

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2021122501

王阳, 荆杰, 雷雨辰, 等. 典型耕地土壤有机氯农药残留特征、来源解析及风险评价[J]. 环境化学, 2023, 42(6): 1911-1921.

WANG Yang, JING Jie, LEI Yuchen, et al. Residue characteristics, sources and risk assessment of organochlorine pesticides in typical farmland soil[J]. Environmental Chemistry, 2023, 42(6): 1911-1921.

典型耕地土壤有机氯农药残留特征、来源解析及风险评价*

王阳^{1,2} 荆杰³ 雷雨辰¹ 邓悦¹ 钱静⁴ 张成丽^{1,5,6,7}**

(1. 河南大学地理与环境学院, 开封, 475001; 2. 山西大学环境与资源学院, 太原, 030006; 3. 徂徕山林场, 泰安, 271000; 4. 厦门大学环境与生态学院, 厦门, 361102; 5. 黄河中下游数字地理技术教育部重点实验室, 开封, 475001; 6. 河南大学环境与规划国家级实验教学示范中心, 开封, 475001; 7. 河南省土壤重金属污染控制与修复工程研究中心, 开封, 475001)

摘要 2019年6月采集某典型耕地土壤样品39个, 利用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)分析其有机氯农药的含量, 探讨该地区六六六(HCHs)和滴滴涕(DDTs)的残留水平、来源; 采用美国EPA推荐的健康风险评价方法对研究区HCHs和DDTs进行健康风险评价. 结果表明, HCHs和DDTs含量范围(平均值)分别为5.57—77.83 ng·g⁻¹ (45.35 ng·g⁻¹)和1.20—154.58 ng·g⁻¹ (119.76 ng·g⁻¹); 相比国内外其他地区, 研究区土壤OCPs含量处于较高水平; 基于比值法结果判断, 该区域HCHs主要为工业HCHs和林丹使用的混合输入, DDTs与三氯杀螨醇输入有关; 健康风险评价表明, 皮肤接触土壤OCPs是成人的最主要暴露途径; 非致癌风险值(10⁻¹³—10⁻³)低于阈值(1), 而致癌风险值(10⁻⁹—10⁻⁶)高于界值(10⁻⁶).

关键词 耕地土壤, HCHs, DDTs, 健康风险评价.

Residue characteristics, sources and risk assessment of organochlorine pesticides in typical farmland soil

WANG Yang^{1,2} JING Jie³ LEI Yuchen¹ DENG Yue¹ QIAN Jing⁴
ZHANG Chengli^{1,5,6,7}**

(1. College of Geography and Environment Science, Henan University, Kaifeng, 475001, China; 2. College of Environment and Resource, Shanxi University, Taiyuan, 030006, China; 3. Culai Mountain Forest, Taian, 271000, China; 4. College of the Environment & Ecology, Xiamen University, Xiamen, 361102, China; 5. Key Laboratory of Geospatial Technology for the Middle and Lower Yellow River Regions, Ministry of Education, Henan University, Kaifeng, 475001, China; 6. National Demonstration Center for Environmental and Planning, Henan University, Kaifeng, 475001, China; 7. Henan Engineering Research Center for Control & Remediation of Soil Heavy Metal Pollution, Kaifeng, 475001, China)

Abstract The paper is aimed to investigate the composition, source and potential health risks of HCHs of DDTs in the studying soil-samples. For the said purpose, totally 39 surfaces soil samples were collected from a typical agricultural land in June 2019, and 8 compounds of organochlorine pesticides (OCPs) were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The sources were analyzed by isomer ratio method and health risk assessment of organochlorine pesticides using the US recommended health risk assessment method. The results indicated that concentrations of HCHs and DDTs in studying-soils ranged from 5.57 ng·g⁻¹ to 77.83 ng·g⁻¹ (mean 45.35 ng·g⁻¹) and

2021年12月25日收稿(Received: December 25, 2021).

* 河南省高等学校重点科研项目计划(21A610001)资助.

Supported by the Key Scientific Research Project of Henan Province (21A610001).

** 通信联系人 Corresponding author, Tel: 0371-23881850, E-mail: zhangcl@henu.edu.cn

from 1.20 ng·g⁻¹ to 154.58 ng·g⁻¹ (mean 119.76 ng·g⁻¹), respectively. Compared with other soil samples from different regions, the concentrations of OCPs in the studying-soils were at a high level. Based on the radio method, the HCHs were mainly a mixture of inputs from industrial HCHs and lindane use, while DDTs were associated with dicofol inputs. Health risk assessment showed that dermal exposure to soil OCPs was the predominant exposure route for adults; the non-carcinogenic risk value (10⁻¹³ to 10⁻³) was below the threshold (1), while the carcinogenic risk value (10⁻⁹ to 10⁻⁶) was above the threshold (10⁻⁶).

Keywords farmland soils, HCHs, DDTs, health risk assessment.

有机氯农药(organochlorine pesticides, OCPs)是一类具有环境持久性、生物累积性、大气长距离迁移等特点的持久性有机污染物^[1],能够经土壤、大气、水体环境介质在全球范围内迁移转化,并通过食物链于生物体内富集和放大,危害生态环境和人体健康^[2-4]。目前,OCPs已成为环境健康领域研究的焦点之一。

六六六(hexachlorocyclohexane, HCHs)和滴滴涕(dichloro-diphenyl tricloroethane, DDTs)是有机氯农药的主要品种,亦是曾经应用最为广泛的有机氯农药。自1983年,我国已禁止HCHs和DDTs的生产和使用,但仍能够从环境介质中检测出HCHs和DDTs等有机氯农药残留物^[5-7]。土壤作为OCPs的“汇”和“源”^[8-9],一方面可通过干湿沉降、地表径流、污水灌溉等传输方式接纳其他环境介质中的有机氯农药;另一方面可以通过各种迁移行为(如气-土交换、生物富集等)传递至非土壤环境介质中。

近年来,国内外学者针对城市土壤^[10-11]、场地土壤^[12-13]、流域土壤^[14]、农田土壤^[15]中OCPs的残留量、来源、风险评价等方面开展了大量研究,并取得了一定的研究成果,但开封周边黄泛平原耕地土壤中有有机氯农药残留特征相关研究鲜见报道。本文以开封地区某一种植玉米和小麦耕地土壤地块为研究对象,调研、采集样品和分析土壤中有有机氯农药(HCHs和DDTs)含量,并探讨HCHs和DDTs的残留水平、组成特征、来源和人体健康暴露风险。

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 样点布设与样品采集

综合考虑研究区域盛行风向、地形地势、土壤耕作方式和种植类型等因素,选择开封地区某典型独立农田地块作为研究区域,所处位置为东经114°41'19"和北纬34°49'13"附近,土壤pH范围为7.35—8.04,呈弱碱性,土壤类型为潮土。取样地地形平整,主要经济作物为玉米和小麦,采样点距离村庄较远,周围无工业活动影响。研究区域处于上风向、种植历史悠久、土地利用指数高,且具有土壤利用时间长、秋翻冬灌、历史使用有机氯农药的特点,是研究区域较典型耕地土壤。

本研究于2019年6月上旬(日均平均气温为23—32℃),利用GPS定位技术,充分考虑作物种植模式、灌溉及农药使用方式,依照网格布点法,在2 m×2 m的样点密度,采集耕地表层土壤(0—20 cm)39个样品,采样点图见图1。采样时,在每个采样单元范围内,采用“梅花形”布点法分别采集5个土壤子样,每个子样采500 g,混合在一起组成1个土壤样品,再采用“四分法”缩分至500 g,放入洁净的聚乙烯袋中运回实验室。之后将土壤样品去除砾石、根系等非土壤物质后平铺至薄层于室温(20℃)自然风干,再采用玛瑙研钵磨细,过60目尼龙筛,并存放于低温冰箱(4℃)保存,以备后处理及分析检测^[16]。

1.2 样品处理及OCPs检测

1.2.1 样品预处理

样品的提取^[16-18]。称取10.00 g土壤样品(60目)置于50 mL具塞比色管内,加入40 mL正己烷-丙酮混合提取剂(色谱纯, V:V=1:1),经充分摇动后于超声萃取一定时间。超声锅水液面高于具塞比色管液面,超声温度设置为40℃,超声时间为1 h,水温超过预设置温度须及时添加冷水或更换水。

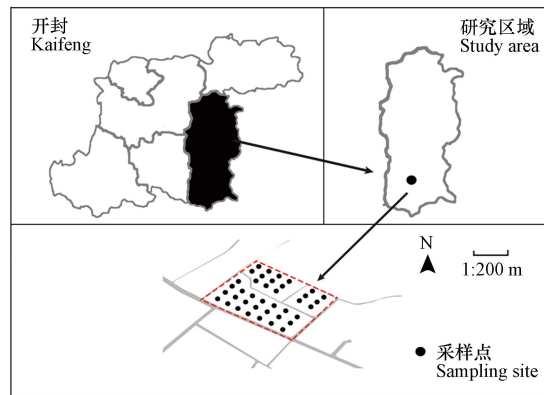


图 1 采样点位图

Fig.1 Geographic location of sampling sites

样品的净化. 采用 Florisil 固相萃取柱 (德国 Siomon Aldrich 500 mg / 6 mL SPE 小柱) 于全自动固相萃取仪 (Preval SPE 304 型, 北京普立泰科) 净化提取液. 移取 20 mL 超声萃取液经氮吹仪 (温度 40 °C) 浓缩样品体积至 2 mL, 再依次经活化-淋洗-氮吹进行净化. 首先, 取 5 mL 丙酮-正己烷混合液 (色谱纯, $V:V=1:9$) 加入至 Florisil 固相萃取柱中, 以 $4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的流速抽至液面与固相物质相平, 加入 5 mL 正己烷进行活化; 其后, 移取 3 mL 活化后的提取液装入 Florisil 固相萃取柱中, 利用 5 mL 丙酮-正己烷混合液 (色谱纯, $V:V=1:9$) 以 $4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的流速淋洗, 抽空; 最后, 利用氮吹仪 (温度 40 °C) 将所得淋洗液吹至近干, 并利用正己烷定容至 1 mL, 得到待测液.

1.2.2 样品分析及仪器条件

待测液中有有机氯农药, 利用气相色谱-质谱联用仪 (美国安捷伦公司, 5975C-7890N 型, GC-MS) 进行定量分析. 气相色谱仪条件: 采用弹性石英毛细管色谱柱 HP-5MS ($30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$); 载气为高纯氦气; 流速为 $1.20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 进样口温度为 250 °C; 进样量为 1 μL , 不分流进样模式; 升温程序如表 1 所示. 质谱仪条件: EI 电离源 70 eV, 质量范围 45—450 amu, 离子源温度 230 °C, 四极杆温度 150 °C, 传输线温度 280 °C, 选择 Scan 法定量, 外标法定量计算.

表 1 气相色谱仪升温程序

Table 1 Gas chromatograph temperature rise procedure

温度/°C Temperature	保持时间/min Holding time	升温速率/(°C·min ⁻¹) Heating rate
120	2	
180	5	12
240	1	7
250	2	1
280	2	

1.3 质量控制与保证(QA/QC)

为降低实验过程中试剂、仪器及人为因素对实验结果产生的影响, 本研究对每批样品 ($n=21$) 分别设置 1 个空白实验、平行实验和加标回收实验, 以确保实验结果的准确性、可靠性和科学性. 其中, 加标回收率处于 69.12%—129.03% 之间, 平行实验的标准偏差小于 35.00%, 空白样品中检测出较低 OCPs 目标同系物含量. 结果数据均经空白样品扣除校正处理.

1.4 土壤人体健康风险评价

应用美国环境保护署 (US EPA) 建议的方法评估户外成人劳作者经口误食、呼吸吸入和皮肤接触等途径暴露土壤 OCPs 的健康风险^[19-20]. 按照以下公式计算以上 3 种暴露途径 OCPs 摄入量.

户外劳作因不慎经口误食土壤 OCPs:

$$CDI_{\text{经口误食}} = \frac{C \times IR_S \times EF \times ED \times CF}{BW \times AT} \quad (1)$$

户外劳作因呼吸系统吸入土壤挥发的 OCPs 蒸汽与土壤扬尘中 OCPs:

$$CDI_{\text{呼吸吸入}} = \frac{C \times IR_i \times EF \times ED \times ET}{BW \times AT \times VF \times PEF} \quad (2)$$

户外劳作经皮肤接触摄入土壤 OCPs:

$$CDI_{\text{皮肤接触}} = \frac{C \times ABS_d \times EF \times ED \times CF \times SA \times AF}{BW \times AT} \quad (3)$$

式中, CDI 为长期日摄入量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$; C 为土壤中 OCPs 目标同系物的质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; IR_s 为土壤误食量, $\text{mg} \cdot \text{d}^{-1}$; EF 为暴露频率, $\text{d} \cdot \text{a}^{-1}$; ED 为暴露年限, a ; CF 为转化系数, $\text{kg} \cdot \text{mg}^{-1}$; BW 为体重, kg ; AT 为平均生存时间, d ; IR_i 为土壤尘吸入量, $\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$; VF 为挥发因子, 无量纲; ET 为暴露时间, $\text{h} \cdot \text{d}^{-1}$; PEF 为土壤产尘因子, $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$; ABS_d 为皮肤吸收系数, 无单位; SA 为可能接触土壤的皮肤面积, $\text{cm}^2 \cdot \text{d}^{-1}$; AF 为土壤粘附因子, $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$. 公式中涉及的 BW 、 AT 等参数及其取值^[21-25]见表 2; VF 为挥发因子, 主要由 OCPs 同系物的化学特性所决定^[20], 具体取值详见表 3.

表 2 健康风险评估暴露参数及取值

Table 2 Exposure and values of parameters used in the health risk assessment

参数符号 Parameter symbols	参数含义 Parameter meaning	成人取值 Adult values
BW	体重 Body weight	60 kg
AT	平均作用时间 Average lifetime	非致癌: $365 \times 70 = 25550 \text{ d}$ 致癌: $365 \times ED = 8760 \text{ d}$
EF	暴露频率 Exposure frequency	$250 \text{ d} \cdot \text{a}^{-1}$
ED	暴露年限 Exposure duration	24 a
CF	转化系数 Conversion factor	$10^{-6} \text{ kg} \cdot \text{mg}^{-1}$
IR_s	土壤误食量 Ingestion rate of soil	$100 \text{ mg} \cdot \text{d}^{-1}$
ET	暴露时间 Exposure time	$8 \text{ h} \cdot \text{d}^{-1}$
IR_i	土壤尘吸入量 Inhalation rate of air	$16 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$
PEF	土壤产尘因子 Particulate emission factor	$1.36 \times 10^9 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$
SA	可能接触土壤的皮肤面积 Soil surface area	$5700 \text{ cm}^2 \cdot \text{d}^{-1}$
AF	土壤粘附因子 Adherence factor	$0.07 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$
ABS_d	皮肤吸收系数 Absorbed dermally from the soil	0.13

表 3 OCPs 目标同系物 VF、RfD 和 SF 值

Table 3 VF, RfD and SF data of the OCPs objective contaminants

OCPs 同系物 OCPs objective contaminants	挥发因子 VF Volatile factor	非致癌风险慢性参考剂量 RfD/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$) Non-carcinogenic risk chronic reference dose			致癌斜率因子 SF/($\text{kg} \cdot \text{d} \cdot \text{mg}^{-1}$) Carcinogenic slope factor		
		经口误食 (RfD _{ingestion})	呼吸吸入 (RfD _{inhalation})	皮肤接触 (RfD _{dermal})	经口误食 (SF _{ingestion})	呼吸吸入 (SF _{inhalation})	皮肤接触 (SF _{dermal})
		α -HCH	6.281×10^5	— ¹⁾	—	—	6.300
β -HCH	1.481×10^6	—	—	—	1.800	1.885	1.985
γ -HCH	5.228×10^5	3.000×10^{-4}	2.982×10^{-4}	2.982×10^{-4}	1.300	1.308	1.985
δ -HCH	2.148×10^6	3.000×10^{-4}	2.757×10^{-4}	2.757×10^{-4}	—	—	—
o,p' -DDT	3.331×10^7	5.000×10^{-4}	4.000×10^{-4}	4.000×10^{-4}	0.340	0.340	0.425
p,p' -DDT ²⁾	3.331×10^7	—	—	—	0.340	0.340	0.425
p,p' -DDE	2.405×10^7	—	—	—	0.340	0.425	0.425
p,p' -DDD	2.495×10^7	—	—	—	0.240	0.300	0.300

注: 1)“—”表示无相关数据; 2) p,p' -DDT 的致癌斜率因子 SF 值参考 o,p' -DDT.

Note: 1)“—” indicates no relevant data; 2) Oncogenic slope factor values of p,p' -DDT with reference to o,p' -DDT.

根据 OCPs 目标同系物的致癌性, 对 γ -六六六(γ -HCH)、 δ -六六六(δ -HCH)和 o,p' -DDT 等 3 种物质进行非致癌风险评价, 对 α -六六六(α -HCH)、 β -六六六(β -HCH)、 γ -六六六(γ -HCH)、 p,p' -DDE、 p,p' -

DDT、*p,p'*-DDD 和 *o,p'*-DDT 等 7 种物质进行致癌风险评价. 具体计算公式如下^[19,26]:

$$HI = CDI/RfD \quad (4)$$

$$R = CDI \times SF (R \leq 0.01) \quad (5)$$

$$R = 1 - e^{-CDI \times SF} (R > 0.01 \text{ 时采用该公式计算}) \quad (6)$$

式中: HI 为非致癌风险值; R 为致癌风险值; RfD 为污染物通过某种暴露途径(经口误食、呼吸吸入和皮肤接触)的慢性参考剂量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$; SF 为 OCPs 目标同系物通过某种暴露途径(经口误食、呼吸吸入和皮肤接触)的致癌斜率因子, $\text{kg} \cdot \text{d} \cdot \text{mg}^{-1}$. RfD、SF 等参数及其取值^[20,27] 见表 3.

1.5 数据处理与分析

实验数据在 Excel 2010 进行简单处理; 应用 SPSS 22.0 软件对数据进行统计性分析, 包括描述性统计量、相关性分析等. 应用 Origin 2021 及 R 4.1.2 进行作图.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 耕地土壤中有机氯农药残留水平

研究区耕地土壤 OCPs 残留量统计结果, 如表 4 所示. 从表 4 可知, 采样区 39 个耕地土壤样品中 HCHs 和 DDTs 的同分异构体或衍生物均有不同程度的检出, 表明研究区耕地土壤中有机氯农药残留量普遍存在. OCPs 的主要组成成分含量存在不同程度的变化, 其中 HCHs 和 DDTs 质量浓度范围分别为 $5.57\text{—}77.83 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $1.20\text{—}154.58 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$; HCHs 同分异构体 α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH 和 δ -HCH 的检出率分别为 100.00%、100.00%、87.18% 和 100.00%, 其中有 5 个土壤样点位 γ -HCH 未检出; DDTs 衍生物 *p,p'*-DDE、*p,p'*-DDT、*p,p'*-DDD、*o,p'*-DDT 的检出率分别为 12.82%、84.62%、92.31% 和 89.74%, 其中 *p,p'*-DDE 的检出率最低, 仅有 5 个土壤样点位检测出其质量浓度, 表明研究区耕地土壤中 *p,p'*-DDE 残留量很少.

表 4 耕地土壤中 DDTs 和 HCHs 的含量¹⁾($\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$)
Table 4 Concentrations of DDTs and HCHs in soil¹⁾($\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$)

OCPs	本研究 The study			国内外标准值 Domestic and international standard values		不合格率 Failure rate		
	含量范围 Range of content	均值(标准差) Mean (standard deviation)	变异系数 Coefficient of variation	检出率 Detection rate	中国 ⁴⁾ China ⁴⁾	荷兰 ⁵⁾ Netherlands ⁵⁾	中国 China	荷兰 Netherlands
α -HCH	0.88—23.99	11.19(6.59)	58.86%	100.00%		3.00		87.18%
β -HCH	2.25—27.66	9.86(6.54)	66.39%	100.00%	— ⁶⁾	9.00	—	41.03%
γ -HCH	n.d.—34.79	12.93(6.82)	52.76%	87.18%		0.05		87.18%
δ -HCH	2.33—32.64	11.38(7.17)	63.02%	100.00%		—		—
Σ HCHs ²⁾	5.57—77.83	45.35(17.11)	37.72%	100.00%	100.00	10.00	0	97.44%
<i>p,p'</i> -DDE	n.d.—4.72	0.32(0.90)	283.64%	12.82%				
<i>p,p'</i> -DDT	n.d.—12.73	2.60(3.04)	116.91%	84.62%				
<i>p,p'</i> -DDD	n.d.—9.19	2.99(2.08)	69.75%	92.31%	—	—	—	—
<i>o,p'</i> -DDT	n.d.—137.18	113.85(40.85)	35.88%	89.74%				
Σ DDTs ³⁾	1.20—154.58	119.76(42.06)	35.12%	100.00%	100.00	10.00	87.18%	89.74%

注: 1) n.d. 表示未检出; 2) Σ HCHs= α -HCH+ β -HCH+ γ -HCH+ δ -HCH; 3) Σ DDTs=*p,p'*-DDE+*p,p'*-DDT+*p,p'*-DDD+*o,p'*-DDT; 4) 《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB15618-2018); 5) 《荷兰土壤质量标准》(NMH-2001); 6) “—”表示没有相关数据.

Note: 1) n.d. means not detected; 2) Σ HCHs= α -HCH+ β -HCH+ γ -HCH+ δ -HCH; 3) Σ DDTs= *p,p'*-DDE+ *p,p'*-DDT+ *p,p'*-DDD+*o,p'*-DDT; 4) 《Soil Environmental Quality Soil Contamination Risk Control Standards for Agricultural Land (Trial)》(GB15618-2018); 5) 《Dutch Soil Quality Standards》(NMH-2001); 6) “—” indicates no relevant data.

以《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB15618—2018)中“表 2 农用地土壤污染风险筛选值(其他项目)”作为评价标准值, 研究区无土壤样点位 HCHs 高于标准值

(100.00 ng·g⁻¹), 合格率为 100.00%; 而 DDTs 高于 100.00 ng·g⁻¹ 的土壤样点数为 34 个, 不合格率高达 87.18%。由于该标准未制定 HCHs 和 DDTs 的风险管制值, 对土壤生态环境或农作物质量安全进行评价时, 如果单对比风险筛选值, 可能会作出低风险的错误判断。文献调研发现^[28], 对比《荷兰土壤质量标准》(NMH-2001)分析土壤有机氯农药污染特征, 可得出较可靠的结论。故对照《荷兰土壤质量标准》(NMH-2001), 本研究 β -HCH 的合格率为 58.97%, 而 α -HCH 和 γ -HCH 的不合格率均达到 87.18%, 说明大部分样点区域 α -HCH 和 γ -HCH 残留量较大且可能近期有新的输入。综合中国和荷兰土壤质量标准, 不难发现研究区耕地土壤 OCPs 存在一定程度的污染, 可能会对植物和环境造成危害和污染。

为进一步分析研究区土壤 OCPs 残留水平, 选取国内外部分地区土壤中 HCHs 和 DDTs 的含量与本研究结果进行对比, 见表 5。研究区域农田土壤中 HCHs 的含量, 明显高于北京市^[29]、天津市^[30]、湖南省^[31]、长三角地区^[32]、内蒙古^[33]、意大利地区^[34]和尼泊尔地区^[10], 但低于印度迪布鲁加尔土地地区^[35]; DDTs 含量高于长三角地区、内蒙古、湖南省和北京市土壤中 DDTs 含量, 但低于天津市和印度迪布鲁加尔农田土壤 DDTs 含量。出现这种现象, 可能是土地利用方式、农业生产活动相关的土壤理化性质等对农药在土壤环境中残留量有所影响所致^[36-37]; 而印度地区禁用 HCHs 等农药的时间相对于中国比较晚, 也可能是该地区 HCHs 含量高的原因。

表 5 国内外不同地区土壤中 HCHs 和 DDTs 的含量(ng·g⁻¹)

Table 5 Concentration of HCHs and DDTs in other regions around the world

采样地点 Sampling locations	采样时间 Sampling time	HCHs	DDTs	文献 References
开封市, 中国	2018 a	45.35	119.76	本研究
北京市, 中国	2003 a	1.47	77.18	[29]
天津市, 中国	2002 a	32.9	127.00	[30]
湖南省, 中国	2009 a	8.03	36.26	[31]
长三角地区, 中国	2012 a	1.16	7.60	[32]
内蒙古, 中国	2015 a	9.51	8.37	[33]
Campanian, 意大利	2011 a	1.38	107.00	[34]
Kathmanu, 尼泊尔	2015 a	0.16	0.67 ¹⁾	[10]
印度迪布鲁加尔	2009 a, 2010 a	705	757	[35]

注: 1) 该文献 \sum DDTs= p,p' -DDE+ p,p' -DDT+ p,p' -DDD+ o,p' -DDT+ o,p' -DDD+ o,p' -DDE, 其余文献 \sum DDTs= p,p' -DDE+ p,p' -DDT+ p,p' -DDD+ o,p' -DDT。

Note: 1) \sum DDTs= p,p' -DDE+ p,p' -DDT+ p,p' -DDD+ o,p' -DDT+ o,p' -DDD+ o,p' -DDE in this reference and \sum DDTs= p,p' -DDE+ p,p' -DDT+ p,p' -DDD+ o,p' -DDT in other references.

2.2 耕地土壤中有机氯农药组成特征及来源解析

2.2.1 HCHs 组成特征及来源解析

土壤 HCHs 主要来自于工业生产的六六六和林丹, 工业六六六由 α -HCH(含量 60.00%—70.00%)、 β -HCH(含量 5.00%—12.00%)、 γ -HCH(含量 10.00%—15.00%) 和 δ -HCH(含量 6.00%—10.00%) 等四种异构体所组成的混合物^[38]; 林丹主要成分是 γ -HCH(含量约为 99.00%)^[39]。本研究耕地土壤 HCHs 的 4 种异构体 α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH 和 δ -HCH 占比分别为 24.67%、21.73%、28.5% 和 25.09%(图 2), 其中 γ -HCH 含量最高, 且(α + β + γ -)HCH 为 74.91%, 初步推断研究区耕地土壤 HCHs 的输入可能是林丹和工业六六六共同作用的结果, 主要依据是 α -HCH 较 γ -HCH 不易被降解, 且在一定条件下, γ -HCH 可发生异构作用, 进而转化为 α -HCH; 另外, 土壤中 α -HCH 亦会发生结构异构作用, 转化为 β -HCH。

土壤 HCHs 异构体比值可以作为一种环境指示, 用于判断 HCHs 的来源与使用历史。若 α -/ γ -HCH 比值接近或小于 1, 说明较短时间内, 土壤环境有大量林丹类农药被使用; 若比值处于 3—7 之内, 则说明 HCHs 主要来源于工业六六六; 若比值高于 7, 说明样品 HCHs 输入可能是因为长距离的大气运输或工业六六六反复循环和降解的结果^[40-41]。由表 6 可知, α -/ γ -HCH 比值范围为 n.d.—1.88, 平均值为 0.72, 其中比值小于 1 的样点所占比率为 69.23%, 表明研究区土壤中 HCHs 主要源自于林丹类农药

的使用; 采样点 α - / γ -HCH 比值均未超过 7.00, 说明该地区 HCHs 残留量可能不受远距离大气传输或工业品反复循环和降解的影响。

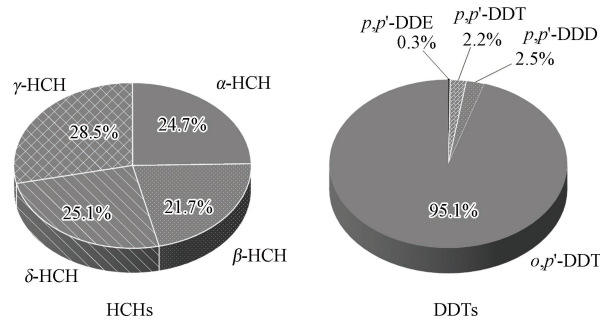


图 2 土壤 HCHs 和 DDTs 组成百分比

Fig.2 Composition percentages of HCHs and DDTs in soil

表 6 耕地土壤有机氯农药指标比值¹⁾

Table 6 Composition of DDTs and HCHs in soil samples

指标 Index	范围 Range of index	均值 Average value	对比标准 Comparison standards	所占比率 Ratio
α -/ γ -HCH	n.d.—1.88	0.72	<1 >7	69.23% 0
β -/(γ - + α -)HCH	0.11—2.30	0.58	<0.5	64.10%
p,p' -DDE/ p,p' -DDD	n.d.—1.68	0.13	<1	92.31%
o,p' -DDT/ p,p' -DDT	n.d.—140.77	48.98	<0.3	23.08%
(p,p' -DDE + p,p' -DDD) / p,p' -DDT	n.d.—7.39	1.42	>1	56.41%

注: 1) n.d. 表示未检出。Note: 1) n.d. indicates not detected.

同时, 可以利用 β - / (γ - + α -) HCH 判断研究区域过去是否使用过 HCHs 类农药。若比值大于 0.50, 表明土壤中 HCHs 来源于历史使用工业 HCHs 残留, 反之主要来源于新的 HCHs 输入或者大气干湿沉降。 β - / (γ - + α -) HCH 结果显示 (表 6), 35.90% 的采样点的比值大于 0.5, 表明历史残留对研究区土壤中 HCHs 有一定程度的贡献。Pearson 相关分析系数热图表明 (图 3), γ -HCH 和 δ -HCH 呈极显著正相关 ($r=0.40, P=0.006$), 故 γ -HCH 和 δ -HCH 两类 HCHs 异构体具有相同的来源。

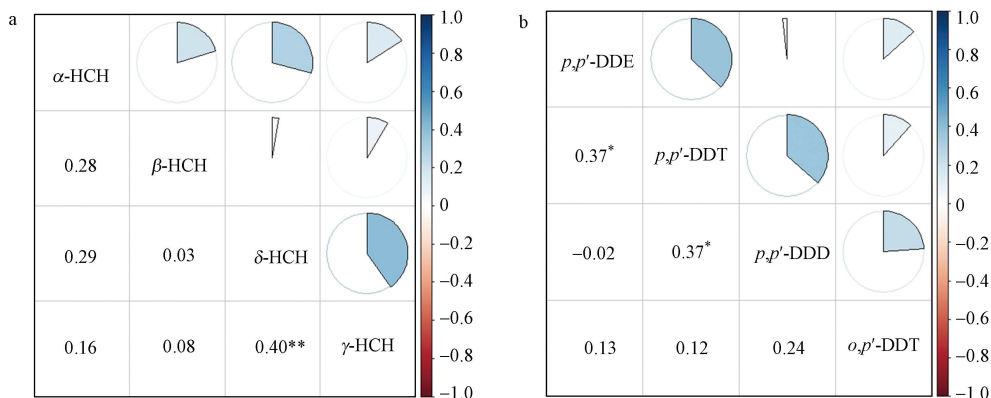


图 3 土壤中 HCHs 和 DDTs 的 Pearson 相关分析

Fig.3 Pearson correlation analysis of HCHs and DDTs in soil

2.2.2 DDTs 组成特征及来源解析

工业生产的 DDTs 是多种物质组成的混合物, 其中 p,p' -DDT (约占 75%) 和 o,p' -DDT (约占 15%) 为主要母体。三氯杀螨醇是继工业 DDTs 被禁后而被广泛应用到害螨的防治, 其主要成分为 o,p' -DDT。由表 4 可知, o,p' -DDT 和 p,p' -DDT 的质量浓度范围分别为 n.d.—137.18 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 n.d.—12.73 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,

均值分别为 $113.85 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $2.60 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 其中 o,p' -DDT 占比最高, 为 95.10% (图 2). 由此可初步判断该区域近期可能有三氯杀螨醇类滴滴涕的输入, 可能是由于小麦和玉米等经济作物的种植过程中, 三氯杀螨醇类 DDTs 大量使用所致.

由资料可知, 三氯杀螨醇 DDTs 和工业 DDTs 的 o,p' -DDT / p,p' -DDT 比值不同, 分别为 1.30—9.30^[42] 和 0.20—0.30^[28], 三氯杀螨醇 DDTs 的 o,p' -DDT / p,p' -DDT 比值远高于工业 DDTs 比值. 因此, 可借助 o,p' -DDT / p,p' -DDT 比值来判断土壤环境有无三氯杀螨醇-DDTs 的输入. 由表 6 可知, 研究区域 o,p' -DDT / p,p' -DDT 的比值范围为 n.d.—140.77, 平均值为 48.98, 比值小于 0.3 的点位占比为 23.08%, 表明研究区耕地土壤 DDTs 呈现为三氯杀螨醇型污染.

土壤环境 DDTs 的降解主要为两种途径, 土壤微生物在好氧环境、厌氧环境条件下分别降解为 DDE 与 DDD 等两类 DDTs 衍生物. 因此 p,p' -DDE / p,p' -DDD 比值可以反映研究区域的降解环境. 若比值大于 1.00 时, 表明研究区域土壤以氧化环境为主; 若比值小于 1.00 时, 表明研究区域土壤以还原环境为主. 本研究 p,p' -DDE / p,p' -DDD 比值小于 1.00 的位点数占采样点数的 92.31%, 表明研究区耕地土壤环境主要以还原环境为主.

另外, 还可以利用 $(p,p'$ -DDE + p,p' -DDD) / p,p' -DDT 比值推测土壤环境中 DDTs 的降解程度和来源. 一般认为, 其比值大于 1, 可以推测其来源于历史残留, 反之则为近期输入. 本研究该比值大于 1 的样点数占总样点数的 56.41%, 表明历史残留 DDTs 量较大, 但是也有近期的输入, 应当与三氯杀螨醇农药的使用有关, 此结果与上述 o,p' -DDT / p,p' -DDT 比值分析结果相近. 同时, Pearson 相关分析系数热图表明 (图 3), p,p' -DDT 和 p,p' -DDE 呈显著正相关 ($r=0.37, P=0.01$), p,p' -DDT 和 p,p' -DDD 呈显著正相关 ($r=0.37, P=0.01$), 故可以初步判断, p,p' -DDT 和 p,p' -DDE、 p,p' -DDT 和 p,p' -DDD 具有相同的来源.

据开封市统计年鉴 (2018) 显示, 化学农药和除草剂施用量分别为 39930 t 和 8123 t, 比 2017 年上涨了 154.6% 和 10.9%, 且研究地区平均每亩耕地农药使用量为每亩 1.02 kg. 以上数据表明研究区域耕地土壤存在人为输入农药的现象.

2.3 耕地土壤中有机氯农药健康风险分析评价

为综合全面的评估土壤有机氯农药对人体产生的健康风险, 本研究基于公式 (4)、(5)、(6) 计算结果, 在不考虑 OCPs 目标同系物之间发生的拮抗作用和协同作用的条件下, 通过加和处理和分析后, 可得到累积非致癌风险值和累积致癌风险值. 计算结果见图 4.

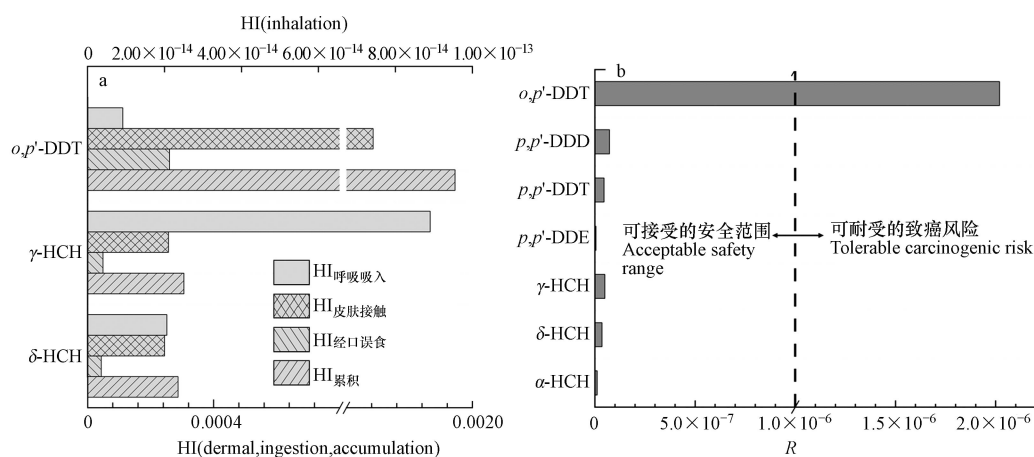


图 4 土壤有机氯农药非致癌 (a) 和致癌 (b) 风险评价

Fig.4 Non-cancer risk of individual OCPs (a) and cancer risk of individual OCPs (b) in soil

由图 4 可以发现, 基于 3 种暴露途径下 o,p' -DDT、 γ -HCH 和 δ -HCH 等 3 种 OCPs 同系物的平均非致癌风险值 (HI) 介于 10^{-13} — 10^{-3} , 均远低于美国环境保护署的评价标准 ($HI < 1$)^[19], 说明研究区耕地土壤中有有机氯农药目标同系物对人体不存在非致癌风险. 无论是 DDTs (以 o,p' -DDT 为目标同系物) 还是 HCHs (以 γ -HCH 和 δ -HCH 为目标同系物), 皮肤接触是最主要的土壤 OCPs 暴露途径; 其次为经口误食; 而经呼吸系统吸入土壤 OCPs 暴露途径低于其他 2 种途径 9—11 个数量级, 可忽略不计.

根据美国环境保护署的评价标准,一般以 10^{-6} 作为判断是否存在潜在致癌风险界值,当 Risk 小于 10^{-6} 时,为可接受的安全范围,不存在潜在致癌风险。本研究除 *o,p'*-DDT 外,其他 6 种 OCPs 目标同系物的累积致癌风险值均低于致癌风险界值(10^{-6})2—3 个数量级。但值得注意的是,89.74% 的采样点 Risk_{综合}(通过 *o,p'*-DDT 等 7 种对 OCPs 目标同系物加和处理所得)超过 10^{-6} ,且以 *o,p'*-DDT 为主要贡献率,应引起重视。

以成人劳作者为研究对象,借助美国国家环境保护署建议的方法,通过简单加和进行估算总风险。一方面由于健康风险评价模型涉及到很多参数及取值,因此在针对土壤环境有机氯农药运用该模型评价时,无法充分考虑对研究区域人群体质特征、工作暴露时间及频率等参数的校正,进而可能造成评价结果不确定性。再者,慢性参考剂量(RfD)和致癌斜率因子(SF)的不确定性和不精准性,土壤利用方式、外界环境条件(如温度、湿度等)、土壤性质的影响和改变,都将会带来一定程度的不确定性。因此,研究区域耕地土壤人体健康风险评价方法仍需进一步研究。

3 结论(Conclusion)

(1)研究区域耕地土壤有机氯农药检出率高达 100.00%。HCHs 质量浓度范围(平均值)为 5.57—77.83 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (45.35 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$), DDTs 质量浓度范围(平均值)分别为 1.20—154.58 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (119.76 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)。对照《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB15618-2018),研究区土壤 HCHs 合格率达到 100.00%,89.74% 样点位 DDTs 不合格。

(2)源解析结果表明,耕地土壤 HCHs 源自于林丹的使用和工业六六六残留;DDTs 主要源自于三氯杀螨醇类滴滴涕的输入;Pearson 相关分析结果显示,土壤中部分 OCPs 目标同系物具有同源性,或有相似的降解机制。

(3)基于健康风险评价模型计算结果,皮肤接触为土壤 OCPs 主要暴露途径;呼吸吸入可忽略不计。土壤 OCPs 的综合非致癌风险未超过美国环境保护署的评价标准,但 89.74% 样点位的综合致癌风险超过了致癌风险界值(10^{-6}),应予以重视。

参考文献 (References)

- [1] WANG L, XUE C, ZHANG Y S, et al. Soil aggregate-associated distribution of DDTs and HCHs in farmland and bareland soils in the Danjiangkou Reservoir Area of China [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 243(Part A): 734-742.
- [2] NIU L L, XU C, YAO Y J, et al. Status, influences and risk assessment of hexachlorocyclohexanes in agricultural soils across China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(21): 12140-12147.
- [3] CHEN W, PENG B, HUANG H, et al. Distribution and potential sources of OCPs and PAHs in waters from the Danshui River Basin in Yichang, China [J]. *International Journal of Environmental Research Public Health*, 2021, 19(1): 263.
- [4] GUIDA Y, POZO K, CARVALHO G O, et al. Occurrence of pyrethroids in the atmosphere of urban areas of Southeastern Brazil: Inhalation exposure and health risk assessment [J]. *Environmental Pollution*, 2021, 290: 118020.
- [5] ALI U, SYED J H, MALIK R N, et al. Organochlorine pesticides (OCPs) in South Asian region: A review [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 476/477: 705-717.
- [6] HE C, JIN J, XIANG B L, et al. Upper Yellow River air concentrations of organochlorine pesticides estimated from tree bark, and their relationship with socioeconomic indices [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2014, 26(3): 593-600.
- [7] WANG N, SHI L L, KONG D Y, et al. Accumulation levels and characteristics of some pesticides in human adipose tissue samples from Southeast China [J]. *Chemosphere*, 2011, 84(7): 964-971.
- [8] VALLE M D, JURADO E, DACHS J, et al. The maximum reservoir capacity of soils for persistent organic pollutants: Implications for global cycling [J]. *Environmental Pollution*, 2005, 134(1): 153-164.
- [9] BIDDLEMAN T F, LEONE A D. Soil-air exchange of organochlorine pesticides in the Southern United States [J]. *Environmental Pollution*, 2004, 128(1/2): 49-57.
- [10] POKHREL B, GONG P, WANG X P, et al. Distribution, sources, and air-soil exchange of OCPs, PCBs and PAHs in urban soils of Nepal [J]. *Chemosphere*, 2018, 200: 532-541.
- [11] YU H Y, LIU Y F, SHU X Q, et al. Assessment of the spatial distribution of organochlorine pesticides (OCPs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in urban soil of China [J]. *Chemosphere*, 2020, 243: 125392.

- [12] SELVARAJ S, GAONKAR O, KUMAR B, et al. Legacy persistent organochlorine pollutants and polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface soil from the industrial corridor of South India: Occurrence, sources and risk assessment [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2021, 43(5): 2105-2120.
- [13] 阳文锐, 王如松, 李锋. 废弃工业场地有机氯农药分布及生态风险评估 [J]. *生态学报*, 2008, 28(11): 5454-5460.
YANG W R, WANG R S, LI F. Organochlorine pesticides distribution and ecological risk assessment in a abandoned industrial site [J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2008, 28(11): 5454-5460(in Chinese).
- [14] 谢正兰, 孙玉川, 张媚, 等. 岩溶地下河流域表层土壤有机氯农药分布特征及来源分析 [J]. *环境科学*, 2016, 37(3): 900-909.
XIE Z L, SUN Y C, ZHANG M, et al. Distribution characteristics and source identification of organochlorine pesticides in surface soil in Karst underground river basin [J]. *Environmental Science*, 2016, 37(3): 900-909(in Chinese).
- [15] 吕金刚, 毕春娟, 陈振楼, 等. 上海崇明岛农田土壤中有有机氯农药残留特征 [J]. *环境科学*, 2011, 32(8): 2455-2461.
LÜ J G, BI C J, CHEN Z L, et al. Characteristics of organochlorine pesticide residues in agricultural soil of Chongming Island in Shanghai [J]. *Environmental Science*, 2011, 32(8): 2455-2461(in Chinese).
- [16] 张福金. 典型科研农田土壤中有有机氯农药残留及其生物有效性研究 [D]. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2009.
ZHANG F J. The research on the residue and bioavailability of organochlorine pesticides in typical agricultural soils [D]. Hohhot: Inner Mongolia University, 2009(in Chinese).
- [17] ZHANG C L, LEI Y C, QIAN J, et al. Sorption of organochlorine pesticides on polyethylene microplastics in soil suspension [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021, 223: 112591.
- [18] 杨丽莉, 邓慧慧. 超声波提取-气相色谱法测定土壤中残留六六六和滴滴涕 [J]. *环境监测管理与技术*, 2002, 14(3): 33-34.
YANG L L, DENG Y H. Detection of residual BHC and DDT in soil using ultrasonic extraction-GC [J]. *The Administration and Technique of Environmental Monitoring*, 2002, 14(3): 33-34(in Chinese).
- [19] United States Environmental Protection Agency (US EPA). Guidelines for Exposure Assessment [EB/OL]. [2021-12-25].
https://www.epa.gov/sites/default/files/2014-11/documents/guidelines_exp_assessment.pdf
- [20] 冯焕银, 傅晓钦, 张倩, 等. 宁波市郊农业土壤中持久性毒害污染物的残留现状及健康风险评估 [J]. *现代科学仪器*, 2012(4): 128-133.
FENG H Y, FU X Q, ZHANG Q, et al. Health risk assessment of persistent toxic substances in agricultural soils of Ningbo [J]. *Modern Scientific Instruments*, 2012(4): 128-133(in Chinese).
- [21] United States Environmental Protection Agency (US EPA). Exposure Factors Handbook [R]. Washington DC:US EPA, 1997.
- [22] United States Environmental Protection Agency (U S EPA). Risk Assessment Guidance for Superfund (RAGS): Part A: Human health evaluation manual [R]. Washington DC: Office of Emergency and Remedial Response, U S EPA, 1989.
- [23] United States Environmental Protection Agency (US EPA). Risk Assessment Guidance for Superfund (RAGS): Part E: Supplemental guidance for dermal risk assessment [R]. Washington DC: Office of Superfund emediation and Technology Innovation, US EPA, 2004
- [24] United States Environmental Protection Agency (US EPA). Risk Assessment Guidance for Superfund (RAGS): Part F: Supplemental guidance for inhalation risk assessment [R]. Washington DC: Office of Superfund Remediation and Technology Innovation, U S EPA, 2009.
- [25] 中华人民共和国环境保护部. 污染场地风险评估技术导则(发布稿): HJ 25.3—2014 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2014.
Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. Technical guidelines for risk assessment of contaminated sites [S]. Beijing: China Environment Science Press, 2014 (in Chinese).
- [26] 鲁垠涛, 薛宏慧, 张士超, 等. 长江流域岸边土中OCPs的残留特征、来源及风险评估 [J]. *中国环境科学*, 2019, 39(9): 3897-3904.
LU Y T, XUE H H, ZHANG S C, et al. Residue characteristics, sources and risk assessment of organochlorine pesticides in riparian soils of the Yangtze River Basin [J]. *China Environmental Science*, 2019, 39(9): 3897-3904(in Chinese).
- [27] BARNES D G, DOURSON M. Reference dose (RfD): Description and use in health risk assessments [J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 1988, 8(4): 471-486.
- [28] 黄焕芳, 祁士华, 程程凯, 等. 福建鹫峰山脉土壤有机氯农药分布特征及健康风险评估 [J]. *环境科学*, 2014, 35(7): 2691-2697.
HUANG H F, QI S H, QU C K, et al. Distribution characteristics and risk assessment of organochlorine pesticides in soil from Jiufeng Mountain range in Fujian, China [J]. *Environmental Science*, 2014, 35(7): 2691-2697(in Chinese).
- [29] 张红艳, 高如泰, 江树人, 等. 北京市农田土壤中有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).
- [30] TAO S, XU F L, WANG X J, et al. Organochlorine pesticides in agricultural soil and vegetables from Tianjin, China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(8): 2494-2499.
- [31] 陈瑶. 湖南省农田土壤中HCH和DDT残留状况研究 [J]. *中国环境监测*, 2012, 28(5): 44-47.

- CHEN Y. Studies on HCH and DDT pesticide residues in cultivated soils in Hunan Province [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2012, 28(5): 44-47(in Chinese).
- [32] 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 B, LIU Y, LI X, et al. Residues and distribution of organochlorine pesticides in soils in Yangtze River Delta region [J]. *Environmental Chemistry*, 2018, 37(4): 824-835(in Chinese).
- [33] 孟佩俊, 李淑荣, 和彦苓, 等. 包头农牧业区土壤中有机氯农药的污染特征及健康风险评估 [J]. *现代预防医学*, 2017, 44(1): 32-36,56.
MENG P J, LI S R, HE Y L, et al. Pollution characteristics and health risk assessment of organochlorine pesticides in surface soil from the major farming and animal husbandry districts in Baotou [J]. *Modern Preventive Medicine*, 2017, 44(1): 32-36,56(in Chinese).
- [34] QU C K, ALBANESE S, CHEN W, et al. The status of organochlorine pesticide contamination in the soils of the Campanian Plain, southern Italy, and correlations with soil properties and cancer risk [J]. *Environmental Pollution*, 2016, 216: 500-511.
- [35] MISHRA K, SHARMA R C, KUMAR S. Contamination levels and spatial distribution of organochlorine pesticides in soils from India [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2012, 76: 215-225.
- [36] 喻超, 王增辉, 王红晋, 等. 山东省临沂市土壤有机氯农药滴滴涕残留量与空间分布特征 [J]. *环境科学*, 2015, 36(7): 2641-2647.
YU C, WANG Z H, WANG H J, et al. Residues and spatial distribution characteristics of organochlorine pesticides DDTs in soil of Linyi City, Shandong Province [J]. *Environmental Science*, 2015, 36(7): 2641-2647(in Chinese).
- [37] 窦磊, 杨国义. 珠江三角洲地区土壤有机氯农药分布特征及风险评价 [J]. *环境科学*, 2015, 36(8): 2954-2963.
DOU L, YANG G Y. Distribution characteristics and risk assessment of organochlorine pesticides in surface soil of Pearl River Delta economic zone [J]. *Environmental Science*, 2015, 36(8): 2954-2963(in Chinese).
- [38] IWATA H, TANABE S, UEDA K, et al. Persistent organochlorine residues in air, water, sediments, and soils from the Lake Baikal Region, Russia [J]. *Environmental Science & Technology*, 1995,29(3):792-801
- [39] 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.
- [40] KIM J H, SMITH A. Distribution of organochlorine pesticides in soils from South Korea [J]. *Chemosphere*, 2001, 43(2): 137-140.
- [41] TAO S, LIU W X, LI Y, et al. Organochlorine pesticides contaminated surface soil as reemission source in the Haihe Plain, China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(22): 8395-8400.
- [42] QIU X H, 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.