
WANG C H, WU S H, ZHOU S L, et al. A review on spatial distribution and environmental behavior of typical persistent organic pollutants in soil[J]. Environmental Chemistry, 2014, 33(11): 1828-1840 (in Chinese).
- [5] HARNER T, WIDEMAN J L, JANTUNEN L M M, et al. Residues of organochlorine pesticides in Alabama soils[J]. Environmental Pollution, 1999, 106(3): 323-332.
- [6] 胡春华, 周文斌, 易纯, 等. 环鄱阳湖区蔬菜地土壤中有机氯农药分布特征及生态风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(3): 487-491.
HU C H, ZHOU W B, YI C, et al. Distribution and eco-risk evaluation of organochlorine pesticides in vegetable soil in the area around Poyang lake, China[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2011, 30(3): 487-491 (in Chinese).
- [7] CORONA-CRUZ A, GOLD-BOUCHOT G, GUTIERREZ-ROJAS M, et al. Anaerobic-aerobic biodegradation of DDT (dichlorodiphenyl trichloroethane) in soils[J]. Bull Environ Contam Toxicol, 1999, 63: 219-225.
- [8] FEIDIEKER D, KAMPFER P, DOTT W. Field-scale investigations on the biodegradation of chlorinated aromatic compounds and HCH in the subsurface environment[J]. J Contam Hydrol, 1995, 19(2): 145-169.
- [9] 张元标, 林辉. 厦门海域表层沉积物中 DDTs、HCHs 和 PCBs 的含量及其分布[J]. 台湾海峡, 2004, 23(4): 423-427.
ZHANG Y B, LIN H. Concentrations and distributions of DDTs, HCHs and PCBs in surface sediments of Xiamen sea areas[J]. Journal of Oceanography in Taiwan Strait, 2004, 23(4): 423-427 (in Chinese).
- [10] 安琼, 董元华, 王辉, 等. 南京地区土壤中有机氯农药残留及其分布特征[J]. 环境科学学报, 2005, 25(4): 470-474.
AN Q, DONG Y H, WANG H, et al. Residues and distribution character of organochlorine pesticides in soils in Nanjing area[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2005, 25(4): 470-474 (in Chinese).
- [11] 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.
AN Q, DONG Y H, WANG H, et al. Organochlorine pesticides residues in cultivated soils, in the south of Jiangsu, China[J]. Acta Pedologica Sinica, 2004, 41(3): 414-419 (in Chinese).
- [12] LU M, ZENG D C, LIAO Y, et al. Distribution and characterization of organochlorine pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediment from Poyang Lake China[J]. Science of the Total Environment, 2012, 433: 491-497.

- [13] 陈敏,陈莉,黄平.乌鲁木齐地区土壤中有机氯农药残留特征及来源分析[J].中国环境科学,2014,34(7):1838-1846.
CHEN M, CHEN L, HUANG P. Residues and possible sources of organochlorine pesticides in surface soil of Urumqi [J]. China Environmental Science, 2014, 34(7): 1838-1846 (in Chinese).
- [14] WANG T Y, LU Y L, ZHANG H, et al. Contamination of persistent organic pollutants (POPs) and relevant management in China [J]. Environment International, 2005, 31(6): 813-821.
- [15] MANZ M, WENZE K D, DIETZE U, et al. Persistent organic pollutants in agricultural soils of central Germany [J]. The Science of the Total Environment, 2001, 277(1-3): 187-198.
- [16] MIGLIORANZA K S B, AIZPU N DE MORENO J E, MORENO V J, et al. Fate of organochlorine pesticides in soils and terrestrial biota of "Los Padres" pond watershed, Argentina [J]. Environmental Pollution, 1999, 105(1): 91-99.
- [17] 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.
- [18] 方杰.浙江沿海沉积物和海洋生物中持久性有机污染物及重金属的分析与研究[D].杭州:浙江大学,2007.
FANG J. Persistent organic pollutants and heavy metals in surface sediments and marine organisms from coastal area of Zhejiang Province [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2007 (in Chinese).
- [19] 杨华云.长江三角洲毗邻海域有机氯农药和多氯联苯的研究[D].杭州:浙江工业大学,2011.
YANG H Y. Study on organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in Yangtze River delta and adjacent sea [D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2011 (in Chinese).
- [20] 张颖,摆亚军,徐福留,等.河北水库及湖泊沉积物中 DDT 农药的残留特征与风险评估[J].环境科学学报,2006,26(4):626-631.
ZHANG Y, BAI Y J, XU F L, et al. DDTs residues in sediments from Hebei lakes and reservoirs and their risk evaluation [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2006, 26(4): 626-631 (in Chinese).
- [21] 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.
ZHAO B Z, ZHANG J B, ZHOU L Y, et al. Residues of HCH and DDT in typical agricultural soils of HUANG-HUAI-HAI PLAIN, China. I. Residues in surface soils and their isomeric composition [J]. Acta Pedologica Sinica, 2005, 42(5): 761-768 (in Chinese).
- [22] 张红艳,高如泰,江树人,等.北京市农田土壤中有机氯农药残留的空间分析[J].中国农业科学,2006,39(7):1403-1410.
ZHANG H Y, GAO R T, JIANG S R, et al. Spatial variability of organochlorine pesticides (DDTs and HCHs) in surface soils of farmland in Beijing, China [J]. Scientia Agricultura Sinica, 2006, 39(7): 1403-1410 (in Chinese).
- [23] BARRON M G, ASHUROVA Z J, KUKANIEV M A, et al. Residues of organochlorine pesticides in surface soil and raw foods from rural areas of the Republic of Tajikistan [J]. Environmental Pollution, 2017, 224: 494-502.