

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2020070103

吴思康, 徐雅纯, 冯文露, 等. 圈养扬子鳄栖息水塘沉积物中滴滴涕 (DDT) 及其降解产物残留[J]. 环境化学, 2021, 40(11): 3406-3412.
WU Sikang, XU Yachun, FENG Wenlu, et al. Residues of DDT and its metabolites in the sediments from a captive breeding center for Chinese alligator[J]. Environmental Chemistry, 2021, 40 (11): 3406-3412.

圈养扬子鳄栖息水塘沉积物中滴滴涕 (DDT) 及其降解产物残留*

吴思康¹ 徐雅纯¹ 冯文露¹ 胡 钰¹ 聂佑恬¹
李 肖¹ 吴江平^{1,2} ** 麦碧娴²

(1. 安徽师范大学生态与环境学院, 芜湖, 241002; 2. 中国科学院广州地球化学研究所
有机地球化学国家重点实验室, 广州, 510640)

摘 要 圈养是保护极度濒危物种-扬子鳄的重要手段, 但圈养环境中滴滴涕 (DDT) 等污染物可能对扬子鳄产生毒害作用. 本研究测试了我国最大的扬子鳄圈养基地水塘沉积物中 DDT 及其降解产物的含量和组成, 并评估了这些污染物的潜在生态风险. 沉积物中 Σ DDXs (DDT 及其降解产物含量之和) 的含量范围为 4.30—11.9 ng·g⁻¹ 干重; 秋季含量显著高于春季. *p,p'*-DDE 是最主要的 DDT 类污染物, 其含量占 Σ DDXs 的 73%. DDT 的两种高阶降解产物 2-氯-1,1-双 (4-氯苯基) 乙烯 (*p,p'*-DDMU) 和 1-氯-4-[(4-氯苯基) 甲基] 苯 (*p,p'*-DDM) 也在沉积物中广泛检出, 其含量分别占 Σ DDXs 的 6.5% 和 0.5%. DDT 类污染物的组成分析结果显示, 圈养扬子鳄栖息地没有 DDT 的新源输入. 沉积物中 DDE 和 DDT 的含量超过了这些污染物的阈值效应水平, 表明圈养扬子鳄栖息水塘中这些化学品存在潜在的生态风险.

关键词 DDT, DDMU, 沉积物, 扬子鳄, 生态风险.

Residues of DDT and its metabolites in the sediments from a captive breeding center for Chinese alligator

WU Sikang¹ XU Yachun¹ FENG Wenlu¹ HU Yu¹ NIE Youtian¹
LI Xiao¹ WU Jiangping^{1,2} ** MAI Bixian²

(1. School of Ecology and Environment, Anhui Normal University, Wuhu, 241002, China; 2. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, 510640, China)

Abstract Captive breeding of the Chinese alligator serves as the last resort for ex situ conservation of this critically endangered species. However, this effort may be compromised by the environmental chemicals such as DDT-related compounds which are proposed stressors contributing to the declines in some crocodilian populations. Here, we reported the presence of DDT and its metabolites in the sediments from the largest captive breeding center for the Chinese alligator in China. The concentrations of Σ DDXs (sum of the concentrations of DDT and its metabolites) in the sediments ranged from 4.30 to 11.9 ng·g⁻¹ dry weight, with significantly higher levels in autumn than spring. The most abundant DDT compound in the sediments was *p,p'*-DDE, comprising approximately 73%

2020 年 7 月 1 日收稿 (Received: July 1, 2020).

* 安徽省自然科学基金 (2008085MD123) 和有机地球化学国家重点实验室开放基金 (SKLOG-201714) 资助.

Supported by the Anhui Provincial Natural Science Foundation (2008085MD123) and State Key Laboratory of Organic Geochemistry, GIGCAS (SKLOG-201714).

** 通讯联系人 **Corresponding author**, Tel: 18895335295, E-mail: jpwu@ahnu.edu.cn

of the $\sum$ DDXs. In particular, two high-order metabolites of DDT, p,p' -DDMU and -DDM, were also consistently detected in the sediments, with contributions of 6.5% and 0.5% to the $\sum$ DDXs, respectively. The profiles of DDT isomers and its metabolites indicated that there is no DDT fresh input in the captive breeding center. The concentrations of DDE and DDT in the sediment samples clearly exceeded the threshold effects level set in sediment quality guidelines, suggesting potential ecological risks of these chemicals.

Keywords DDT, DDMU, Sediment, *Alligator sinensis*, Ecological risks.

扬子鳄(*Alligator sinensis*)是中国特有物种. 20 世纪 80 年代以来, 扬子鳄野生种群数量急剧下降^[1-2], 国际自然保护联盟(IUCN)已将扬子鳄列为极度濒危物种. 然而, 扬子鳄的致濒机制尚不十分清楚. 研究认为, 栖息地的减少及碎片化、全球环境变化及环境污染可能是扬子鳄野生种群数量锐减的主要原因^[3-4].

滴滴涕(DDT)及其代谢产物二氯二苯二氯乙烯(DDE)和二氯二苯二氯乙烷(DDD)等化合物是环境中广泛存在的内分泌干扰物. 我国于 20 世纪 50 年代开始生产 DDT, 随后于 1983 年被禁用. 然而, 某些农药(如三氯杀螨醇)和防锈漆中仍然含有 DDT 成分, 这些产品中的 DDT 还将持续释放到环境. 这些污染物具有生物富集效应并可以沿食物链产生生物放大效应, 从而对生物的内分泌系统和繁殖系统产生毒害作用^[5]. 鳄类处于食物链的顶端, 很容易蓄积这类污染物. 研究证实, DDT 类污染物暴露可能使鳄类在性别分化过程中产生性别反转, 并可导致新生鳄和幼鳄存活率降低^[6-7]. 此外, 这些污染物可以导致成鳄繁殖力下降、血清性激素水平改变和第二性征异形等不利后果^[8-12], 最终影响野生种群数量^[8-9].

圈养是保护极度濒危物种-扬子鳄的重要手段. 我国主要的扬子鳄圈养地(安徽宣城和浙江长兴)位于长江中下游著名的鱼米之乡, 历史上该地区 DDT 曾作为杀虫剂大量使用. 我们的初步研究发现, 圈养扬子鳄及卵中 DDT 及其降解产物的含量处于非点源污染地鳄类这些污染物含量报道值的高端, 卵中 DDE 含量高值已接近可能产生性别反转的 DDE 含量限值^[13]. 然而, 圈养扬子鳄栖息环境中 DDT 类化合物污染现状尚不清楚.

本研究测试了我国最大的扬子鳄圈养基地水塘沉积物中 DDT、DDE、DDD、2,2-二(氯苯基)1-氯乙烯(DDMU)和二氯二苯甲烷(DDM)等 DDT 相关污染物的含量和组成, 评估了这些污染物潜在的生态风险.

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 样品采集与前处理

沉积物样品分别于 2017 年 3 月(春季)、6 月(夏季)和 9 月(秋季)采集于安徽省扬子鳄繁育研究中心扬子鳄栖息水塘(繁殖塘). 该中心位于安徽省宣城市, 是我国最大的扬子鳄圈养基地. 利用 Vanveen 抓斗式采泥器采集表层沉积物样品, 挑取树叶等杂物后置聚乙烯样品袋, 采样当天运回实验室.

沉积物样品的前处理及净化流程参照文献^[14]. 样品经真空冷冻干燥后, 研磨过 75 目(0.2 mm)不锈钢筛. 称取约 3 g 样品, 加入回收率指示物(^{13}C -PCB 141、PCB 65 和 PCB 204)和铜片(去除元素硫)后, 用丙酮/正己烷混合溶剂(1:1, V/V)索氏抽提 48 h. 抽提液浓缩至 1 mL 左右, 过多层硅胶氧化铝色谱柱净化, 用二氯甲烷/正己烷混合溶剂(1:1, V/V)洗脱. 洗脱液浓缩至 1 mL 左右, 转换溶剂为正己烷, 氮吹定容至 100 μL . 加入 60 ng 内标化合物(^{13}C -PCB 208、PCB 24、PCB 82 和 PCB 198), 上气相色谱/质谱(GC/MS)测试.

1.2 仪器测定

使用 GC-MS-EI(Agilent 6890 GC-5975B Series MS)测定 DDT 及其降解产物的含量. 选择离子检测(SIM)模式, 无分流进样, 进样量为 1 μL . 采用 DB-5 MS 毛细色谱柱(60 m $\times$ 250 μm i.d. $\times$ 0.25 μm ; J&W Scientific)进行目标化合物的分离. 仪器测试条件参见文献^[15].

1.3 质量保证与质量控制(QA/QC)

质量控制和保证措施包括程序空白、加标空白以及样品重复样分析. 样品中回收率指示物¹³C-PCB 141、PCB 65 和 PCB 204 的回收率范围分别为 86.8%±5.6%、82.9%±5.8% 和 90.8%±5.8%. 程序空白(*n* = 4)中检出 *p,p'*-DDE, 但其含量远低于样品中该化合物含量(< 5%). 加标空白(*n* = 5)中 8 种化合物(*p,p'*-DDT、*p,p'*-DDE、*p,p'*-DDD、*o,p'*-DDT、*o,p'*-DDT、*o,p'*-DDT、*p,p'*-DDMU 和 *p,p'*-DDM)的回收率范围为 92.6%±5.8%. 样品中目标化合物最终浓度未经回收率校正和空白校正. 样品重复样中目标化合物含量的相对标注偏差(RSD)小于 15%.

p,p'-DDE 的检测限(LOD)按方法空白中的含量加 3 倍标准偏差计算, 其他目标化合物的 LOD 按 5 倍信噪比(S/N)计算. 沉积物样品中 DDT 及其降解产物的检测限为 0.01—0.11 ng·g⁻¹ 干重.

1.4 数据处理

实验数据采用 Excel2019 和 Origin9.0 软件进行统计检验、分析. 沉积物中 *p,p'*-DDMU 与 *p,p'*-DDE 和 *p,p'*-DDD 之间的含量相关性采用 Pearson 相关分析, 利用方差分析(ANOVA)检验不同采样季节ΣDDXs 含量差异的显著性.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 沉积物中 DDT 及其降解产物的含量

塘沉积物中共检出 *p,p'*-DDT、*p,p'*-DDE、*p,p'*-DDD、*o,p'*-DDT、*o,p'*-DDT、*o,p'*-DDT、*p,p'*-DDMU 和 *p,p'*-DDM 等 8 种 DDT 类化合物, 除 *o,p'*-DDT 外, 其余化合物的检出率均为 100%. 这些污染物及 ΣDDXs(DDT 及其降解产物含量之和)的含量见表 1. 水塘沉积物中 ΣDDXs 的平均含量(7.97 ng·g⁻¹ 干重)高于法国洛林地区池塘沉积物中 ΣDDXs 含量(均值: 1.22 ng·g⁻¹)^[16], 与波兰华沙地区池塘沉积物中 ΣDDXs 含量(均值 6.70 ng·g⁻¹)相当^[17], 但低于我国广东顺德地区鱼塘(均值 30.0 ng·g⁻¹)^[18] 和巢湖流域池塘(均值 81.9 ng·g⁻¹)^[19] 及印度阿萨姆邦两个池塘(分别为 366 ng·g⁻¹ 和 449 ng·g⁻¹)^[20] 沉积物中 ΣDDXs 含量的 1—3 个数量级.

表 1 圈养扬子鳄栖息水塘沉积物中 DDT 及其代谢产物的含量(ng·g⁻¹ 干重)

Table 1 Concentrations (ng·g⁻¹ dry weight) of DDT and its metabolites in the pond sediments collected from a captive breeding center for Chinese alligator

化合物 Compounds	春季(Spring)(<i>n</i> = 12)			夏季(Summer)(<i>n</i> = 12)			秋季(Autumn)(<i>n</i> = 12)		
	均值 Average	标准差 Standard error	范围 Range	均值 Average	标准差 Standard error	范围 Range	均值 Average	标准差 ^a Standard error	范围 Range
<i>p,p'</i> -DDT	1.05	0.11	0.02—1.60	1.17	0.13	0.02—1.79	1.30	0.14	0.02—1.99
<i>o,p'</i> -DDT	0.05	0.01	0.01—0.07	0.05	0.01	0.00—0.08	0.13	0.01	0.09—0.19
<i>p,p'</i> -DDE	5.26	0.25	3.79—6.67	5.89	0.28	4.24—7.47	6.53	0.31	4.70—8.28
<i>o,p'</i> -DDE	0.02	0.003	0.01—0.04	0.03	0.003	0.01—0.05	0.03	0.003	0.01—0.05
<i>p,p'</i> -DDD	0.18	0.02	0.07—0.30	0.20	0.03	0.08—0.34	0.23	0.03	0.09—0.37
<i>o,p'</i> -DDD	0.03	0.003	0.01—0.04	0.03	0.003	0.01—0.05	0.04	0.003	0.01—0.06
<i>p,p'</i> -DDMU	0.47	0.03	0.32—0.69	0.53	0.03	0.36—0.78	0.59	0.04	0.40—0.86
<i>p,p'</i> -DDM	0.03	0.002	0.03—0.05	0.04	0.002	0.03—0.05	0.04	0.002	0.03—0.06
ΣDDXs	7.09	0.39	4.30—9.47	7.94	0.44	4.82—10.6	8.88	0.49	5.45—11.9

ΣDDXs, DDT 及其代谢产物的含量之和.
ΣDDXs, Sum concentrations of DDT and its metabolites examined.

DDT 的两种高阶降解产物 *p,p'*-DDMU 和 *p,p'*-DDM 也在沉积物中有检出, 其含量均值分别为 0.53 ng·g⁻¹ 和 0.04 ng·g⁻¹ 干重(表 1). 沉积物中 DDT 新型降解产物含量报道较少(表 2). 本研究的沉积物中 *p,p'*-DDMU 的平均含量比广州东莞和顺德农村地区两个鱼塘中的 *p,p'*-DDMU 含量高出 1 个数量级^[21], 与渤海湾沉积物中 *p,p'*-DDMU 含量相当^[22], 但低于长江、海河以及波兰维斯图拉河沉积物中 *p,p'*-

DDMU 含量^[23-25]. 美国的帕洛斯弗迪斯大陆架以及旧金山湾某运河沉积物中检测到了极高浓度的 p,p' -DDMU, 其含量高出当前报道值 2—3 个数量级^[26-27]. 沉积物 p,p' -DDM 的报道值极少. 本研究沉积物中 p,p' -DDM 的含量低于长江 ($3.56\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[23] 以及美国的帕洛斯弗迪斯大陆架沉积物 ($12\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[26] 中 p,p' -DDM 含量 2—3 个数量级. DDMU 可能是 DDE 或 DDD 的降解产物^[22]. 本研究沉积物中 p,p' -DDMU 含量与 p,p' -DDE ($r=0.85$, $P<0.0001$) 和 p,p' -DDD ($r=0.70$, $P<0.0001$) 的含量均具有显著相关性(图 1), 表明 DDMU 可能主要来自于沉积物中 DDE 和 DDD 的降解, 或 DDMU 与其母体化合物具有相似的环境化学行为. p,p' -DDMU 是一种雌激素类物质, 对生物体的内分泌功能及生殖能力可能产生毒害作用^[28]. 圈养扬子鳄栖息水塘沉积物中 p,p' -DDMU 的高检出频率应引起关注.

表 2 文献报道的沉积物中 p,p' -DDMU 含量(干重)

Table 2 The concentrations of p,p' -DDMU (dry wt) in the sediments reported in the literature				
采样地点 Sampling sites	采样时间 Sampling year	浓度范围/($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) Concentration range	均值/($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) Average concentration	参考文献 Reference
圈养扬子鳄栖息水塘	2017	0.32—0.86	0.53	本研究
广东省东莞某池塘	2006—2007	ND—0.22	0.04	[20]
广东省顺德某池塘	2006—2007	ND—0.12	0.01	[20]
渤海湾	2002	NCR	0.2	[21]
长江	2010	0.03—3.76	1.16	[22]
海河	2002	0.48—5.8	1.64	[23]
波兰维斯图拉河	1991—1995	NCR	1.9	[24]
美国帕洛斯弗迪斯大陆架	1992	510—956	712	[25]
美国旧金山湾	1993	1.1—190	39.89	[26]

ND, 未检出; NCR, 无明确范围.
ND, not detected; NCR, have not reported the ranges.

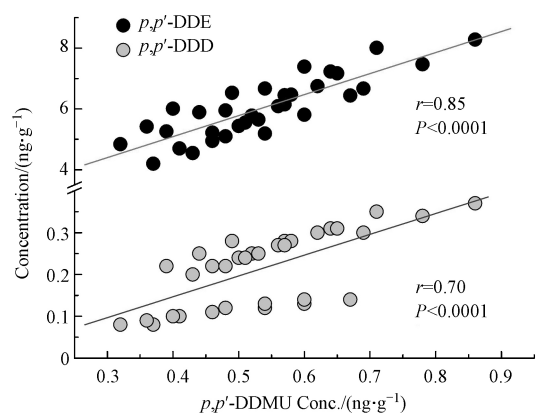


图 1 沉积物中 p,p' -DDMU 与 p,p' -DDE 和 p,p' -DDD 之间的含量相关性

Fig.1 Correlations of p,p' -DDMU concentrations with p,p' -DDE and p,p' -DDD concentrations in the sediments

对比不同采样季节沉积物中的 ΣDDXs 含量发现, 秋季沉积物中 ΣDDXs 含量显著高于春季($P=0.02$; 图 2), 而春季和夏季的 ΣDDXs 含量无显著性差异($P=0.2$; 图 2). 这可能与夏季和初秋相对较高的温度有关. 较高的温度有利于 DDXs 从沉积物中重新释放到水中, 随后沉入表层沉积物中. 此外, 较高的温度也会加速土壤中 DDXs 的挥发, 而后随地表径流等作用最终累积在表层沉积物中. 扬子鳄幼鳄在初秋孵出并进入水塘, 而幼鳄对环境污染物(包括 DDT 及其代谢产物)较为敏感^[9]. 秋季水塘沉积物中较高的 ΣDDXs 含量对幼鳄是否具有毒害作用应进一步研究.

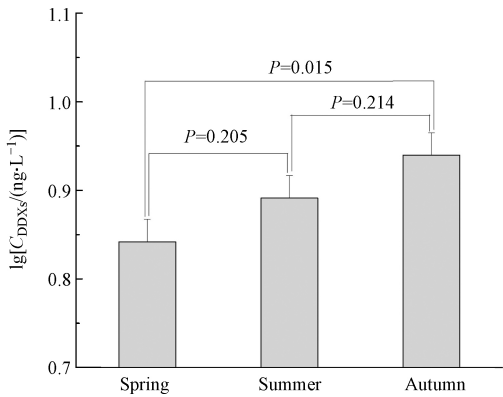


图 2 沉积物中ΣDDXs 含量 (C_{DDXs}) 的季节变化

Fig.2 Seasonal variations of $\Sigma DDXs$ (C_{DDXs}) in the sediments from a captive breeding center for Chinese alligator

2.2 沉积物中 DDT 及其相关化合物的组成

所有沉积物样品中, p,p' -DDE 为最主要的 DDT 类污染物(占ΣDDXs 含量的 73%), 其次为 p,p' -DDT(占ΣDDXs 含量的 15%)(图 3). 沉积物样品中 DDT 新型降解产物 p,p' -DDMU 和 p,p' -DDM 的比例分别为 6.5% 和 0.5%, 与前人报道的沉积物中这些新型降解产物的相对含量相符^[21].

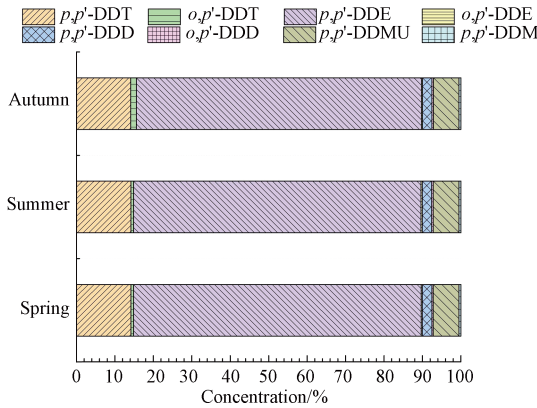


图 3 沉积物中 DDT 相关污染物的组成

Fig.3 Profiles of DDT related contaminants in the sediments

DDT 在环境中可以降解为 DDD 和 DDE 等, 可用 DDT 降解产物的比例指示环境中 DDT 类农药的输入历史: 当 (DDE+DDD)/DDT 含量比值 > 1 时, 表明环境中 DDT 类污染物主要为历史残留^[29]. 此外, 农药三氯杀螨醇是 DDT 新源输入的主要来源之一^[30]. 三氯杀螨醇中 DDT 主要为 o,p' -DDT(o,p' -DDT/ p,p' -DDT = 1.3—9.3), 而 DDT 工业品中 DDT 主要为 p,p' -DDT(o,p' -DDT/ p,p' -DDT = 0.2—0.3)^[31]. 本研究沉积物中 (DDE+DDD)/DDT 含量比值均 > 4 , 且 o,p' -DDT/ p,p' -DDT 含量比值均 < 0.15 (图 4), 表明圈养扬子鳄栖息环境中 DDT 主要来源于历史残留. 本研究圈养扬子鳄繁殖中心地处长江中下游鱼米之乡, 历史上 DDT 作为农药曾大量使用^[31].

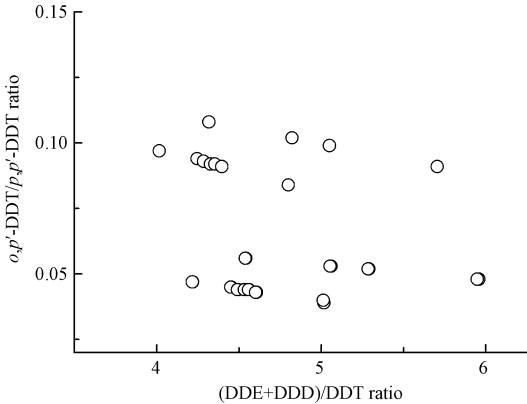


图 4 沉积物中 (DDE+DDD)/DDT 和 o,p' -DDT/ p,p' -DDT 含量比值

Fig.4 The concentration ratios of (DDE+DDD)/DDT and o,p' -DDT/ p,p' -DDT in the sediments

2.3 沉积物中 DDT 及其降解产物的生态风险

目前尚无沉积物中 DDXs 对鳄类的生态风险评估标准. Long 等用风险评价低值(ERL)和风险评价中值(ERM)评估沉积物中 DDT 及其降解产物的生态风险^[32]. 该评价方法是基于沉积物中 DDT 及其降解产物对水生生物产生毒害效应的概率进行评价, 即沉积物中 DDT 及其降解产物的含量达到 ERL 或 ERM 值时, 这些污染物对水生生物产生毒害的几率分别为 < 10% 和 > 50%^[32]. ERL 和 ERM 可评估沉积物中污染物的生态风险: 当沉积物中 DDT 及其降解产物的含量≤ERL 时, 这些污染物的生态风险较低; 当这些污染物的含量介于 ERL 和 ERM 之间时, 表明其具有中等程度生态风险; 当污染物含量≥ERM, 这些化合物对水生生物具有较高的生态风险.

所有沉积物样品中 DDT、DDE 和∑DDTs(DDT、DDE 和 DDD 含量之和)的含量均介于 ERL 和 ERM 值之间(DDT、DDE 和∑DDTs 的 ERL 分别为 1、2、1.58, ERM 分别为 7、15、46.1)(图 5a、图 5c 和图 5d), 表明圈养扬子鳄栖息水塘沉积物中这些污染物对水生生物具有中等程度的生态风险. 沉积物中 DDD 的含量<ERL(2)(图 5b), 圈养扬子鳄栖息水塘中 DDD 随水生生物的生态风险较低.

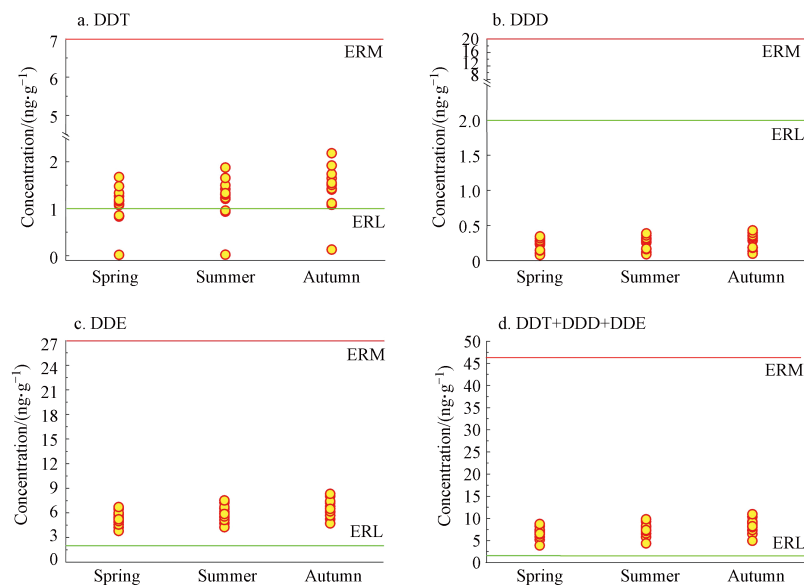


图 5 圈养扬子鳄栖息水塘沉积物中 DDXs 的生态风险评估

Fig.5 Ecological risks assessment of DDXs in the pond sediments from a captive breeding center for Chinese alligator

3 结论 (Conclusions)

- (1) 圈养扬子鳄栖息水塘沉积物中∑DDXs 的含量范围为 4.30—11.9 ng·g⁻¹ 干重, 秋季∑DDXs 含量显著高于春季.
- (2) *p,p'*-DDE 是沉积物中最主要的 DDT 类化合物, 其含量占∑DDXs 的 73%. DDT 的两种高阶降解产物 *p,p'*-DDMU 和 *p,p'*-DDM 在沉积物中广泛检出, 其含量分别占∑DDXs 的 6.5% 和 0.5%. DDT 类污染物的组成分析显示, 圈养扬子鳄栖息水塘无 DDT 新源输入.
- (3) 生态风险评价结果表明, 沉积物中 DDE 和 DDT 对水生生物具有中等程度的生态风险. 这些污染物对圈养扬子鳄可能的毒害作用应进一步研究.

参考文献 (References)

[1] MAQSOOD I, RONG K. Existing status and resurgence strategies for Chinese Alligator (*Alligator sinensis*) [J]. Pakistan Journal of Zoology, 2019, 51(3): 1169-1177.

[2] 周永康, 余本付, 吴孝兵, 等. 我国扬子鳄种群及栖息地保护现状 [J]. 动物学杂志, 2012, 47(1): 133-136.

[3] THORBJARNARSON J, WANG X M, MING S, et al. Wild populations of the Chinese alligator approach extinction [J]. Biological Conservation, 2002, 103(1): 93-102.

[4] 吴孝兵, 顾长明, 朱家龙, 等. 安徽扬子鳄国家级自然保护区综合研究[M]. 合肥: 合肥工业大学出版社, 2008.

- WU X B, GU C M, ZHU J L, et al. Comprehensive study on Anhui National Nature Reserve for Chinese Alligator [M]. Hefei: Hefei University of Technology Press, 2008 (in Chinese).
- [5] JOHNSTON S. Endocrine disrupting chemicals: Occurrence, exposures and health risks [M]. New York: Nova Publishers, 2016.
- [6] CRAIN D A, GUILLETTE L J JR, ROONEY A A, et al. Alterations in steroidogenesis in alligators (*Alligator mississippiensis*) exposed naturally and experimentally to environmental contaminants [J]. *Environmental Health Perspectives*, 1997, 105(5): 528-533.
- [7] MILNES M R, BRYAN T A, MEDINA J G, et al. Developmental alterations as a result of in ovo exposure to the pesticide metabolite *p*, *p'*-DDE in Alligator mississippiensis [J]. *General and Comparative Endocrinology*, 2005, 144(3): 257-263.
- [8] SEMENZA J C, TOLBERT P E, RUBIN C H, et al. Reproductive toxins and alligator abnormalities at Lake Apopka, Florida [J]. *Environmental Health Perspectives*, 1997, 105(10): 1030-1032.
- [9] GUILLETTE L J JR, CRAIN D A, GUNDERSON M P, et al. Alligators and endocrine disrupting contaminant: A current perspective [J]. *American Zoologist*, 2000, 40(3): 438-452.
- [10] 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]. *Environmental Health Perspectives*, 1994, 102(8): 680-688.
- [11] GUILLETTE L J JR, PICKFORD D B, CRAIN D A, et al. Reduction in penis size and plasma testosterone concentrations in juvenile alligators living in a contaminated environment [J]. *General and Comparative Endocrinology*, 1996, 101(1): 32-42.
- [12] STOKERE C, ZAYAS M A, FERREIRA M A, et al. The eggshell features and clutch viability of the broad-snouted caiman (*Caiman latirostris*) are associated with the egg burden of organochlorine compounds [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2013, 98: 191-195.
- [13] WU T, HONG B, WU X B, et al. Persistent halogenated compounds in captive Chinese alligators (*Alligator sinensis*) from China [J]. *Chemosphere*, 2014, 110: 23-30.
- [14] ZHANG Y, WU J P, LUO X J, et al. Biota-sediment accumulation factors for dechlorane plus in bottom fish from an electronic waste recycling site, South China [J]. *Environment International*, 2011, 37(8): 1357-1361.
- [15] WU J P, ZHANG Y, LUO X J, et al. DDTs in frogs (*Rana limnocharis*) from an agricultural site, South China: Tissue distribution, biomagnification, and potential toxic effects assessment [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2012, 31(4): 705-711.
- [16] THOMAS M, LAZARTIGUES A, BANAS D, et al. Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in sediments and fish from freshwater cultured fish ponds in different agricultural contexts in north-eastern France [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2012, 77: 35-44.
- [17] BOJAKOWSKA I, TOMASSI-MORAWIEC H, MARKOWSKI W. PAHs and DDTs in soil and sediment of inland water bodies of Warsaw city and its surroundings [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2018, 187: 57-71.
- [18] LI H S, LING W F, LIN C X. Fishpond sediment-borne DDTs and HCHs in the Pearl River Delta: Characteristics, environmental risk and fate following the use of the sediment as plant growth media [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186 (2-3): 1474-1480.
- [19] ZHANG, H, SHAN B Q. Historical distribution of DDT residues in pond sediments in an intensive agricultural watershed in the Yangtze-Huaihe region, China [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2014, 14(5): 980-990.
- [20] MISHRA K, SHARMA R C, KUMAR S. Contamination profile of DDT and HCH in surface sediments and their spatial distribution from North-East India [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2013, 95: 113-122.
- [21] ZHANG B Z, YU H Y, YOU J, et al. Input pathways of organochlorine pesticides to typical freshwater cultured fish ponds of South China: Hints for pollution control [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2011, 30(6): 1272-1277.
- [22] HU J Y, WAN Y, SHAO B, et al. Occurrence of trace organic contaminants in Bohai Bay and its adjacent Nanpaiwu River, North China [J]. *Marine Chemistry*, 2005, 95(1-2): 1-13.
- [23] TANG Z W, HUANG Q F, YANG Y F, et al. Organochlorine pesticides in the lower reaches of Yangtze River: Occurrence, ecological risk and temporal trends [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2013, 87: 89-97.
- [24] WAN Y, HU J Y, LIU J L, et al. Fate of DDT-related compounds in Bohai Bay and its adjacent Haihe Basin, North China [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2005, 50(4): 439-445.
- [25] FALANDYSZ J, STRANDBERG B, STRANDBERG L, et al. Tris(4-chlorophenyl)methane and tris(4-chlorophenyl)methanol in sediment and food webs from the Baltic South Coast [J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, 33(4): 517-521.
- [26] KUCHER S, SCHWARZBAUER J. DDT-related compounds as non-extractable residues in submarine sediments of the Palos Verdes Shelf, California, USA [J]. *Chemosphere*, 2017, 185: 529-538.
- [27] PEREIRA W E, HOSTETTLER F D, RAPP J B. Distributions and fate of chlorinated pesticides, biomarkers and polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments along a contamination gradient from a point-source in San Francisco Bay, California [J]. *Marine Environmental Research*, 1996, 41(3): 299-314.
- [28] WETTERAUER B, RICKING M, OTTE J C et al. Toxicity, dioxin-like activities, and endocrine effects of DDT metabolites—DDA, DDMU, DDMS, and DDCN [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2012, 19(2): 403-415.
- [29] 王元, 刘桂建, 刘荣琼. 巢湖湖区及入湖河流表层水体、沉积物中有机氯农药分布及风险评价 [J]. *环境化学*, 2019, 38(3): 669-678.
- WANG Y, LIU G J, LIU R Q. Distribution and ecological risk assessment of organochlorine pesticides in surface water and sediment samples of Lake Chaohu and its inflow rivers [J]. *Environmental Chemistry*, 2019, 38(3): 669-678 (in Chinese).
- [30] QIU X, 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.
- [31] LAI W Y. Pesticide use and health outcomes: Evidence from agricultural water pollution in China [J]. *Journal of Environmental Economics and Management*, 2017, 86: 93-120.
- [32] LONG E, MACDONALD D, SMITH S, et al. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments [J]. *Environmental Management*, 1995, 19(1): 81-97.