

黄河入海口沉积物中有机氯农药的垂直分布特征

笪春年¹, 刘桂建², 柳后启², 巫 杨¹, 袁自娇²

(1. 合肥学院生物与环境工程系, 安徽省环境污染防治与生态修复协同创新中心, 安徽合肥 230022;
2. 中国科学院壳幔物质与环境重点实验室, 中国科学技术大学地球和空间科学学院, 安徽合肥 230026)

摘要:采用 GC-MS 内标法和²¹⁰Pb 同位素定年法探讨了黄河入海口沉积柱中有机氯农药的含量和垂直分布特征, 建立了有机氯农药的沉积污染历史记录, 为黄河入海口生态系统的保护提供基础数据。研究表明: ΣHCHs (六六六)和 ΣDDTs (滴滴涕)的质量分数范围分别是 $0.001\sim 14.85\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.04\sim 1.07\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。HCHs 含量从 1925 年开始一直增加, 在 1961 年出现峰值, 随后逐渐下降, 在 1988 年再次出现峰值。研究表明 HCHs 在 1961 年的峰值与 60 年代中国开始大量使用 HCHs 相关, 在 1988 年的峰值与中国使用林丹的历史时间吻合。DDTs 含量从 1925 年到 50 年代早期略有增加, 到 60 年代早期急剧增加, 在沉积柱的表层 DDTs 含量经过几次波动后大幅度减少。DDTs 含量的第一峰值发生在 1964 年, 另一个高峰值在 1990 年, 分析表明 DDTs 的历史使用量影响着沉积柱中 DDTs 的残留量。对比中国其他区域, 黄河入海口沉积物中 HCHs 的垂直平均含量接近太湖, 略低于珠江口, 但高于泉州湾和三亚湾, DDTs 的垂直平均含量比珠江口、大亚湾、泉州湾、三亚湾都低。

关键词:黄河入海口; 沉积柱; 有机氯农药; 垂向分布; 沉积记录

中图分类号:X839.2 **文献标识码:**A doi:10.3969/j.issn.0253-2778.2015.11.013

引用格式: Da Chunnian, Liu Guijian, Liu Houqi, et al. Vertical distribution characteristics of organochlorine pesticides in the sediment core from the Yellow River Estuary[J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2015, 45(11):960-966.

笪春年, 刘桂建, 柳后启, 等. 黄河入海口沉积物中有机氯农药的垂直分布特征[J]. 中国科学技术大学学报, 2015, 45(11):960-966.

Vertical distribution characteristics of organochlorine pesticides in the sediment core from the Yellow River Estuary

DA Chunnian¹, LIU Guijian², LIU Houqi², WU Yang¹, YUAN Zijiao²

(1. Department of Biology & Environment Engineering, Hefei University, Collaborative innovation center of environmental pollution control and ecological restoration in Anhui province, Hefei 230022, China;

2. CAS Key Laboratory of Crust-Mantle Materials and Environment, School of Earth and Space Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: GC-MS internal standard and ²¹⁰Pb isotopic dating methods were used to discuss the content and

收稿日期:2015-07-28;修回日期:2015-11-11

基金项目:国家自然科学基金(41173032),安徽省教育厅重点基金(KJ2015A201),安徽省高校优秀青年人才支持计划重点项目,合肥学院人才基金项目(15RC04)资助。

作者简介:笪春年,女,1979年生,博士/讲师。研究方向:环境地球化学。E-mail:dachunnian2005@163.com

通讯作者:刘桂建,博士/教授。E-mail:lgj@ustc.edu.cn

vertical distribution characteristics of organochlorine pesticides in the sediment core from the Yellow River Estuary. The historical records of the pollution of organochlorine pesticides were established to provide basic data for the protection of the ecological system of the Yellow River Estuary. The results show that the mass fractions of Σ DDTs and Σ HCHs in the sediment core are $0.001\sim 14.85\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ and $0.04\sim 1.07\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively. Contents had been increasing since 1925, peaking in 1961, and then decreased gradually. The first peak of the content of HCHs in the sediment core came in the early 1960s. This peak is associated with the history of HCHs in 1960s in China. The second peak of the content of HCHs in the sediment core occurred in 1988, and is associated with the history of lindane in 1988 in China. The content of DDTs increased slightly from 1925 to 1950s, and sharply in the early 1960s, and the content of DDTs in the surface of the sedimentary column decreased significantly after several fluctuations. The first peak of the DDTs content in the sediment core occurred in 1964, and the second peak of DDTs in the sediment core is in 1990. The amount of DDTs used over time affected the residue in the sediment core. Compared with the other estuarine and coastal regions in Chinese rivers, the vertical average content of HCHs in the sediments of the Yellow River Estuary is close to that of Taihu, which is slightly lower than that of the Pearl River Estuary, but higher than that of the Quanzhou Bay and the Gulf of Sanya. The vertical average content of DDTs is lower than that of the Pearl River Estuary, Quanzhou, Dayawan Bay and Sanya Bay.

Key words: Yellow River Estuary; sediment core; organochlorine pesticide (OCP); vertical distribution; sedimentary record

0 引言

有机氯农药(organochlorine pesticides, OCPs)是曾在农业上被广泛生产和使用的杀虫剂,在环境中具有毒性、生物累积性和持久性^[1]。六六六(HCHs)和滴滴涕(DDTs)为典型的有机氯农药,从 20 世纪 50 年代到 1983 年在中国被广泛使用^[2]。这些农药在环境中通过大气沉降、地表径流等方式进入海洋水生生态系统^[3]。由于有机氯农药具有很高的疏水性和低的水溶解度,因此易吸附在悬浮颗粒物上并通过重力作用沉降到沉积物中^[4-5]。在沉积柱中有机氯农药的残留和垂向分布特征可以记录某个区域的污染历史情况^[6-7]。目前对黄河入海口沉积物中有机氯农药污染的研究很少,也没有关于沉积物中有机氯农药的污染历史特征的系统研究^[5]。

本文通过采集黄河入海口的沉积柱芯,测定其有机氯农药含量,探讨了有机氯农药在沉积柱芯中的垂直分布特征,从而建立了有机氯农药在黄河入海口的沉积污染历史记录,为黄河入海口生态系统的保护提供基础数据。

1 材料与amp;方法

1.1 研究区概况

黄河入海口位于渤海湾和莱州湾的交汇,海岸

线全长 142.57 km,总面积 153 km²。年降水量达到 551.6 mm,年蒸发量 1928.2 mm,常年气候为暖温带大陆性季风气候,土壤属于盐碱土。

1.2 样品采集

2013 年 7 月从老黄河入海口近岸采得 1 个沉积柱样,采样位置为(37°39'35.7"N, 119°15'47.0"E),如图 1 所示。使用直径 10 cm 聚乙烯管垂直采取沉积柱样,为使沉积层序不受采样器的扰动而破坏,采样器垂直且平缓地一次性取水底泥芯。泥芯提出水面后,现场将聚乙烯管密封带回实验室。采集的沉积柱长度为 41 cm,在实验室按 1.0 cm 间隔用专用切割器切割样品,收集 41 个样品,将分割好的样品直接放入聚乙烯密封袋中编号保存,在 -20 °C 条件下冷冻保存至分析。

1.3 样品前处理

41 个样品经冷冻干燥 48 h 后粉碎过筛,准确称量 10 g 样品,并加入 5 g 碎铜片,在索氏提取器中用二氯甲烷抽提 48 h,再将抽提液通过旋转蒸发仪浓缩至 1 mL,浓缩液通过装有氧化铝和硅胶(体积比为 1:2)的层析柱,进行净化分离,并用二氯甲烷和正己烷(体积比为 2:3)混合液不间断淋洗,淋洗液旋转浓缩至 0.5 mL 后转移至细胞瓶进行仪器分析。

1.4 ²¹⁰Pb 同位素定年

称取 5 g 样品至离心管中静置 3 星期,采用²¹⁰Pb

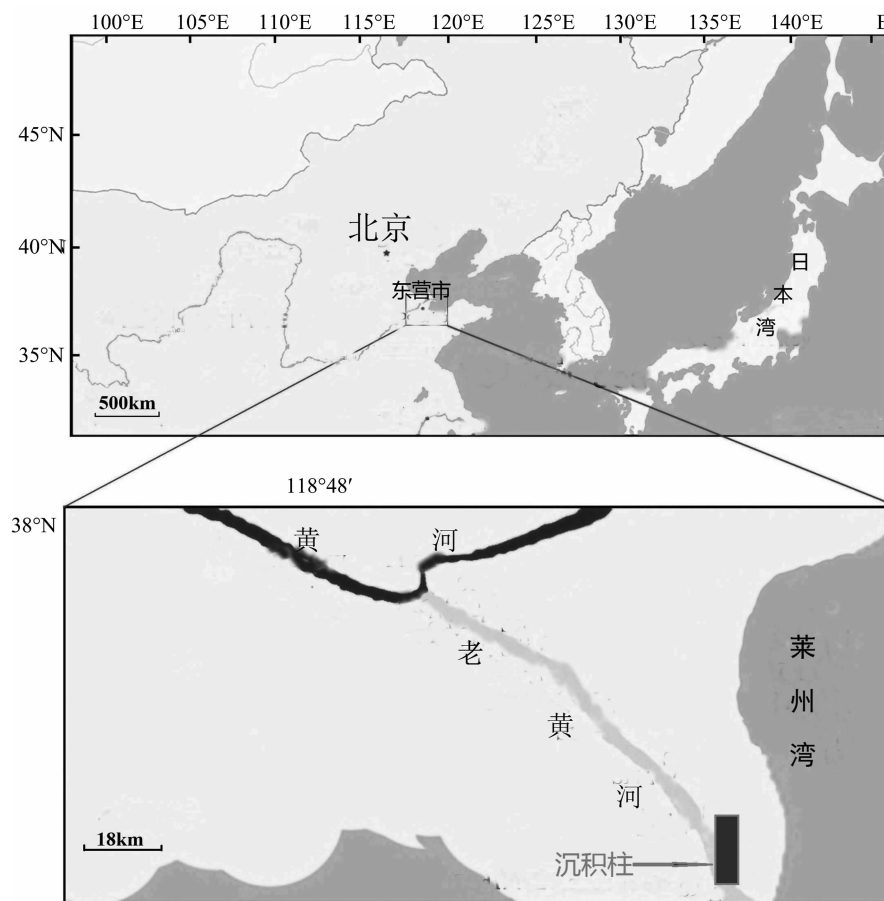


图 1 老黄河入海口近岸沉积柱采样位置图

Fig. 1 Map of sampling location of the sediment core from the old Yellow River Estuary

同位素定年法, 仪器为高纯锗井型探测器 (Ortec HPGe GWL). 采用稳恒初始放射性模式 (CA Model) 测定所采集柱状样品的沉积年龄, 所有样品测试均在中国科学技术大学极地实验室完成. 沉积年龄测定结果显示, 平均沉积速率为 $0.5 \text{ cm} \cdot \text{a}^{-1}$, 沉积年代为 1925~2013 年.

1.5 有机氯农药的测定

根据美国 EPA 标准方法, 采用 GC-MS 气相色谱仪 (AGILENT 6890 型) 对样品进行分析. 色谱柱为 DB-5 ($30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \text{ mm}$), 进样口温度为 $290 \text{ }^\circ\text{C}$, 采用无分流进样, 载气为高纯 He (高于 99.999%), 流速为 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. 升温程序: 柱温初始为 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ (保持 1 min), 以 $12 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升至 $200 \text{ }^\circ\text{C}$, 继续以 $1 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升至 $220 \text{ }^\circ\text{C}$, 最后以 $15 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升至 $290 \text{ }^\circ\text{C}$ (保持 5 min). 检测器温度为 $300 \text{ }^\circ\text{C}$, 进样量为 $2 \mu\text{L}$, 采用内标法定量, 内标物为 PCNB. 化合物的定量采用 5 点校正曲线法进行.

1.6 质量保证与质量控制

在所有样品处理过程中设置了实验室空白对照实验、空白加标实验和平行样实验, 同时在样品提取之前加入 4,4'-二氯联苯回收率指示物. 实验通过试剂空白实验, 在色谱图上没有出现色谱峰, 这表明溶剂和耗材中不含有干扰杂质; 实验中加入的回收率指示物计算结果表明, 本次实验的回收率范围为 75%~102%, 相对标准偏差在 0.2%~10%, 沉积物样的方法检测限为 $0.001 \sim 0.004 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 在可接受的范围以内.

2 结果与讨论

2.1 沉积柱中 HCHs 和 DDTs 残留量

ΣHCHs 和 ΣDDTs 的质量分数范围分别是 $0.001 \sim 14.85 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (平均值为 $3.23 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) 和 $0.04 \sim 1.07 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (平均值为 $0.36 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$), 见表 1. 在沉积柱样品中 ΣDDTs 的含量比 ΣHCHs 低得多, 这种趋势与前人研究中国境内的沉积柱中

有机氯农药的污染情况不完全一致^[7-9],但与 Zhou 等^[10]研究中国钱塘江沉积柱中 OCPs 的污染一致. 沉积柱中 HCHs 含量较高的原因可能是中国历史上 HCHs 的使用量比 DDTs 多,也可能受到它们理化性质的差异、降解速率等的影响,具体原因有待下一步深入研究. 从表 1 看出,沉积柱中污染物具有较高的检测率,反映了 HCHs, DDTs 可能在该区域历史上曾被广泛地使用过,也可能是由于受到上游水土的搬运或沉积作用. 在沉积柱中 HCHs 检出率(51.37%)低于 DDTs(68.51%),可能的原因是 HCHs 具有更高的水溶解度、低亲脂性和较低的粒子亲和力,而 DDTs 更易停留在沉积相中^[11]. 另外, HCHs 检出率较低但含量较高,经过与测年数据对比,推测可能是由于有大量新污染源的输入,导致环境中高含量的 HCHs 残留,而沉积柱芯中残留的历史 HCHs 在环境中逐渐降解,使得沉积柱中 HCHs 的检测率较低.

表 1 沉积柱中有机氯农药的质量分数(干重)

Tab. 1 Concentration of OCPs (dry weight) in sediment core

化合物	范围/(ng · g ⁻¹)	平均值/(ng · g ⁻¹)	检测率/%
α-HCH	0.002 2~0.28	0.11	10.31
β-HCH	0.95~14.85	5.58	87.05
γ-HCH	0.051~0.53	0.27	90.24
δ-HCH	0.081~4.71	1.42	35.58
o'p-DDE	0.021~0.71	0.31	76.47
p'p-DDE	0.001 3~0.25	0.05	85.61
o'p-DDT	0.23~0.88	0.51	68.81
p'p-DDT	0.12~0.36	0.32	50.97
p'p-DDD	0.29~1.07	0.78	46.47
o'p-DDD	0.13~0.97	0.51	83.31
ΣHCHs	0.001 4~14.85	3.23	51.37
ΣDDTs	0.041~1.07	0.36	68.51

2.2 沉积柱中 HCHs 和 DDTs 的垂直分布特征

沉积物柱中 OCP 含量的时空分布示如图 2 所

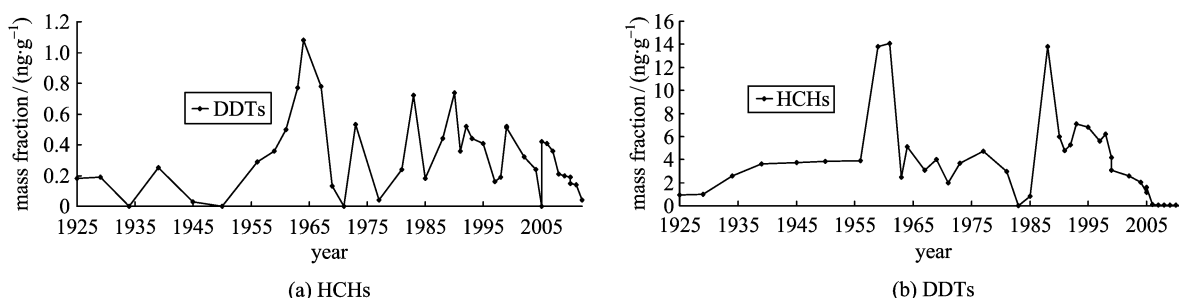


图 2 HCHs 和 DDTs 在沉积柱中的沉降记录

Fig. 2 Time trends of HCHs and DDTs concentrations in the sediment core

示. 在沉积柱中, OCP 的含量记录随着不同年代而发生变化. HCHs 含量从 1925 年开始一直增加, 含量在 1961 年出现峰值, 随后逐渐下降, 在 1988 年再次出现峰值. 在中国, 从 20 世纪 50 年代到 1983 年, 共计 4460 万吨的工业 HCHs 被生产和使用^[12], 而林丹(γ -HCH 99.9%)也在 20 世纪 90 年代被应用于农业害虫控制^[13]. 沉积柱中的 HCHs 含量在 20 世纪 60 年代早期呈增加趋势, 可能与 60 年代中国开始大量使用 HCHs 相关. HCHs 含量的第二个高峰出现在 1988 年, 这正好与林丹的使用历史相关. 沉积柱中 HCHs 的含量在 1988 年后逐渐降低, 这可能与有机氯农药在 1988 年后被禁止使用相关. 这与我们在先前的研究^[6]中利用 α -HCH/ γ -HCH 比值分析出沉积柱中 HCHs 在 1980 年之前是来源于工业 HCHs, 在 1988~1990 年期间来源于林丹相吻合. 综上, HCHs 的使用历史影响了沉积柱中农药的残留量. 另外, 影响沉积柱中 HCHs 含量的因素还可能包含它们不同的理化性质、降解速率、土壤表层的径流、土壤中的农药残留量^[14]. 我们在之前的研究^[6]中报道了 HCHs 不同异构体的水溶性差异以及降解特性差异也影响着它们在环境中的残留. 从图 2 中看出, 沉积柱中 HCHs 的残留水平在 1982 年接近于零. 据历史记载, 1982 年黄河发生过特大洪水, 而 HCHs 的部分异构体具有相对较高的水溶性, 由此推测具有相对较高水溶性的 HCHs 随洪水冲走而导致柱中残留量在 1982 年接近零. 如图 2(a) 所示, 表层沉积物中 HCHs 含量迅速下降, 这可能是由于 HCHs 经多年降解且近年来较少新污染源输入的缘故. 据报道, 在环境中 HCHs 降解 95% 所需要的时间约为 20 年^[15]. 由此表明, 黄河表层沉积物中 HCHs 的残留量与它在环境中降解的时间长短有关.

从 1925 年到 20 世纪 50 年代早期, DDTs 含量

略有增加,随后到 20 世纪 60 年代早期急剧增加,在沉积柱的表层 DDTs 含量经过几次波动后大幅度减少. DDTs 含量的第一峰值发生在 1964 年,另一个峰值在 1990 年. 沉积柱中 DDTs 含量水平在最近几年呈下降趋势. 在中国,DDTs 在 1983 年被禁止前,使用量达到 270 万吨. DDTs 在被禁止后仍然作为驱蚊剂、三氯杀螨醇、疟疾控制和防污涂料生产和使用. 从 1988 年到 2002 年,中国每年生产超过 6 000 吨的 DDTs^[16]. Wang 等^[5]的研究表明 DDTs 的历史使用量影响着沉积柱中 DDTs 的残留量. 本次研究中 DDTs 含量从 1964 年到 1977 年呈现下降趋势,虽然在这一时期内中国曾大规模使用过 DDTs,产生这一现象的原因可能是在环境中残留的农药经过多年的降解而导致沉积柱中含量出现减少的趋势. 从 1977 年到 1990 年柱中 DDTs 的含量快速增长,可能与历史上这个时期内 DDTs 被过度使用有关. 在 1983 年后 DDTs 被禁止使用,由此导致沉积柱表层沉积物中 DDTs 含量迅速下降. 我们在先前的研究中^[6]利用 (DDE+DDD)/DDTs 的比值分析认为,DDTs 在 1964~1977 年间来源于污染物降解,在 1977~1990 年间来源于污染物输入;利用 o, p' -DDT/ p, p' -DDT 的比值判断在 1988 年之前该地区主要使用的是工业 DDTs,在 1988 年之后污染物主要来自于三氯杀螨醇的使用. 这与我们本次研究的结论保持一致. 此外,一些生物扰动也会影响到沉积柱中 DDTs 的残留. 珠江三角洲、泉州湾、滇池,以及中国西南地区等的沉积柱中 DDTs 也有类似的沉降记录^[9,17]. Zhang 等^[17]曾报道海岸带环境介质中的 DDTs 一部分是由于在土地利用开垦过程中土壤残留的 DDTs 流入所致. 然而,Guo 等^[9]报道海岸带环境中 DDTs 的另一个来源是使用的油漆中含 DDTs,尤其是沿海岸带水产养殖和航运活动使用油漆产生的 DDTs. 但本研究区在 2000

年之后当地政府减少了水产养殖和航运活动. 因此,在这一地区 DDTs 输入可能主要依靠历史残留、土壤侵蚀和径流. 在环境中 DDTs 降解 95% 所需要的时间约为 30 年^[15]. 因此,不难推断近 15 年来老黄河沉积物中新输入的外源性 DDTs 在减少.

如图 2 所示,DDTs 水平达到高峰的时间比 HCHs 迟几年,这是由于其不同的理化性质所致. DDTs 在沉积物中比 HCHs 更持久. Wang 等^[5]研究发现沉积物中 HCHs 残留随着工业使用量的改变比 DDTs 更迅速. 在本研究中,在沉积柱中 50 年代之前的 DDTs 和 HCHs 残留量可能是源于表层 DDTs 和 HCHs 随着沉积物不断向底层迁移. 在中国西南的滇池、中国华南的泉州湾的沉积柱中也有类似的发现^[9,15]. 另外,龚香宜^[15]的研究显示了沉积柱芯中有机氯农药从表层沉积物逐渐向底部迁移的特点.

2.3 与中国不同区域中 HCHs 和 DDTs 的沉积记录比较

在中国不同区域沉积柱中的 HCHs 和 DDTs 的含量和沉积记录被总结在表 2 中. 前人对 HCHs 的沉积记录研究主要集中在海岸带的海洋或者湖泊沉积物环境中^[18-21]. 尽管 HCHs 从 1983 年被禁止使用,但仍然在中国海岸带的沉积物中被检出, HCHs 的水平在 1983 年后达到高峰,如表 2 所示,在中国的深圳湾 HCHs 的峰值时间在 2004 年,在中国的三亚湾峰值时间在 1994 年. 这些河流中的 HCHs 含量峰值时间与 20 世纪 90 年代初林丹被大规模使用刚好吻合. 在本研究中,第一峰值时间(1961 年)比在泉州湾水域 HCHs 的峰值时间(1968 年)早几年,这表明这个区域 HCHs 的开始使用时间比泉州湾早几年. 第二峰值时间(1988 年)比三亚湾水域 HCHs 高峰时间(1994 年)提前几年,这也表明黄河入海口林丹的使用比三亚湾早几年. 与中

表 2 中国河流中 HCHs 和 DDTs 的质量分数(干重)和沉降峰值对应年代

Tab. 2 Sedimentary record of HCHs and DDTs across China

sampling site	HCHs		DDTs	
	dry weight mass fraction/(ng · g ⁻¹) (peak time)	reference	dry weight mass fraction/(ng · g ⁻¹) (peak time)	reference
Taihu	3.0~10.4	[18]		
Quanzhou Bay	0~5.12 (1968)	[15]	Max. 54.4 (2001)	[19]
Deep Bay	0.16~7.35 (2004)	[20]	1.0~54.5 (2000)	[20]
Pearl River Estuary	2.7~5.5 (1997)	[17]	5.5~31.7 (1996)	[17]
Sanya Bay	0.04~1.46 (1994)	[26]	6.5 (1975)	[26]
Daya Bay			2.07~30.7 (2001)	[22]

国其他河口与沿海地区相比,黄河入海口沉积物中 HCHs 的水平接近太湖,略低于珠江口,但高于泉州湾和三亚湾。

前人关于 DDTs 在中国海岸带海洋沉积物中的沉积记录研究如表 2 所示。与 HCHs 含量的变化趋势类似,尽管中国政府在 1983 年开始禁止使用 DDTs,DDTs 仍在中国海岸带沉积物中被检出,如中国华南珠江口^[17]、泉州湾^[19]、大亚湾^[22]的沉积柱中。如表 2 所示,本研究区域沉积柱中 DDTs 的第二个峰值(1990 年)比珠江口(1996 年)、大亚湾(2001 年)、泉州湾(2001 年)和深圳湾(2000 年)早几年,表明黄河入海口历史上 DDTs 的使用时间比这些地区要早。在本研究区域 DDTs 含量的第一个峰值(1964 年)与一些发展中国家历史上使用 DDTs 的沉降记录类似,DDTs 含量峰值通常出现在 20 世纪 60 年代至 70 年代^[23-25]。黄河入海口 DDTs 含量峰值与在中国使用 DDTs 的历史一致。与表 2 中其他河流河口、沿海地区相比,在本研究区沉积柱中 DDTs 含量比珠江口、大亚湾、泉州湾、三亚湾都低。

3 结论

(I) 黄河入海口高分辨率柱状沉积物中 Σ HCHs 和 Σ DDTs 的质量分数范围分别为 $0.001 \sim 14.85 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (平均值为 $3.23 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) 和 $0.04 \sim 1.07 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (平均值为 $0.36 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)。在沉积柱中 HCHs 检出率(51.37%)低于 DDTs(68.51%)。

(II) 黄河入海口沉积柱中有机氯农药含量与我国生产使用农药的历史使用量有关。20 世纪 60 年代初期,黄河入海口开始进入有机氯农药使用高峰期,随后开始下降,在 80 年代末期又达到第二次污染峰值。

(III) 黄河入海口 HCHs 的使用历史、土壤表层的径流、土壤中农药残留量、环境中降解周期影响了沉积柱中 HCHs 的残留量;DDTs 的使用历史影响沉积柱中 DDTs 的残留量。黄河入海口有机氯农药的输入一部分是来自历史残留,也有部分来自于土壤和地表径流。

(IV) 与中国其他区域对比,黄河入海口沉积物中 HCHs 的垂直平均含量接近中国太湖,略低于珠江口,但高于泉州湾和三亚湾,DDTs 的垂直平均含量比珠江口、大亚湾、泉州湾、三亚湾都低。

参考文献(References)

[1] Hui Hongkuan, Zang Shuying. Distribution and

ecological risk assessment of organochlorine pesticides in sediments from four lakes of Heilongjiang Province, China [J]. *Ecotoxicology*, 2014, 23(4): 601-608.

[2] Da Chunlian. Studies on Environmental Geochemistry Behaviors of Organochlorine Pesticides in Environmental Mediums from the Yellow River Estuary [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2014.

竺春年. 黄河入海口环境介质中有机氯农药环境地球化学行为研究[D]. 合肥:中国科学技术大学, 2014.

[3] Pazi I, Kucuksezgin F, Gonul LT. Occurrence and distribution of organochlorine residues in surface sediments of the Candarli Gulf (Eastern Aegean) [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2012, 64(12): 2 839-2 843.

[4] Yang Ruiqiang, Jiang Guibin, Zhou Qunfang, et al. Occurrence and distribution of organochlorine pesticides (HCH and DDT) in sediments collected from East China Sea [J]. *Environment International*, 2005, 31(6): 799-804.

[5] Wang Luo, Jia Hongliang, Liu Xianjie, et al. Historical contamination and ecological risk of organochlorine pesticides in sediment core in northeastern Chinese river [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2013, 93: 112-120.

[6] Da Chunlian, Liu Guijian, Yuan Zijiao. Analysis of HCHs and DDTs in a sediment core from the Old Yellow River Estuary, China [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2014, 100: 171-177.

[7] Zhou Shanshan, Yang Huayun, Zhang Anping, et al. Distribution of organochlorine pesticides in sediments from Yangtze River Estuary and the adjacent East China Sea: Implication of transport sources and trends [J]. *Chemosphere*, 2014, 114: 26-34.

[8] Gong Xiangyi, Qi Shihua, Wang, Yanxin, et al. Historical contamination and sources of organochlorine pesticides in sediment cores from Quanzhou Bay, Southeast China [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2007, 54(9): 1 434-1 440.

[9] Guo Jianyang, Wu Fengchang, Liao Haiqing, et al. Sedimentary record of polycyclic aromatic hydrocarbons and DDTs in Dianchi Lake, an urban lake in Southwest China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, 20(8): 5 471-5 480.

[10] Zhou Rongbing, Zhu Lizhong, Yang Kun, et al. Distribution of organochlorine pesticides in surface water and sediments from Qiantang River, East China [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 137(1): 68-75.

[11] Nhan D D, Carvalho F P, Am N M, et al. Chlorinated pesticides and PCBs in sediments and molluscs from

- freshwater canals in the Hanoi region [J]. *Environmental Pollution*, 2006, 112(3): 311-320.
- [12] Feng Jinglan, Zhai Mengxiao, Liu Qun, et al. Residues of organochlorine pesticides (OCPs) in upper reach of the Huaihe River, East China [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2011, 74(8): 2 252-2 259.
- [13] Meng Jing, Wang Tieyu, Wang Pei, et al. Perfluoroalkyl substances and organochlorine pesticides in sediments from Huaihe watershed in China [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2014, 26(11): 2 198-2 206.
- [14] Da Chunlian, Liu Guijian, Yuan Zijiao, et al. Levels and distribution of organochlorine pesticides in surface sediment after flood season from the old Yellow River Estuary, China [J]. *Water Science and Technology: Water Supply*, 2015;doi:10.2166/ws.2015.090.
- [15] Gong Xiangyi. Contamination and kinetics of organochlorine pesticides in water and sediments in a lake: a case study in Honghu Lake [D]. Wuhan:China University of Geosciences, 2007.
龚香宜. 有机氯农药在湖泊水体和沉积物中的污染特征及动力学研究:以洪湖为例 [D]. 武汉:中国地质大学, 2007.
- [16] Cheng Hairong, Lin Tian, Zhang Gan, et al. DDTs and HCHs in sediment cores from the Tibetan Plateau [J]. *Chemosphere*, 2014, 94: 183-189.
- [17] Zhang Gan, Parker Andrew, House Alan, et al. Sedimentary records of DDT and HCH in the Pearl River Delta, south China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(17): 3 671-3 677.
- [18] Peng Xianzhi, Zhang Gan, Zheng Leping, et al. The vertical variations of hydrocarbon pollutants and organochlorine pesticide residues in a sediment core in Lake Taihu, East China [J]. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 2005, 5(1): 99-104.
- [19] Gong Xiangyi, Qi Shihua, Wang Yanxin, et al. Historical contamination and sources of organochlorine pesticides in sediment cores from Quanzhou Bay, Southeast China [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2007, 54(9): 1 434-1 440.
- [20] Qiu Yaowen, Zhang Gan, Guo Lingli et al. Current status and historical trends of organochlorine pesticides in the ecosystem of Deep Bay, South China [J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2009, 85(2): 265-272.
- [21] Yang Dan, Qi Shihua, Zhang Jiaquan, et al. Organochlorine pesticides in soil, water and sediment along the Jinjiang River mainstream to Quanzhou Bay, southeast China [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2013, 89: 59-65.
- [22] Wang Zhiyuan, Yan Wen, Chi Jisong, et al. Spatial and vertical distribution of organochlorine pesticides in sediments from Daya Bay, South China [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2008, 56(9): 1 578-1 585.
- [23] Venkatesan M I, De Leon R P, Van Geen A, et al. Chlorinated hydrocarbon pesticides and polychlorinated biphenyls in sediment cores from San Francisco Bay [J]. *Marine Chemistry*, 1999, 64(1): 85-97.
- [24] Fox W M, Connor L, Copplestone D, et al. The organochlorine contamination history of the Mersey estuary, UK, revealed by analysis of sediment cores from salt marshes [J]. *Marine Environmental Research*, 2001, 51(3): 213-227.
- [25] Götz R, Bauer OH, Friesel P, et al. Vertical profile of PCDD/Fs, dioxin-like PCBs, other PCBs, PAHs, chlorobenzenes, DDX, HCHs, organotin compounds and chlorinated ethers in dated sediment/soil cores from flood-plains of the river Elbe, Germany [J]. *Chemosphere*, 2007, 67(3): 592-603.
- [26] Zhang Wanxia, Qi shihua, Zhang jiaquan, et al. Vertical distribution characteristics of organochlorine pesticides in a sediment core from Sanya Bay [J]. *Acta Scientiae Circum stantiae*, 2010, 30(4): 862-867.
张婉珈, 祁士华, 张家泉, 等. 三亚湾沉积柱有机氯农药的垂直分布特征 [J]. *环境科学学报*, 2010, 30(4): 862-867.