

文章编号: 0254 - 5357(2011)06 - 0699 - 06

废旧电容器封存点土壤中多氯联苯的残留特征

郑群雄¹, 徐小强¹, 马 军², 曹 旻², 刘清辉², 郑存江^{2*}

(1. 浙江工商大学食品与生物工程学院, 浙江 杭州 310012;

2. 浙江省地质矿产研究所, 浙江 杭州 310007)

摘要: 利用气相色谱-质谱联用法(GC-MS)研究了长江三角洲某废旧电容器封存点土壤中多氯联苯(PCBs)的残留特征。利用GC-MS的选择离子监测模式(SIM)对包括7种指示性PCBs和12种二噁英PCBs共19种PCBs进行分析。统计结果显示,该封存点土壤中19种PCBs含量为2.01~5201.20 ng/g,平均含量为229.38 ng/g,明显高于国内一般土壤,但低于国内某些封存点土壤。土壤中19种PCBs同系物以低氯代(3~5氯)为主,三者占同系物总量的85.43%,尤以三氯代-PCB 28、四氯代-PCB 52和五氯代-PCB 118残留量最高。通过对比分析得出,封存点土壤PCBs以Aroclor 1242、Aroclor 1248为主,并含少量的Aroclor 1254。封存点土壤中PCBs残留量虽未超过控制值,但已呈现污染迹象,应及时采取控制措施,阻止污染趋势进一步扩大。

关键词: 多氯联苯; 封存点; 土壤; 残留特征

Residue Characteristics of Polychlorinated Biphenyls in Soils from a Storage Site of Used Capacitors

ZHENG Qun-xiong¹, XU Xiao-qiang¹, MA Jun², CAO Ban², LIU Qing-hui², ZHENG Cun-jiang^{2*}

(1. College of Food Science and Biotechnology Engineering, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310012, China;

2. Zhejiang Institute of Geology & Mineral Resources, Hangzhou 310007, China)

Abstract: Residue characteristics of 19 PCBs (including 7 indicative PCBs and 12 dioxin-like PCBs) in soils from a storage site of used capacitors in the Yangtze River Delta were investigated by using the Gas Chromatography-Mass Spectrometry using selected ion monitoring (GC-MS-SIM) analysis technique. The results of the statistical analysis indicate that the concentrations of $\Sigma 19$ PCBs in the soils range from 2.01 to 5201.20 ng/g, with the average concentration being 229.38 ng/g, which is much higher than common soils but distinctly lower than some storage site soils in China. 85.43% of $\Sigma 19$ PCBs were 3~5 chlorinated biphenyls in soils, which is dominated by tri-PCB 28, tetra-PCB 52 and penta-PCB 118. By comparison, PCBs in soils were Aroclor 1242, Aroclor 1248 and little Aroclor 1254. Although the PCBs residues are under control values, attention should be paid to PCBs pollutions in soils in the area, and further measures should be taken to prevent the pollutions from expanding.

Key words: polychlorinated biphenyls (PCBs); storage site; soil; residue characteristics

收稿日期: 2011-03-20; 接受日期: 2011-06-02

作者简介: 郑群雄, 博士, 副教授, 研究方向为食品安全管理与控制。E-mail: zhengqunxiong@mail.zjgsu.edu.cn。

通讯作者: 郑存江, 教授级高级工程师, 研究方向为岩矿分析及生物冶金。E-mail: zhengcj60@163.com。

多氯联苯 (polychlorinated biphenyls, PCBs), 因其有良好的绝缘性、导热性和惰性被广泛应用于电力、塑料、油漆等行业^[1], 其特殊的化学稳定性和生物毒性^[2]对环境具有长期强烈的毒害作用, 是首批被《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》(简称《公约》)列入全球控制的12种持久性有机污染物 (POPs)之一。

中国在1965—1974年累计生产PCBs约10000 t, 还先后从比利时、法国等国进口了大量的装有PCBs的电力电容器^[3]。1980年以后, 随着人民健康和自然环境的日益重视, 我国开始从电力在线设备中去除多数含PCBs的电容器, 并将这些电力设备集中存放于临时储存点(地下“石棺”或山洞)。近期的调查和监测结果表明, 多数含PCBs的电力设备还依然存放于各临时储存点, 且许多储存点已发现有PCBs泄露渗透进入周边环境。土壤作为地球的皮肤, 是污染物尤其是持久性有机污染物的主要吸收物质或介质^[4-5]。土壤中的PCBs可以通过农作物进入食物链, 并逐级富集放大, 最终威胁人体健康^[6-9]。国内已有较多地区土壤中PCBs污染状况的报道^[10-13], 但针对电容器封存点土壤中PCBs残留状况的研究报道较少。本工作运用网格法对长江三角洲某废弃电容器封存点土壤中PCBs污染状况进行调查, 分析了土壤中19种PCBs的总体残留特征, 以期了解该区域PCBs的污染程度, 并将有利于进一步理解它们在环境中的行为以及追溯城市环境中PCBs的来源。

1 实验部分

1.1 封存区概况

电容器封存点位于长江三角洲某变电所内, 该变电所位于山坡上, 与坡底落差超过10 m。资料显示该点于1981年埋藏122台电容器, 用20 cm的混凝土浇灌封存; 填埋区域位于变电所内东南角, 此处有一花坛, 土质较粘, 地下水位较深, 超过2 m。后来通过定位已确定该封存点的具体位置, 定位结果显示水泥浇灌区顶部0.1 m, 底部1 m, 长2.7 m, 宽2.4 m; 其形状为长方形。

1.2 样品采集

由于封存区域位置基本明确, 且深度较浅, 本次监测采用网格布点法, 以集中填埋点为中心, 以封存区最大直径为布点直径, 以最大半径为扩散半径, 布设20个采样点(见图1, 每两个连续采样点水平距离为1 m), 监测周边表层与深层土壤中PCBs的残留分布。

从20个采样点中共采集土壤样品58个, 其中1#点为避免与电容器上层接触引起泄漏等, 从而进行浅层土壤采样, 故只采集1个0~30 cm土壤样品; 2~20#点均采集0~30 cm、30~100 cm、100~300 cm各土壤层样品各1个; 均为剖面采样。土壤样品以铝膜包裹置棕色广口玻璃瓶内, 密封后立即用4℃低温冷藏, 并在24 h内运输至实验室, 置于4℃冷库中保存。



图1 研究区采样点分布图

Fig. 1 Sampling sites in the storage site

1.3 标准和主要试剂

二氯联苯 (PCB 15), 三氯联苯 (PCB 28), 四氯联苯 (PCB 52、PCB 81、PCB 77), 五氯联苯 (PCB 101、PCB 103、PCB 105、PCB 114、PCB 118、PCB 123、PCB 126), 六氯联苯 (PCB 138、PCB 153、PCB 156、PCB 157、PCB 167、PCB 169), 七氯联苯 (PCB 180、PCB 189), 八氯联苯 (PCB 204): 均购于美国 Accustandard 公司。其中 PCB 103 和 PCB 204 为标准替代物, 用于监控实验过程。

Aroclor 1242、Aroclor 1248、Aroclor 1254: 购于国家环境保护总局标准样品研究所。

无水 Na_2SO_4 (优级纯, 上海试剂四厂): 450℃ 马弗炉烘 4 h, 冷却后装入磨口塞玻璃瓶内置于干燥器中备用。

Florasil SPE 小柱 (1 g/6 mL): 购于上海安普科学仪器有限公司。

正己烷、丙酮: 均为农残级, 购于美国 TEDIA 公司。

滤纸: 正己烷-丙酮 (体积比 1: 1) 抽提, 晾干备用。

1.4 样品的制备和提取

土壤样品自然风干后,研磨过 0.25 mm 筛,取 10.00 g 样品,加入替代物 PCB 103 和 PCB 204,与 5.00 g 无水 Na_2SO_4 混匀,用滤纸包装后置于索氏提取器。加入 100 mL 正己烷-丙酮混合液(体积比 1:1),浸泡过夜,在 65℃ 水浴中提取 6 h。提取液旋转蒸发浓缩后过 Florisil SPE 柱净化,先用丙酮-正己烷(体积比 1:9)和正己烷各 5 mL 预淋洗柱子,再用 10 mL 正己烷(5 mL/次)进行洗脱,最后用 2 mL 丙酮-正己烷(体积比 1:9)淋洗柱子,所有洗脱液收集于 K-D 浓缩瓶,氮吹浓缩,用正己烷定容至 1.0 mL,转移至样品瓶,备用。

1.5 仪器及分析条件^[14]

Varian Saturn 2100T 型气相色谱-质谱联用仪。

气相色谱条件:VF-5Ms 色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm)。气相色谱条件:进样口温度 260℃;柱温 110℃(保持 3 min),以 20℃/min 升至 230℃(保持 1 min),再以 2℃/min 升至 250℃(保持 1 min),最后以 20℃/min 升至 290℃(保持 5 min),总共 28 min;载气为氦气,纯度为 99.999%,流速为 1.0 mL/min;分流比 20:1;进样量 1 μL 。

质谱条件:离子源为电子轰击源(EI),能量 70 eV;阱温 220℃;传输线温度 280℃;溶剂延迟 9 min;定性分析用全扫描方式(SCAN),质量扫描范围为 m/z 45~650;定量分析采取选择离子监测方式(SIM)。

1.6 质量保证与质量控制

为确保仪器的精密度和准确性,样品测试前先对仪器进行校准,直到测定结果的相对标准偏差(RSD) < 5%。每个样品中加入 PCB 103 和 PCB 204 作为回收率指示物,同时做空白土样、空白加标土样及样品平行样对照。用外标法和五点校正曲线进行定量,19 种 PCBs 在土壤中 5 ng/g 时平均回收率在 89.2%~109.5% ($n=5$),相对标准偏差(RSD)为 2.5%~11.9%,取 3 倍信噪比所对应的分析物质浓度作为方法的检测限为 0.04~0.43 ng/g ($S/N=3$)^[14]。平行样的偏差不超过 15%,PCB 103 和 PCB 204 的回收率分别为 78.2%~109.1% 和 81.8%~115.8%。方法能满足痕量有机物的定量分析要求。

2 结果与讨论

2.1 研究区土壤中多氯联苯监测结果

由表 1 可知,在 58 个土壤样品中, $\Sigma 19\text{PCBs}$ 的检出率为 100%,含量范围分布在 2.01~5201.20 ng/g,

各点含量平均 229.38 ng/g,远高于西藏(0.625~3.501 ng/g)^[15]和南极未污染土壤残留(0.36~0.59 ng/g)^[16],其中有 67.2%(39 个)的测试土壤的 PCBs 残留量高于瑞典土壤中 PCBs 的指导值 20 ng/g。各采样点中,以封存区域(1[#])土壤中 PCBs 残留最高,与封存点相近的部分位点(2[#]、3[#]、9[#]、10[#])残留较其他位置高。跟国内一般土壤相比,北京(范围为 0.39~13 ng/g,平均为 3.1 ng/g)^[17]、上海某工业区(范围为 0.05~587 ng/g,平均为 15.7 ng/g)^[18]、青岛(范围为 3.06~14.88 ng/g,平均为 8.04 ng/g)^[19]及长三角典型地区(水稻田 1.636 ng/g、蔬菜基地 0.919 ng/g、传统菜地 0.553 ng/g)^[12],本研究样本的 PCBs 含量明显偏高。与国内外相关土壤比较,储少岗等^[20]报道国内某拆解电容器场地土壤和底泥 PCBs 含量分别为 788 ng/g 和 691 ng/g,英国西南部某废弃电容器生产场地土壤中,PCBs 含量最大值 1.3×10^6 ng/g,平均值为 1.2×10^5 ng/g^[21],本样本区土壤只有个别位点超过上述含量,多数采样点 PCBs 含量远低于文献值。说明封存点土壤已经受到 PCBs 污染,只是目前尚以点污染为主,但污染范围已经呈现扩散趋势。虽然各监测点 PCBs 污染浓度均未达到国家多氯联苯废物污染控制标准值(GB 13015—91)^[22],亦须及时研究控制措施,阻止污染趋势继续扩大。

表 1 土壤样品中 PCBs 的含量

Table 1 PCBs concentrations in soil samples

点位编号	土壤采样层面位置			$w(\text{PCBs})/(\text{ng} \cdot \text{g}^{-1})$
	0~30 cm	30~100 cm	100~300 cm	
1 [#]	429.29	—	—	429.29
2 [#]	15.82	76.69	1068.04	1160.55
3 [#]	31.13	484.42	38.50	554.05
4 [#]	408.74	120.85	30.51	560.10
5 [#]	20.95	35.30	60.42	116.67
6 [#]	42.60	12.83	10.97	66.40
7 [#]	9.02	11.72	2.01	22.75
8 [#]	12.76	16.23	18.03	47.02
9 [#]	26.56	5201.20	293.50	5521.26
10 [#]	24.22	919.80	85.90	1029.92
11 [#]	16.26	22.30	18.24	56.80
12 [#]	22.79	26.05	9.50	58.34
13 [#]	19.31	35.02	15.95	70.28
14 [#]	23.96	22.85	34.86	81.67
15 [#]	160.24	35.95	60.52	256.71
16 [#]	51.08	52.33	33.70	137.11
17 [#]	788.33	1187.61	947.55	2923.49
18 [#]	44.58	27.69	35.57	107.84
19 [#]	17.25	15.93	17.04	50.22
20 [#]	25.91	16.85	10.61	53.37
层面总量	2190.80	8321.62	2791.42	13303.84

由表1数据显示,2[#]、3[#]、4[#]、9[#]、10[#]、17[#]采样点 PCBs 含量明显高于周围,可能是因为这些采样点距电容器封存区较近所致,17[#]采样点 PCBs 含量异常还可能与封存区内电容器堆放数量与位置有关;在同一深度层面也类似,PCBs 含量多集中于某些点,且距这些异常点近的采样点 PCBs 含量较其他也相对高些,这表明污染以点污染为主,且已有所扩散。另外,30~100 cm 层面的 PCBs 含量总体上要高于 0~30 cm 和 100~300 cm 层面的,说明 30~100 cm 层面是污染物 PCBs 的主要聚集区。总之,PCBs 的含量分布与采样点位置及采样深度有关,这应该是 PCBs 同系物的理化性质与封存点土壤性质及水、大气等周围环境共同作用的结果,具体原因需进一步研究。

2.2 研究区土壤多氯联苯的组成特征

土壤 PCBs 的组成与其来源和同系物性质有关,各种 PCBs 单体的组成特征见表2。19种 PCBs 同系物中,除了 PCB 189 含量低于检测限外,其他各单体都有不同程度的检出。二氯联苯 PCB 15、三氯联苯 PCB 28、四氯联苯 PCB 52、五氯联苯 PCB 118 及 PCB 123 残留量较高,检出率也高;而七氯联苯 PCB 156、PCB 157 及 PCB 169 检出率较高,但残留量较小。检出率最高的是 PCB 28,其均值含量为 89.95 ng/g,占 PCBs 总量的 39.21%,其他残留量较高的几种 PCBs 同系物有 PCB 52、PCB 118、PCB 123、PCB 101、PCB 15,占 PCBs 总量均大于 5.00%。在环境中普遍存在的 PCB 28、PCB 52、PCB 101、PCB 118、PCB 138、PCB 153、PCB 180^[23] 被规定为欧洲食品污染标准中 7 种 PCBs 指示性同系物,其含量占研究区土壤 PCBs 总量的 70.97%;PCB 77、PCB 81、PCB 105、PCB 114、PCB 118、PCB 123、PCB 126、PCB 156、PCB 157、PCB 167、PCB 169、PCB 189 属于 12 种类二噁英 PCBs,其含量占研究区土壤 PCBs 总量的 30.46%。指示性 PCBs 和类二噁英 PCBs 都具有较高的毒性,它们在土壤中的分布特性及所带来的潜在生态风险应成为关注的重点。

虽然 PCBs 在中国停止生产和销售已经超过 20 年,但是仍有大量 PCBs 油存在于已淘汰或封存的电力设备中。该研究区土壤 PCBs 污染的主要来源即是废旧电容器油,相对于国外常用的高氯代 Aroclor 1254 和 Aroclor 1260 而言,国内用于电容器包括进口电力设备的介质油主要是低氯取代的 PCBs。由封存点土壤 PCBs 同系物的分布图(图2)及 PCBs 同系物在各采样深度中的分布情况(图3)可以看出,该电容器封存点土壤中 PCBs 以 3~5 氯为主,三者占 PCBs 总量

的 85.43%,这与前述相吻合。而 Aroclor 1242 和 Aroclor 1248 是常用的以低氯代联苯为主的 PCBs 成品,图4是实际样品总离子流图与 Aroclor 1242、Aroclor 1248 标准谱图的对比。

表2 研究区土壤中 PCBs 同系物组成特征

Table 2 Composition of PCBs in soils in studied area

PCBs 单体	检出率/%	$w_B/(ng \cdot g^{-1})$			百分比/%
		总含量	平均含量	最大值	
PCB 15	91.4	676.50	11.66	335.31	5.08
PCB 28	100.0	5217.04	89.95	3233.30	39.21
PCB 52	75.9	2000.39	34.49	657.70	15.03
PCB 77	60.3	458.46	7.90	114.01	3.45
PCB 81	67.2	514.03	8.86	137.43	3.86
PCB 101	41.4	757.77	13.06	187.40	5.69
PCB 105	50.0	621.11	10.71	156.62	4.67
PCB 114	65.5	87.38	1.51	16.57	0.66
PCB 118	63.8	863.30	14.88	139.77	6.49
PCB 123	70.7	814.97	14.05	109.18	6.13
PCB 126	19.0	31.32	0.54	10.02	0.24
PCB 138	17.2	262.35	4.52	53.66	1.97
PCB 153	24.1	241.75	4.17	53.43	1.82
PCB 156	81.0	170.01	2.93	5.76	1.28
PCB 157	77.6	329.70	5.68	11.41	2.48
PCB 167	6.9	63.82	1.10	27.05	0.48
PCB 169	81.0	95.61	1.65	17.83	0.72
PCB 180	15.5	98.30	1.69	21.80	0.74
PCB 189	0.0	0.00	0.00	0.00	0.00

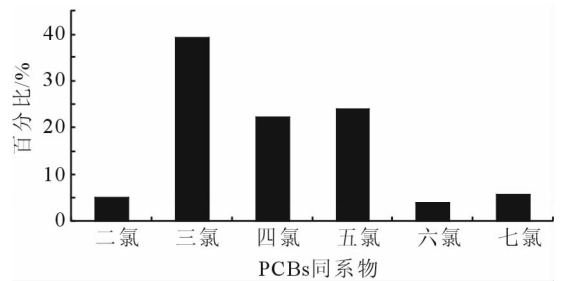


图2 研究区土壤中 PCBs 同系物的分布

Fig. 2 Distributions of PCBs congeners in studied area

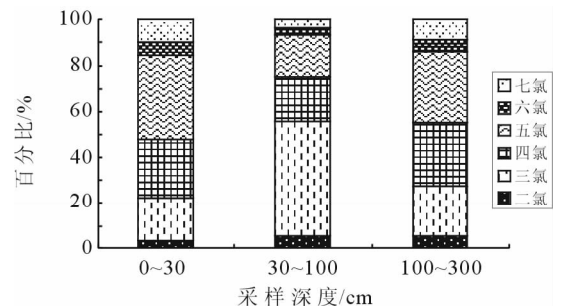


图3 不同采样深度 PCBs 同系物的分布

Fig. 3 Distributions of PCBs congeners in different depths

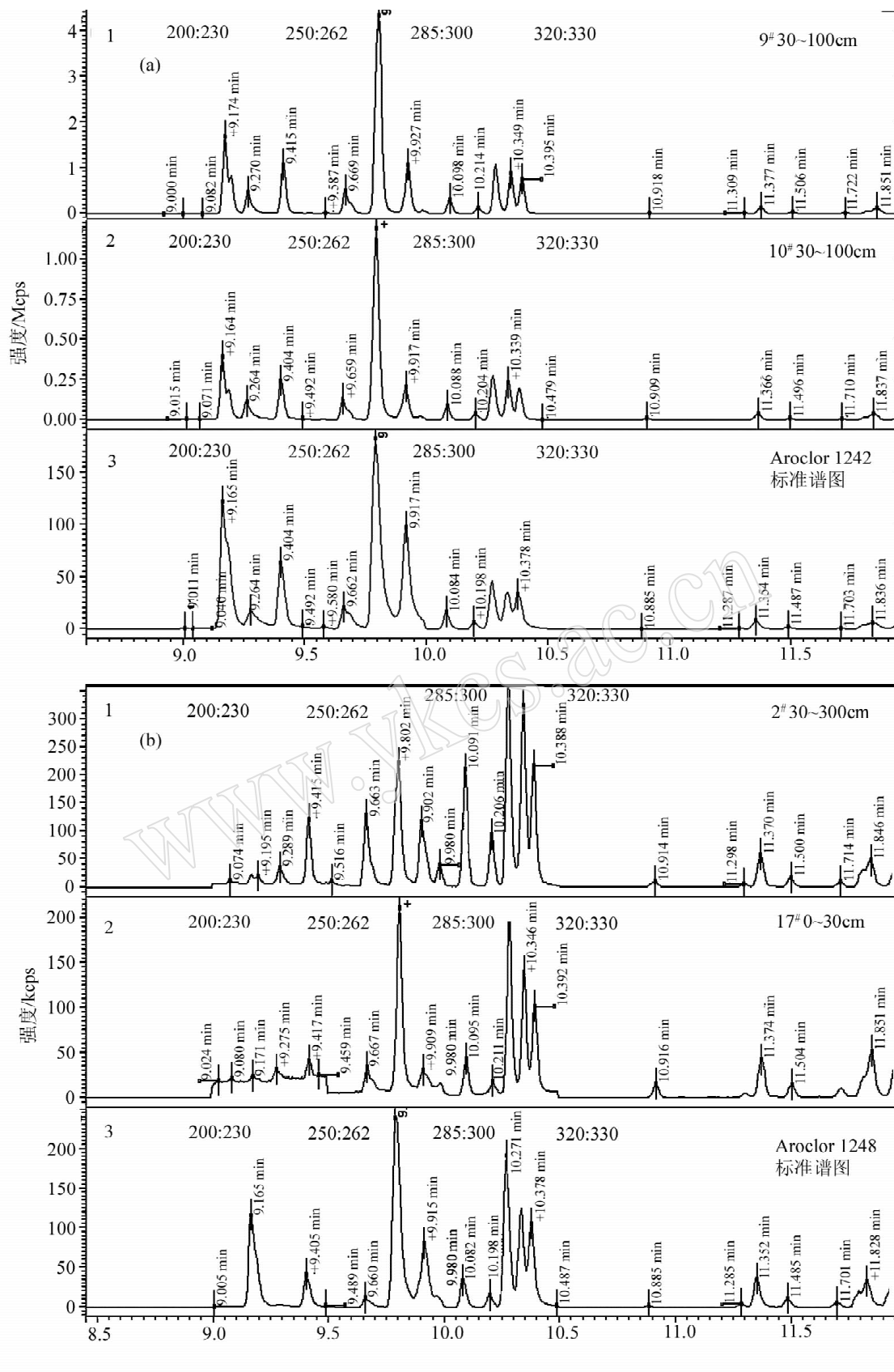


图 4 实际样品总离子流图与 Aroclor 标准谱图的对比

Fig. 4 Comparison of total ion chromatograms of ture samples with standard chromatogram of Aroclor

a—样品总离子流图与 Aroclor 1242 标准谱图的对比;b—样品总离子流图与 Aroclor 1248 标准谱图的对比。

结合图4实际样品总离子流图与Aroclor标准谱图的对比及表2对样品的PCBs组成分析,可知该封存点封存的含PCBs电容器可能含Aroclor 1242、Aroclor 1248及少量的Aroclor 1254。其他点位PCBs各组分组成与分布情况均与Aroclor 1242、Aroclor 1248类似,因此可基本确定该电容器封存点土壤中PCBs主要污染为三氯联苯、四氯联苯与五氯联苯,封存的电容器中所含PCBs以成品Aroclor 1242、Aroclor 1248为主,并含少量的Aroclor 1254。

3 结语

该废旧电容器封存点土壤残留的PCBs以3~5氯为主,三者占PCBs总量的85.43%,各PCBs同系物以三氯代-PCB 28、四氯代-PCB 52和五氯代-PCB 118残留量最高。各采样点PCBs含量大多高于国内一般地区土壤,但明显低于某些封存点土壤。通过与标准物质的对比及对样品PCBs组成分析,推断封存的电容器中PCBs以Aroclor 1242、Aroclor 1248为主并含少量的Aroclor 1254。另外,PCBs含量与采样位置及采样深度有关,这应该是多种因素综合作用的结果,具体尚待进一步研究。部分采样点PCBs含量较高,虽都没达到控制限,但有趋势表明PCBs在封存点已出现扩散迹象,须及时采取措施,防止污染进一步扩大。

4 参考文献

[1] 李灵军,吴季茂,陈宇东,蒋可. 变压器油中多氯联苯的测定[J]. 环境科学,1993,14(3):69-72.

[2] Zuzana M, Elizabeth O, Michal T, Bernhard H. Impact of nutrition on PCB toxicity[J]. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2007, 25(2):192-196.

[3] 宋云横,姜获,丁超,李国刚. 多氯联苯封存点土壤污染情况的调查监测[J]. 中国环境监测,2005,21(4):52,89.

[4] Meijer S N, Ockenden W A, Sweetman A, Breivik K, Grimalt J O, Jones K C. Global distribution and budget of PCBs and HCB in background surface soils; Implications for sources and environmental processes [J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, 37:667-672.

[5] Harrad S J, Sewart A P, Alcock R, Boumphrey R, Burnett V, Davidson R D, Halsall C, Sanders G, Waterhouse K. Polychlorinated biphenyls (PCBs) in the British environment: Sinks, sources and temporal trends [J]. *Environmental Pollution*, 1994, 85:131-146.

[6] Juan C Y, Thomas G O, Sweetman A J, Jones K C. An input-output balance study for PCBs in humans [J]. *Environment International*, 2002, 28(3):203-214.

[7] Valle M D, Jurado E, Dachs J, Sweetman A J, Jones K C. The maximum reservoir capacity of soils for persistent organic pollutants: Implications for global cycling [J].

Environmental Pollution, 2005, 134(1):153-164.

[8] Zhang J Y, Qiu L M, He J, Liao Y, Luo Y M. Occurrence and congeners specific of polychlorinated biphenyls in agricultural soils from Southern Jiangsu, China [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2007, 19(3):338-342.

[9] Ockenden W A, Breivik K, Meijer S N, Steinnes E, Sweetman A J, Jones K C. The global re-cycling of persistent organic pollutants is strongly retarded by soils [J]. *Environmental Pollution*, 2003, 121(1):75-80.

[10] 魏中青,刘丛强,梁小兵,汪福顺,王少峰. 贵州红枫湖地区水稻土多氯联苯和有机氯农药的残留[J]. 环境科学, 2007, 28(2):255-260.

[11] 刘静,崔兆杰,范国兰,许宏宇. 现代黄河三角洲土壤中多氯联苯来源解析研究[J]. 环境科学, 2007, 28(12):2771-2776.

[12] 安琼,董元华,王辉,陈芳,张劲强. 长江三角洲典型地区农田土壤中多氯联苯残留状况[J]. 环境科学, 2006, 27(3):528-532.

[13] 武振艳,杨永亮,安丽华,焦杏春,路国慧,刘晓端,徐清,谢文明. 新江湾城开发区表层土壤中有有机氯农药和多氯联苯的分布特征[J]. 岩矿测试, 2010, 29(3):231-235.

[14] 刘清辉,曹敏,马军,李云木子. 气相色谱-质谱法测定土壤中19种多氯联苯[J]. 理化检验:化学分册, 2009, 45(Z1):124-127.

[15] 孙维湘,陈荣莉,孙安强. 南迦巴瓦峰地区有机氯化物的污染[J]. 环境科学, 1986, 7(6):64-69.

[16] Borghini F, Grimalt J O, Sanchez-Hernandez J C, Bargagli R. Organochlorine pollutants in soils and mosses from Victoria Land (Antarctica) [J]. *Chemosphere*, 2005, 58(3):271-278.

[17] 刘耕耘,陈左生,史焱弘,王关玉,李伟,李常青. 北京土壤中PCBs含量与组成[J]. 环境科学学报, 2006, 26(12):2013-2017.

[18] 谢海贇,程金平,胡晓芳,赵文昌,杨林,王文华. 上海市某工业区表层土壤中PCBs分布特征研究[J]. 南开大学学报:自然科学版, 2005, 38(4):7-11.

[19] 耿存珍,李明伦,杨永亮,张利峰,聂丽曼. 青岛地区土壤中OCPs和PCBs污染现状研究[J]. 青岛大学学报, 2006, 21(2):42-48.

[20] 储少岗,杨春,徐晓白. 典型污染地区底泥和土壤中残留多氯联苯(PCBs)的情况调查[J]. 中国环境科学, 1995, 15(3):199-203.

[21] Norris G, Al-Dhahir Z, Birnstingl J, Plant S J, Cui S, Mayell P. A case study of the management and remediation of soil contaminated with polychlorinated biphenyls [J]. *Engineering Geology*, 1999, 53(2):177-185.

[22] GB 13015—91, 含多氯联苯废物污染控制标准[S].

[23] 邱黎敏. 农田土壤中含氯有机污染物残留调查及其生态风险[D]. 杭州:浙江大学, 2006:38-42.