

废弃工业场地有机氯农药分布及生态风险评价

阳文锐, 王如松, 李 锋

(城市与区域生态国家重点实验室, 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要:对典型废弃有机氯农药生产场地中土壤中六六六(α -, β -, γ -, δ -HCH)和滴滴涕(p,p' -DDT, p,p' -DDE, p,p' -DDD, o,p' -DDT)的残留特征进行了分析。结果发现场地中六六六的残留水平为 13.16 ~ 148.71 mg/kg; 滴滴涕残留水平为 3.02 ~ 67.42 mg/kg。表层土残留最大, 随着土层加深, 污染物残留逐渐下降。六六六的残留水平要高于滴滴涕。残留分析表明场地中有机氯农药有逐步降解的趋势, 但是现有残留水平超出了国家的土壤质量二级标准。根据场地土地利用方向, 运用 CalTOX 暴露模型结合 Monte Carlo 分析进行了健康风险评价, 结果表明, 健康风险主要来自于两种人体暴露途径: 皮肤吸收和呼吸摄入, 总的风险都超过了可接受风险水平(10^{-6}), 通过敏感性分析表明 5 个参数对于总的风险贡献较大。该研究对于有机氯农药场地土壤的风险管理提供了依据。

关键词:污染场地; 六六六; 滴滴涕; CalTOX; Monte Carlo; 敏感性

文章编号: 1000-0933(2008)11-5454-07 中图分类号: X171.5 X826 文献标识码: A

Organochlorine pesticides distribution and ecological risk assessment in a abandoned industrial site

YANG Wen-Rui, WANG Ru-Song, LI Feng

State Key Laboratory of Urban and Regional Ecology, Research Center for Eco-environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China
Acta Ecologica Sinica, 2008, 28(11): 5454 ~ 5460.

Abstract: China has abandoned organochlorine pesticides (HCHs and DDTs) production and usage for more than 20 years. A field survey was conducted in a contaminated industrial site in southern Beijing, China. Concentrations and distribution of the organochlorine pesticides (α -, β -, γ -, δ -HCH, p,p' -DDT, p,p' -DDE, p,p' -DDD and o,p' -DDT) in profiles of soil were investigated. Results showed that mean concentrations of total hexachlorocyclohexane isomers (HCHs) and total dichlorodiphenyltrichloroethane isomers (DDTs) in soils ranged from 13.19 to 148.71 mg/kg, and from 3.02 to 67.42 mg/kg, respectively. Organochlorine pesticides (OCPs) concentration peaked at the surface and declined in soil profile with depth and the amounts of HCHs in three profiles of soil were larger than DDTs. Composition analysis indicated that there was a trend of degradation of OCPs in the site, but the mean of HCHs and DDTs concentration were over the state warning standard limit (HCHs: 0.50 mg/kg; DDTs: 0.50 mg/kg). According to current land use development, health risk assessment with CalTOX and Monte Carlo analysis showed that health risks mainly came from two exposure pathways: dermal uptake and inhalation, and that the total risk values all exceeded the general acceptable health risk value (10^{-6}). The sensitivity analysis indicated that five parameters significantly contributed to total risk. The results will be available for

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 70433001); 中国科学院知识创新工程资助项目 (No. KZCX2-YW-422, 324)

收稿日期: 2008-05-15; 修订日期: 2008-07-22

作者简介: 阳文锐 (1979 ~), 男, 湖北天门人, 博士生, 从事城市生态学研究. E-mail: oydragon@126.com

致谢: 加州大学河滨分校 Robin Marushia 博士对英文摘要润色, 李百炼教授为本研究提出宝贵意见, 在此一并致谢。

Foundation item: The project was financially supported by National Nature Science Foundation of China (No. 70433001); the Knowledge Innovation Project of The Chinese Academy of Sciences (No. KZCX2-YW-422, 324)

Received date: 2008-05-15; **Accepted date:** 2008-07-02

Biography: YANG Wen-Rui, Ph. D. candidate, mainly engaged in urban ecology. E-mail: oydragon@126.com

risk management in OCPs contaminated industrial site.

Key Words: contaminated site; HCHs; DDTs; CalTOX; Monte Carlo; sensitivity

过去的五十多年,众多污染型化工企业在北京城市内部发展,对当地的环境造成了严重的污染,特别是土壤污染的问题已经引起重视。北京市东南郊原为工业发展区,为了迎接 2008 年在北京举办的奥运会,北京市人民政府已经责令市内十几家大型化工生产企业搬出城市外部发展,而遗留的化学污染物成为了城市发展的安全隐患。由于有机氯农药的持久性^[1]、生物富集作用^[2]以及对人类和动植物的毒性^[3],1983 年中国已经全面禁止了有机氯农药的生产和使用。在此之前,中国生产了大量的有机氯农药,从 20 世纪 50 年代至 1983 年,总共生产了 490 万 t 六六六,40 万 t 滴滴涕^[4],分别占世界生产量的 33% 和 20%^[5,6]。本研究以北京市东南郊某废弃有机氯农药生产厂区为研究对象,分析有机氯农药的在土壤中分布特征,并依据现有土地利用方式进行了健康风险评价,通过敏感性分析识别风险构成的敏感性因子,为土壤污染的治理和场地开发以及风险管理提供依据。

1 材料和方法

1.1 研究区概况和样品采集

研究区的土地面积约为 40000m²,四周为居民区,人口密度大。根据历史资料调查,该厂在历史上主要生产和库存有机氯农药六六六和滴滴涕,直到 1983 年,中国禁止生产有机氯农药后,土地被转为其他用途,现今正面临新的开发。

对研究区土壤采用随机采样法,共 118 个样本,采样层次分为表层(0~20 cm),根层(20~200 cm)和渗水层(200~400 cm),共 3 层。采样工具为工程勘察院 SH30 钻机,每取一个样本,钻头均作清洁处理,避免不同土层土壤样品的交叉污染,每个土壤样品采集 0.5kg 左右。采集后的样品放置于棉布专用样品袋,实验室室温风干,过 35 目筛后保存于 -4℃ 冰箱待分析测定六六六(α -HCH, β -HCH, γ -HCH, δ -HCH)和滴滴涕(p,p' -DDT, p,p' -DDE, p,p' -DDD, o,p' -DDT)。

1.2 提取和净化

称取 10.0 g 土样倒入 50 ml 离心瓶中,加入 30 ml 石油醚-丙酮混合提取剂(石油醚:丙酮 = 1:1,体积比),超声旋转仪提取 20 min,上清液过滤到 100 ml 旋转蒸发瓶;连续二次加 30 ml 石油醚-丙酮混合提取剂,重复上述步骤。所有过滤液收集在一起,旋转蒸发至 1 ml 左右。加少量二氯甲烷和正己烷混合液溶解(二氯甲烷:正己烷 = 1:3,体积比)后,过准备好的硅胶柱(处理硅胶 + 无水硫酸钠 + 酸化硅胶)净化。净化后的有机相中残酸用蒸馏水洗涤,然后旋转蒸发至干,加 10ml 正己烷溶解,旋转浓缩至 1~2 ml,用无水硫酸钠过滤脱水,定容至 5ml,待 GC 测定。

1.3 分析步骤和质量控制

DDT 和 HCH 的测定采用气相色谱法,采用配备有 Ni⁶³电子捕获仪和 HP-5 毛细管柱(25m × 0.32mm × i.d. 0.25 μ m)的 PE Autosystem XL 气相色谱仪,GC 条件为喷嘴温度和检测器温度分别为 250℃ 和 300℃,炉温保持在 150℃,以 8℃/min 升至 180℃,然后以 20℃/min 升至 250℃停留 5min。载气为高纯 N₂(>99.999%),气流速率 2.8ml/min。采用外标法进行定量。污染物检测限 α -HCH 0.0001 mg/kg, β -HCH 0.0002 mg/kg, γ -HCH 0.0001 mg/kg, δ -HCH 0.0005 mg/kg, p,p' -DDE 0.0005 mg/kg, o,p' -DDT 0.0003 mg/kg, p,p' -DDD 0.0002 mg/kg, p,p' -DDT 0.0005mg/kg。回收率 α -HCH, β -HCH, γ -HCH, δ -HCH, p,p' -DDE, o,p' -DDT, p,p' -DDD, p,p' -DDT 分别为 83.5%, 85.0%, 87.6%, 91.2%, 93.8%, 94.2%, 90.1%, 88.1%。整个分析过程设置 3 个空白对照,每个重复样分析 2 次,相对标准差保持小于 15%。

1.4 健康风险评价方法

土壤中有机氯化合物有可能通过食物链对人类造成健康危害,为识别可能造成健康风险的程度大小和关

键性影响因子,本研究将采用 CalTOX 模型进行风险的计算和关键因子的识别。

CalTOX 是美国加州环保局构造的一个健康风险评价模型,被广泛的使用,主要用于污染土壤以及大气、地下水、地表水和沉积物等危险废弃物场地的风险评价,用于计算废弃地中危险化合物释放给人类带来的健康风险^[7,8],模型主要包括两个部分,即多介质环境归宿模型和多途径暴露模型。为计算人体暴露剂量和风险,该模型的计算方法可以用以下公式表达^[9]:

$$H = \sum_k [1 - \exp(-ADI_k \times CSF_k)] \approx \sum_k ADI_k \times CSF_k$$

此处 ADI_k 是人体每天通过暴露途径 k 的污染物摄入量 ($\text{mg}/\text{kg}/\text{d}$), CSF_k 是通过暴露途径 k 化合物的致癌风险因子 ($\text{kg} \cdot \text{d}/\text{mg}$),该值来自于剂量-反应研究^[10]。

在理想条件下,所有的暴露途径都应该考虑到,但是由于时间和成本的限制,该模型中的很多参数无法获得,因此,根据具体情况,可进行暴露途径的选择。在本研究中,模型中的一些参数的选择见表 1。

表 1 CalTOX 模型中使用的景观组分和暴露参数

Table 1 Landscape properties and exposure factors used in CalTOX model

景观参数 ^a landscape properties	值 Value	暴露参数 ^b exposure factors	值 Value
研究区面积 Site area (m^2)	40000	体重 Body weight (kg)	65
环境温度 Ambient temperature (K)	286	呼吸率 Inhalation rate (m^3/d)	20
土壤含水量 Water content in root zone (%)	15	人均寿命 Lifetime (a)	70
风速 Wind velocity (cm/s)	312.5	暴露时间 Exposure duration (a)	20
土壤有机碳含量 Soil organic carbon content (g/g)	0.0155	皮肤表面积 Surface area (m^2/kg)	0.026
		土壤摄入 Soil ingestion (mg/d)	0.35

a 景观参数是通过监测获得 Landscape properties are collected from environmental monitoring data of the contaminated site; b 暴露因子是模型中默认参数 Exposure factors are default values of the CalTOX model

风险计算时采用蒙特卡罗计算风险的不确定性,运行 5000 次。敏感性分析用于识别参数对于风险结果的贡献率^[11]。

2 结果与讨论

2.1 有机氯农药在土壤中的分布

由于该区域土壤受到人类的强烈干扰,土壤中有机氯残留呈现出分布,不同土层中分布差异较大,表层浓度最大,随着土层加深,浓度逐渐减小。不同土层中 HCH 总的平均浓度变化范围为 13.19 ~ 148.71 mg/kg ,而 DDTs 总的平均浓度变化范围为 3.02 ~ 67.42 mg/kg 。浓度较高,这是由于研究地为历史上的生产和储存六六六和滴滴涕的厂房和车间的缘故。

图 1 是不同土层中六六六和滴滴涕的含量百分比,不同土层中, Σ HCHs 的含量均比 Σ DDTs 要高, Σ HCHs 含量范围在 68.81% ~ 81.31% 之间,而 Σ DDTs 含量的范围在 18.69% ~ 31.19% 之间。随着土层深度增加, Σ HCHs 的含量上升。总体而言,六六六在研究区中占有量为两者之间的差异可能与化合物在环境中降解的速度有关^[12],还可能与当时的生产残留量有关。

有机氯农药在土壤中容易受到物理、化学和生物过程的作用,如生物降解、化学降解、光分解、淋溶、吸附和挥发等^[13],六六六和滴滴涕在土壤中就可能转移至地下土层或者停留在表层,对生态系统和人体健康产生危害^[14]。

图 2 是不同土层的 HCH 浓度的垂直分布,在上面两层土壤中 β -HCH 要高于其他六六六异构体浓度,并且在整个场地中,总的 β -HCH 含量为最高。HCH 的四种异构体的含量为 β -HCH > α -HCH > γ -HCH > δ -HCH,由于异构体中 γ -HCH 和 α -HCH 的渗透能力比 β -HCH 和 δ -HCH 强^[15],所以在深层的土壤中其含量与上层的含量存在部分差异。一般而言,HCH 的生产样品中含有 60% ~ 70% 的 α -HCH,5% ~ 12% 的 β -HCH,10% ~ 15% 的 γ -HCH 以及 6% ~ 10% 的 δ -HCH^[16],异构体的物理化学特性是存在差异的, β -HCH 具较差的

水溶性和蒸汽压,而且其持久性强,难挥发,使得其很难生物降解^[12,16~18]。环境中的 α -HCH 能转化为 β -HCH,所以 β -HCH 往往在土壤中有很高的残留。

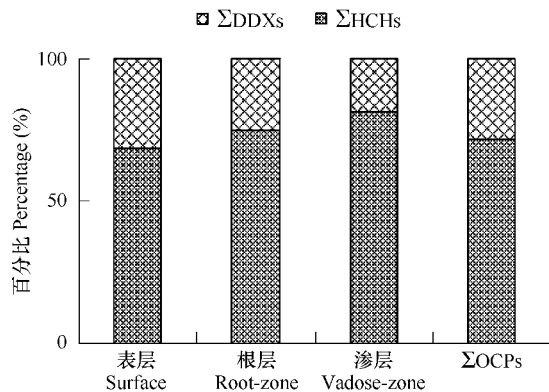


图1 场地不同土层中有机氯农药的含量

Fig. 1 The content of HCHs and DDTs in the industrial site

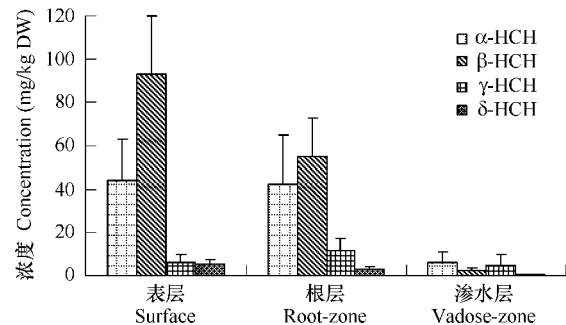


图2 不同土层的 HCH 浓度分布

Fig. 2 Concentration of HCHs isomers in different soil profiles

图3 是研究范围内 HCH 异构体的含量百分比,很明显 β -HCH 占据了很大一部分,异构体的含量分别为 α -HCH 34%; β -HCH 55%; γ -HCH 8%; δ -HCH 3%。相比原始组分而言,各异构体含量变化很大, α -HCH 的代谢较快。

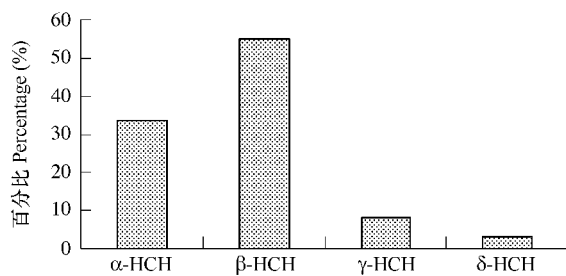


图3 工业场地中 HCH 异构体的分布

Fig. 3 Percentage of HCHs isomers in the industrial site

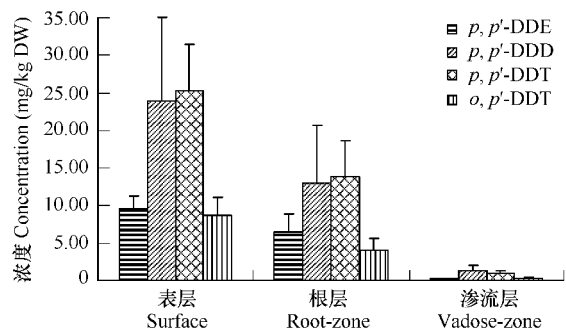


图4 不同土层中 DDTs 的浓度分布图

Fig. 4 Concentration of DDTs isomers in different soil profiles

与 HCH 的分布格局类似,随着土层加深,DDTs 浓度下降,见图4。总的来说,研究区中各 DDTs 异构体的含量表现为 p,p' -DDT $>$ p,p' -DDD $>$ p,p' -DDE $>$ o,p' -DDT。滴滴涕的技术指标中包含 p,p' -DDT 75%; o,p' -DDT 15%; p,p' -DDE 5%;其他 $<$ 5%^[19]。下图5是场地中滴滴涕异构体的含量, p,p' -DDT, o,p' -DDT, p,p' -DDE 和 p,p' -DDD 的含量分别占37%,12%,15%和36%,对比其技术组分而言,组分发生了很大变化,这是由于其代谢转化的结果。以往很多文献中对于滴滴涕的异构体的降解速率进行过研究,认为 p,p' -DDT 相对其他两种异构体而言,更加容易降解,更容易转化为稳定的、毒性高的 p,p' -DDD 和 p,p' -DDE。在厌氧条件下转化为 p,p' -DDD;好氧条件时则转化为 p,p' -DDE^[20,21]。

图5是场地中的 DDTs 组成,很显然 p,p' -DDD 的含量要比 p,p' -DDE 高。因为该区土地在未利用之前,一直是水稻地,常年处于淹水状态,土壤长期厌氧条件

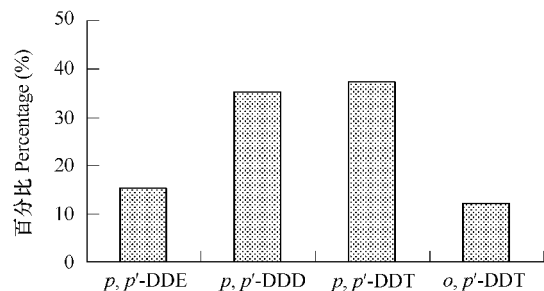


图5 工业场地中 DDTs 异构体分布

Fig. 5 Percentage of DDTs isomers in the industrial site

下,所以 p,p' -DDT 降解为 p,p' -DDD 的要多。有研究表明 $(DDE + DDD)/\sum DDX$ 的值大于 0.5 时,表明 DDTs 经过了长时间的风化^[22,23]。在该区的土壤中各层的 $(DDE + DDD)/\sum DDX$ 至上而下分别为 0.50, 0.52, 0.53, 说明了 DDTs 正逐渐降解。早期有研究表明,在土壤中该比值甚至达到 0.76^[19],说明随着时间的延长,研究区土壤中的该比值还会增大。

2.2 风险计算结果

研究中计算了不同暴露途径下的人体健康风险,以 95 风险分位值为风险管理起点^[24], 10^{-6} 为生命期限内可接受的风险值。计算结果见表 2。

表 2 不同暴露途径 95 分位的风险值

Table 2 Risk values at 95th percentile for different exposure pathways in CalTOX model^a

暴露途径 Exposure pathway	α -HCH		β -HCH		γ -HCH	
	风险值 Risk	贡献率(%) Contribution	风险值 Risk	贡献率(%) Contribution	风险值 Risk	贡献率(%) Contribution
皮肤接触 Dermal uptake	8.72×10^{-7}	25.27	4.76×10^{-6}	79.59	8.71×10^{-7}	28.37
呼吸摄入 Inhalation intake	2.58×10^{-6}	74.70	1.21×10^{-6}	20.29	2.20×10^{-6}	71.59
直接摄入 Direct intake	1.13×10^{-8}	0.03	7.07×10^{-8}	0.12	1.32×10^{-8}	0.04
总体风险 Total risk	3.45×10^{-6}	100.00	5.98×10^{-6}	100.00	3.07×10^{-6}	100.00

暴露途径 Exposure pathway	p,p' -DDE		p,p' -DDD		p,p' -DDT	
	风险值 Risk	贡献率(%) contribution	风险值 Risk	贡献率(%) contribution	风险值 Risk	贡献率(%) contribution
皮肤接触 Dermal uptake	3.04×10^{-6}	53.91	5.03×10^{-6}	96.35	8.23×10^{-6}	72.06
呼吸摄入 Inhalation intake	2.59×10^{-6}	45.99	1.81×10^{-7}	3.47	3.18×10^{-6}	27.82
直接摄入 Direct intake	5.44×10^{-9}	0.10	9.39×10^{-9}	0.18	1.41×10^{-8}	0.12
总体风险 Total risk	5.64×10^{-6}	100.00	5.22×10^{-6}	100.00	1.14×10^{-5}	100.00

a. 由于模型中缺少 δ -HCH 和 o,p' -DDT 相关参数,无法计算其风险,下同; Because there is no available parameter of δ -HCH and o,p' -DDT in the model, it couldn't calculate their risk, the same below

结果表明, β -HCH, p,p' -DDE 和 p,p' -DDT 通过人体皮肤接触和呼吸摄入风险较大,对于 α -HCH 和 γ -HCH,主要通过呼吸摄入造成健康风险,另外, p,p' -DDD 则通过皮肤接触的途径形成健康风险。总的而言,各种物质的风险排序为 p,p' -DDT > β -HCH > p,p' -DDE > p,p' -DDD > α -HCH > γ -HCH。该结果同相关的研究结果相对比^[11,25~27]有一定的差异,这主要是在设定暴露途径时的差异所导致。

为识别 CalTOX 模型中计算风险时关键性因子,采用了 Crystal Ball 7.2 敏感性分析软件对因子进行分析,结果见表 3。

表 3 是敏感性大于 1% 的参数。可知对于 HCH 而言,深层土壤中 $Thalf_s$ 是最为敏感的参数,与 PAHs 类似^[28]。对比 DDTs 而言, $dfct_sl$ 对于风险的贡献率很大。DDD 和 DDT, $Slsk$ 和 VP 两个参数也是比较敏感的参数。总体而言, $Thalf_s$, $dfct_sl$, ED , $EFsl$ 以及 $Slsk$ 是风险计算中最为敏感的参数。在计算 $Thalf_s$ 参数时,由于土壤性质和试验条件的缘故,使得这些参数的等级不同。

从分析结果看来,研究区土壤中的有机氯构成的风险主要来自于污染物本身的物理化学性质以及人体的暴露,环境的因素对于风险的贡献很少。但是必须要注意到,这些参数的选择主要来自于相关的研究以及他人的实验结果,因此,相关的研究之间可能存在一定的差异。

3 结论

20 世纪中国生产和使用了大量的有机氯农药,该研究针对北京一废弃农药场地土壤中的有机氯残留进行了分析,并对其风险进行了评价。结果表明,国家禁止生产和使用有机氯农药以来,场地土壤中的有机氯含量在逐渐下降,并且随着土层的加深其含量逐渐降低,并且逐渐转化为更加稳定毒性更大的异构体。

监测结果表明土体中的有机氯浓度均超出了国家土壤环境二级标准(0.5mg/kg),运用 CalTOX 风险评价模型结合 MonteCarlo 和敏感性分析,表明如果该场地土壤未经治理修复而用于地产开发将会带来不可接受

表 3 CalTOX 模型风险计算中敏感性因子分析结果

Table 3 The major parameters from the sensitivity analysis in the CalTOX model

参数 Parameter	定义 Definition	风险贡献率 Contribution to total risk(%)					
		<i>p,p'</i> -DDE	<i>p,p'</i> -DDD	<i>p,p'</i> -DDT	α -HCH	β -HCH	γ -HCH
Thalf_s	根层土壤中的半衰期反应 (d) Reaction half-life in root-zone soil	38.23	27.48	6.15	93.99	82.01	88.85
dfct_sl	皮肤摄入土壤的分数 Fraction dermal uptake from soil	14.85	37.40	21.58	—	3.84	1.11
ED	暴露时间 (a) Exposure duration	13.34	7.43	39.11	—	1.98	2.60
foc_s	上层土壤有机碳含量 Organic carbon fraction in upper soil zone	6.38	—	1.56	1.46	4.67	2.11
EFsl	皮肤接触的暴露频率 (d/a) Exposure frequency to soil on skin	6.17	14.58	9.05	—	1.22	—
S	溶解性 (mol/m^3) Solubility	3.76	—	2.05	—	—	—
Slak	皮肤对土壤的吸附量 (mg/cm^2) Soil adherence to skin	3.02	8.27	4.91	—	—	—
Koc	有机碳分解系数 Koc Organic carbon partition coefficient	2.91	—	—	—	1.46	—
H	亨利常数 ($\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$) Henry's law constant	2.31	—	1.16	—	—	—
BRa	呼吸频率 ($\text{m}^3/(\text{kg}\cdot\text{h})$) Active breathing rate	2.09	—	1.24	—	—	—
VP	蒸汽压 (Pa) Vapor Pressure	1.39	—	6.84	—	—	—

的健康风险。结合北京居民的生活习惯和生活条件,进行了暴露风险分析,发现人体健康风险主要来自于皮肤接触和呼吸摄入。敏感性分析结果表明污染物在根层土壤中的半衰期反应、人体通过皮肤接触的土壤的量、暴露时间、皮肤暴露于土壤的频率以及皮肤对土壤的黏附系数是五个最为敏感的变量因子。必须要采取土壤修复的措施来消除或减轻风险,可以根据风险构成采取必要的风险管理措施。

从构成的风险的因子看,一方面研究区中污染物的物理化学特性对于健康风险的贡献率较大;另一方面风险还与模型中暴露的参数设定有很大关系。在不同的风险评价模型中,暴露的参数设定都存在很大的差异;同时暴露情景的设定也有很大的不同,因此风险的计算中,暴露条件和参数对于风险的构成影响是不言而喻的。

References:

- [1] Dimond J B, Owen R B. Long-term residue of DDT compounds in forest soils in Maine. *Environ. Pollut.*, 1996. 92(2): 227—230.
- [2] Nakata H, *et al.* Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyl residues in foodstuffs and human tissues from China: status of contamination, historical trend, and human dietary exposure. *Arch. Environ. Con. Tox.*, 2002. 43(4): 473—480.
- [3] Jones K C, de Voogt P. Persistent organic pollutants (POPs): state of the science. *Environ. Pollut.*, 1999, 100(1-3): 209—221.
- [4] Li J, *et al.* Concentrations, enantiomeric compositions, and sources of HCH, DDT and chlordane in soils from the Pearl River Delta, South China. *Sci. Total Environ.*, 2006. 372(1): 215—224.
- [5] Hua X, Shan Z. Production and application of pesticides and factor analysis for their pollution in environment in China. *Adv. Environ. Sci.*, 1996. 4: 33—45.
- [6] Fu J, *et al.* Persistent organic pollutants in environment of the Pearl River Delta, China: an overview. *Chemosphere*, 2003. 52(9): 1411—1422.
- [7] Bonnard R. Common errors in the use of the CalTOX model to assess the human health risks linked to industrial emissions of pollutants. *Hum. Ecol. Risk Assess.*, 2006, 12(5): 1000—1010.
- [8] McKone T E. CalTOX, a multimedia total exposure model for hazardous-waste sites; Part 1, Executive Summary, 1993. 31.

- [9] USEPA. Risk Assessment Guidance for Superfund: Human Health Evaluation Manual, Vol 1, (part A). Office of Emergency and Remedial Response, Washington, D C. , 1989.
- [10] McKone T E. CalTOX: A Multimedia Total-Exposure Model for Hazardous Waste Sites: Part II: Multimedia Transport and Transformation Model. Department of Toxic Substances Control, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, California. , 1993.
- [11] Chen Y C, Ma H W. Model comparison for risk assessment: a case study of contaminated groundwater. *Chemosphere*, 2006, 63(5): 751—761.
- [12] Willett K L, Ulrich E M, Hites R A. Differential toxicity and environmental fates of hexachlorocyclohexane isomers. *Environ. Sci. Technol.* , 1998, 32(15): 2197—2207.
- [13] Wang X, *et al.* Organochlorine pesticides in soil profiles from Tianjin, China. *Chemosphere*, 2006, 64(9): 1514—1520.
- [14] Sun W, Cai J. Study on the residues of pesticides in tea garden soil and tea. *J. Fujian Agric. Univ.* , 1997, 26(1): 39—43.
- [15] Cooperation group, Studies on pollution investigation and prevention measures in Beijing southeast suburbs [Collection] (1976—1979). 1980.
- [16] Walker K, Vallero D A, Lewis R G. Factors influencing the distribution of lindan and other hexachlorocyclohexanes in the environment. *Environ. Sci. Technol.* , 1999, 33(24): 4373—4378.
- [17] Ramesh A, *et al.* Distribution and behaviour of persistent organochlorine insecticides in paddy soil and sediments in the tropical environment: A case study in South India. *Environ. Pollut.* , 1991, 74(4): 293—307.
- [18] Manz M, *et al.* Persistent organic pollutants in agricultural soils of central Germany. *Sci. Total Environ.* , 2001, 277(1-3): 187—198.
- [19] Yang R Q, *et al.* The levels and distribution of organochlorine pesticides (OCPs) in sediments from the Haihe River, China. *Chemosphere*, 2005, 61(3): 347—354.
- [20] Heberer T, Dünnebier U. DDT metabolite bis(chlorophenyl) acetic acid: the neglected environmental contaminant. *Environ. Sci. Technol.* , 1999, 33(14): 2346—2351.
- [21] Kalantzi O I, *et al.* The global distribution of PCBs and organochlorine pesticides in butter. *Environ. Sci. Technol.* , 2001, 35(6): 1013—1018.
- [22] Hitch R K, Day H R. Unusual persistence of DDT in some Western USA soils. *B. Environ. Contam. Tox.* , 1992, 48(2): 259—264.
- [23] Hong H, *et al.* Distribution and fate of organochlorine pollutants in the Pearl River Estuary. *Mar. Pollut. Bull.* , 1999, 39(1-12): 376—382.
- [24] Presidential/Congressional Commission on Risk Assessment and Risk Management, Risk assessment and risk management in regulatory decision making. Final report, 1997. 2.
- [25] Chang S H, *et al.* Comparison of RBCA and CalTOX for setting risk-based cleanup levels based on inhalation exposure. *Chemosphere*, 2004, 56(4): 359—367.
- [26] Schuhmacher M, *et al.* The use of Monte-Carlo simulation techniques for risk assessment: study of a municipal waste incinerator. *Chemosphere*, 2001, 43(4-7): 787—799.
- [27] Glorennec P, Zmirou D, Bard D. Public health benefits of compliance with current E. U. emissions standards for municipal waste incinerators: A health risk assessment with the CalTox multimedia exposure model. *Environment International*, 2005, 31(5): 693—701.
- [28] Loranger S, Courchesne Y. Health risk assessment of an industrial site contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons using CalTOX, an Environmental Fate/Exposure Model. *SAR and QSAR in Environmental Research*, 1997, 6(1): 81—104.

参考文献:

- [5] 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. *环境科学进展*, 1996, 4(2): 33—45.
- [14] 孙威江, 蔡建明. 茶园土壤和茶树叶片农药残留量规律的探讨. *福建农业大学学报*, 1997, 26(1): 39—43.