J. Lake Sci.(湖泊科学), 2025, **37**(6): 2066-2076
DOI 10.18307/2025.0626

长江中游郊野型湖泊鲁湖中有机氯农药污染特征、来源解析与多介质传输规律*

邹妍憨[1],邢新丽[1**],李　歆[1],余　悦[1],刘　力[2],张　雅[2],张　原[1],刘威杰[1],祁士华[1]
(1:中国地质大学(武汉)环境学院, 武汉 430074)
(2:湖北省地质调查院, 武汉 430034)

摘　要: 为探究长江中游典型郊野型湖泊——鲁湖中有机氯农药(OCPs)的赋存特征与传输规律,在鲁湖 40 个点位采集水体和沉积物样品,用气相色谱法(GC-ECD)测定 24 种 OCPs,并对其污染特征、来源和多介质传输规律进行分析。结果表明,研究区 24 种 OCPs 均有检出,水体溶解相、颗粒相和表层沉积物中 OCPs 总量范围分别为 0.64~6.97 ng/L、0.06~5.61 ng/L、0.47~14.16 ng/g(dw),与国内外其他湖泊相比,OCPs 含量较低。水体溶解相以六六六类(HCHs)占比最大,颗粒相和沉积物中的主要污染物是 HCHs、滴滴涕(DDTs)和艾氏剂。特征比值溯源结果表明,研究区 HCHs 和 DDTs 均以历史残留为主,HCHs 在水体和沉积物中主要来源分别为农业林丹施用和混合来源,DDTs 主要在厌氧环境中发生降解。采用余弦相似度、分配系数和逸度法进行 OCPs 多介质传输分析,溶解相—颗粒相间的分配系数(K_d)表明,水体中 OCPs 随辛醇—水分配系数(K_{OW})升高而更易被悬浮颗粒物吸附,水体—沉积物间的逸度分数(ff_{SW})随 K_{OW} 的增加而减小,表明研究区沉积物是 HCB、艾氏剂等高 K_{OW} OCPs 的汇。
关键词: 有机氯农药;多相分布;来源解析;多介质传输;鲁湖

Pollution characteristics, source diagnose and multi-medium transmission laws of organochlorine pesticides in Lake Luhu, a suburban lake in the middle reaches of the Yangtze River*

Zou Yanmin[1], Xing Xinli[1**], Li Xin[1], Yu Yue[1], Liu Li[2], Zhang Ya[2], Zhang Yuan[1], Liu Weijie[1] & Qi Shihua[1]
(1: *School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan* 430074, *P. R. China*)
(2: *Hubei Geological Survey, Wuhan* 430034, *P. R. China*)

Abstract: To investigate the occurrence characteristics and transmission laws of organochlorine pesticides (OCPs) in Lake Luhu, a typical suburban lake in the middle reaches of the Yangtze River, water and sediment samples were collected from 40 sites in Lake Luhu, located in Jiangxia District, Wuhan, China. 24 kinds of OCPs were quantified by gas chromatography (GC-ECD) to analyze the pollution characteristics, sources and multi-medium transmission laws. The results showed that all 24 kinds of OCPs were detected in the study area, and the total amounts of OCPs from 0.64 to 6.97 ng/L in dissolved phase, 0.06 to 5.61 ng/L in suspended particulate matter, 0.47 to 14.16 ng/g(dw) in surface sediments, respectively. Compared with other lakes, the OCPs concentrations were relatively low. HCHs accounted for the largest proportion in dissolved phase, while HCHs, DDTs and Aldrin were the main pollutants in suspended particulate matter and sediment. The characteristic ratio traceability analysis showed that HCHs and DDTs were mainly historical residues in the study area. The main sources of HCHs in water and sediment were agrolindane application and mixed sources, respectively, and DDTs were mainly degraded in an anaerobic environment. The multi-medium transmission of OCPs was analyzed by the cosine theta similarity metric, partition coefficient and fugacity approach. The distri-

* 2024-07-25 收稿;2025-02-05 收修改稿。
长江生态环境保护修复联合研究(二期)项目(2022-LHYJ-02-0506-01)和矿区污染控制与修复湖北省重点实验室开放基金项目(2022XZ104)联合资助。
** 通信作者;E-mail:xlxing@cug.edu.cn。

bution coefficient (K_d) between dissolved phase and suspended particulate matter showed that OCPs in water were more easily adsorbed by suspended particulate matter with an increase in the octanol-water partition coefficient (K_{OW}). The fugacity fraction between water and sediment (ff_{SW}) decreased with an increase in K_{OW}, indicating that the sediments in the study area were sinks of OCPs with high K_{OW}, such as HCB and Aldrin.

Keywords: Organochlorine pesticides; polyphase distribution; source apportionment; multi-medium transport; Lake Luhu

有机氯农药(organochlorine pesticides,OCPs)是一类典型的持久性有机污染物(persistent organic pollutants,POPs),具有环境持久性、生物累积性、大气长距离迁移等特点[1],在环境中能通过呼吸、皮肤接触、摄入等方式对人类健康产生威胁[2],导致癌症、生殖障碍等疾病[3],因而受到广泛关注。随着农业的发展,非选择性和高毒性的合成农药自 1940s 起被大量使用[4]。虽然 OCPs 在我国已被禁用约 40 年,但近年来在土壤、水体、沉积物中仍能检出 OCPs[5-7]。由于其疏水特性,水生环境中的 OCPs 易于被孔隙度大、有机质含量高的悬浮颗粒吸附,并沉淀到沉积物中[8],沉积物往往成为 POPs 的汇。然而,在沉积物被扰动时,OCPs 通过沉积物再悬浮和内源性释放而活化回到水体中[9]。当前,关于 OCPs 在水体或沉积物等单一环境介质中的迁移、转化行为研究已取得重要进展,但由于 OCPs 在不同介质间的分配和传输过程复杂,受风浪扰动、气温等多种因素影响[10],系统研究相对较少。深入研究湖泊沉积物和水体中 OCPs 的多相分布和传输特征,揭示 OCPs 的源汇关系和归趋过程,对湖泊污染治理和 POPs 环境管理具有重要意义。

鲁湖位于武汉市江夏区,是长江中游典型郊野型湖泊,水域面积约为 40.2 km^2,平均水深为 2.7 m,蓄水量为 1.09×10^8 m^3。鲁湖入湖河流为东部的蔡阜河及三门湖渠,湖水主要经西部的马蹄口渠和西南部的叉河流出并汇入金水河,最后经金水闸流入长江[11]。鲁湖流域面积为 432.78 km^2,耕地和水产资源丰富,周边主要为农业活动区,流域内化肥流失和水土流失导致较为严重的农业面源污染[12]。作为浅水型湖泊,鲁湖受沉积物和流域的污染影响大,同时受风浪扰动,不同介质间物质交换频繁,可能对 OCPs 的污染特征和水—沉积物介质之间的传递产生较大影响。目前,鲁湖流域的有机污染研究较少,缺乏对水体和沉积物中 OCPs 污染特征和多介质传输的具体研究。本文以鲁湖为对象,研究 OCPs 在水体、悬浮颗粒物和沉积物的多相分布特征,开展来源解析与多介质传输规律分析,以期为湖泊 OCPs 污染评价和防控管理提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

2022 年 7 月,在鲁湖进行水体和表层沉积物样品采集,按照网格法从北到南共布设 40 个采样点(LH-1~LH-40,图 1)。使用聚乙烯采水器采集水面 50 cm 以下的水样,取 2 L 水样装于琥珀色玻璃瓶中;采集沉积物样品时,采样点与水体保持一致,由不锈钢抓斗采样器采集的 3 份样品(0~5 cm))均匀混合后,用铝箔包裹并储存在干净的聚乙烯密实袋中(编号 S1~S40);于实验室使用 1.5 L 水样过 0.45 μm 纤维滤膜,分离得到水体溶解相样品(编号 L1~L40)和悬浮颗粒物样品(编号 X1~X40)。

1.2 标准品与试剂

本文测定 24 种 OCPs 目标物,并将其分为七类,分别为:六六六类 HCHs(α-HCH、β-HCH、γ-HCH、δ-HCH),滴滴涕类 DDTs(*o*,*p*′-DDT、*p*,*p*′-DDT、*o*,*p*′-DDD、*p*,*p*′-DDD、*o*,*p*′-DDE、*p*,*p*′-DDE),艾氏剂类 DRINs(艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、异狄氏剂醛、异狄氏剂酮),氯丹类 CHLs(顺式氯丹、反式氯丹、七氯、环氧七氯),硫丹类 SULPHs(α-硫丹、β-硫丹、硫丹硫酸盐),六氯苯(HCB),甲氧滴滴涕(MXC)。

OCPs 回收率指示物四氯间二甲苯(TCmX)和十氯联苯(PCB209)、内标物五氯硝基苯(PCNB)以及 24 种 OCPs 标准样品购自美国 Accu Standard 公司;实验所需的正己烷、丙酮和二氯甲烷等均为色谱纯级,购自美国 Thermo Fisher Scientific 公司;柱层析硅胶(100~200 目,即 75~150 μm)购自青岛海洋化工有限公司,中性氧化铝(100~200 目,即 75~150 μm)和无水硫酸钠购自国药集团。

1.3 样品测定

1.3.1 OCPs 测定　取 0.8 L 水样于分液漏斗中,加入 20 ng 回收率指示物(TCmX 和 PCB209)和 40 mL 二氯甲烷进行液液萃取;沉积物室内风干,研磨过 100 目(150 μm)筛,称取 3 g 沉积物样品于滤纸筒,加标后加入

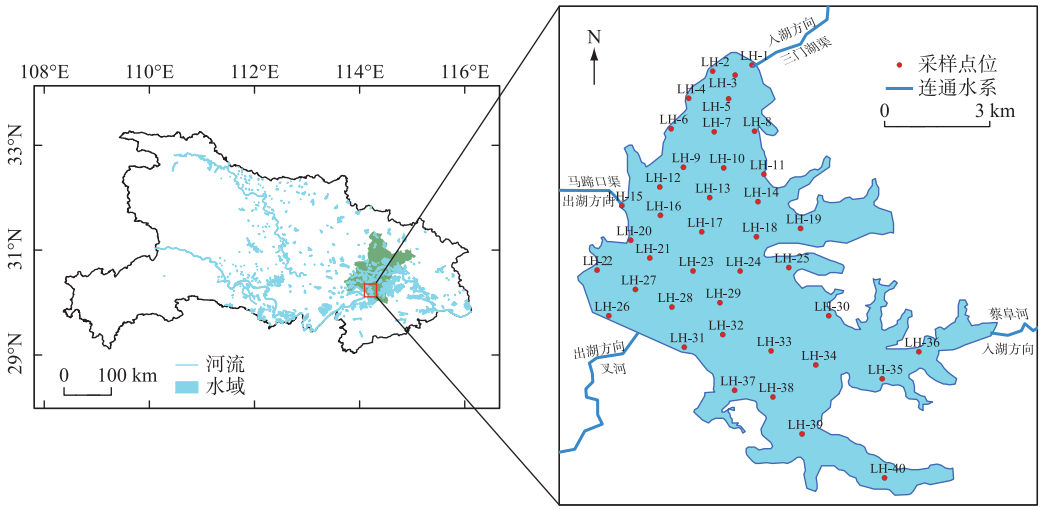

图 1 鲁湖采样点分布

Fig. 1 Distribution of sampling sites in Lake Luhu

150 mL 二氯甲烷,索氏抽提 24 h;颗粒物样品同样用索氏抽提。提取液用旋转蒸发仪浓缩至 2~3 mL 后加入 10 mL 正己烷进行溶剂置换,继续浓缩至 5 mL,浓缩液过氧化铝—二氧化硅(体积比为 1∶2)层析柱纯化,用二氯甲烷—正己烷(体积比为 2∶3)混合液洗脱目标物,最后浓缩转移至细胞瓶中,用柔和氮气(≥99.999%)吹浓缩至 0.25 mL,加入 20 ng 内标物(PCNB)后冷冻保存用于后续仪器分析[13]。

OCPs 采用配有 63Ni-ECD 检测器的气相色谱仪(GC-ECD,美国 Agilent 公司)进行定量测定,色谱柱采用 DB-5 石英毛细管柱(规格 30 m×0.25 mm×0.5 μm);初始柱温设置为 100 ℃,以 10 ℃/min 的速度升至 200 ℃,再以 1 ℃/min 的速度升至 230 ℃,保持 1 min,最后以 10 ℃/min 的速度升至 290 ℃,保持 20 min。

1.3.2 沉积物总有机碳、总氮、总磷测定 总有机碳(TOC)含量测定:称取 0.15 g 沉积物样品,加入盐酸与样品充分反应至无气泡产生后,放入烘箱(60 ℃)至恒重,使用总有机碳分析仪(Elementar vario TOC cube,德国)进行测试。总氮(TN)含量测定:参考国标 HJ 636—2012 中的碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法测定。总磷(TP)含量测定:参考国标 GB 11893—1989 中的钼酸铵分光光度法测定。

1.4 质量保证与质量控制

为确保实验结果的准确性,所有样品在提取前均加入回收率指标物 TCmX 和 PCB209,回收率指示物的回收率均在 68%~106%之间。实验过程中每 16 个样品设置 1 个平行样和 1 个空白样,平行分析中所有样品相对标准偏差(RSD)均小于 20%,空白样中无目标化合物检出。每批样品均进行回收率校正。

1.5 数据处理与统计分析

1.5.1 OCPs 多介质分配 余弦相似度(cos θ)计算两个多元向量之间的夹角余弦,可以用来量化两种介质之间 OCPs 的相似度。cos θ 的计算公式如下:

$$\cos\theta = \frac{\sum_{k=1}^{n}(x_k \cdot s_k)}{\sqrt{\sum_{k=1}^{n}x_k^2}\cdot\sqrt{\sum_{k=1}^{n}s_k^2}} \tag{1}$$

式中,x_k 和 s_k 分别为溶解相、颗粒相和沉积物样品中同类 k 的浓度,n 为 OCP 同类的数量。cos θ=0 表示介质之间的不相似,cos θ=1 则表示高度相似。

OCPs 在水体溶解相、颗粒相间的分配系数(K_d)计算公式为:

$$K_d = \frac{c_{SPM}}{c_W} \tag{2}$$

采用有机碳归一化配分系数表征 OCPs 在水体—沉积物体系中的配分行为,水体—沉积物间的有机碳加权分配系数(K_{OC})计算公式为:

$$K_{OC} = \frac{c_S}{c_W \times TOC} \tag{3}$$

式中,c_W、c_{SPM}、c_S 分别为 OCPs 在水体(ng/L)、悬浮颗粒物(ng/L)和沉积物(ng/g)中的浓度,TOC 为沉积物中的有机碳组分。

1.5.2 OCPs 在沉积物—水体间的传输 采用逸度方法探究 OCPs 在研究区域内沉积物—水体间的扩散传输过程[14],OCPs 在水体中的逸度(f_W)和沉积物中的逸度(f_{SD})计算公式分别为:

$$f_W = \frac{10^6 c_W / M}{1/H} \tag{4}$$

$$f_{SD} = \frac{10^6 c_S \rho_{S1} / M}{0.41 f_{OC} K_{OW} \rho_{S2} / H} \tag{5}$$

式中,M 是 OCPs 单体的摩尔质量(g/mol);H 是亨利定律常数((Pa·m^3)/mol);f_{OC} 是沉积物中的有机碳组分;ρ_{S1}(kg/m^3)和 ρ_{S2}(kg/L)是沉积物的密度,$\rho_{S1}=1000\rho_{S2}$;K_{OW} 是辛醇—水分配系数。

沉积物—水体逸度分数(ff_{SW})的计算公式如下:

$$ff_{SW} = \frac{f_{SD}}{f_W + f_{SD}} = \frac{1000 C_{SD}/(0.41 \cdot f_{OC} K_{OW})}{1000 C_{SD}/(0.41 \cdot f_{OC} K_{OW}) + C_W} \tag{6}$$

由于 ff_{SW} 计算过程存在不确定性,$0.3 \leqslant ff_{SW} \leqslant 0.7$ 表示 OCPs 处于平衡状态,$ff_{SW}>0.7$ 表示 OCPs 由沉积物向水体迁移,$ff_{SW}<0.3$ 表示 OCPs 由水体向沉积物迁移。

2 结果与讨论

2.1 鲁湖 OCPs 污染特征

2.1.1 鲁湖水体中 OCPs 污染特征 鲁湖水体中溶解相 OCPs 单体检出 21 种,其中 p,p'-DDT、反式氯丹和 α-硫丹未被检出。溶解相 Σ_{24}OCPs 浓度为 0.64~6.97 ng/L,平均值为(2.22±1.20)ng/L(表 1)。溶解相 Σ_{24}OCPs 浓度整体较低(图 2a),浓度较高的点位 LH-5(6.97 ng/L)和 LH-28(5.80 ng/L)分别靠近三门河渠的入湖口和叉河的出湖口,可能是因为出入湖口水力扰动较大,剧烈的沉积物再悬浮以及土壤侵蚀会导致溶解相 OCPs 浓度增加[15]。鲁湖的溶解相 OCPs 以 HCHs(34.93%±9.90%)、SULPHs(19.94%±13.88%)、DRINs(19.78%±8.11%)为主。单体占比最高为 β-HCHs(19.01%±9.70%)(图 3a),含量明显高于其他 3 种同分异构体,这是因为 β-HCHs 具有高熔沸点、低饱和蒸气压和高生物富集性等特性,不易被微生物降解,且环境中的 α-HCH 和 γ-HCH 会转化成 β-HCHs[16],因此 β-HCHs 在 HCHs 中的高占比(52.00%±23.98%)也揭示了 HCHs 在环境中已发生老化。

悬浮颗粒物在水—沉积物相互作用中具有连接作用,影响有机污染物的多介质传输[17]。鲁湖水体中颗粒相 Σ_{24}OCPs 浓度为 0.06~5.61 ng/L,平均值为(0.77±1.20)ng/L。颗粒相 OCPs 的空间变异性较高(变异系数为 156%),空间分布不均匀。由图 2b 可知,OCPs 浓度整体上呈现出从鲁湖中部向北部和南部增加的趋势,南部出现高值区,最高值出现在 LH-34 点位。鲁湖南部分布多个村庄,颗粒相 OCPs 含量可能受到人类活动和农业污染影响。悬浮颗粒物单位质量上的 Σ_{24}OCPs 浓度为 1.33~678.45 ng/g,平均值为(52.40±118.79)ng/g。研究区水体颗粒相 OCPs 组成主要为 HCHs(26.20%±19.26%)、DRINs(24.02%±17.54%)和 DDTs(23.06%±20.17%)。在 24 种有机氯单体中占比较高的是 β-HCH(14.41%±18.32%)和艾氏剂(12.10%±15.37%)(图 3b),与溶解相组成相似。

鲁湖水体 OCPs 浓度与国内外其他水域相比,整体处于较低水平,溶解相 OCPs 浓度平均值高于美国苏必利尔湖(0.30 ng/L)[18],低于白洋淀(10.94 ng/L)[19]和北洛河(7.23 ng/L)[20];颗粒相 OCPs 浓度平均值高于汉江(HCHs 与 DDTs 之和,为 39.09 ng/g)[8],低于网湖湿地(丰、枯水期分别为 453.50、2473.00 ng/g)[21]、阿根廷内格罗河(648.56 ng/g)[22]。

2.1.2 鲁湖沉积物中 OCPs 污染特征 OCPs 具有低水溶性(S_W)和高辛醇—水分配系数(K_{OW})、土壤—水分

配系数(K_{OC})[23],易于沉淀在沉积物中,因此沉积物通常是湖泊 OCPs 的主要储存库。研究区的表层沉积物中 24 种 OCPs 均有检出,Σ_{24}OCPs 浓度范围为 0.47~14.16 ng/g(dw)(以干重计,下同),平均值为(3.31±2.89)ng/g(dw)。由图 2c 可知,整体上鲁湖北部沉积物相较于南部受 OCPs 污染更严重,点位 LH-3、LH-18 和 LH-22 OCPs 含量较高,分别位于鲁湖的北、西、东侧岸边。LH-3 处于三门湖渠入湖口,且岸边分布大量农田,农药施用频繁,鲁湖接收生活和农业污水汇入从而导致 OCPs 浓度升高。

研究区表层沉积物中 OCPs 的组成特征如图 3c 所示,含量占比最高的是 DRINs(40.80%±19.52%),其次是 DDTs(21.95%±15.67%)和 HCHs(18.99%±8.13%),单体则以艾氏剂(24.50%±22.73%)和狄氏剂(13.04%±13.63%)为主。艾氏剂是一种针对白蚁、蚱蜢和其他害虫的杀虫剂,在环境中易被转化为狄氏剂[24]。表层沉积物中艾氏剂和狄氏剂含量高的原因可能是艾氏剂对沉积物颗粒的吸附性强,更易于吸附沉降在沉积物中;同时,被阳光和细菌转化成的狄氏剂在沉积物中降解缓慢[25]。

与国内外水体相比较,鲁湖沉积物中 OCPs 含量处于较低水平,平均值低于黄土高原北洛河(8.68 ng/g)[5]和大冶湖(105.53 ng/g)[26]。与巢湖[27]、太湖[28]等长江流域其他湖泊相比,鲁湖整体 OCPs 污染水平较低,可能是因为鲁湖周边地区农业发展有限,历史农药施用规模较小,近年来长江中游区域环境治理有效。

表 1 鲁湖 OCPs 单体化合物检出特征*

Tab. 1 Detection characteristics of OCPs monomers in Lake Luhu

污染物	水体溶解相/(ng/L)				水体颗粒相/(ng/L)				沉积物/(ng/g(dw))			
	最小值	最大值	平均值	检出率/%	最小值	最大值	平均值	检出率/%	最小值	最大值	平均值	检出率/%
α-HCH	nd	0.31	0.10	97.44	nd	0.03	0.00	12.82	0.04	0.51	0.22	100.00
β-HCH	nd	0.61	0.35	89.74	nd	0.42	0.07	76.92	nd	0.94	0.16	79.49
γ-HCH	nd	0.33	0.11	87.18	nd	0.04	0.01	35.90	nd	0.17	0.03	89.74
δ-HCH	nd	1.02	0.14	74.36	nd	0.63	0.06	56.41	nd	3.44	0.28	61.54
o,*p*′-DDT	nd	0.46	0.05	56.41	nd	0.07	0.01	53.85	nd	0.34	0.02	71.79
p,*p*′-DDT	nd	nd	nd	0.00	nd	0.16	0.01	7.69	nd	0.16	0.01	15.38
o,*p*′-DDD	nd	0.40	0.02	38.46	nd	0.17	0.03	53.85	nd	0.75	0.15	46.15
p,*p*′-DDD	nd	0.03	0.00	51.28	nd	0.05	0.00	53.85	nd	0.33	0.10	89.74
o,*p*′-DDE	nd	0.66	0.07	46.15	nd	1.38	0.07	28.21	nd	2.23	0.20	74.36
p,*p*′-DDE	nd	0.25	0.03	41.03	nd	0.12	0.01	71.79	nd	1.43	0.33	84.62
艾氏剂	0.01	0.96	0.38	100.00	nd	2.05	0.12	66.67	nd	3.91	0.64	74.36
狄氏剂	nd	0.72	0.03	30.77	nd	0.13	0.02	51.28	nd	1.48	0.40	84.62
异狄氏剂	nd	0.20	0.03	79.49	nd	0.17	0.02	58.97	nd	0.86	0.04	23.08
异狄氏剂醛	nd	0.24	0.01	53.85	nd	0.11	0.01	20.51	nd	0.30	0.02	92.31
异狄氏剂酮	nd	0.06	0.01	56.41	nd	0.02	0.00	46.15	nd	0.11	0.04	94.87
顺式氯丹	nd	0.40	0.06	76.92	nd	0.09	0.00	7.69	nd	0.33	0.03	53.85
反式氯丹	nd	nd	nd	0.00	nd	3.74	0.17	20.51	nd	0.34	0.05	38.46
七氯	nd	0.13	0.04	89.74	nd	0.48	0.02	30.77	nd	3.13	0.25	89.74
环氧七氯	nd	0.22	0.04	53.85	nd	0.09	0.02	28.21	nd	0.06	0.00	64.10
α-硫丹	nd	nd	nd	0.00	nd	1.36	0.10	25.64	nd	0.17	0.03	74.36
β-硫丹	nd	1.80	0.30	53.85	nd	0.41	0.01	5.13	nd	0.36	0.01	10.26
硫丹硫酸盐	nd	0.45	0.15	97.44	nd	0.01	0.00	5.13	nd	0.16	0.03	82.05
HCB	nd	0.62	0.22	94.87	nd	0.09	0.01	33.33	nd	1.16	0.21	84.62
MXC	nd	1.64	0.06	43.59	nd	0.02	0.00	5.13	nd	1.31	0.05	30.77

* nd 表示未检出。

2.2 鲁湖 OCPs 来源解析

本文采用特征比值法对鲁湖水体和沉积物中的 HCHs 和 DDTs 进行来源解析。

2.2.1 HCHs 来源解析　HCHs 的主要来源为工业六六六和林丹,α-HCH/γ-HCH 常被用于指示环境中 HCHs

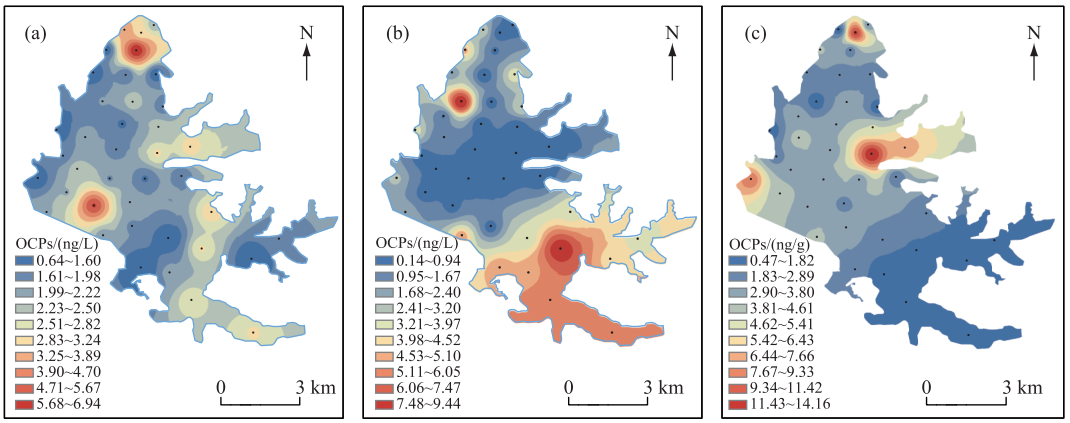

图 2 鲁湖 OCPs 空间分布特征:溶解相(a)、颗粒相(b)、沉积物(c)

Fig. 2 Spatial distribution of OCPs concentration in Lake Luhu: dissolved phase(a), suspended particulate matter(b), sediments (c)

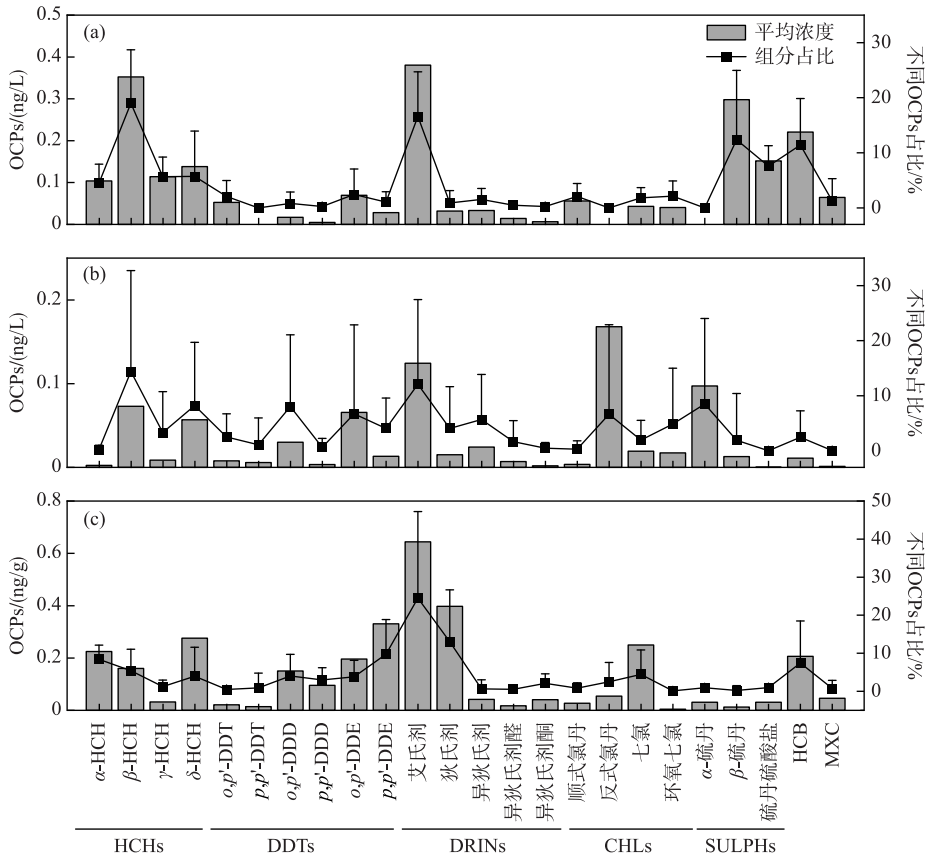

图 3 鲁湖 OCPs 组成特征:溶解相(a)、颗粒相(b)、沉积物(c)

Fig. 3 Composition characteristics of OCPs in Lake Luhu: dissolved phase(a), suspended particulate matter(b), sediments(c)

的主要来源[29]。一般认为比值小于 3 时表示有林丹输入,3≤α-HCH/γ-HCH≤7 时表示有工业 HCHs 输入,大于 7 时则表示可能来源于 HCHs 长距离传输。β-HCH 相较于其他 3 种异构体不易被降解,因此 β-HCH/(α-HCH+γ-HCH)可用于指示 HCHs 历史来源,比值≥0.5 表示 HCHs 为长时间降解残留,<0.5 则表示可能有新的输入。

研究区水体和沉积物的 α-HCH/γ-HCH 和 β-HCH/(α-HCH+γ-HCH)比值如图 4a 所示。水体中,81.6%的 α-HCH/γ-HCH<3,表明鲁湖 HCHs 主要来源于林丹输入或再排放;89.5%的 β-HCH/(α-HCH+γ-HCH)≥0.5,表明鲁湖水体中的 HCHs 主要为历史残留,存在少量新输入。与水体相比,沉积物中 α-HCH/γ-HCH 比值差异明显,51.3%的点位比值大于 7,表明沉积物中 HCHs 为混合来源,其中主要来源可能为长距离传输。沉积物中 42.6%的 β-HCH/(α-HCH+γ-HCH)≥0.5,说明鲁湖沉积物中 HCHs 既有历史残留,也有新的输入。鲁湖流域土地利用类型中林地占比约为 15%[30],而林丹被允许用于白蚁控制,HCHs 新输入可能来自附近林地防治病虫害的使用。

2.2.2 DDT 来源解析　DDE 的环境持久性通常比 DDT 更强,因此当环境中 DDT 停止输入后代谢物 DDD 和 DDE 的水平将高于母体 DDT 的水平,因此(DDE+DDD)/DDT 的比值可判断 DDT 的降解程度,该比值≥1 时表示来源为历史残留,比值<1 时表示有新的农药污染输入。DDT 在好氧和厌氧条件下可被微生物分别降解为 DDE 和 DDD[31],因此 DDE/DDD 的比值可初步判断 DDT 的降解环境,比值大于 1 表示有氧环境,小于 1 表示厌氧环境。

研究区水体和沉积物中 DDE/DDD 和(DDE+DDD)/DDT 比值如图 4b 所示。沉积物中 97.4%点位的(DDE+DDD)/DDT≥1,表明沉积物中 DDT 主要为历史残留,施用时间较长,大部分已降解为 DDE 和 DDD。水体中 32 个点位检出 DDT,其中 84.4%的点位(DDE+DDD)/DDT 比值≥1,表明鲁湖水体中 DDTs 主要为历史残留污染,点位 LH-20、LH-25、LH-18 可能存在新输入,位于鲁湖中部湖岸,与沉积物 OCPs 含量高值区基本一致。水体和沉积物中均有超过 70%的点位 DDE/DDD<1,说明鲁湖 DDTs 降解以厌氧环境为主。

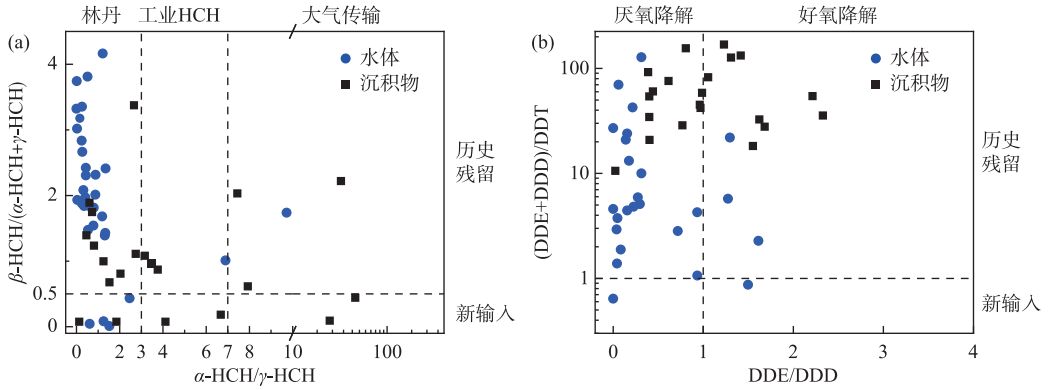

图 4 鲁湖水体和沉积物中 HCHs、DDTs 来源解析

Fig. 4 Source apportionment of HCHs and DDTs in the water and sediment of Lake Luhu

2.3 鲁湖 OCPs 多介质传输规律

2.3.1 OCPs 多介质赋存特征　在沉积物—水中的介质交换是 POPs 在水生环境中传输的重要过程[32],HCHs、DDTs、CHLs、SULPLHs、DRINs 和 OCPs 在溶解相(DP)、颗粒相(SPM)和沉积物(SD)间的 cos θ 值结果如图 5 所示。DP 与 SD 之间的相似性较强(cos θ=0.69),反映了 OCPs 在溶解相和沉积物中具有相似的排放源和环境过程。同时,颗粒相与其他两种介质间的相似性较弱(0.09<cos θ<0.69),这与 OCPs 在颗粒相中呈现不同的浓度和组分分布(图 1 和图 2)是相一致的。HCHs 在水和悬浮颗粒物(cos θ=0.69)、沉积物(cos θ=0.59)之间呈现出较高的相似性,与 HCHs 的来源解析结果相符,特征比值表明沉积物中的 HCHs 混合来源既有与水体相似的林丹输入,也与水体间发生迁移传输。

由于 OCPs 单体间理化性质存在差异,不同 OCPs 在水体和沉积物间具有不同的分配行为[33],影响其在

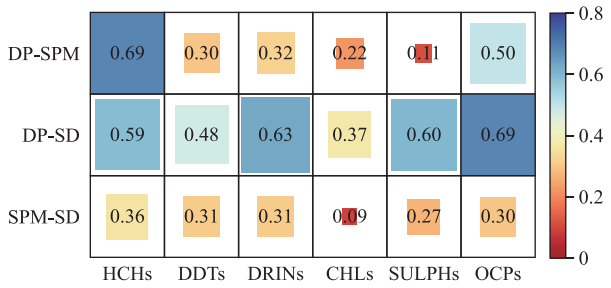

图 5 鲁湖不同介质间 OCPs 的余弦相似度(cos θ)

Fig. 5 The cosine theta similarity metric (cos θ) of OCPs between different medias in Lake Luhu

湖泊环境中的归趋。OCPs 在溶解相—颗粒相间的分配系数(K_d)和水—沉积物间的加权分配系数(K_{OC})结果如表 2 所示。lg K_d 大部分小于 0,水体中的 OCPs 主要分布在溶解相中。污染物的 K_{OW} 是影响悬浮颗粒物吸附能力的主要因素,本研究中 lg K_d 与 lg K_{OW} 之间存在正相关性($P=0.016$,$k=0.40$,$R^2=0.23$),表明随着 K_{OW} 的增加,水体中的 OCPs 更易向悬浮颗粒物迁移。

表 2 鲁湖 OCPs 的分配系数

Tab. 2 Partitioning coefficients of OCPs in Lake Luhu

污染物	K_d	K_{OC}	lg K_d	lg K_{OC}	lg K_{OW}	lg K_{OC} *[21]
硫丹硫酸盐	0.00	7.96	−2.81	0.90	3.64	3.20
γ-HCH	0.13	3.46	−0.88	0.54	3.72	3.49
β-HCH	0.25	31.32	−0.61	1.50	3.80	3.36
α-HCH	0.03	78.97	−1.47	1.90	3.81	3.81
δ-HCH	0.85	56.53	−0.07	1.75	4.14	3.82
狄氏剂	0.21	366.85	−0.68	2.56	4.55	3.87
环氧七氯	0.04	2.88	−1.41	0.46	4.56	3.98
异狄氏剂醛	0.20	19.66	−0.71	1.29	4.80	3.60
异狄氏剂酮	0.71	241.48	−0.15	2.38	4.99	4.30
HCB	0.07	17.65	−1.18	1.25	5.44	4.45
异狄氏剂	0.70	24.28	−0.16	1.39	5.45	5.20
o,*p*′-DDD	1.53	21.33	0.19	1.33	5.87	5.19
o,*p*′-DDE	0.90	38.27	−0.05	1.58	6.00	5.19
p,*p*′-DDD	0.26	68.26	−0.58	1.83	6.02	5.00
七氯	4.75	47.09	0.68	1.67	6.10	4.38
顺式氯丹	0.15	17.92	−0.83	1.25	6.10	5.50
反式氯丹	—	5.91	—	0.77	6.22	5.50
艾氏剂	0.37	51.41	−0.43	1.71	6.50	4.69
p,*p*′-DDE	1.33	253.07	0.13	2.40	6.51	5.00
o,*p*′-DDT	0.20	52.40	−0.71	1.72	6.79	5.35

* 研究区水体中反式氯丹含量低,溶解相反式氯丹均低于检出限(见表 1),计算溶解相—颗粒相间的分配系数(K_d)的结果无物理意义,因此反式氯丹主要基于 K_{OC} 讨论其在水—沉积物间的分配。

水—沉积物间的 lg K_{OC} 平均值介于 0.46~2.56,均小于对应的实验值 lg K_{OC}*。lg K_{OC} 与 lg K_{OW} 之间不存在显著相关性($P=0.35$,$R^2=0.048$),可能的原因是实验值 lg K_{OC}* 通过土壤—水体系计算而来,湖泊沉积物含水量明显更高,OCPs 在沉积物中的分配和赋存会存在差异。同时,鲁湖属于富营养湖泊,沉积物有机质环境复杂,富营养化水平可能影响湖泊中 OCPs 的赋存和积累[34]。鲁湖沉积物 TN 含量为 193.21~

1352.36 mg/g,TP 含量为 195.24~1375.10 mg/g,斯皮尔曼相关性分析结果显示,沉积物 Σ_{24}OCPs 浓度与 TN、TP 浓度具有较强的正相关性(相关系数分别为 0.23 和 0.27),DDTs 与 TN、TP 含量呈现显著正相关,SULPHs 与 TP 含量呈现显著正相关($P<0.05$)。

2.3.2 OCPs 沉积物—水传输行为　为进一步探讨鲁湖 OCPs 的沉积物—水传输行为,选取检出率较高的 10 种 OCPs——硫丹硫酸钠、α-HCH、β-HCH、γ-HCH、δ-HCH、狄氏剂、HCB、七氯、艾氏剂、*p*,*p*′-DDE(按 K_{OW} 大小排序),计算研究区典型 OCPs 的沉积物—水逸度分数(ff_{SW}),结果如图 6 所示。部分点位的 ff_{SW} 等于 1,是因为对应采样点水体中该种 OCP 未检出。OCPs 在研究区的迁移行为存在较大差异,整体上 ff_{SW} 值随 K_{OW} 的增加呈下降趋势。α-HCH 的 ff_{SW} 大于 0.7,表现为明显由沉积物向水体中的扩散行为,沉积物是源,水体是汇;硫丹硫酸钠、γ-HCH、β-HCH、δ-HCH、狄氏剂的 ff_{SW} 呈现较大幅变化,平均值位于平衡区间(0.3~0.7),说明主要处于水沙平衡状态,但其传输方向在不同点位存在差异;高 K_{OW} 的 HCB、七氯、艾氏剂、*p*,*p*′-DDE ff_{SW} 小于 0.3,表现为由水体向沉积物的沉积行为,沉积物是汇。因此,鲁湖沉积物是高 K_{OW} OCPs 的汇,但也可能是 α-HCH 等低 K_{OW} OCPs 的二次释放源。

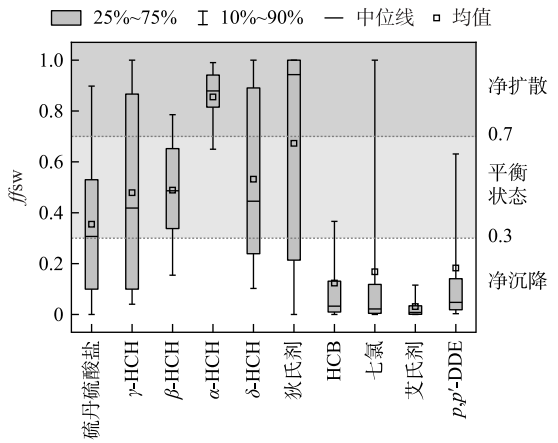

图 6 鲁湖水体和沉积物间的逸度分数 ff_{SW}

Fig. 6 Fugacity fraction (ff_{SW}) between water and sediment in Lake Luhu

3 结论

1)鲁湖水体和沉积物中 24 种 OCPs 均有检出,水体中溶解相和颗粒相 Σ_{24}OCPs 浓度分别为 0.64~6.97、0.06~5.61 ng/L,沉积物中 Σ_{24}OCPs 含量为 0.47~14.16 ng/g。OCPs 高值点主要出现在鲁湖湖口和村庄边,总体上与国内其他水域相比,OCPs 含量较低。从 OCPs 组成上来看,HCHs、DDTs 和 DRINs 为鲁湖水体和沉积物的主要污染物。

2)对 HCHs、DDTs 这两种典型 OCPs 进行来源解析,结果表明,鲁湖水体和沉积物中 HCHs 的主要来源分别为农业林丹施用和混合来源,以历史残留为主,部分沉积物点位可能存在新输入;水体和沉积物中 DDTs 主要来源于历史施用,在厌氧环境中发生降解。

3)基于余弦相似度、分配系数和逸度法分析鲁湖沉积物—水间 OCPs 传输,水体中的 OCPs 主要分布在溶解相中,K_{OW} 大的 OCPs 更易分配于悬浮颗粒物中,而水—沉积物间的 lg K_{OC} 与 lg K_{OW} 之间无显著相关性。水体溶解相和沉积物之间具有较强的相似性,水和沉积物间的逸度分数(ff_{SW})随 K_{OW} 的增加而减小,α-HCH 等表现为从沉积物向水体中扩散,而高 K_{OW} 的 HCB、七氯、艾氏剂、*p*,*p*′-DDE 表现为从水体向沉积物中沉积。

4 参考文献

[1] Sun JT, Pan LL, Tsang DCW *et al*. Organic contamination and remediation in the agricultural soils of China: A critical review. *Science of*

the Total Environment, 2018, **615**: 724-740. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.09.271.

[2] Pathak VM, Verma VK, Rawat BS *et al*. Current status of pesticide effects on environment, human health and it's eco-friendly management as bioremediation: A comprehensive review. *Frontiers in Microbiology*, 2022, **13**: 962619. DOI: 10.3389/fmicb.2022.962619.

[3] Mrema EJ, Rubino FM, Brambilla G *et al*. Persistent organochlorinated pesticides and mechanisms of their toxicity. *Toxicology*, 2013, **307**: 74-88. DOI: 10.1016/j.tox.2012.11.015.

[4] Tudi M, Daniel RH, Wang L *et al*. Agriculture development, pesticide application and its impact on the environment. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2021, **18**(3): 1112. DOI: 10.3390/ijerph18031112.

[5] Zou B, Zhang H, Wang ZL *et al*. Distribution, source and ecological risk assessment of organochlorine pesticides in surface sediments of the Beiluo River on the Loess Plateau. *Earth and Environment*, 2023, **51**(6): 641-654. [邹彬, 张涵, 王芝麟等. 黄土高原北洛河表层沉积物中有机氯农药的分布、来源及生态风险评估. 地球与环境, 2023, **51**(6): 641-654.]

[6] Li H, Qi SH, Jin MY *et al*. Distribution and ecological risk assessment of organochlorine pesticides in surface soil of Fuzhou City, China. *Safety and Environmental Engineering*, 2016, **23**(4): 77-82. [李绘, 祁士华, 金梦云等. 福州表层土壤有机氯农药分布特征与生态风险评价. 安全与环境工程. 2016, **23**(4): 77-82.]

[7] Kan KC, Gu XH, Li HM *et al*. Distribution and risk assessment of OCPs in surface water, sediments, and fish from Lake Gucheng and inflow and outflow rivers. *Environmental Science*, 2020, **41**(3): 1346-1356. DOI: 10.13227/j.hjkx.201909043. [阚可聪, 谷孝鸿, 李红敏等. 固城湖及出入湖河道表层水体、沉积物和鱼体中有机氯农药分布及风险评估. 环境科学, 2020, **41**(3): 1346-1356.]

[8] Liu J, Qi SH, Yao J *et al*. Contamination characteristics of organochlorine pesticides in multimatrix sampling of the Hanjiang River Basin, southeast China. *Chemosphere*, 2016, **163**: 35-43. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.07.040.

[9] Eggleton J, Thomas KV. A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. *Environment International*, 2004, **30**(7): 973-980. DOI: 10.1016/j.envint.2004.03.001.

[10] Li B, Wan RR, Yang GS *et al*. Exploring the spatiotemporal water quality variations and their influencing factors in a large floodplain lake in China. *Ecological Indicators*, 2020, **115**: 106454. DOI: 10.1016/j.ecolind.2020.106454.

[11] 王忠法. 湖北省湖泊志. 武汉: 湖北科学技术出版社, 2015.

[12] Ji WH, Guo NC, Xu J *et al*. Carbon and nitrogen isotope characterization and source analysis of sediments from shallow lakes in the middle of Yangtze River. *Journal of Hydroecology*, 2018, **39**(6): 8-15. DOI: 10.15928/j.1674-3075.2018.06.002. [冀文豪, 郭匿春, 徐军等. 长江中游浅水湖泊沉积物碳氮同位素特征及其来源分析. 水生态学杂志, 2018, **39**(6): 8-15.]

[13] Ding Y, Huang HF, Li H *et al*. Residues of organochlorine pesticides (OCPs) in water and sediments from Nansha mangrove wetland. *Environmental Science*, 2017, **38**(4): 1431-1441. DOI: 10.13227/j.hjkx.201609019. [丁洋, 黄焕芳, 李绘等. 广州南沙红树林湿地水体和沉积物中有机氯农药的残留特征. 环境科学, 2017, **38**(4): 1431-1441.]

[14] Don M. Finding fugacity feasible, fruitful, and fun. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2004, **23**(10): 2282-2289. DOI: 10.1897/03-465.

[15] Yu Y, Xing XL, Cheng C *et al*. Pollution characteristics of organochlorine pesticides in water and sediments of huixian karst wetland in Guilin. *Environmental Science*, 2023, **44**(3): 1387-1396. DOI: 10.13227/j.hjkx.202204304. [余悦, 邢新丽, 程铖等. 桂林会仙岩溶湿地水体与沉积物中有机氯农药污染特征. 环境科学, 2023, **44**(3): 1387-1396.]

[16] Wang L, Jia HL, Liu XJ *et al*. Historical contamination and ecological risk of organochlorine pesticides in sediment core in northeastern Chinese river. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2013, **93**: 112-120. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2013.04.009.

[17] He Y, Song K, Yang C *et al*. Suspended particulate matter (SPM)-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in lakes and reservoirs across a large geographical scale. *Science of the Total Environment*, 2021, **752**: 142863. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.142863.

[18] Ruge BZ, Muir D, Helm P *et al*. Concentrations, trends, and air-water exchange of PCBs and organochlorine pesticides derived from passive samplers in lake superior in 2011. *Environmental Science & Technology*, 2018, **52**(24): 14061-14069. DOI: 10.1021/acs.est.8b04036.

[19] Duan ZS, Liu FY, Shen X *et al*. Residual characteristics and health risk assessment of organochlorine pesticides in Baiyangdian water environment. *Safety and Environmental Engineering*, 2021, **28**(5): 161-175. [段哲珊, 刘府延, 沈翔等. 白洋淀水体中有机氯农药的残留特征及其健康风险评估. 安全与环境工程,2021, **28**(5): 161-175.]

[20] Guo JP, Chen WW, Wu ML *et al*. Distribution, sources, and risk assessment of organochlorine pesticides in water from Beiluo river, Loess Plateau, China. *Toxics*, 2023, **11**(6): 496. DOI: 10.3390/toxics11060496.

[21] Zhang JW, Sun W, Shi CH *et al*. Investigation of organochlorine pesticides in the Wang lake wetland, China: Implications for environmental processes and risks. *Science of the Total Environment*, 2023, **898**: 165450. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2023.165450.

[22] Arias AH, Oliva AL, Ronda AC *et al*. Large-scale spatiotemporal variations, sources, and risk assessment of banned OCPs and PAHs in suspended particulate matter from the Negro river, Argentina. *Environmental Pollution*, 2023, **320**: 121067. DOI: 10.1016/j.envpol.2023.121067.

[23] Shen L, Wania F. Compilation, evaluation, and selection of physical-chemical property data for organochlorine pesticides. *Journal of*

Chemical & Engineering Data, 2005, **50**(3): 742-768. DOI: 10.1021/je049693f.

[24] Huang HF, Liu HF, Xiong S *et al*. Rapid transport of organochlorine pesticides (OCPs) in multimedia environment from karst area. *Science of the Total Environment*, 2021, **775**: 145698. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.145698.

[25] Pang SM, Lin ZQ, Li JY *et al*. Microbial degradation of aldrin and dieldrin: Mechanisms and biochemical pathways. *Frontiers in Microbiology*, 2022, **13**: 713375. DOI: 10.3389/fmicb.2022.713375.

[26] Lei B, Wang X, Wang L *et al*. Combining chemical analysis and toxicological methods to access the ecological risk of complex contamination in Daye Lake. *Science of the Total Environment*, 2024, **944**: 173690. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2024.173690.

[27] Wang Y, Liu GJ, Liu RQ. Distribution and ecological risk assessment of organochlorine pesticides in surface water and sediment samples of Lake Chaohu and its inflow rivers. *Environmental Chemistry*, 2019, **38**(3): 669-678. [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. 环境化学, 2019, **38**(3): 669-678.]

[28] Wang D, Wang YK, Singh VP *et al*. Ecological and health risk assessment of PAHs, OCPs, and PCBs in Taihu Lake basin. *Ecological Indicators*, 2018, **92**: 171-180. DOI: 10.1016/j.ecolind.2017.06.038.

[29] Yang XW, Wei ZY, Yi JP *et al*. Distribution, sources and transport of HCHs and DDTs in the Yuquandong spring system from Zigui County, Hubei Province. *Bulletin of Geological Science and Technology*, 2024, **43**(3): 311-322. [杨秀雯, 魏志莹, 易佳佩等. 湖北秭归鱼泉洞泉域系统中六六六(HCHs)和滴滴涕(DDTs)的分布、来源与迁移. 地质科技通报, 2024, **43**(3): 311-322.]

[30] 饶科. 富营养化浅水湖泊浮游植物群落环境驱动因子及内源污染研究——以鲁湖和后官湖为例[学位论文]. 武汉: 武汉大学, 2019.

[31] Li YY, Niu JF, Shen ZY *et al*. Spatial and seasonal distribution of organochlorine pesticides in the sediments of the Yangtze Estuary. *Chemosphere*, 2014, **114**: 233-240. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2014.04.112.

[32] Wang YL, Feng YY, Chen YL *et al*. Annual flux estimation and source apportionment of PCBs and PBDEs in the middle reach of Yangtze River, China. *Science of the Total Environment*, 2023, **885**: 163772. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2023.163772.

[33] Li HY, Duan DD, Beckingham B *et al*. Impact of trophic levels on partitioning and bioaccumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons in particulate organic matter and plankton. *Marine Pollution Bulletin*, 2020, **160**: 111527. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2020.111527.

[34] Zhao ZH, Zhang L, Deng JM *et al*. The potential effects of phytoplankton on the occurrence of organochlorine pesticides (OCPs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water from Lake Taihu, China. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2015, **17**(6): 1150-1156. DOI: 10.1039/c5em00025d.