

长江中下游地区湖泊沉积物杀生剂污染特征及生态风险*

夏炎雷^{1,2,3,4}, 周丽君^{1**}, 吴佳妮¹, 黄争⁵, 赵建亮⁵, 应光国⁵, 吴庆龙^{1,3,4}

(1: 中国科学院南京地理与湖泊研究所湖泊与环境国家重点实验室, 南京 210008)

(2: 中国科学院大学, 北京 100049)

(3: 中国科学院大学中丹学院, 北京 100049)

(4: 中国-丹麦科研教育中心, 北京 100049)

(5: 华南师范大学环境研究院, 广东省化学品污染与环境安全重点实验室, 广州 510006)

摘要: 杀生剂作为抑菌活性成分, 广泛应用于药物、个人护理品、食品、农业及其他多种领域中。大量杀生剂会直接或者随污水处理厂出水进入地表水环境中, 威胁人体健康和生态安全。本研究通过对长江中下游地区 61 个湖泊进行调查, 共检出 11 种杀生剂, 包括 5 种杀菌剂、1 种防污剂、3 种尼泊金酯类防腐剂 and 2 种消毒剂, 总浓度达 103 ng/g。其中, 多菌灵和尼泊金甲酯的检出率大于 50%, 分别为 100% 和 96.2%。多菌灵和尼泊金甲酯的平均浓度分别为 (1.79±2.76) 和 (11.4±8.19) ng/g, 其他杀生剂的平均浓度均低于 1.0 ng/g。与国外许多河流湖泊相比, 长江中下游地区湖泊沉积物中杀生剂污染处于中等偏低水平, 总杀生剂浓度的平均值为 (16.7±14.5) ng/g。氟康唑、咪康唑、三氯生和三氯卡班可能主要来自生活污水, 多菌灵和涕必灵主要来自面源污染。尼泊金酯类防腐剂在沉积物中的分布特征与沉积物总有机碳含量密切相关。采用风险商值法对湖泊沉积物中杀生剂的生态风险进行了评价, 发现多菌灵、尼泊金甲酯和三氯卡班在部分采样点具有高风险。有必要重点关注高风险污染物和高风险区域, 并采取适当的措施来减少杀生剂对湖泊生态环境的影响, 尤其是对饮用水水源地的污染。

关键词: 杀生剂; 湖泊; 沉积物; 污染特征; 生态风险

Pollution characteristics and ecological risks of biocides in the lake sediments of the middle and lower reaches of the Changjiang River, China*

Xia Yanlei^{1,2,3,4}, Zhou Lijun^{1**}, Wu Jiani¹, Huang Zheng⁵, Zhao Jianliang⁵, Ying Guangguo⁵ & Wu Qinglong^{1,3,4}

(1: *State Key Laboratory of Lake and Environment, Nanjing Institute of Geography and Limnology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, P.R. China*)

(2: *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, P.R. China*)

(3: *Sino-Danish College, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, P.R. China*)

(4: *Sino-Danish Center of Education and Research, Beijing 100049, P.R. China*)

(5: *Guangdong Provincial Key Laboratory of Chemical Pollution and Environmental Safety, Environmental Research Institute, South China Normal University, Guangzhou 510006, P.R. China*)

Abstract: As antibacterial active ingredients, biocides are widely used in medicines, personal care products, food, agriculture, and other sectors. Large amounts of biocides enter aquatic environments directly or via effluents of wastewater treatment plants (WWTPs), which might pose negative effects on ecological environments and human health. In this study, the occurrences, distributions, and ecological risks of 13 biocides in the sediments of 61 lakes in the middle and lower reaches of the Changjiang River

* 2022-04-06 收稿; 2022-05-06 收修改稿。

江苏省自然科学基金面上项目 (BK20211398)、中国科学院先导项目 (XDA23020603) 和国家自然科学基金项目 (32171629) 联合资助。

** 通信作者; E-mail: ljzhou@niglas.ac.cn。

were investigated. Eleven biocides, including 5 fungicides, 1 antifouling agent, 3 parabens, and 2 disinfectants, were detected in these lake sediments, with total concentration levels up to 103 ng/g dry weight (dw). The detection frequencies of carbendazim and methylparaben were both greater than 50%, which were 100% and 96.2%, respectively. The mean concentrations of carbendazim and methylparaben were (1.79 ± 2.76) and (11.4 ± 8.19) ng/g, respectively, while the mean concentrations of other compounds were lower than 1.0 ng/g. Compared with other rivers and lakes abroad, the pollution of biocides in area of this study would be ranked at low-medium levels, with the mean value of total biocide concentration of (16.7 ± 14.5) ng/g. Domestic sewage might be the main source for fluconazole, clotrimazole, triclosan and triclocarban, while carbendazim and thiabendazole might come from non-point sources. The distributions of parabens in the lake sediments were significantly related with total organic carbon of the sediments. The ecological risk assessment of biocides in the lake sediments were performed by using risk quotient. Carbendazim, methylparaben and triclocarban showed high ecological risks at some sampling sites. To reduce the adverse effects of biocides on aquatic organisms and human health, it is necessary to take proper measures to control the pollution of biocides in the lake environments, especially at the source area of drinking water.

Keywords: Biocides; lake; sediments; pollution characteristics; ecological risks

杀生剂是指依靠化学或生物手段抑制或杀灭有害生物体,并且对人体没有直接危害的化学物质^[1]。杀生剂广泛应用于水产养殖、水净化、食品、医药、农业、纺织、塑料、家具、化妆品、油漆和建筑等领域,用于控制部分有害生物,比如细菌、藻类、真菌、昆虫和啮齿动物^[2-4]。按照用途,杀生剂一般分为 5 大类,分别是杀菌剂、驱虫剂、防污剂、防腐剂和消毒剂。杀生剂的使用广泛,用量巨大,比如尼泊金酯类防腐剂广泛应用于化妆品、食品和药物中,近年来我国尼泊金酯类的月产量超过了 10000 t^[5]。三氯生和三氯卡班是目前应用最广泛的消毒剂,被添加到香皂、肥皂、牙膏、洗手液、沐浴露和医用消毒剂等多种护理品中^[6-7]。受到新冠肺炎疫情的影响,全球各地对于消毒剂的使用更加频繁,这可能导致其排放量增大,对环境的污染和破坏加重。大量杀生剂会随着污水处理厂出水或者废水直接排放进入水环境^[8-9]。

多种杀生剂在河流、湖泊等地表水环境中广泛被检出。常见杀菌剂如克霉唑、氟康唑、咪康唑和多菌灵在我国东江流域^[10]、长江中下游^[11]和泰国曼谷河流^[9]均有检出,在水相和沉积相的最高检出浓度的范围分别为 10.7~154 ng/L 和 0.32~371 ng/g。防污剂 1,2-苯并异噻唑啉酮(BIT)在德国莱茵河^[12]和泰国曼谷河流^[9]等地检出,在水相和沉积相的最高检出浓度的范围分别为 37.0~71.2 ng/L 和 2.64~179 ng/g。尼泊金酯类防腐剂在我国东江流域^[10]、长江中下游流域^[11]和山东德州^[13],日本东京湾^[14],美国底特律河^[14],泰国曼谷^[9],加拿大魁北克^[15]和西班牙 Turia River^[16]均有检出;其中尼泊金甲酯的检出率最高,在水相和沉积相的最高检出浓度的范围分别为 28.8~2270 ng/L 和 15.1~476 ng/g。典型消毒剂三氯生和三氯卡班在全世界多个地区的水体中广泛存在,如我国流溪河、石井河^[17]、东江流域^[10]、长江中下游及流域大型湖泊(洞庭湖、鄱阳湖、巢湖、太湖)^[18]、辽河、海河和黄河^[19],美国格林威治湾^[20],巴西桑托斯湾^[21]和泰国曼谷河流^[9]。其中三氯生在水相和沉积相的最高检出浓度范围分别为 23.1~478 ng/L 和 3.67~1329 ng/g,三氯卡班在水相和沉积相的最高检出浓度范围分别为 10.3~551 ng/L 和 17.5~5649 ng/g。

大量杀生剂进入地表水后会进一步影响水生生物的生长和繁殖,对水生态系统健康和产生潜在的危害^[11,22]。例如,多菌灵对于藻类、无脊椎动物和鱼类均具有慢性毒性,其最大无效应浓度(NOEC)的范围为 1.5~8000 $\mu\text{g/L}$ ^[23]。BIT 对于斑马鱼具有抑制作用,其半致死浓度(LC₅₀)为 6.8 mg/L^[24]。尼泊金酯类防腐剂在低浓度能促进藻类的生长,但在较高浓度下会抑制藻类的生长^[25]。目前关于杀生剂在沉积物中的生态毒性效应较少。Tamura 等利用摇蚊 *Chironomus yoshimatsui* 进行慢性毒性实验(28 天),得出三氯生和三氯卡班的 NOEC 值分别为 5.0 和 2.5 $\mu\text{g/g}$ ^[26]。

湖泊是杀生剂的重要接纳水体。杀生剂直接或者随河流或污水处理厂出水进入湖泊后,会因吸附作用进入沉积相。沉积物不仅是污染物的汇,也会通过解吸释放污染物,成为湖泊污染物的源。然而,目前关于典型杀生剂在湖泊水体尤其是沉积物中分布特征的研究较少。因此,有必要关注典型杀生剂在湖泊沉积物中的污染特征及可能的生态风险。

长江中下游平原是我国的三大平原之一,包括上海市、江苏省、浙江省、安徽省、江西省、湖北省和湖南省 7 省 1 市,是我国经济发达、人口密集的区域;该区域人口占全国总人口的 28.6%,GDP 约占全国 GDP 的

35%^[27-28]。长江中下游平原淡水湖泊众多,约占我国淡水湖泊总面积的60%,许多湖泊是重要的饮水水源地^[29]。此外,湖泊还提供重要的航运、旅游、水产养殖等服务。长江中下游地区湖泊环境安全至关重要,然而目前关于长江中下游地区湖泊水体中杀生剂的污染特征的研究相对较少。因此,有必要关注长江中下游湖泊沉积物中典型杀生剂的生态风险。本研究选取长江中下游地区为研究区域,选取13种常见杀生剂为研究对象,考察长江中下游地区湖泊沉积物中典型杀生剂的污染特征和生态风险。

1 材料与方法

1.1 研究区域概况和样品采集

2016年7月(夏季)对我国长江中下游地区61个湖泊进行采样,共采集到104个沉积物样品,采样点如图1所示,各采样点编号及所对应的基本信息详见附表I。对于湖泊面积偏小的湖泊仅在湖心点采集样品,对面积较大的湖泊从近岸到湖心点采集2~3个样点;对于太湖、巢湖和洞庭湖等大型湖泊,将其代表性区域按照从沿岸到湖心点的方法进行分别采集。根据湖泊位置和水系^[30],将61个湖泊划分为7个湖群,分别为太湖湖群(Y1~Y16)、淮河湖群(Y17~Y32)、华阳湖群(Y33~Y49)、江汉湖群(Y50~Y72)、鄱阳湖湖群(Y73~Y87)、洞庭湖湖群(Y88~Y93)和其他湖泊(Y94~Y104)。

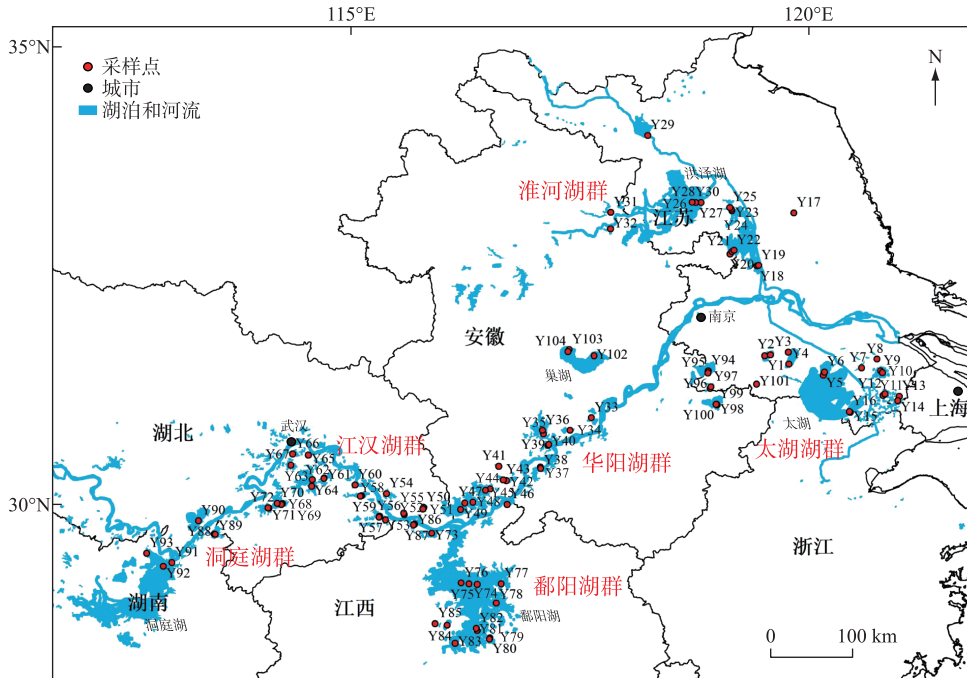


图1 采样点分布

Fig.1 Distribution of sampling sites

采样过程,使用不锈钢抓斗采泥器采集表层沉积物样品,放置于低温保温箱中,并在8 h内运回实验室冷冻保存。将沉积物样品在实验室中冷冻干燥、研磨、过筛(0.5 mm)后,避光保存于-18℃冰柜,待用。

1.2 材料与设备

本研究选择4大类共13种杀生剂作为研究目标。克霉唑、氟康唑、涕必灵、多菌灵、OIT、三氯生、三氯卡班、氟康唑-D₄和涕必灵-D₆产自德国Dr. Ehrenstorfer公司;咪康唑购自美国Pharmacopeia公司;尼泊金甲酯、尼泊金乙酯、尼泊金丙酯和尼泊金丁酯均产自美国AccuStandard公司;BIT购于日本TCI公司。克霉唑-D₅、咪康唑-D₅、尼泊金丙酯-D₄和OIT-D₁₇产自加拿大TRC公司;尼泊金甲酯-D₄产自加拿大CDN Isotopes公司;¹³C₁₂-triclosan和triclocarban-D,均产自美国Cambridge Isotope Laboratories公司。甲醇、乙酸乙酯、甲酸等

色谱级试剂分别产自德国 Merck 公司、上海安谱公司 (CNW) 和美国 Tedia 公司。

实验材料中, HLB 固相萃取柱 (200 mg, 6 mL) 购于美国 Waters 公司, 0.22 μm 有机相滤膜购于上海安谱公司, 50 mL 的 Teflon™ FEP 离心管来自美国 Thermo Fisher 公司, 1200 系列超高效液相色谱串联 G6460A 三重四级杆质谱 (UHPLC-MS/MS) 购于美国的 Agilent 公司。

1.3 杀生剂前处理及仪器分析

1.3.1 沉积物前处理 沉积物中杀生剂的提取采用有机溶剂超声萃取结合固相萃取净化的方法^[13]。

1.3.2 杀生剂 UPLC-MS/MS 分析 杀生剂采用 Agilent 1200 超高效液相色谱串联 Agilent 6460 三重四级杆质谱 (UHPLC-MS/MS) 在电喷雾离子化检测器 (ESI) 的正离子模式和负离子模式下进行测定^[13]。

1.3.3 质量控制 为了抵消潜在的实验误差和基质效应, 目标化合物采用内标法定量。加标回收率实验是向沉积物样品中加入混合标准样品和内标, 然后按照上述前处理和仪器方法进行分析, 回收率计算方法为实测的杀生剂浓度扣除背景值后除以添加的杀生剂浓度, 再乘以 100%。目标化合物回收率的范围为 78.4% ~ 165%, 检出限为 0.01~0.08 ng/g, 定量限为 0.01~0.27 ng/g (表 1)。每 20 个样品穿插分析实验空白、溶剂空白和加标控制样品。实验空白用来检查提取过程中是否有污染, 溶剂空白用来检查仪器背景和测试过程中是否引入了污染, 加标控制样品用来考察提取过程是否正常。

表 1 目标杀生剂的回收率、检出限和定量限

Tab.1 Recoveries, limits of detection (LODs) and limits of quantitation (LOQs) for the target biocides

杀生剂	回收率/% (100 ng/g, $n=3$)	检出限/(ng/g)	定量限/(ng/g)
克霉唑	98.4±20.4	0.05	0.16
氟康唑	138±13.1	0.01	0.03
咪康唑	165±12.0	0.03	0.11
涕必灵	100±6.1	0.01	0.02
多菌灵	78.4±5.3	0.01	0.01
BIT	101±6.2	0.08	0.27
OIT	119±10.7	0.01	0.01
尼泊金甲酯	98.2±4.6	0.01	0.05
尼泊金乙酯	156±15.0	0.01	0.03
尼泊金丙酯	114±6.2	0.01	0.05
尼泊金丁酯	143±10.1	0.01	0.04
三氯生	108±13.1	0.03	0.09
三氯卡班	138±10.3	0.04	0.14

1.4 杀生剂生态风险评价方法

环境中杀生剂的生态风险评价采用欧盟技术指导文件 (European Commission Technical Guidance Document, TGD) 推荐的风险商 (risk quotient, RQ) 方法^[31], 计算公式为:

$$RQ = MEC/PNEC \quad (1)$$

式中, MEC 为测定的环境浓度, $PNEC$ 为预测无效应浓度。根据 RQ 值的大小可以将风险等级划分为 3 个等级; $RQ < 0.1$ 代表低风险; $0.1 \leq RQ < 1$ 代表中风险; $RQ \geq 1$ 代表高风险^[32]。

在对地表水水相中杀生剂进行生态风险评价时, 实测的杀生剂浓度即为 MEC 值; 在沉积物中, 由于缺乏相关的毒性数据, 需要将实测的沉积物杀生剂浓度转换为孔隙水浓度作为 MEC 值。转换公式如下:

$$C_p = \frac{k \cdot C_s}{K_{oc} \cdot f_{TOC}} \quad (2)$$

式中, C_p (ng/L) 为孔隙水浓度; C_s (ng/g) 为沉积物浓度; k 为统一单位的转换因子, 值为 1000; K_{oc} 为有机碳标准化分配系数; f_{TOC} 为沉积物样品中总有机碳 (TOC) 的质量分数, 测定方法见 1.5。

杀生剂的 $PNEC$ 值通过评估因子法或物种敏感度分布法计算获得, 详见表 2。其中, 评估因子法是使用对物种最敏感且最低的 EC_{50} 、 LC_{50} 值或最高的 $NOEC$ 值除以合适的评价因子 (assessment factor, AF) 得到

$PNEC$ 值,评价因子分别为 1000(含至少 1 个营养级的 EC_{50} 或 LC_{50} 值)、100(含 1 个营养级的 $NOEC$ 值)、50(含 2 个营养级的 $NOEC$ 值)或 10(含 3 个营养级的 $NOEC$ 值)^[31]。而且与 EC_{50} 或 LC_{50} 值对比, $NOEC$ 值优先用于计算 $PNEC$ 值,无 $NOEC$ 值可用时可选用 EC_{10} 值代替。

表 2 杀生剂有机碳标准化分配系数(K_{OC})、毒性数据、评价因子(AF)和预测无效应浓度($PNEC$)

Tab.2 K_{OC} , toxicity data, AF and $PNEC$ values for the target biocides

物质名称	$\log K_{OC}$	类别	种	暴露时间/d	毒性数据类型 ^e	浓度值/ ($\mu\text{g/L}$)	AF	$PNEC$ / (ng/L)	参考文献
克霉唑 (23593-75-1)	6.43 ^a	无脊椎动物	<i>Daphnia magna</i>	21	$NOEC$	10	10	1000	[33]
		藻类		3	$NOEC$	17			[33]
		鱼		28	EC_{10}	25			[33]
氟康唑 (86386-73-4)	3.59 ^a	鱼	<i>Danio rerio</i>	5	$NOEC$	306	10	3.1×10^4	[34]
		藻类	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	3	$NOEC$	3060			[35]
		无脊椎动物	<i>Daphnia magna</i>	21	$NOEC$	1.6×10^4			[36]
咪康唑 (22916-47-8)	5.74 ^a	藻类		3	$NOEC$	10	50	200	[37]
		无脊椎动物	<i>Daphnia magna</i>	2	$NOEC$	45			[37]
		鱼		21	$NOEC$	12			[37]
涕必灵 (148-79-8)	3.60 ^b	鱼	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	21	$NOEC$	12	10	1200	[38]
		鱼	<i>Pimephales promelas</i>	33	$NOEC$	110			[38]
		无脊椎动物	<i>Daphnia magna</i>	21	$NOEC$	42			[38]
多菌灵 (10605-21-7)	2.69 ^c	藻类	<i>Selenastrum capricornutum</i>		$NOEC$	<1000			[38]
		无脊椎动物	<i>Daphnia magna</i>	21	$NOEC$	1.5	10	150	[23]
		藻类	<i>Desmodesmus subspicatus</i>	3	$NOEC$	8000			[23]
1,2-苯并异噻唑啉酮 (2634-33-5)	1.54 ^a	鱼	Zebrafish		LC_{50}	6800	1000	6800	[24]
		无脊椎动物	<i>Daphnia magna</i>	10	$NOEC$	750	50	1.5×10^4	[25]
		鱼	<i>Pimephales promelas</i>	7	$NOEC$	1.3×10^4			[25]
尼泊金甲酯 (99-76-3)	1.94 ^a	无脊椎动物	<i>Daphnia magna</i>	10	$NOEC$	750	50	1.5×10^4	[25]
		鱼	<i>Pimephales promelas</i>	7	$NOEC$	1.3×10^4			[25]
尼泊金乙酯 (120-47-8)	2.20 ^a	无脊椎动物	<i>Daphnia magna</i>	10	$NOEC$	1150	50	2.3×10^4	[25]
		鱼	<i>Pimephales promelas</i>	7	$NOEC$	8500			[25]
尼泊金丁酯 (94-26-8)	2.72 ^a	鱼	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	12	$NOEC$	35	100	350	[39]
三氯生 (3380-34-5)	4.37 ^a				HC_5	0.026	1	26.2	[10]
三氯卡班 (101-20-2)	3.61 ^a				HC_5	0.661	1	661	[10]

^a 数据来自[10];^b 数据来自[38];^c 数据来自[23];^d 数据来自[40];^e $NOEC$:最大无效应浓度; EC_{10} :急性 10% 效应浓度; LC_{50} :急性半致死浓度; HC_5 :对 5% 物种产生危害的浓度。

1.5 沉积物 TOC 的测定方法

在测量沉积物 TOC 时,需要先对沉积物样品进行预处理去除碳酸盐。具体步骤为:先选取 50 mL 离心管,称重记为 M_0 。加入 0.5~1.0 g 冻干及研磨后的沉积物样品,样品的质量记为 M_1 。再加入 30 mL 稀盐酸(37% 盐酸:纯水=1:3),充分震荡后,静置 12 h。在 3214 g 的转速下离心 10 min,倒掉上清液。加入 30 mL 去离子水,离心,并倒掉上清液,重复 3 次,使样品 pH 为中性。经冷冻干燥机冻干后,称量离心管和样品的总质量为 M_2 。用研钵将冻干后的样品磨成粉末,称取 10~20 mg 样品到锡杯中待测。使用 CHNS 元素分析仪(Vario EL III)测定样品的 C 含量,记为 f_c 。由此可计算出沉积物样品的 TOC 值:

$$f_{\text{TOC}} = \frac{(M2 - M0)f_c}{M1} \quad (3)$$

1.6 数据处理

湖泊沉积物中杀生剂浓度和 TOC 采用 Kolmogorov-Smirnov 检验分析是否为正态分布。若数据为正态分布,采用 Pearson 相关分析来判断杀生剂浓度和 TOC 是否具有相关性($P < 0.05$),否则就采用 Spearman 秩相关方法。数据分析过程在 SPSS 21 软件中进行。

2 结果

2.1 湖泊沉积物杀生剂含量水平和分布情况

在 61 个湖泊共 104 个沉积物样品中,共有 11 种杀生剂被检出,分别是克霉唑、氟康唑、咪康唑、涕必灵、多菌灵、BIT、尼泊金甲酯、尼泊金乙酯、尼泊金丁酯、三氯生和三氯卡班(图 2)。各采样点的总杀生剂浓度范围为 0.55~103 ng/g,平均值和中位值分别为(16.7±14.5)ng/g($n = 104$)和 13.1 ng/g。其中有 78 个样品的总浓度小于 20 ng/g,占 75%;总浓度在 20~50 ng/g 之间的采样点有 23 个,占 22.1%;总浓度在 50~100 ng/g 之间的采样点有 2 个,占 1.9%;总浓度高于 100 ng/g 采样点有 1 个,占 1.0%(图 3)。

本次研究中共有 5 种杀生剂被检出,其中检出率由高到低依次为多菌灵(100%)、涕必灵(20.2%)、咪康唑(19.2%)、氟康唑(8.65%)和克霉唑(2.88%)(图 2)。多菌灵分布最为广泛,在 104 个采样点中均有检出,检出浓度范围为 0.16 ng/g(猪婆湖 Y55)~22.1 ng/g(白马湖 Y24),平均浓度和中位浓度分别为(1.79±2.76)ng/g 和 1.07 ng/g。涕必灵在 21 个采样点被检出,检出浓度整体偏低,最高浓度和平均浓度分别为 2.03 ng/g(陀湖 Y31)和(0.04±0.21)ng/g。咪康唑在 20 个沉积物样品中被检出,最高浓度达到 28.2 ng/g(长荡湖 Y1),平均浓度为(0.65±3.00)ng/g。氟康唑检出率和检出浓度均偏低,最高浓度为 0.30 ng/g(淀山湖 Y13)。克霉唑仅在 3 个采样点被检出,浓度分别为 64.4 ng/g(长荡湖 Y1)、12.7 ng/g(黄盖湖 Y88)和 8.43 ng/g(长荡湖 Y2)。

防污剂 BIT 的检出率为 13.5%,最高浓度为 3.76 ng/g(杨坊湖 Y79),平均浓度为(0.10±0.41)ng/g(图 2)。防腐剂尼泊金甲酯、尼泊金乙酯和尼泊金丁酯均在长江中下游湖泊沉积物中被检出,检出率分别为 96.2%、45.2%和 7.69%(图 2)。尼泊金甲酯在 100 个采样点中被检出,最高浓度为 43.7 ng/g(斧头湖 Y68),平均浓度和中位浓度分别为(11.4±8.19)和 10.5 ng/g。尼泊金乙酯的最高浓度达到 9.35 ng/g(鄱阳湖 Y39),平均浓度为(0.47±1.20)ng/g。尼泊金丁酯的检出浓度相对较低,在 8 个采样点被检出,最高浓度仅为 0.07 ng/g(白马湖 Y23)。

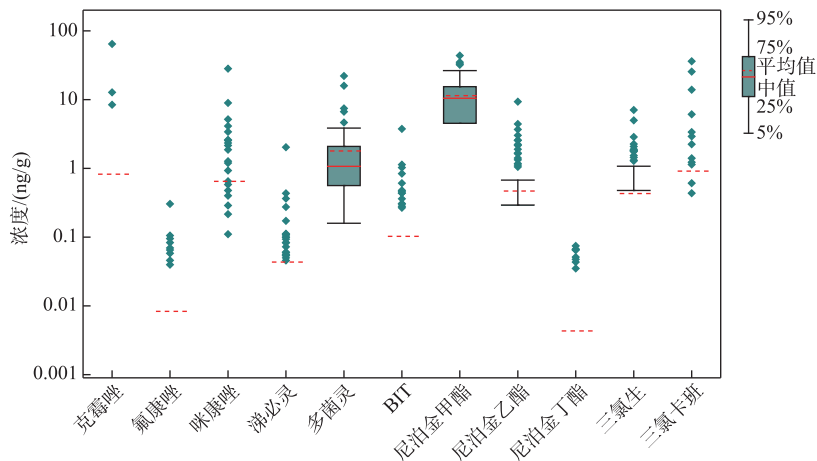


图 2 长江中下游地区湖泊沉积物中杀生剂的检出浓度

Fig.2 Concentrations of biocides in the lake sediments in the middle and lower reaches of the Yangtze River

消毒剂三氯生和三氯卡班在长江中下游地区的湖泊沉积物中均被检出,检出率分别为 31.7% 和 11.5%。三氯生和三氯卡班的最高浓度分别为 7.05 ng/g (赤湖 Y87) 和 36.1 ng/g (巢湖 Y103), 平均浓度分别为 (0.43 ± 1.01) 和 (0.91 ± 4.55) ng/g (图 3)。

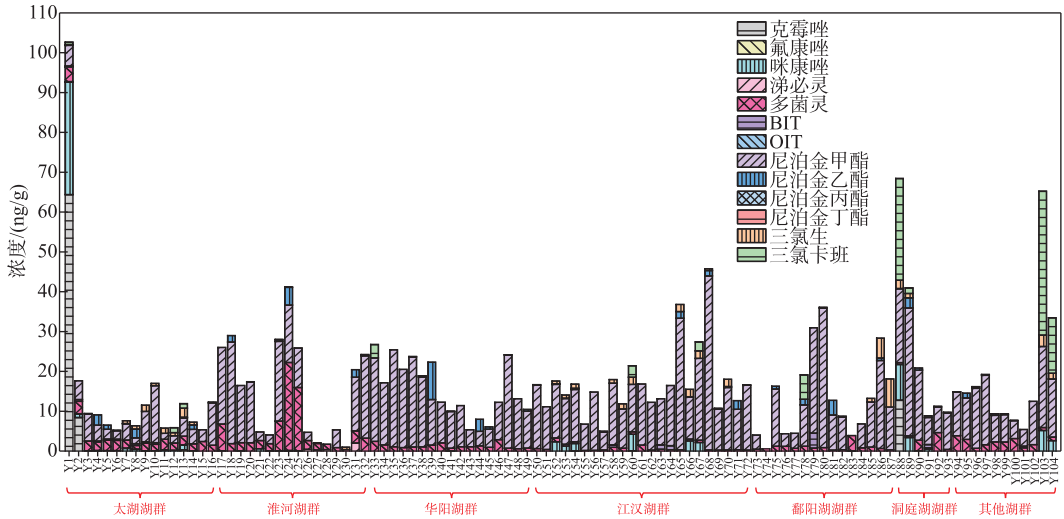


图 3 长江中下游地区湖泊沉积物各采样点的杀生剂含量水平

Fig.3 The biocide concentrations of each sampling site in lake sediments in the middle and lower reaches of the Yangtze River

2.2 杀生剂生态风险

本研究通过利用风险商值法对杀生剂的生态风险进行评估。在检出的 11 种杀生剂中,有 4 种杀生剂 (多菌灵、尼泊金甲酯和三氯卡班) 的 RQ 值在部分采样点大于 1, 表现为高风险 (图 4)。多菌灵在 50 个采样点的 RQ 值 >1 , 存在高风险; 49 个采样点的 RQ 值在 0.1~1 之间, 表现为中风险; 5 个采样点的 RQ 值 <0.1 , 表现为低风险。尼泊金甲酯在 6 个采样点的 RQ 值 >1 , 存在高风险; 90 个采样点的 RQ 值在 0.1~1 之间, 存

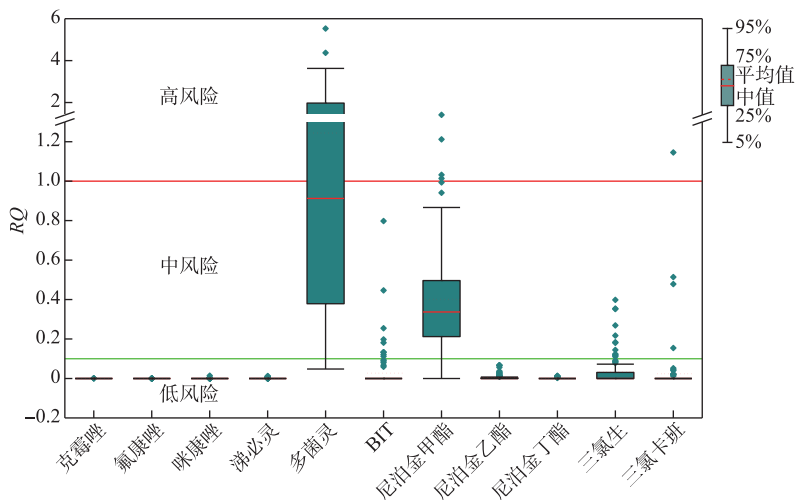


图 4 长江中下游地区湖泊沉积物中不同杀生剂的 RQ 值

Fig.4 The RQ values of different biocides in lake sediments in the middle and lower reaches of the Yangtze River

在中风险;8个采样点的 RQ 值 <1 ,为低风险。三氯卡班在1个采样点的 RQ 值 >1 ,存在高风险;3个采样点的 RQ 值在0.1~1之间,占2.88%;100个采样点的 RQ 值 <1 ,占96.2%。其余的8种杀虫剂中,BIT和三氯生分别在9和12个采样点的 RQ 值在0.1~1之间,表现为中风险,其余采样点均 <0.1 ,为低风险。克霉唑、氟康唑、咪康唑、涕必灵、尼泊金乙酯和尼泊金丁酯在所有采样点的 RQ 值均 <0.1 ,表现为低风险。

3 讨论

3.1 长江中下游地区的湖泊沉积物杀虫剂污染水平

本研究在长江中下游地区的湖泊沉积物共检出11种杀虫剂,总杀虫剂浓度最高可达103 ng/g,平均浓度为 (16.7 ± 14.5) ng/g($n=104$)。太湖湖群、淮河湖群、华阳湖群、江汉湖群、鄱阳湖湖群、洞庭湖湖群和其他湖泊,杀虫剂的平均浓度分别为 (15.1 ± 23.7) ng/g($n=16$)、 (15.7 ± 12.6) ng/g($n=16$)、 (15.7 ± 7.1) ng/g($n=17$)、 (17.2 ± 9.0) ng/g($n=23$)、 (13.8 ± 10.9) ng/g($n=15$)、 (26.7 ± 23.8) ng/g($n=6$)和 (18.9 ± 17.1) ng/g($n=11$)。可以看出,不同湖群沉积物杀虫剂含量水平大致相当。

3.1.1 杀菌剂和防污剂污染水平 多菌灵在太湖湖群、淮河湖群和其他组湖泊(巢湖等)的平均浓度分别为 (2.18 ± 0.65) 、 (4.67 ± 6.01) 和 (1.90 ± 1.09) ng/g,与我国东江流域在同一水平 (3.16) ng/g^[10];多菌灵在华阳湖群和洞庭湖群的平均浓度分别为 (1.27 ± 0.63) 和 (1.48 ± 1.79) ng/g,与我国广州流溪河 (1.40) ng/g^[13]和泰国曼谷河流沉积物 (1.62) ng/g^[9]水平相当;多菌灵在江汉湖群和鄱阳湖湖群的平均浓度分别为 (0.48 ± 0.31) 和 (0.94 ± 0.86) ng/g,与长江中下游段 (0.90) ng/g^[11]和多瑙河I号铁门水库 (0.55) ng/g^[41]相当,高于Turia和Júcar Rivers (0.02) ng/g^[42]。多菌灵的检出率在本研究中达到100%,这与我国长江中下游段和泰国曼谷河流一致,均高于我国东江流域(74%)、西班牙Turia和Júcar Rivers(3%)和多瑙河I号铁门水库(38%)。多菌灵在水体环境中广泛被检出,可能是由于多菌灵在农业生产中应用广泛^[43],并且在自然水体环境中相对稳定,不易发生生物降解、水解或光解^[23]。本研究中克霉唑的平均浓度为 (0.82 ± 6.47) ng/g,与我国长江中下游段在同一水平 (0.59) ng/g^[11],低于我国东江流域 (35.7) ng/g^[10]和泰国曼谷河流 (42.5) ng/g^[9]。本研究中克霉唑的检出率为2.88%,低于我国长江中下游段(96%)、东江流域(74%)和泰国曼谷河流(100%)。咪康唑的平均浓度为 (0.65 ± 3.00) ng/g,与长江中下游段类似 (0.70) ng/g^[11],同时也低于东江流域 (11.2) ng/g^[10]和曼谷河流 (23.3) ng/g^[9]。咪康唑的检出率在本研究中为20.2%,低于我国长江中下游段(98%)、东江流域(98%)和泰国曼谷河流(100%)。涕必灵的平均浓度为 (0.04 ± 0.21) ng/g,低于曼谷河流 (2.14) ng/g^[9]和西班牙Turia和Júcar Rivers (0.63) ng/g^[42],高于我国长江中下游段 (0.005) ng/g^[11]。本研究中涕必灵的检出率为21.2%,高于我国长江中下游段(4%)和西班牙Turia和Júcar Rivers(5%),低于泰国曼谷河流(100%)。氟康唑的平均浓度为 (0.01 ± 0.04) ng/g,与我国长江中下游段 (0.01) ng/g^[11]和曼谷河流 (0.43) ng/g^[9]类似。本研究中BIT的平均浓度为0.10 ng/g,检出率为13.5%,均低于泰国曼谷河流沉积物 (2.05) ng/g^[9],而BIT在我国长江中下游段河流沉积物中未检出^[11]。

3.1.2 尼泊金酯类防腐剂污染水平 除太湖湖群(平均值 (4.86 ± 3.52) ng/g)外,长江中下游地区其他湖群沉积物中尼泊金甲酯平均值范围为10.2~15.1 ng/g,高于我国长江中下游段河流沉积物 (4.95) ng/g^[11]、山东德州沉积物 (2.20) ng/g^[13]、韩国西瓦湖 (4.66) ng/g,日本东京湾 (5.04) ng/g和美国底特律河 (4.04) ng/g^[14];与我国东江流域的沉积物 (14.2) ng/g相当^[10],但低于泰国曼谷河流沉积物 (44.7) ng/g^[9]、加拿大魁北克河流沉积物 (28.0) ng/g^[15]以及西班牙Turia River沉积物 (152) ng/g^[16]。尼泊金甲酯的检出率普遍较高,在其他研究区域达到了100%,在本研究中也达到了96.2%。尼泊金乙酯的平均浓度为 (0.49 ± 1.20) ng/g,与我国长江中下游段 (0.20) ng/g^[11]和韩国西瓦湖 (0.54) ng/g处于同一水平,高于日本东京湾 (0.07) ng/g和美国底特律河 (0.09) ng/g^[14],低于西班牙Turia River (23.0) ng/g^[16]和加拿大魁北克河流 (6.00) ng/g^[15]。本研究中尼泊金乙酯的检出率为46.2%,高于日本东京湾(18%)和美国底特律河(23%),低于其他研究区域。尼泊金丁酯的平均浓度为 (0.004 ± 0.02) ng/g,低于西班牙Turia River (3.00) ng/g^[16]、加拿大魁北克河流 (9.50) ng/g^[15]、韩国西瓦湖 (0.14) ng/g^[14]、日本东京湾 (0.07) ng/g^[14]和美国底特律河 (0.08) ng/g^[14],且本研究中尼泊金丁酯的检出率也低于以上各地。虽然尼泊金酯类在好氧环境下容易发生生物降解^[44],但由于其在食品、化妆品、医药、饲料等领域广泛应用,污染源不断排放造成尼泊金酯类特别是尼泊金

甲酯在环境中普遍存在。

3.1.3 消毒剂污染水平 除淮河湖群(仅在 Y30 检出)和华阳湖群(未检出)外,三氯生在我国长江中下游地区其他湖群中的平均浓度范围为(0.39±0.93)~(0.86±2.1) ng/g,与我国多个地区沉积物中的三氯生污染水平类似,比如山东德州(0.70 ng/g)^[13]和长江中下游河流(0.60 ng/g)^[11],低于辽河(5.46 ng/g)、海河(2.31 ng/g)和黄河(1.37 ng/g)^[19]。在其他国家和地区检测到的三氯生浓度更高,比如美国格林威治湾(10.8 ng/g)^[20]、巴西桑托斯湾(15.1 ng/g)^[21]和泰国曼谷河流(46.5 ng/g)^[9]。三氯生在本研究中的检出率也低于以上各地,为 31.7%。三氯卡班在本研究中的平均浓度为(0.91±4.55) ng/g,与黄河类似(0.93 ng/g)^[19],低于我国东江(495 ng/g)^[10]、长江中下游段(7.83 ng/g)^[11]、辽河(122 ng/g)、海河(22.3 ng/g)^[19]和曼谷河流(604 ng/g)^[9]。而本研究中三氯卡班的检出率仅为 11.5%,低于上述各研究区域。综上所述,与国内外其他地区相比,我国长江中下游地区湖泊沉积物的杀生剂污染总体处于中等偏低的水平。

3.2 杀生剂分布特征及来源

各湖群沉积物杀生剂总量水平整体相当,但杀生剂检出率和检出浓度稍有差异。太湖湖群检出杀生剂种类最多,其中多菌灵和尼泊金甲酯检出率和检出浓度最高;三氯生、尼泊金乙酯、BIT 和涕必灵检出率较高,但检出浓度整体偏低;克霉唑和咪康唑在长荡湖浓度偏高,其他湖泊浓度偏低或未检出。淮河湖群检出率较高的杀生剂为多菌灵和尼泊金甲酯,其次是尼泊金乙酯和涕必灵,但尼泊金乙酯和涕必灵的检出浓度偏低。华阳湖群仅检出 5 种杀生剂,主要污染物为尼泊金甲酯和多菌灵。江汉平原湖群主要污染物为尼泊金甲酯,多菌灵检出率高但检出浓度偏低。洞庭湖湖群的主要污染物为尼泊金甲酯,黄盖湖也检出较高浓度的克霉唑和三氯卡班。不同杀生剂在各湖群的检出情况可能与流域杀生剂使用情况、人口数量等有关。太湖湖群位于人口密集、经济发达的苏锡常地区,江汉湖群位于我国中部武汉城市圈,这两个区域的杀生剂检出率整体偏高,且与人口数量密切相关^[10]的三氯生检出率较高。但三氯生在淮河湖群未检出,在华阳湖群检出率仅为 5.9%,可能是由于这两个区域分别位于苏北地区和安徽中南部,人口密度整体低于苏锡常地区。多菌灵在白马湖中检出浓度偏高,可能与农业面源污染有关。除了农业使用外,多菌灵也常用于城市绿化等;多菌灵应用广泛且不易降解^[44],造成其在湖泊环境中普遍存在。

相关性分析(表 3)发现,氟康唑、咪康唑、三氯生和三氯卡班存在显著正相关性($P<0.05$, Spearman),说明这 4 种杀生剂的来源可能一致。而三氯生和三氯卡班是生活污水的指示性化合物^[10],因此,氟康唑、咪康唑、三氯生和三氯卡班可能主要来自生活污水。涕必灵和多菌灵存在显著正相关性($P<0.05$, Spearman),而与尼泊金甲酯和三氯生存在显著负相关($P<0.05$, Spearman),说明涕必灵和多菌灵来源相似,但与尼泊金甲酯和三氯生的来源或者在湖泊中的环境行为不一致。涕必灵和多菌灵主要用作农药,其主要来源为面源污染。尼泊金甲酯和三氯生没有显著相关性,尼泊金酯类和三氯生的来源或者环境行为也存在较大差异。此外,尼泊金酯类防腐剂尼泊金甲酯($r=0.6606$)、尼泊金乙酯($r=0.2811$)和尼泊金丁酯($r=0.3134$)与沉积物 TOC 均具有显著相关性($P<0.05$, Spearman),说明尼泊金酯类防腐剂在沉积物的分布特征也与沉积物 TOC 有一定关系。尼泊金酯类杀生剂容易生物降解^[44],但与沉积物有机质结合后可能会降低其生物可利用性。

杀生剂在湖泊内部的分布也存在一定的空间异质性。在采集 2 个及以上采样点的 36 个湖泊中,湖泊内部不同采样点的杀生剂浓度相对标准偏差小于 20% 的湖泊有 16 个,相对标准偏差在 20%~50% 之间的湖泊有 11 个,相对标准偏差超过 50% 的湖泊有 9 个。杀生剂进入湖泊后可能会在风力扰动下发生迁移;在新污染源较少时,杀生剂分布相对均匀。然而,在浓度超过 50 ng/g 的 5 个湖泊中,西巢湖、黄盖湖和长荡湖较高浓度的采样点均为相对靠近岸边的采样点。这说明杀生剂进入湖泊后短期内与污染源存在较大关系。

3.3 杀生剂的环境影响及管控

由于缺乏沉积物中杀生剂的毒性数据,本研究将沉积物杀生剂浓度转化为孔隙水中杀生剂的浓度,然后利用风险商值法进行杀生剂生态风险评价。结果显示,3 种杀生剂多菌灵、尼泊金甲酯和三氯卡班在长江中下游湖泊部分沉积物中存在高风险。多菌灵在太湖湖群均为高风险,淮河湖群和其他组多为高风险,华阳湖群、江汉湖群、鄱阳湖湖群和洞庭湖湖群多为中风险,而整个长江中下游平原湖泊仅在猪婆湖(Y55)、严东湖(Y65)、斧头湖(Y68 和 Y69)和西凉湖(Y72)为低风险。尼泊金甲酯高风险采样点位于菜子湖(Y35 和 Y36)、杨坊湖(Y79 和 Y80)和西巢湖(Y103 和 Y104)。三氯卡班的高风险采样点位于巢湖(Y103)。多菌

表 3 长江中下游地区湖泊沉积物杀菌剂浓度与 TOC 的 Spearman 相关系数
Tab.3 Spearman correlation coefficients between biocides and TOC in lake sediments in the middle and lower reaches of the Yangtze River

杀菌剂	克霉唑	氟康唑	咪康唑	涕必灵	多菌灵	BIT	尼泊金甲酯	尼泊金乙酯	尼泊金丁酯	三氯生	三氯卡班	总浓度	TOC
克霉唑	1	0.1432	0.3943 ^{****}	0.1878	0.1063	0.2544 ^{**}	-0.0219	-0.1476	-0.0497	0.1281	0.2998 ^{**}	0.2337 [*]	-0.0182
氟康唑		1	0.2215 [*]	0.0171	0.1009	0.0747	-0.0341	0.0234	0.0381	0.3375 ^{****}	0.2217 [*]	0.0724	0.0213
咪康唑			1	0.1390	-0.0498	0.1342	-0.0394	-0.0317	-0.0418	0.5629 ^{****}	0.6193 ^{****}	0.1735	-0.0623
涕必灵				1	0.5229 ^{****}	0.1945 [*]	-0.2884 ^{**}	0.0848	0.0285	-0.0498	-0.0349	-0.0891	-0.0889
多菌灵					1	0.0385	-0.1978 [*]	0.0414	0.1409	-0.2544 ^{**}	-0.0516	-0.0109	-0.1586
BIT						1	-0.1167	-0.1445	-0.1133	0.0437	0.0137	-0.0215	-0.1289
尼泊金甲酯							1	0.2179 [*]	0.1849	0.0727	0.1385	0.8968 ^{****}	0.6606 ^{****}
尼泊金乙酯								1	0.1582	-0.0386	-0.1149	0.2701 ^{**}	0.2811 ^{**}
尼泊金丁酯									1	-0.1231	-0.1039	0.1832	0.3134 ^{**}
三氯生										1	0.3931 ^{****}	0.2014 [*]	0.1006
三氯卡班											1	0.3205 ^{****}	-0.0917
总浓度												1	0.6443 ^{****}
TOC													1

*: $P < 0.05$; **: $P < 0.01$; ***: $P < 0.001$; ****: $P < 0.0001$ 。

灵和尼泊金甲酯对浮游生物 *D. magna* 可能会造成风险。三氯生对藻类更为敏感,三氯卡班对甲壳类动物更为敏感^[10]。

目前仅有少量关于三氯生和三氯卡班在沉积物中的慢性毒性数据。Tamura 等研究发现,三氯生和三氯卡班对摇蚊 *Chironomus yoshimatsui* 的 *NOEC* 值分别为 5.0 和 2.5 $\mu\text{g/g}$ ^[26]。仅有一个营养级的 *NOEC* 值,评估因子为 100,最终得到三氯生和三氯卡班的 *PNEC* 值为 50 和 25 ng/g 。利用沉积物毒性数据得到的 *PNEC* 值计算三氯生和三氯卡班 *RQ* 值,结果显示,三氯生在 2 个采样点的 *RQ* 介于 0.1~1 之间,对底栖动物有中等风险;三氯卡班在 2 个采样点 (*RQ* 分别为 1.02 和 1.44) 有高风险,在 4 个采样点有中等风险。对比孔隙水方法和沉积物毒性数据方法评估沉积物中三氯生和三氯卡班生态风险的结果来看,两种方法所获得的三氯生 *RQ* 值基本处于同一个数量级,沉积物毒性数据获得的三氯卡班 *RQ* 值相对偏高。目前关于沉积物中多菌灵、尼泊金甲酯、三氯生和三氯卡班的毒性数据极少,建议加强相关研究,为准确评估杀生剂在水体环境中的生态风险提供更多的基础数据。

同时,为了减少杀生剂可能造成的生态风险,有必要加大对杀生剂污染的管控。首先,提高污水收集率和处理效率,减少生活源和工业源的杀生剂排放。其次,合理使用农药,加强面源污染的管控。另外,加大饮水水源地安全管理,控制生活污水直接排放、污水处理厂出水排放以及可能的大规模面源污染;同时,研发自来水处理新技术,提高微污染物去除效率,并减少消毒副产物的产生及可能的人体健康风险。最后,呼吁企业和民众合理使用杀生剂,比如农药类杀菌剂多菌灵、消毒剂三氯生和三氯卡班等。

4 结论

通过对我国长江中下游地区 61 个湖泊沉积物中杀生剂的污染特征和风险评价进行研究,得出以下结论:

1) 11 种杀生剂在长江中下游地区湖泊沉积物中被检出,总杀生剂浓度范围为 0.55~103 ng/g ,平均浓度和中值分别为 (16.7 ± 14.5) 和 13.1 ng/g 。与其他国家和地区相比,我国长江中下游地区湖泊沉积物杀生剂污染水平处于中等偏低的水平。

2) 多菌灵和尼泊金甲酯检出率超过 50%,且检出浓度整体高于其他杀生剂。氟康唑、咪康唑、三氯生和三氯卡班可能主要来自生活污水,多菌灵和涕必灵主要来自面源污染。尼泊金酯类防腐剂在沉积物中的分布特征与沉积物 TOC 含量密切相关。

3) 通过计算 *RQ* 发现,多菌灵、尼泊金甲酯和三氯卡班在部分采样点中 *RQ* 值高于 1,表现出高风险。这些杀生剂在湖泊环境中的生态风险值得进一步关注。

致谢:感谢中国科学院南京地理与湖泊研究所羊向东、云南师范大学孔令阳、华南师范大学张永东和中国药科大学李洁在采样过程中提供的帮助。

5 附录

附表 I 见电子版(DOI: 10.18307/2023.0114)。

6 参考文献

- [1] EC. Directive 98/8/EC of the European Parliament and of the Council of 16 February 1998 concerning the placing of biocidal products on the market. *Official Journal of the European Communities*, 1998, **41**: 123. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=celex%3A31998L0008>.
- [2] Ma XQ, Wan YJ, Wu MY *et al.* Occurrence of benzophenones, parabens and triclosan in the Yangtze River of China, and the implications for human exposure. *Chemosphere*, 2018, **213**: 517-525. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.09.084.
- [3] Gao YP, Niu XL, Qin YX *et al.* Unexpected culprit of increased estrogenic effects: Oligomers in the photodegradation of preservative ethylparaben in water. *Water Research*, 2020, **176**: 115745. DOI: 10.1016/j.watres.2020.115745.
- [4] Deniz F, Bural H. Sustainable environmental remediation approach for biocide removal from water medium: A model biosorption study using activated biological waste. *International Journal of Phytoremediation*, 2021, **23**(2): 111-118. DOI: 10.1080/15226514.2020.1798872.
- [5] Catao ECP, Gallois N, Fay F *et al.* Metal resistance genes enrichment in marine biofilm communities selected by biocide-containing surfaces in temperate and tropical coastal environments. *Environmental Pollution*, 2021, **268**: 115835. DOI: 10.1016/j.envpol.2020.115835.

- [6] Weatherly LM, Gosse JA. Triclosan exposure, transformation, and human health effects. *Journal of Toxicology and Environmental Health Part B, Critical Reviews*, 2017, **20**(8): 447-469. DOI: 10.1080/10937404.2017.1399306.
- [7] Fan B, Li J, Wang XN *et al.* Study of aquatic life criteria and ecological risk assessment for triclocarban (TCC). *Environmental Pollution*, 2019, **254**: 112956. DOI: 10.1016/j.envpol.2019.112956.
- [8] Liu WR, Yang YY, Liu YS *et al.* Biocides in wastewater treatment plants: Mass balance analysis and pollution load estimation. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, **329**: 310-320. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2017.01.057.
- [9] Juksu K, Zhao JL, Liu YS *et al.* Occurrence, fate and risk assessment of biocides in wastewater treatment plants and aquatic environments in Thailand. *Science of the Total Environment*, 2019, **690**: 1110-1119. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.07.097.
- [10] Chen ZF, Ying GG, Liu YS *et al.* Triclosan as a surrogate for household biocides: An investigation into biocides in aquatic environments of a highly urbanized region. *Water Research*, 2014, **58**: 269-279. DOI: 10.1016/j.watres.2014.03.072.
- [11] Liu WR, Zhao JL, Liu YS *et al.* Biocides in the Yangtze River of China: Spatiotemporal distribution, mass load and risk assessment. *Environmental Pollution*, 2015, **200**: 53-63. DOI: 10.1016/j.envpol.2015.02.013.
- [12] Wick A, Fink G, Ternes TA. Comparison of electrospray ionization and atmospheric pressure chemical ionization for multi-residue analysis of biocides, UV-filters and benzothiazoles in aqueous matrices and activated sludge by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 2010, **1217**(14): 2088-2103. DOI: 10.1016/j.chroma.2010.01.079.
- [13] Chen ZF, Ying GG, Lai HJ *et al.* Determination of biocides in different environmental matrices by use of ultra-high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2012, **404**(10): 3175-3188. DOI: 10.1007/s00216-012-6444-2.
- [14] Liao CY, Lee S, Moon HB *et al.* Parabens in sediment and sewage sludge from the United States, Japan, and Korea: Spatial distribution and temporal trends. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(19): 10895-10902. DOI: 10.1021/es402574k.
- [15] Viglino L, Prévost M, Sauvé S. High throughput analysis of solid-bound endocrine disruptors by LDTD-APCI-MS/MS. *Journal of Environmental Monitoring*, 2011, **13**(3): 583-590. DOI: 10.1039/C0EM00550A.
- [16] Carmona E, Andreu V, Picó Y. Occurrence of acidic pharmaceuticals and personal care products in Turia River Basin: From waste to drinking water. *Science of the Total Environment*, 2014, **484**: 53-63. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.02.085.
- [17] Zhao JL, Ying GG, Liu YS *et al.* Occurrence and risks of triclosan and triclocarban in the Pearl River system, South China: From source to the receiving environment. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **179**(1/2/3): 215-222. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.02.082.
- [18] Wu CX, Huang XL, Witter JD *et al.* Occurrence of pharmaceuticals and personal care products and associated environmental risks in the central and lower Yangtze River, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2014, **106**: 19-26. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2014.04.029.
- [19] Zhao JL, Zhang QQ, Chen F *et al.* Evaluation of triclosan and triclocarban at river basin scale using monitoring and modeling tools: Implications for controlling of urban domestic sewage discharge. *Water Research*, 2013, **47**(1): 395-405. DOI: 10.1016/j.watres.2012.10.022.
- [20] Katz DR, Cantwell MG, Sullivan JC *et al.* Factors regulating the accumulation and spatial distribution of the emerging contaminant triclosan in the sediments of an urbanized estuary: Greenwich Bay, Rhode Island, USA. *Science of the Total Environment*, 2013, **443**: 123-133. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2012.10.052.
- [21] Pusceddu FH, Choueri RB, Pereira CDS *et al.* Environmental risk assessment of triclosan and ibuprofen in marine sediments using individual and sub-individual endpoints. *Environmental Pollution*, 2018, **232**: 274-283. DOI: 10.1016/j.envpol.2017.09.046.
- [22] Chen ZF, Ying GG. Occurrence, fate and ecological risk of five typical azole fungicides as therapeutic and personal care products in the environment: A review. *Environment International*, 2015, **84**: 142-153. DOI: 10.1016/j.envint.2015.07.022.
- [23] ECHA. Evaluation of active substances-Assessment Report-Carbendazim. European Chemicals Agency, 2019.
- [24] Li A, Chen Z, Wu QY *et al.* Study on the removal of benzisothiazolinone biocide and its toxicity: The effectiveness of ozonation. *Chemical Engineering Journal*, 2016, **300**: 376-383. DOI: 10.1016/j.cej.2016.04.021.
- [25] Dobbins LL, Usenko S, Brain RA *et al.* Probabilistic ecological hazard assessment of parabens using *Daphnia magna* and *Pimephales promelas*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2009, **28**(12): 2744-2753. DOI: 10.1897/08-523.1.
- [26] Tamura I, Kimura K, Kameda Y *et al.* Ecological risk assessment of urban creek sediments contaminated by untreated domestic wastewater: Potential contribution of antimicrobials and a musk fragrance. *Environmental Technology*, 2013, **34**(12): 1567-1575. DOI: 10.1080/09593330.2012.758667.
- [27] Xu XB, Yang GS, Tan Y *et al.* Ecosystem services trade-offs and determinants in China's Yangtze River Economic Belt from 2000 to 2015. *Science of the Total Environment*, 2018, **634**: 1601-1614. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.04.046.
- [28] Zhou LJ, Li J, Zhang YD *et al.* Trends in the occurrence and risk assessment of antibiotics in shallow lakes in the lower-middle reaches of the Yangtze River Basin, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, **183**: 109511. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2019.109511.
- [29] 王苏民, 窦鸿身. 中国湖泊志. 北京: 科学出版社, 1998.
- [30] Zhao ZH, Zhang L, Wu JL. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organochlorine pesticides (OCPs) in sediments from lakes along the middle-lower reaches of the Yangtze River and the Huaihe River of China. *Limnology and Oceanography*, 2016, **61**(1): 47-60.

- DOI: 10.1002/lno.10197.
- [31] EC. Technical Guidance Document on Risk Assessment in support of Commission Directive 93/67/EEC on risk assessment for new notified substances. Commission Regulation (EC) No. 1488/94 on risk assessment for existing substances, and Directive 98/8/EC of the European Parliament and of the Council concerning the placing of biocidal products on the market, 2003. http://enfo.agt.bme.hu/drupal/sites/default/files/tgdpart2_2ed.pdf.
- [32] Hernando MD, Mezcuca M, Fernández-Alba AR *et al.* Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. *Talanta*, 2006, **69**(2): 334-342. DOI: 10.1016/j.talanta.2005.09.037.
- [33] OSPAR. Background document on clotrimazole. 2013. <https://www.ospar.org/documents?v=7317>.
- [34] Gustafson AL, Stedman DB, Ball J *et al.* Inter-laboratory assessment of a harmonized zebrafish developmental toxicology assay—Progress report on phase I. *Reproductive Toxicology*, 2012, **33**(2): 155-164. DOI: 10.1016/j.reprotox.2011.12.004.
- [35] Chen ZF, Ying GG, Jiang YX *et al.* Photodegradation of the azole fungicide fluconazole in aqueous solution under UV-254: Kinetics, mechanistic investigations and toxicity evaluation. *Water Research*, 2014, **52**: 83-91. DOI: 10.1016/j.watres.2013.12.039.
- [36] Assres HA, Nyoni H, Mamba BB *et al.* Occurrence and risk assessment of azole antifungal drugs in water and wastewater. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, **187**: 109868. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2019.109868.
- [37] Vestel J, Caldwell DJ, Constantine L *et al.* Use of acute and chronic ecotoxicity data in environmental risk assessment of pharmaceuticals. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2016, **35**(5): 1201-1212. DOI: 10.1002/etc.3260.
- [38] ECHA. Evaluation of active substances-Assessment Report-Thiabendazole. European Chemicals Agency, 2008. <https://echa.europa.eu/documents/10162/1588e21b-caa4-d212-9df4-c7ea94c168a0>.
- [39] Alslev B, Korsgaard B, Bjerregaard P. Estrogenicity of butylparaben in rainbow trout *Oncorhynchus mykiss* exposed via food and water. *Aquatic Toxicology*, 2005, **72**(4): 295-304. DOI: 10.1016/j.aquatox.2005.01.005.
- [40] ECHA. Inclusion of active substances-Assessment Report-DEET. European Chemicals Agency, 2010.
- [41] Matic Bujagic I, Grujic S, Laušević M *et al.* Emerging contaminants in sediment core from the Iron Gate I Reservoir on the Danube River. *Science of the Total Environment*, 2019, **662**: 77-87. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.01.205.
- [42] Ccancapa A, Masiá AN, Andreu V *et al.* Spatio-temporal patterns of pesticide residues in the Turia and Júcar Rivers (Spain). *The Science of the Total Environment*, 2016, **540**: 200-210. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.06.063.
- [43] Merel S, Benzing S, Gleiser C *et al.* Occurrence and overlooked sources of the biocide carbendazim in wastewater and surface water. *Environmental Pollution*, 2018, **239**: 512-521. DOI: 10.1016/j.envpol.2018.04.040.
- [44] Haman C, Dauchy X, Rosin C *et al.* Occurrence, fate and behavior of parabens in aquatic environments: A review. *Water Research*, 2015, **68**: 1-11. DOI: 10.1016/j.watres.2014.09.030.

附表 I 采样点基本信息和沉积物总有机碳(TOC)含量

Attached Tab. I Basic information and total organic carbon for each sampling site

采样点	湖泊	位置	TOC/%	采样点	湖泊	位置	TOC/%	采样点	湖泊	位置	TOC/%
Y1	长荡湖	近岸	1.79	Y36	菜子湖	湖心	1.24	Y71	西凉湖	近岸	3.91
Y2	长荡湖	湖心	1.81	Y37	升金湖	近岸	3.03	Y72	西凉湖	湖心	4.53
Y3	溇湖	近岸	2.43	Y38	升金湖	湖心	2.94	Y73	赛湖	湖心	1.55
Y4	溇湖	湖心	1.91	Y39	破罡湖	近岸	3.83	Y74	鄱阳湖	近岸	0.58
Y5	梅梁湾	近岸	0.98	Y40	破罡湖	湖心	3.74	Y75	鄱阳湖	中间点	1.11
Y6	梅梁湾	湖心	1.06	Y41	麻塘湖	湖心	2.14	Y76	鄱阳湖	湖心	0.65
Y7	漕湖	湖心	1.48	Y42	武昌湖	近岸	1.74	Y77	珠湖	湖心	1.35
Y8	昆承湖	湖心	1.09	Y43	武昌湖	湖心	1.47	Y78	莲子湖	湖心	1.47
Y9	阳澄湖	近岸	1.73	Y44	泊湖	近岸	1.23	Y79	杨坊湖	近岸	2.00
Y10	阳澄湖	湖心	2.30	Y45	泊湖	湖心	1.23	Y80	杨坊湖	湖心	1.94
Y11	澄湖	近岸	1.19	Y46	太泊湖	湖心	1.51	Y81	陈家湖	近岸	1.55
Y12	澄湖	湖心	1.03	Y47	大官湖	湖心	1.91	Y82	陈家湖	湖心	1.68
Y13	淀山湖	近岸	1.04	Y48	龙感湖	近岸	1.61	Y83	青岚湖	湖心	1.61
Y14	淀山湖	湖心	0.93	Y49	龙感湖	湖心	1.67	Y84	瑶湖	湖心	1.31
Y15	太湖	近岸	1.38	Y50	太白湖	近岸	2.44	Y85	青山湖	湖心	2.82
Y16	太湖	湖心	1.91	Y51	太白湖	湖心	2.15	Y86	赤湖	湖心	7.37
Y17	大纵湖	湖心	3.65	Y52	武山湖	近岸	2.82	Y87	赤湖	近岸	3.27
Y18	邵伯湖	近岸	2.26	Y53	武山湖	湖心	2.71	Y88	黄盖湖	近岸	1.85
Y19	邵伯湖	湖心	1.56	Y54	赤东湖	湖心	2.31	Y89	黄盖湖	湖心	2.84
Y20	洋湖	湖心	1.93	Y55	猪婆湖	湖心	2.29	Y90	洪湖	湖心	4.62
Y21	高邮湖	近岸	1.16	Y56	网湖	近岸	2.32	Y91	洞庭湖	近岸	0.80
Y22	高邮湖	湖心	1.22	Y57	网湖	湖心	1.98	Y92	洞庭湖	湖心	1.15
Y23	白马湖	近岸	7.98	Y58	大冶湖	近岸	2.75	Y93	洞庭湖	湖心	1.30
Y24	白马湖	中间点	12.3	Y59	大冶湖	湖心	2.44	Y94	石白湖	近岸	2.66
Y25	白马湖	湖心	7.66	Y60	磁湖	湖心	4.92	Y95	石白湖	湖心	1.95
Y26	洪泽湖	近岸	1.08	Y61	保安湖	近岸	3.75	Y96	固城湖	近岸	3.39
Y27	洪泽湖	湖中	0.65	Y62	保安湖	湖心	3.31	Y97	固城湖	湖心	4.80
Y28	洪泽湖	湖心	0.62	Y63	梁子湖	近岸	1.89	Y98	南漪湖	近岸	1.00
Y29	骆马湖	近岸	1.18	Y64	梁子湖	湖心	2.19	Y99	南漪湖	中间点	1.07
Y30	骆马湖	湖心	0.36	Y65	严东湖	湖心	5.05	Y100	南漪湖	湖心	0.98
Y31	沱湖	湖心	4.80	Y66	东湖	湖心	4.52	Y101	天目湖	湖心	1.39
Y32	花园湖	湖心	3.07	Y67	汤逊湖	湖心	3.67	Y102	东巢湖	湖心	1.13
Y33	枫沙湖	湖心	2.41	Y68	斧头湖	近岸	7.76	Y103	西巢湖	近岸	1.17
Y34	白荡湖	湖心	1.82	Y69	斧头湖	中间点	3.58	Y104	西巢湖	湖心	1.08
Y35	菜子湖	近岸	1.32	Y70	斧头湖	湖心	3.22				