

doi: 10.3969/j. issn. 1673-2227. 2010. 03. 013

· 综述 ·

渔业环境三氯杀螨醇的污染与危害

李娟^{1,2}, 甘居利¹

(1. 中国水产科学研究院南海水产研究所, 农业部海水养殖生态与质量控制重点开放实验室, 广东省渔业生态环境重点实验室, 广东 广州 510306; 2. 上海海洋大学海洋科学学院, 上海 201306)

摘要: 中国是世界上最大的水产品生产国和重要的输出国, 国家政策的支持以及生产技术的提高有力拓展了水产行业的发展前景。然而, 随着对外贸易的扩展和人们对食品安全的重视, 许多国家对水产品中药物残留规定了严格的限量, 同时也更加关注渔业环境质量的改善和提高。对于相关的基础研究, 几十年来一直是国内外研究的热点。作为滴滴涕替代产品的三氯杀螨醇, 自问世以来就受到了许多学者极大的关注。三氯杀螨醇对啮齿动物的毒性较低, 杀螨效果好, 促进了农作物的丰收。然而, 其对水生生物的毒性很强, 环境残留和多种危害日渐显现。文章评述了三氯杀螨醇的水环境行为、生物效应及其对水产品安全的影响, 并指出今后应加强研究的方向和重点。

关键词: 三氯杀螨醇; 生物效应; 渔业环境; 危害

中图分类号: X 503. 225

文献标志码: A

文章编号: 1673-2227-(2010)03-0068-06

Pollution and hazard of dicofol in fishery environment

LI Juan^{1,2}, GAN Juli¹

(1. Key Lab. of Mariculture, Ecology and Quality Control, Ministry of Agriculture, Key Lab. of Fishery Ecology Environment, Guangdong Province of China, South China Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Guangzhou 510300, China; 2. College of Marine Science, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

Abstract: China is the largest country of fishery production and an important fishery exporter in the world. The support of national policy and improvement of production technology greatly facilitated the development of fishery industry. However, due to the expansion of foreign trade and people's increasing concern to food safety, many countries have established strict regulations for limiting drug residue in aquatic products to improve the quality of fishery environment. Relevant basic researches in this field have been being the focus both home and abroad for several decades. As the substitute of DDT, dicofol has been paid great attention to by scholars since it came out. Its high effectiveness to acarid but lower toxicity to rodent contributed to good crop harvests. Nevertheless, dicofol is highly toxic to aquatic organisms and the hazards of its residue in environment are being more obvious gradually. The paper reviews the studies of dicofol pollution, such as environmental behavior in water, biological impact and safety of fishery products, and finally the research tendency and focus in the future are summarized.

Key words: dicofol; biological impact; fishery environment; hazard

收稿日期: 2010-01-21; 修回日期: 2010-02-26

资助项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金(中国水产科学研究院南海水产研究所)资助项目(2009TS12)

作者简介: 李娟(1984-), 女, 硕士研究生, 从事渔业环境及水产品有机氯污染研究。E-mail: student080424@163.com

通讯作者: 甘居利, E-mail: ganjuli@163.com

中国出口日本的部分鳗鱼继2006年硫丹超标之后,2009年1月被日本检出三氯杀螨醇(dicofol, DCF)超标^[1],再次给人们敲响了警钟——有机氯杀虫剂残留问题不容忽视。虽然DCF杀螨效果好,对啮齿动物的口服急性毒性较低,但近年来的观察和研究显示,DCF对鱼类和虾类的急性毒性很强^[2],与滴滴涕(DDT)同属干扰人或动物内分泌系统的环境激素^[3],对部分动物表现出致癌、致畸和致突变效应^[4]。DCF在农业环境中存留时间较长,可通过食物链(网)进入动物和人体,对机体产生多方面损害^[5-7]。DCF的环境残留和生物危害研究50年来逐步升温,近年在国外仍是热点^[8-11],因其有助于探讨有机氯杀虫剂的使用对渔业生态及水产品安全性的影响,对渔业生产的健康和稳定发展具有重要意义。

1 三氯杀螨醇应用及其环境行为

1.1 三氯杀螨醇的主要应用

三氯杀螨醇又名开乐散(Kelthane),在中国台湾又称大克螨,化学名称是2,2,2-三氯-1,1-双(4-氯苯基)乙醇,英文商品名称为Acarin、Cekudifor、FW 293、Hilfol、Kelthane和Mitigan。DCF是罗门哈斯(Rohm and Haas)精细化工公司在20世纪50年代开发的杀虫剂,可制成乳剂和可湿性粉剂使用,也能与除碱性农药外的所有农药混用。DCF对螨类有触杀和胃毒作用,对成螨、幼螨及卵的有效率一般都在95%以上,持效期10~20 d,因而在许多国家(包括中国)用于防治棉花、柑桔、苹果、荔枝、龙眼、玉米、茶树、小麦、蔬菜及其他农作物的螨害^[12]。截至2006年6月,在中国登记的DCF生产企业有23家,其中3家生产原药^[13]。20世纪70年代以来,DDT等有机氯杀虫剂被禁止用于农作物,DCF作为DDT的替代农药在农牧业中逐渐应用,促进了农作物高产稳产,但同时也产生了明显的副作用。

1.2 三氯杀螨醇的环境行为

渔业水域生态环境是水生生物赖以生存、繁衍的最基本条件。水域环境质量的好坏将直接影响到渔业资源的生存、繁衍和养殖业的发展。中国渔业生态环境总体状况良好,但局部区域问题严重。《2008年中国海洋环境质量公报》显示,2008年中国近岸海域总体污染程度较高,污染海域主要分布在辽东湾、渤海湾、莱州湾、长江口、杭州湾、珠江口和部分大中城市近岸局部水域。这些区域也是中国沿海水产养殖业及捕捞业的主要分布区。陆地方面,全国1 200余条河流中,有850多条河流受到污染,不符合渔业水质标准^[14],在部分主要河流的表层水和沉积物中不同程度检出含氯农药^[15]。一些湖泊也检出有机氯农药,如2000年在太湖水中检测到273种有机化学物,有机氯农药类检出率相对较高^[16]。

DCF是渔业环境中残留有机氯农药的重要成员,其禁

止用于水产养殖业,渔业环境中的DCF基本上是外源性的,主要通过以下几个途径:1)喷洒的DCF一部分暂存于农作物和土壤,经雨水淋溶和地表径流汇入沟渠、池塘与河湖^[17-18];2)部分DCF在喷洒时逸散到空气中,被尘埃吸附,然后随大气循环进行迁移,又随大气降水返回地表和水体^[19];3)非封闭DCF生产系统的三废(废气、废水和废渣)处置不当,也会将DCF带入水体;4)不能排除个别养殖场误用含有DCF而并未标明DCF成分的投入品。

进入水体的DCF被吸附于悬浮颗粒或沉积物中,沉积物是DCF主要的环境归宿,沉积物中的DCF又能在一定条件下反复多次污染水体。

DCF分解较慢,用药后1年在农业环境中仍有残留。近年不仅在中国江苏省部分地区的大气、棉田和福建省的一些果园土壤中存在DCF^[11,20],而且在北京市的官厅水库和天津市的一些河道中也发现了DCF^[21-22],美国加州的San Joaquin河曾检出DCF^[4]。

生产和使用DCF会造成新的DDT污染。众所周知,DDT对人和动物的危害很大,已被很多国家在农牧业中禁用,但鲜为人知的是DDT作为生产DCF的原料依然在使用。DDT在偶氮二异丁腈引导下,于95~104℃进行氯化,然后在甲酸、浓硫酸催化下,经对甲苯磺酸、对氯苯磺酸水解制得DCF。DDT原料由70%~80%的 p,p' -DDT和20%左右的 o,p' -DDT组成,两者转化为DCF的百分率分别为93%和37%^[11]。由于 o,p' -DDT转化率低,所以该法生产的DCF原药中残留的 o,p' -DDT可达15%^[13]。虽然在2000年DCF的人工合成工艺有所改进,但DDT杂质质量分数很难降到5%以下^[23]。

在西班牙Cinca河附近有一个DCF工厂,其支流的沉积物和鱼体中均发现DDT含量异常高^[24]。据估计,中国在1988~2002年共生产DDT工业品 9.7×10^4 t,其中 5.4×10^4 t用于生产DCF约 4×10^4 t^[6],因使用DCF而进入环境的DDT约为8 770 t^[25]。由此可见,通过DCF的使用进入环境中的DDT不容忽视。北京市永定河靠近DCF工厂的2个观测站悬浮颗粒物中DDT含量较高^[22]。DDT和DDE质量分数在江苏北部产棉区土壤中高于对照区域土壤中,在表层土壤中高于深层土壤中,珠江流域和广东大亚湾海域水体中、珠江口及南海北部近岸海域大气中DDT的质量分数未因DDT的禁用而下降,根据DDT污染物的组成分析,DCF的使用是重要原因^[11,26-28]。

综上所述,DCF的环境行为具有如下特点:环境中残留时间较长,通过大气循环长距离迁移,陆地种植业使用的DCF最终归宿主要是水体,造成“DCF型DDT污染”。

2 三氯杀螨醇对生物体的影响

突发性DCF污染事故首先造成生物体急性中毒,残留

在环境中的 DCF 对生物体产生亚急性或潜在性危害。

2.1 急性毒性

经试验和验证, DCF 对动物有不同程度的急性毒性。用赤子爱胜蚓 (*Eisenia foetida*) 在添加 DCF 的人工土壤中试验 14 d, 半致死剂量 (LD_{50}) 为 $485 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[29]。5 d 急性经口试验表明, DCF 对兔子的 LD_{50} 为 $1810 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 对日本鹌鹑 (Japanese quail) 为 $1418 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 对雄、雌性小鼠分别为 595 和 $578 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[30], 对雄、雌性中华蟾蜍 (*Bufo gargarizans*) 分别为 115 和 $174 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[30]。

水体中的 DCF 对水生生物的急性毒性资料显示^[31], DCF 的 96 h 半致死质量浓度 (LC_{50}) 对蓝鳃太阳鱼 (blue-gill sunfish) 为 $0.51 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 对大口黑鲈 (largemouth bass) 为 $0.45 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 对锦羊头鱥鱼 (sheepshead minnow) 为 $0.37 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 对斑点叉尾鮰 (*Ictalurus punctatus*) 为 $0.30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 对脂头鱥鱼 (fathead minnow) 为 $0.18 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 对糠虾 (*Mysidopsis bahia*) 为 $0.06 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。DCF 的 96 h 半影响质量浓度 (EC_{50}) 对 *Scenedesmus* 属藻类为 $0.075 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 对 *Hyalella* 属无脊椎动物胚胎为 $0.19 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 对牡蛎 (*Concha ostreae*) 为 $0.15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。DCF 对脂头鱥鱼整个生命周期均无影响的质量浓度为 $0.0045 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 对虹鳟 (*Salmo gairdnerii*) 胚胎无影响的质量浓度为 $0.0044 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。DCF 对中华蟾蜍蝌蚪的 48 h LC_{50} 在 15 和 20 ℃ 分别为 13.24 和 $9.85 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 这表明水温会影响 DCF 的急性毒性, 在一定范围内水温较低时 DCF 的急性毒性增强^[30]。DCF 对大型溞 (*Daphnia magna*) 的 96 h LC_{50} 为 $0.07 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[32], DCF 质量浓度在 $0.003 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 对萼花臂尾轮虫 (*Brachionus calyciflorus*) 最大种群密度具有抑制作用^[33]。在室内静态条件下, 用幼体草鱼 (*Ctenopharyngodon idellus*) 和凡纳滨对虾 (*Penaeus vannamei*) 进行试验, 结果显示 DCF 的急性毒性效应与暴露浓度和时间成正相关关系, DCF 对草鱼和凡纳滨对虾的 96 h LC_{50} 分别为 0.29 和 $0.11 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[2]。

上述数据表明, DCF 的急性毒性对不同的生物差别较大, 可以认为是水陆两栖动物比陆地啮齿类动物更加敏感, 而水生生物对 DCF 的耐受性明显比水陆两栖动物要差, 水环境中极低浓度的 DCF 就会明显伤害早期生命阶段的水生生物。根据经济合作和发展组织 (OECD) 近年提出的急性毒性分级 (acute toxicity classification) 暂行标准^[34], 与其中的生态毒理学危害性分级表对照, DCF 对上述几种鱼类的 96 h LC_{50} 小于 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 表明 DCF 属于毒性极强的化学污染物。

2.2 慢性危害

即使水环境中 DCF 浓度不太高, 如果长期暴露其中, 水生生物成体也可能在不知不觉中受害。

在一次 DCF 泄漏事故之后, 美国佛罗里达州 Apopka 湖

内水生生物除急性中毒之外, 还受到慢性损害或潜在威胁。后来观察到雌性美洲鳄 (*Alligator mississippiensis*) 出现卵巢畸形, 17β 雌二醇浓度几乎是 Woodruff 湖中正常美洲鳄雌鳄的 2 倍; 雄性美洲鳄精巢萎缩, 生殖器短小, 血浆中睾酮浓度比正常值低 3 倍多^[35]。试验表明, DCF 引起雌性小鼠的子宫质量增加^[36], 雄性小鼠的睾丸和附睾的质量减轻, 生精小管、精原细胞、精母细胞直径减小和数量减少^[37]。DCF 使美洲雄性茶隼 (*Falco sparverius*) 生殖细胞雌性化, 雌性茶隼的卵壳变薄, 第三代不能正常出壳或成活率下降^[38]。DCF 使 *Mallard* 属绿头鸭蛋壳变软和破壳比例上升^[39], 还可干扰鱼类类固醇性激素的合成^[40], 导致中华蟾蜍卵泡的畸形、数量增多及发育进程紊乱^[41]。目前, DCF 的雌激素效应产生的机制有多种推测, 如一般认为其模仿内源雌激素, 直接与雌激素受体相结合, 或作用于下丘脑-垂体-性腺轴间接影响睾丸等, 但其在具体条件下的作用机制尚不太清楚^[10,37,42]。

一些数据表明, DCF 对动物体内的其他系统也有危害, 可能致癌、致畸或致突变。例如, DCF 引起雄性大鼠的肝细胞癌变^[43], 使大鼠和小鼠骨髓细胞发生基因突变^[44], 使百慕大群岛的海洋蟾蜍 (*B. marinus*) 肢体畸形率从 15% ~ 25% 增加到 47%^[45], 还可引起中华蟾蜍红细胞微核率显著升高, 表现出较强的遗传毒性^[46]。

以上观察或试验说明, DCF 对多种动物具有明显的雌激素效应, 对部分动物具有三致效应 (致癌、致畸和致突变)、较强的遗传毒性和生殖毒性, 可改变动物正常的内分泌功能和激素水平, 损害生殖系统, 并影响后代的生长繁殖。比急性毒性更普遍和更严重的是, 慢性危害较为隐蔽, 短期之内或用肉眼难以察觉, 不一定表现在本代, 潜在危害要到下一代甚至第三代才表现出来。

2.3 生物富集和体内代谢

试验表明, 一些生物对 DCF 有较强的生物富集作用。用大头丽脂鲤 (*Astyanax bimaculatus*) 试验观察 8 d, 第 1 ~ 5 天水中 DCF 质量浓度从 $0.032 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 降至 $0.006 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 而鱼体中 DCF 质量分数从 $0.34 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 升至 $1.44 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, DCF 的生物富集系数 (即鱼体中质量分数除以水中质量浓度) 分别是 10.6、40.0、140、178 和 240, 最后 3 d 水中和鱼体中 DCF 基本稳定在第 5 天的水平^[47]。在脂固氮螺菌 (*Azospirillum lipoferum*) 的作用下, DCF 在生物膜中的富集系数可达 577^[48]。

除通过肝脏胆汁的代谢外, 生物体中 DCF 的代谢主要依赖复杂的生化反应, 将其转化为水溶性产物随体液排出, 这些代谢产物包括被还原而成的 1,1-2(4-氯苯基)-2,2-二氯乙醇 (DCD)、被氧化而来的 *p,p'*-二氯苯甲醛 (DCBH) 和 *p,p'*-二氯苯甲酮 (DCBP), 以及向 DCBH 和 DCBP 转化的中间体。美洲茶隼 (*Falco sparverius*) 体内的 DCF 主要转化为 DCD、DCBH、DCBP 和少量 DDE, 主要分布于肝、脂

肪、脑和输卵管等组织中, 肝脏中质量分数最高的代谢物是 DCD, 其次是 DCF, 在其他组织中均以 DCF 质量分数最高, 说明部分 DCF 主要在肝脏中进行代谢, 而其他组织对 DCF 的代谢能力较差^[49]。环颈鸽 (*Streptopelia risoria*) 体内 DCF 代谢产物的种类、分布状况与美洲茶隼基本相似, 不同的是肝脏中质量分数最低的为 DCF^[50]。由此可见, 环颈鸽肝脏中水溶性代谢产物高于美洲茶隼。不同生物由于生理特性不同对 DCF 的代谢也不同, 最终影响 DCF 在其体内残留时间。除受肝脏功能的影响外, 生物体内的细菌等也可影响 DCF 在体内的残留。革兰氏阴性固氮菌不仅使 DCF 富集于生物膜中, 还避免 DCF 被水解, 从而使其在生物体内残留时间延长^[48]。

生物富集和代谢障碍的后果也是严重的。DCF 在水生食物链 (网) 中通过生物放大和传递作用, 被高营养级生物摄取后, 就会对机体造成严重的损害。如果这些高营养级生物是经济水产种类, 就会威胁人类食用水产品的安全性。

3 三氯杀螨醇与食品和水产品安全

3.1 对三氯杀螨醇使用的限制

DCF 对生态环境和生物体的危害日益显现, 多数国家和地区开始严格限制其使用, 甚至制定了削减的时间表。在全球参与程度极高的环境公约——《斯德哥尔摩公约》中, DCF 主要原料 DDT 居首批削减的 12 种持久性有机污染物第一位, 强制淘汰 DCF 的非封闭生产和有限场地生产。欧盟禁止使用 DCF 质量分数低于 78% 或者 DDT 杂质高于 0.1% 的 DCF 原药, 美国、加拿大、联合国粮农组织 (Food and Agriculture Organization, FAO) 和国际农药分析协作委员会 (Committee of International Pesticide analysis Cooperation, CIPAC) 要求 DCF 原药中 DDT 杂质的质量分数低于 0.1%。欧盟提出在 2009 年 3 月 30 日前正式撤销 DCF 用作杀螨剂的登记, 各成员国库存的 DCF 杀螨剂可继续销售和使用到 2010 年 3 月^[51]。2002 年中国要求 DCF 原药优等品、合格品中 DDT 杂质的质量分数分别低于 0.1% 和 0.5%^[52]。中国的 DCF 削减工作于 2006 年启动, 2007~2011 年实施示范项目, 将于 2011~2014 年在全国推广, 2014 年全面停止 DDT 用于非封闭生产 DCF。

3.2 关于三氯杀螨醇的绿色壁垒

鉴于 DCF 对人体的潜在危害性, 世界卫生组织 (World Health Organization, WHO) 和 FAO 的农药残留联席会议 (Joint Meeting of Pesticide Residue, JMPR) 1992 年规定, DCF 的每天容许摄入量 (acceptable daily intake, ADI) 不超过 $0.002 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。日本、美国、加拿大、澳大利亚、新西兰、韩国、英国和瑞士等发达国家, 欧盟、国际食品法典委员会等国际组织, 以及中国、泰国等发展中国家, 规定 DCF 在食品中的残留限量, 在 2001~2006 年相继进行了

修订, 涉及的食品包括粮食、蔬菜、水果、茶叶和畜禽肉等几大类上百个小类。比如, 畜禽类肉食品 DCF 残留限量从 $0.02 \sim 5.00 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 不等, 其中以欧盟的最为严格。中国规定 DCF 在梨和苹果中限量为 $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 在茶叶和棉籽油中限量均为 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[53]。日本和韩国是中国水生动物及其产品的重点出口市场。2006 年 5 月日本开始实施“肯定列表制度”, 对 DCF 执行不得超过 $0.01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的“一律标准”, 鳗鱼等水产品也必须符合该标准才能进入日本市场^[54]。2009 年 1 月中国广东省台山市出口的一批鳗鱼, 在通关过程中被日本检出 DCF 质量分数为 $0.03 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 超出《日本肯定列表》“一律标准”值 2 倍, 1 500 kg 活鳗被迫退回^[1]。2009 年韩国为确保进口水生动物及其产品的安全, 宣布增加检测项目, 包括鳗鱼及其产品不得检出 DCF。中国鳗鱼、泥鳅等水产品的出口价格在 2009 年上半年呈下降态势, 受到绿色壁垒和金融危机的双重打击。

4 加强研究的方向和重点

三氯杀螨醇 (DCF) 作为杀螨剂已经在种植业使用了 50 多年, 进入环境的 DCF 仍会残留较长时间, 还将有新的 DCF 进入环境。若要加速 DCF 的分解和代谢, 缩短其生物半衰期, 后续的研究应着眼于促进 DCF 转化为水溶性更强的代谢产物。虽然一些国家和国际组织计划进行 DCF 的削减和替代, 但其实施力度和替代效果需要拭目以待。部分国家和地区 (特别是一些发展中国家) 还将依赖 DCF 防治害虫, 没有削减和替代 DCF 的规划, DCF 在使用后的全球性长距离迁移仍将影响世界环境。作为外源性污染物, DCF 明显影响到渔业环境, 但渔业环境和水生生物体中 DCF 的研究报道还不多, DCF 的潜在危害及其产生机制和防范对策, 亟待进行更加深入细致的研究。与 DCF 环境行为和毒副作用类似的一些有机氯杀虫剂目前仍被允许使用, 如硫丹可用于种植业, 氯丹用于防治多类建筑物的蚁害等。寻找农作物丰收与渔业发展的平衡点、控制有机氯杀虫剂对渔业环境和水产品质量的影响, 还需大量工作。

参考文献:

- [1] 日本千叶县下令进口商召回农药超标的中国产鳗鱼 [EB/OL]. (2009-01-19). <http://nc.mofcom.gov.cn/news/7201135.html>.
- [2] GRISOLIA C K. A comparison between mouse and fish micronucleus test using cyclophosphamide, mitomycin C and various pesticides [J]. Mutation Res, 2002, 518 (2): 145~150.
- [3] 傅群, 黄珂, 甘居利. 环境激素与水产品质量安全 [J]. 南方水产, 2005, 1 (4): 64~68.
- [4] 梁刚, 唐超智. 三氯杀螨醇的雌激素效应及其机制的研究进展 [J]. 四川环境, 2004, 23 (5): 54~56, 71.
- [5] DOMAGALSKI J. Occurrence of dicofol in the San Joaquin River, California [J]. Bull Environ Contam Toxicol, 1996, 57 (3):

284-291.

[6] QIU X H, ZHU T, YAO B, et al. Contribution of dicofol to the current DDT pollution in China [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39 (12): 4385-4390.

[7] SAFE S. Clinical correlation of environmental endocrine disruptors [J]. *Trends Endocrinol Metabol*, 2005, 16 (2): 139-144.

[8] LERCHE D, PLASSCHE E. Selecting chemical substances for the UN-ECE POP protocol [J]. *Chemosphere*, 2002, 47 (6): 617-630.

[9] OKUBO T, YOKOYAMA Y, KANO K, et al. Estimation of estrogenic and antiestrogenic activities of selected pesticides by MCF-7 cell proliferation assay [J]. *Arch Environ Contam Toxicol*, 2004, 46 (4): 445-453.

[10] HOEKSTRA P F, BURNISON B K, GARRISON A W, et al. Estrogenic activity of dicofol with the human estrogen receptor: isomer and enantiomer-specific implications [J]. *Chemosphere*, 2006, 64 (1): 174-177.

[11] YANG X L, WANG S S, BIAN Y R, et al. Dicofol application resulted in high DDTs residue in cotton fields from northern Jiangsu province, China [J]. *J Hazard Mater*, 2008, 150 (1): 92-98.

[12] 肖义夫, 甘源, 赵舰. 气相色谱法同时测定食品中六六六、滴滴涕和三氯杀螨醇残留量 [J]. 现代预防医学, 2006, 33 (9): 1630-1635.

[13] 邢兆伍, 刘存玉, 毕立国. 三氯杀螨醇提纯工艺 [J]. 农药, 2006, 45 (10): 672-674.

[14] 楼东, 谷树忠. 中国渔业资源与产业的空间分布格局及演化 [J]. 中国农业资源与区划, 2005, 26 (1): 27-31.

[15] 陈经涛, 田安祥, 李克斌, 等. 我国含氯农药污染现状研究进展 [J]. 延安大学学报: 自然科学版, 2007, 26 (3): 55-60.

[16] 王斌捷, 高超. 长江三角洲地区环境中的持久性有机污染物 [J]. 江西科学, 2007, 1 (25): 112-118.

[17] 谭亚军, 李少南, 孙利. 农药对水生生态环境的影响 [J]. 农药, 2003, 42 (12): 12-14.

[18] 林涛. 饮用水水源有机污染研究综述 [J]. 环境保护科学, 2005, 31 (12): 35-37.

[19] 张英武, 易军, 弓振斌. 福建产区茶叶中农药残留现状及对策 [J]. 泉州师范学院学报: 自然科学版, 2004, 22 (3): 78-82.

[20] 王长芳, 胡进锋, 王俊, 等. 柑桔园中胜红蓟对三氯杀螨醇的富集 [J]. 农业环境科学学报, 2007, 26 (6): 2334-2337.

[21] XUE N D, XU X B, JIN Z L. Screening 31 endocrine-disrupting pesticides in water and surface sediment samples from Beijing Guanting reservoir [J]. *Chemosphere*, 2005, 61 (11): 1594-1606.

[22] TAO S, LI B G, HE X C, et al. Spatial and temporal variations and possible sources of dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) and its metabolites in rivers in Tianjin, China [J]. *Chemosphere*, 2007, 68 (1): 10-16.

[23] 刘存玉. 三氯杀螨醇精制方法研究 [J]. 精细石油化工进展, 2006, 7 (7): 32-36.

[24] CAL A, ELJARRAT E, RALDUA D, et al. Spatial variation of DDT and its metabolites in fish and sediment from Cinca River, a tributary of Ebro River (Spain) [J]. *Chemosphere*, 2008, 70 (7): 1182-1189.

[25] ZHANG H B, LUO Y M, TENG Y, et al. DDT residual in the typical soil types of Pearl River Delta region and its potential risk [J]. *Soils*, 2006, 38 (5): 547-551.

[26] ZHOU J L, MASKAOUI K, QIU Y W, et al. Polychlorinated biphenyl congeners and organochlorine insecticides in the water column and sediments of Daya Bay, China [J]. *Environ Pollut*, 2001, 113 (3): 373-384.

[27] LUO X J, MAI B X, YANG Q S, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organochlorine pesticides in water columns from the Pearl River and the Macao harbor in the Pearl River Delta in South China [J]. *Mar Pollut Bull*, 2004, 48 (11): 1102-1115.

[28] 刘国卿, 张干, 李军, 等. 珠江口及南海北部近海海域大气有机氯农药分布特征与来源 [J]. 环境科学, 2008, 29 (12): 3320-3325.

[29] 史雅娟, 王昕, 吕永龙, 等. DDT 和三氯杀螨醇对蚯蚓的急性和亚急性毒性影响 [J]. 环境科学学报, 2006, 26 (5): 851-857.

[30] 唐超智, 胡素霞, 王坤英. 三氯杀螨醇对中华蟾蜍的急性毒性 [J]. 河南师范大学学报: 自然科学版, 2007, 35 (1): 210-212.

[31] 中国食品安全资源数据库 [EB/OL]. (2009-11-18). <http://www.fsr.org.cn/Search.asp?rp=pe2>.

[32] 刘永梅, 陈伟, 李敦海, 等. 三氯杀螨醇对大型蚤的毒性和环境雌激素效应 [J]. 水生生物学报, 2004, 28 (3): 330-332.

[33] 姚胜, 廉贻龙, 赵兰兰, 等. 三氯杀螨醇浓度和食物密度对萼花臂尾轮虫种群增长的影响 [J]. 生态学杂志, 2008, 27 (4): 578-582.

[34] 胡启之. OECD 新发布急性经口毒性试验方法简介 [J]. 毒理学杂志, 2005, 19 (4): 323-325.

[35] GUILLETTE L J, Jr., GROSS T S, MASSON G R, et al. Developmental abnormalities of the gonad and abnormal sex hormone concentrations in juvenile alligators from contaminated and control lakes in Florida [J]. *Environ Health Perspect*, 1994, 102 (8): 680-688.

[36] 赵炳顺, 邹继超, 储少岗, 等. 小鼠子宫增重法检测国产三氯杀螨醇的雌激素生物活性 [J]. 环境科学学报, 2000, 20 (6): 244-247.

[37] JADARAMKUNTI U C, KALIWAL B B. Dicofol formulation induced toxicity on testes and accessory reproductive organism albino

rats [J]. Environ Contam Toxicol, 2002, 69 (7): 741-748.

[38] MACLELLAN K N, BIRD D M, SHUTT L J, et al. Behavior of captive american kestrels hatched from *o, p'*-dicofol exposed females [J]. Arch Environ Contam Toxicol, 1997, 32 (4): 411-415.

[39] BENNETT J K, DOMINGUEZ S E, GRIFFIS W L. Effects of dicofol on mallard eggshell quality [J]. Arch Environ Contam Toxicol, 1990, 19 (8): 907-912.

[40] THIBAUT R, PORTE C. Effects of endocrine disrupters on sex steroid synthesis and metabolism pathways in fish [J]. J Steroid Biochem Mol Biol, 2004, 92: 485-494.

[41] 唐超智, 张文学, 梁刚. 三氯杀螨醇对雌性中华蟾蜍的生殖毒性 [J]. 河南师范大学学报: 自然科学版, 2009, 39 (1): 161-163.

[42] VINGGAARD A M, BREINBOLT V, LARSEN J C. Screening of selected pesticides for oestrogen receptor activation in vitro [J]. Food Addit Contam, 1999, 16 (12): 533-542.

[43] National Cancer Institute, National Institutes of Health. Bioassay of dicofol for possible carcinogenicity [M]. Washington D. C.: DHEW Publication, 1978: 90-96.

[44] 戴宗智, 祝寿芬, 张毓武, 等. 三氯杀螨醇的致畸性和致突变性研究 [J]. 中华医学预防杂志, 1987, 21 (4): 238-239.

[45] LINZEY D W, BURROUGHS J, HUDSON L, et al. Role of environmental pollutants on immune functions, parasitic infections and limb malformations in marine toads and whistling frogs from Bermuda [J]. Int J Environ Health Res, 2003, 13 (2): 125-148.

[46] 梁刚, 赵彩红. 三氯杀螨醇对中华蟾蜍成体外周血红细胞的影响 [J]. 西北农林科技大学学报, 2006, 34 (6): 25-30.

[47] LANCAS F M, SA O R, RISSATO S R, et al. GC-ECD evaluation of dicofol toxicity to tropical *Astyanax bimaculatus* [J]. Schubarti Chromatographia, 1996, 43 (11/12): 663-667.

[48] DENISE M S, BUFF K, CLAUSEN E, et al. Bioaccumulation and enhanced persistence of the acaricide dicofol by *Azospirillum lipoferum* [J]. Chemosphere, 1996, 33 (8): 1609-1619.

[49] SCHWARZBACH S E, MICHAEL F D, ROSSON B E. Metabolism and storage of *p, p'*-dicofol in American kestrels (*Falco sparverius*) with comparisons to ring neck doves (*Streptopelia risoria*) [J]. Arch Environ Contam Toxicol, 1991, 20 (2): 206-210.

[50] SCHWARZBACH S E. The role of dicofol metabolites in eggshell thinning response of Ring Neck doves [J]. Arch Environ Contam Toxicol, 1991, 20 (2): 200-205.

[51] 张百臻. 欧盟几种农药的废止日期 [J]. 农药科学与管理, 2009, 32 (2): 12.

[52] HG 3699-2002 中华人民共和国化工行业标准《三氯杀螨醇原药》[S/OL]. (2010-01-02). <http://www.carea.com/detail/18798.html>.

[53] 中国标准出版社第一编辑室. 茶叶标准汇编 [G]. 2 版. 北京: 中国标准出版社, 2005: 300-420.

[54] 郭少忠. 日本《肯定列表制度》和中国对鳗鱼的药残基准比较分析 [J]. 水产科技, 2008 (5): 16-23.