

赵培培,熊俊武,张超,等.潮水洞岩溶系统中有机氯农药的时空分布特征,来源与迁移[J].中国环境科学,2025,45(1):292-301.

Zhao P P, Xiong J W, Zhang C, et al. Temporal and spatial distribution, sources, and transport of organochlorine pesticides in the Chaoshuidong karst system [J]. China Environmental Science, 2025,45(1):292-301.

潮水洞岩溶系统中有机氯农药的时空分布特征,来源与迁移

赵培培^{1,2},熊俊武^{1,2},张超^{1,2},杨秀雯^{1,2},秦超杰³,钱喆⁴,赵亚辉^{1,2},张学明⁵,刘伟³,祁士华^{1,4},陈伟^{1,2,3,4,6*}
(1.中国地质大学(武汉)环境学院,湖北武汉430078; 2.中国地质大学(武汉)地下水与健康教育部重点实验室,湖北武汉430078; 3.中国地质大学(武汉)地质调查研究院,湖北武汉430074; 4.中国地质大学(武汉)生物地质与环境地质国家重点实验室,湖北武汉430078; 5.山东省地质矿产勘查开发局第五地质大队,山东泰安271000; 6.湖北省地质局,资源与生态环境地质湖北省重点实验室,湖北武汉430034)

摘要:为研究岩溶地下水易受地表污染物影响的问题,选取了湖北宜昌一典型岩溶泉域——潮水洞为研究对象,采集了一年四季的水体、土壤和沉积物样品,分析了有机氯农药(OCPs)在岩溶泉系统中的污染特征、来源及迁移过程。结果表明,潮水洞地表水和泉水中OCPs的平均浓度为8.25ng/L和5.11ng/L,土壤及沉积物中OCPs的平均浓度分别为15.9ng/g和12.6ng/g。与其他地区相比,潮水洞岩溶泉域中OCPs的污染处于较低水平,其季节性变化特点与当地水文地质条件及OCPs迁移过程密切相关。HCHs和DDTs的特征比值溯源结果显示,水体和沉积物中的HCHs主要来源于林丹(γ -HCH)的输入,土壤中的HCHs则主要来源于工业HCHs的输入;DDTs在水体、土壤和沉积物3种介质中都是属于混合来源,即来源于工业DDT和三氯杀螨醇。研究表明,补给区土壤中OCPs对上游地表水中OCPs的贡献率为87.8%,对泉水的贡献率为58.3%,排泄区泉水中OCPs对泉沉积物中OCPs的贡献率为64.2%。OCPs可通过地表迁移和地下迁移两种方式从补给区迁移至排泄区污染水体。

关键词:岩溶泉系统;有机氯农药;多介质迁移;污染分布;来源解析

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2025)01-0292-10

Temporal and spatial distribution, sources, and transport of organochlorine pesticides in the Chaoshuidong karst system.
ZHAO Pei-pei^{1,2}, XIONG Jun-wu^{1,2}, ZHANG Chao^{1,2}, YANG Xiu-wen^{1,2}, QIN Chao-jie³, QIAN Zhe⁴, ZHAO Ya-hui^{1,2}, ZHANG Xue-ming⁵, LIU Wei³, QI Shi-hua^{1,4}, CHEN Wei^{1,2,3,4,6*} (1.School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430078, China; 2.Key Laboratory of Groundwater Quality and Health, Ministry of Education, China University of Geosciences, Wuhan 430078, China; 3.Institute of Geological Survey, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China; 4.State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, China University of Geosciences, Wuhan 430078, China; 5.The Fifth Geological Brigade of Shandong Geological and Mineral Exploration and Development Bureau, Tai'an 271000, China; 6.Hubei Key Laboratory of Resources and Eco-Environment Geology, Hubei Geological Bureau, Wuhan 430034, China). *China Environmental Science*, 2025,45(1): 292-301

Abstract: This study investigated the susceptibility of karst groundwater from surface pollution. A typical karst spring system (the Chaoshuidong in Yichang, Hubei Province of China) was selected to analyze the contamination characteristics, sources, and transport processes of organochlorine pesticides (OCPs). Water, soil, and sediment samples were collected in four seasons for OCP analysis. The results showed that the average concentrations of OCPs in surface water, spring water, soil and sediment samples from Chaoshuidong system were 8.25ng/L, 5.11ng/L, 15.9ng/g and 12.6ng/g, respectively. OCPs concentrations in the Chaoshuidong system were relatively lower than in other regions, with seasonal fluctuations closely correlated to hydrogeological conditions and OCPs transport dynamics. Composition analysis of hexachlorocyclohexanes (HCHs) and dichlorodiphenyltrichloroethanes (DDTs) indicated that HCHs were primarily from agricultural inputs of Lindane(γ -HCH) in the water and sediments, while the technical HCH dominated in the soils. DDTs were mainly a mixture of inputs from technical DDT and dicofol pesticide in all three media. The contribution of OCPs from the soils in the recharge area to the upstream surface water and to the spring water was 87.8% and 58.3%,

收稿日期: 2024-06-03

基金项目:国家重点研发计划“场地土壤污染成因与治理技术”重点专项项目(2019YFC1805502);国家自然科学基金青年项目(41907327,42007178);中国地质调查局地质调查项目(DD2019082);中国地质大学(武汉)中央高校基本科研业务费特色学科团队专项项目(G1323523063);资源与生态环境地质湖北省重点实验室开放基金资助项目(HBREGKFJJ-202301)

* 责任作者,副教授,wei.chen@cug.edu.cn

respectively, and the contribution of OCPs from the spring water in the discharge area to the spring sediments was 64.2%. This study demonstrated that OCPs can be rapidly transported from recharge area to discharge area through two primary pathways: surface transport and underground transport, subsequently contaminating water bodies.

Key words: karst spring system; organochlorine pesticides (OCPs); multi-media transport; distribution; source appointment

有机氯农药(OCPs)是一类高效的杀虫剂,具有较高的生物毒性和遗传毒性.虽在 20 世纪 80 年代以来各国已陆续禁止 OCPs 的使用,但它们的全球迁移性和持久性使得其至今仍可以在水体^[1-2]、土壤^[3-4]及沉积物^[1,5-6]环境中广泛检出.这类污染物在进入环境后会通过地表径流和渗透被输送至地表水和地下水^[7],从而对生态系统和人类健康构成严重威胁.

特别地,在岩溶地区,地下水作为人类重要的饮用水资源^[8],其安全问题尤为重要.但由于岩溶区特殊的水文地质结构,地表污染物能够轻易穿透浅薄土壤通过岩溶裂隙或落水洞等进入含水层^[9],这使得岩溶地区的地表水和地下水遭受严重污染^[6,10-11],从而对地下水水质和水资源安全构成了严重威胁^[12].多年来,对于岩溶地区 OCPs 的分布与来源已有一定的研究^[1,4],但对于 OCPs 在岩溶区地表和地下环境中的迁移过程尚未得到充分的研究^[5].因此,深入研究岩溶地区 OCPs 的迁移过程,对于全面评估岩溶地下水农药污染的现状,预测其环境风险,制定有效的地下水保护措施具有重要的科学价值和现实意义.

宜昌作为湖北省的典型岩溶区域,长期以农业生产为主^[13].潮水洞岩溶泉作为当地重要的饮用水源地之一,具备独立的地下水补给区和排泄区^[14].该区域的岩溶地貌特征,如溶洞,地下河以及由地下水排泄形成的岩溶泉,在中国其他岩溶地区亦普遍存在.同时,岩溶地区水体所包括的地表径流和地下暗河^[15]也为 OCPs 等污染物质的迁移提供了共通的途径.因此,本文以宜昌潮水洞岩溶泉域为研究对象,旨在系统地探究 OCPs 在岩溶泉系统中的迁移过程.分析潮水洞多介质环境中 OCPs 的浓度,组成和分布特征;解析潮水洞岩溶泉系统中 OCPs 的来源;从地表和地下两个维度去探究整个岩溶泉系统中 OCPs 的迁移过程.研究结果将为岩溶区农药污染的防控提供科学依据,为相关部门制定针对性的环境保护政策和实施有效的治理措施提供理论参考.

1 材料与方法

1.1 研究区概况

潮水洞位于湖北省宜昌市点军区潮水河流域(图 1(a)~(b)),总体为岩溶槽谷地貌,该地区属于亚热带季风气候,降雨量的季节变化和空间差异明显^[16],雨水主要集中在夏季.该流域(图 1(c)~(d))出露寒武系下统底部水井沱组(ϵ_{1s})到寒武系中统覃家庙组(ϵ_{2q})地层,其中,石碑组(ϵ_{1sh})作为潮水河流域稳定的隔水层将潮水河流域一分为二,上部石龙洞组(ϵ_{1sl})和天河板组(ϵ_{1t})为潮水河流域两大主要含水层^[17].潮水河流域在降雨补给的雨期和无有效降雨补给的无雨期具有两种不同流量,雨期潮水河总径流量的变化主要取决于降雨量,而无雨期潮水河总径流量的变化则是取决于潮水洞地下水的排泄^[14].潮水洞三大主要土壤类型是黄土,紫土和石灰土,pH 值在 4.8~6.5 之间,总有机碳(TOC)含量在 15.1~30.0g/kg 之间^[18].此外,当地土层结构松散,不平整度高,厚度变化在 0~4m^[11].这些土层特性与潮水洞特殊的水文地质条件使得污染物可快速穿透表层土壤进入地下水,并通过地下暗河及潮水河等多种方式迁移至下游泉水.

1.2 样品采集

于 2021 年 4 月(春),7 月(夏),10 月(秋)和 2022 年 1 月(冬)在潮水河流域采集了表层土壤,河流沉积物,地表水,泉水及泉沉积物样品.根据当地水文地质条件,在补给区采集了 2 个水样(上游地表水样 CRW1 和下游地表水样 CRW2),2 个表层土壤样品(CRS1,CRS2),1 个表层沉积物样品(CRSD);在排泄区(距补给区约 2.5km)采集了 1 个泉水样品(CDW)及对应的泉沉积物样品(CDSD),并在洞口附近采集 1 份表层土壤样品(CDS),具体的采样位置及点位信息如图 1(b)所示.水样使用经过样品润洗后的 2L 琥珀色玻璃瓶采集;土样和沉积物样品均用干净的不锈钢铲采集,每个点位的土样均是在 50m×50m 范围内采集 4 个方向的土壤样品(0~20cm)混合成复合样品后使用铝箔包裹,沉积物样品则是在对应点位采集 3 份样品(0~2cm)均匀混合后用干净铝箔包裹,铝

箱包裹后的土样和沉积物样品均被密封在干净的聚乙烯密实袋中运回实验室。

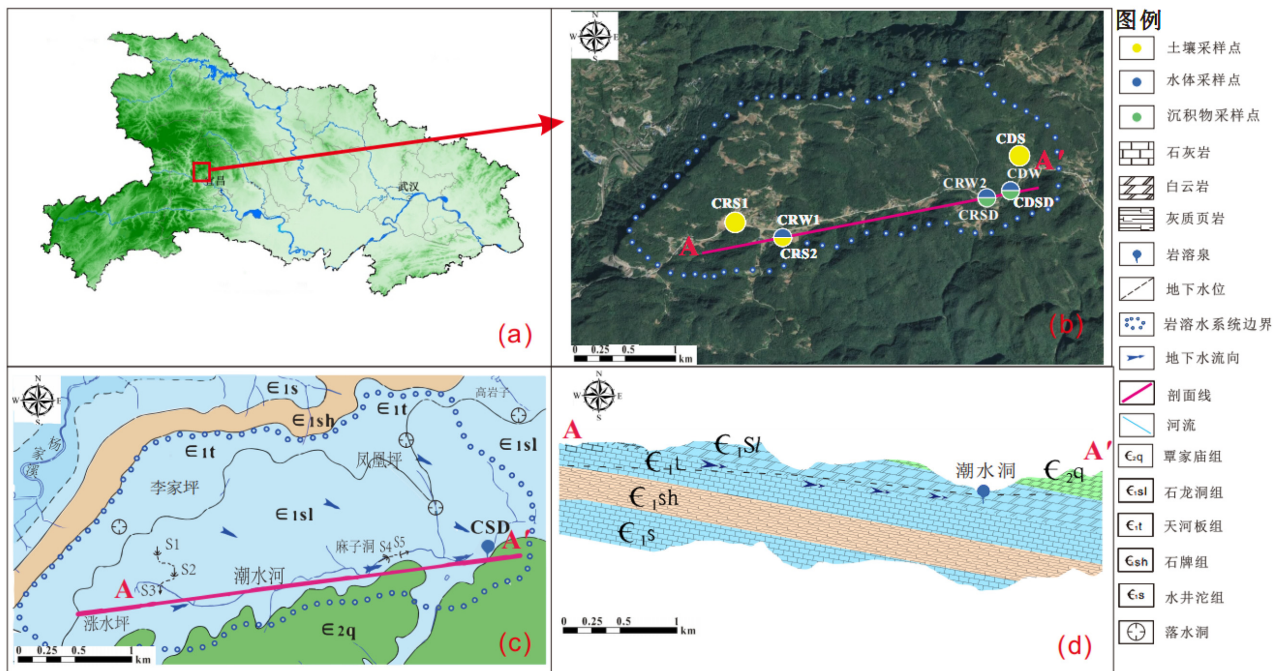


图 1 研究区采样点位及水文地质图

Fig.1 Sampling locations and hydrogeological map of the study area

a.研究区区位,b.样品采样点位分布,c.研究区水文地质平面图,d.研究区水文地质剖面图

1.3 实验试剂和药品

分析所用的 23 种 OCPs 的标准物质购自 o2si Smart Solution(美国),2 种回收率指示物四氯间二甲苯(TCmX)和十氯联苯(PCB209)购自 Accustandard(美国),内标五氯硝基苯(PCNB)购自 Supelco(美国),实验所需的二氯甲烷,正己烷,丙酮,异辛烷等均是色谱纯级,购于美国 Thermo Fisher 公司;中性氧化铝(100~200 目)及无水硫酸钠购自国药集团,层析柱硅胶(100~200 目)购自青岛谱科分离材料有限公司。

1.4 样品前处理与仪器分析

土壤样品及沉积物样品在进行前处理之前使用冻干机冻干,称量 10.0g 样品并加入少量无水硫酸钠(经马弗炉 450℃ 烧 4h),在样品中加入 20ng 回收率指示物(TCmX 和 PCB209)后用 160mL 二氯甲烷在 45℃ 的水浴锅中索式抽提 24h.水样使用 1L 量筒准确量取置于分液漏斗中,接着向水样(1L)中加入 20ng 回收率指示物,选用二氯甲烷进行萃取,每次 30mL,萃取 3 次.所有萃取液采用旋转蒸发器浓缩至 5mL 左右,加入 5mL 正己烷进行溶剂置换后继续浓缩至 2~3mL.浓缩后的样品经过已去活的硅胶氧化

铝层析柱($v/v=2:1$)净化去除杂质,并使用正己烷和二氯甲烷混合溶液($v/v=3:2$)进行淋洗.淋洗液再经旋转蒸发浓缩至 0.5mL,使用异辛烷转移至 2mL 细胞瓶,用柔和的高纯氮气(>99.999%)将目标溶液吹至 0.2mL,加入 20ng 内标物 PCNB 冷冻(-20℃)保存至上机。

仪器分析参考黄焕芳等^[1]的方法,并在此基础上稍作改进.详细的仪器设置及参数如下:使用气相色谱-电子俘获检测器(GC-ECD,美国 Agilent 7890A)进行分析,色谱柱为 DB-5MS (30.0m×0.32mm×0.25μm),进样器和检测器温度分别设置为 290℃ 和 300℃.升温程序如下:柱温箱温度从 100℃ 开始(平衡时间 2min),以 6℃/min 的速度上升到 220℃,以 4℃/min 的速度上升到 250℃,以 1℃/min 的速度上升到 253℃,最后以 10℃/min 的速度达到 290℃,保持 15min.使用含有不同浓度的 OCPs(10,20,50,100,150,200ng/mL)和 100ng/mL 的 PCNB 作为内标的标曲溶液对目标物进行定量分析。

1.5 质量保证与质量控制

样品前处理和分析过程中严格执行质量控

制与质量保证.每批实验设置一个程序空白样品和一个平行样品,并在每天的仪器分析中添加一个质量控制标准样品(100ng/mL)和溶剂空白样品以检查可能的干扰和交叉污染,同时方便进行后期的仪器校正.样品前处理之前加入回收率指示物(TCmX 和 PCB209)用于监控整个前处理过程的质量,其回收率范围在 85%~109%之间,本研究所有的数据均进行过回收率校正.根据 3 倍信噪比(S/N)计算方法检出限(MDL),水样的方法检出限为 0.01~0.02ng/L,土壤和沉积物样品的方法检出限(以干重计)为 0.01~0.02ng/g.空白样待测组分均低于检出限,平行样品的相对标准偏差小于 20%.

1.6 数据分析

将 23 种 OCPs 分为 8 类:HCB(六氯苯),HCHs(六六六,包括 α -HCH, β -HCH, γ -HCH, δ -HCH),DDTs(滴滴涕,包括 o,p' -DDT, p,p' -DDT, o,p' -DDE, p,p' -DDE, o,p' -DDD 和 p,p' -DDD),CHLs(氯丹,包括 α -氯丹和 β -氯丹),DRINs(包括艾氏剂,狄氏剂,异狄氏剂和异狄氏剂醛),EDNOs(硫丹,包括 α -硫丹, β -硫丹和硫丹硫酸盐),HEPTs(包括七氯,环氧七氯),MXC(甲氧滴滴涕).在进行数据统计时,低于 MDL 的含量数据使用 1/2MDL 进行统计计算.使用 IBM SPSS 27 对 OCPs 结果进行差异性分析(Mann-Whitney 检验)并检验不同组分 OCPs 之间的相关性(Spearman 相关性分析),上述两种分析均在显著性水平 $P=0.05$ 的条件下进行,以确保结果的统计学显著性.在分析 OCPs 在不同介质中迁移传输时使用多元线性回归(MLRA)对结果进行贡献性定量分析.

2 结果与讨论

2.1 秭归潮水洞 OCPs 污染特征

2.1.1 水体中 OCPs 的含量和分布特征 研究区水体中 23 种 OCPs 均被广泛检出,其中补给区地表水样品中有 19 种 OCPs 的检出率达到 100%;而排泄区泉水样品中共有 21 种物质的检出率为 100%,泉水样品 OCPs 的检出率略高于地表水.结合当地水文地质条件,主要有以下 3 种可能:(1)泉水中的 OCPs 除了通过地下岩溶管道来自于上游地表水以外,还可能来自于凤凰坪附近的落水洞(图 1(c));(2)在非雨季的情况下地下水是潮水河的补给源,泉水在向地表

河流输送的过程中 OCPs 被当地土壤颗粒所吸附,导致地表水中的 OCPs 检出降低;(3)研究区水体 pH 值处于中性至弱碱性,且泉水的 pH 值普遍低于地表水,在弱碱性环境下 DDTs 更易被降解^[19],使得部分样品中 DDTs 含量低于检出限,最终地表水中 OCPs 的检出率低于泉水;同时,当地土壤 TOC 含量呈现出排泄区>补给区下游>补给区上游的趋势,而 OCPs 亲有机质的特性使得高有机质土壤更易在泉水向地表水补给过程中吸附 OCPs,从而导致地表水中 OCPs 检出率相对较低.

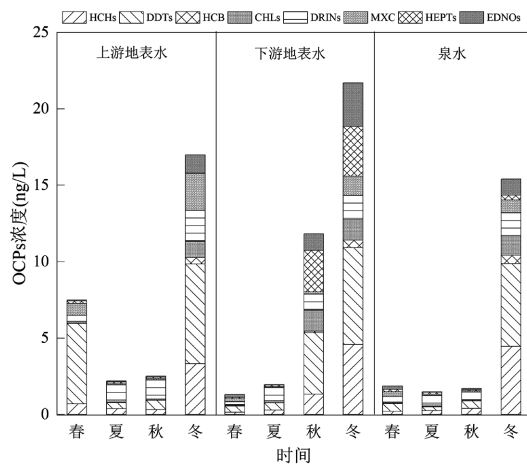
潮水洞系统的水体中 23 种 OCPs 的含量如表 1 所示,其中地表水中总 OCPs(\sum_{23} OCPs)的浓度在 1.31~21.7ng/L 之间,平均浓度为 8.25ng/L,泉水中 \sum_{23} OCPs 浓度在 1.49~15.4ng/L 之间,平均值为 5.11ng/L.与其他地区 OCPs 浓度相比,潮水洞系统地表水中 \sum_{23} OCPs 的平均浓度(8.25ng/L)高于洪湖^[20](4.06ng/L)和北京通惠河地表水^[21](7.86ng/L);但是低于鄱阳湖^[22](19.1~117.8ng/L)和大冶湖^[23](2.14~45.14ng/L).泉水中 \sum_{23} OCPs 浓度(1.49~15.41ng/L)远低于太湖浅层地下河^[24](31.63~1241ng/L)和中国西南部岩溶地区地下水^[11](2.58~320ng/L).整体来说,潮水洞的水体受到 OCPs 的污染相对较轻.

水体中 \sum_{23} OCPs 的时空分布特征如图 2 所示,可以看出水体中冬季 \sum_{23} OCPs 的浓度明显高于其他 3 季,夏季地表水(上游 2.19ng/L,下游 1.96ng/L)和泉水(1.49ng/L)中的 \sum_{23} OCPs 浓度普遍较低.潮水洞属于亚热带季风气候,雨水多集中在 5~8 月^[14],夏季采样期间的降雨使得水体中的 OCPs 进一步被稀释,导致夏季水体中 OCPs 的浓度较低.同时,春季补给区上游地表水明显高于下游地表水,主要有以下两个原因:上游地表水 DDTs 等 OCPs 在迁移的过程中,易被吸附至土壤颗粒导致其含量降低;采样过程中的降雨也会使地表水中 OCPs 浓度进一步降低,最终使得上游地表水浓度高于下游地表水.此外,补给区地表水中 \sum_{23} OCPs 的浓度显著高于($P=0.035<0.05$)排泄区泉水,这与余悦^[1]等人的研究一致,由于 OCPs 的亲脂疏水性^[25],OCPs 在从地表环境向地下环境迁移的过程中更易被吸附在固相颗粒上,经过土壤的过滤作用^[1]使地表水中 \sum_{23} OCPs 含量高于地下水.

表 1 潮水洞岩溶系统各介质中 OCPs 含量

Table 1 Concentrations of OCPs in different media of Chaoshuidong karst system

OCPs	补给区 OCPs 含量			排泄区 OCPs 含量		
	地表水(ng/L)	土壤(ng/g)	沉积物(ng/g)	泉水(ng/L)	土壤(ng/g)	沉积物(ng/g)
HCHs	0.14~4.58	0.40~3.68	0.28~14.6	0.20~4.46	0.44~2.74	0.10~0.51
DDTs	0.40~6.52	1.14~34.8	0.49~27.8	0.24~5.42	2.27~21.8	1.08~5.67
HCB	<MDL~0.50	0.13~0.48	0.04~0.52	0.03~0.54	0.12~0.40	0.04~0.11
CHLs	0.05~1.38	0.11~0.91	0.13~3.24	0.03~1.30	0.13~1.33	0.07~0.16
DRINs	0.39~1.60	0.11~2.64	0.15~2.82	0.37~1.48	0.13~0.32	0.20~0.31
MXC	0.04~2.41	<MDL~7.03	0.65~4.06	0.07~0.83	1.24~2.61	0.29~1.69
HEPTs	0.02~3.27	<MDL~1.16	0.43~1.80	0.06~0.31	0.16~0.47	0.24~0.36
EDNOs	0.03~2.84	0.02~1.49	0.29~1.13	0.05~1.07	0.20~0.27	0.22~0.43
Σ_{23} OCPs	1.31~21.7	2.71~47.2	4.35~56.0	1.49~15.4	6.77~25.5	2.92~9.07

图 2 水体中 Σ_{23} OCPs 的时空分布Fig.2 Spatial and temporal distribution of Σ_{23} OCPs in waters

2.1.2 土壤中 OCPs 的含量和分布特征 研究区土壤中 23 种 OCPs 被广泛检出,补给区土壤中有 6 种物质的检出率为 100%;排泄区土壤中有 16 种物质的检出率为 100%.尽管排泄区土壤中 OCPs 的总含量远低于补给区,但排泄区土壤中 OCPs 的检出情况明显高于补给区.这种差异可能是由于多年的累积作用,导致排泄区土壤中 OCPs 的残留种类比补给区更丰富.潮水洞系统土壤中 OCPs 的含量如表 1 所示,补给区土壤中 Σ_{23} OCPs 含量(以干重计,下同)在 2.71~47.2ng/g 之间,平均值为 18.5ng/g,排泄区土壤中 Σ_{23} OCPs 含量在 6.77~25.5ng/g 之间,平均值为 13.3ng/g.

与我国其他地区土壤中 OCPs 的含量相比,潮水洞土壤中 Σ_{23} OCPs 的含量(均值 15.9ng/g)远低于华北地区^[26](均值 16888ng/g),东北地区^[26](均值 124.8ng/g)和地下河沿岸土壤^[27](均值 467.28ng/g);高于西南地区土壤中 OCPs 含量^[26](均值 7.6ng/g),

与中国农业土壤中 OCPs 含量报告值^[28](均值 58.9ng/g),上海城区土壤^[29](均值 22.33ng/g),中国西南部四川盆地土壤^[30](均值 15.7ng/g)和淮河中游河岸土壤^[31]中 OCPs 含量(均值 19ng/g)处于同一数量级.整体而言,潮水洞土壤中 OCPs 的含量远低于 GB 15618-2018《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》^[32]给出的限值(0.1mg/kg),处于较低水平,污染较轻.

潮水洞土壤中 OCPs 的时空分布特征如图 3(a)所示.从季节上来看,补给区土壤 OCPs 含量夏季(39.4ng/g)>春季(18.7ng/g)>秋季(9.56ng/g)>冬季(6.17ng/g),排泄区土壤中 OCPs 含量冬季(25.5ng/g)>夏季(10.6ng/g)>秋季(10.4ng/g)>春季(6.77ng/g).补给区土壤中 OCPs 在春夏季的含量明显高于秋冬季,主要原因可能是:(1)补给区附近人类活动密集,DDTs 被用来控制可传播疾病病媒,虽然 DDTs 早在 1983 年就被中国禁用,但是对于疟疾的防治和某些农业活动,可能仍有使用^[33];(2)目前 DDTs 主要是作为三氯杀螨醇的中间体使用,而三氯杀螨醇是在 2019 年 8 月起才禁止生产使用,在一些不太发达的农业地区可能仍有含三氯杀螨醇农药的使用,导致 DDTs 含量在春夏两季较高;(3)2021 年 Huang 等^[11]指出在宜昌可能存在 HCHs 和 DDTs 等 OCPs 的非法使用,而研究区潮水洞隶属于宜昌,也非常有可能存在 OCPs 的非法使用,使得春夏季土壤中 OCPs 含量远高于秋冬两季.排泄区土壤冬季含量明显高于春夏秋 3 季,主要是由于冬季温度较低,大气中 OCPs 倾向于通过沉降作用进入土壤;而春夏秋季由于温度升高,使得 OCPs 倾向从土壤中向大气中挥发^[34].此外,在空间分布上,补给区土壤中的 OCPs 含量显

著高于($P=0.009$)排泄区土壤,这一现象主要归因于补给区更为频繁的人类农业活动.由于人类活动的影响,OCPs 在补给区土壤中积累,导致其含量明显超过排泄区土壤中的 OCPs 含量.

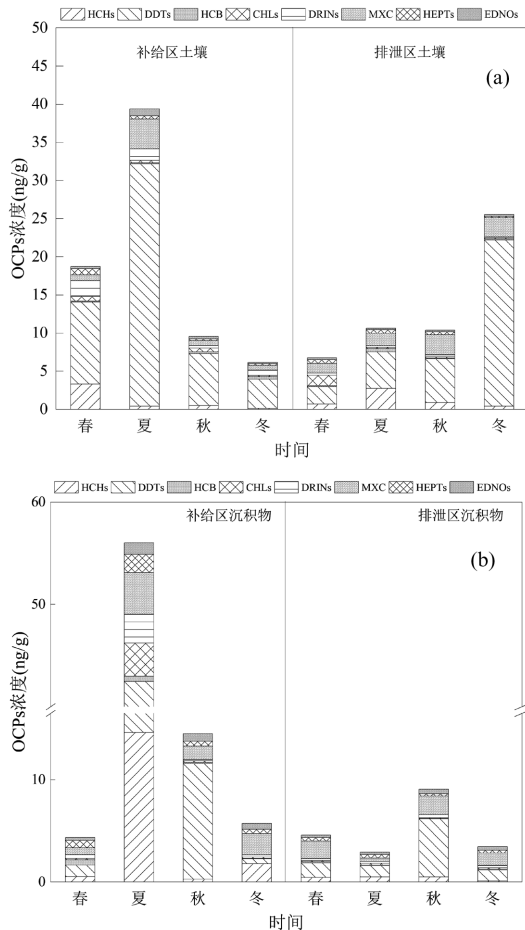


图3 土壤(a)及沉积物(b)中 Σ_{23} OCPs的时空分布

Fig.3 Spatial and temporal distribution of Σ_{23} OCPs in soils(a) and sediments(b)

2.1.3 沉积物中 OCPs 的含量和分布特征 研究区沉积物中 23 种 OCPs 被广泛检出,补给区中有 15 种 OCPs 的检出率为 100%;而排泄区沉积物中有 13 种物质的检出率是 100%.潮水洞系统沉积物中 Σ_{23} OCPs 的含量如表 1 所示,补给区沉积物中 Σ_{23} OCPs 含量(以干重计)在 4.35~56.0ng/g 之间,平均值为 20.2ng/g,排泄区沉积物中 Σ_{23} OCPs 含量在 2.92~9.07ng/g 之间,平均值为 2.51ng/g.

与国内外其他地区沉积物中的 OCPs 含量进行对比,潮水洞沉积物中的 OCPs 含量(2.92~56.0ng/g)略高于江苏省地表水环境沉积物^[35](0.41~10.62ng/g),低于大多数国内河流湖泊沉积物中 OCPs 含量,

如太湖^[36](16.8~61.9ng/g),海河^[37](>1620ng/g)等,同时也远低于西班牙的埃布罗河^[38](>351ng/g)和印度的戈默蒂河^[39](>368.7ng/g).整体而言,潮水洞沉积物中 OCPs 的含量处于较低水平,污染较轻.

潮水洞系统补给区地表水沉积物和排泄区泉水沉积物中的 OCPs 时空分布如图 3(b)所示,补给区沉积物中 OCPs 的含量夏季(56.03ng/g)>秋季(14.50ng/g)>冬季(5.73ng/g)>春季(4.35ng/g),夏季 OCPs 的含量显著高于春秋冬三季,与补给区土壤的季节分布一致,说明地表河流携带土壤颗粒沉积所形成的地表水沉积物中 OCPs 可能来源于补给区土壤.排泄区泉水沉积物 OCPs 含量分布并无明显季节性差异,但相对来说秋季含量最高,说明补给区土壤中的 OCPs 也可通过地下岩溶管道迁移至泉口排出,被吸附至泉沉积物上,且通过地下岩溶管道迁移可能存在时间滞后现象.从空间分布上来看,补给区沉积物中 OCPs 的含量显著高于($p=0.002$)排泄区 OCPs 的含量.

2.2 OCPs 的来源分析

2.2.1 HCHs 的来源解析 林丹主要成分是 γ -HCH(含量 99%以上),工业 HCHs 是由 HCHs 的四种异构体组成的混合物.HCHs 的来源和残留时间可以通过 α -HCH/ γ -HCH 和 β -HCH/(α -HCH+ γ -HCH)来指示,其中 α -HCH/ γ -HCH 是用来指示 HCHs 的来源情况,该比值小于 3 表明 HCHs 主要来自于林丹的输入;若比值介于 3~7 之间,则表明 HCHs 主要来自于工业 HCHs 的输入;若比值大于 7,则表明 HCHs 的来源可能是长距离传输或工业 HCHs 多次循环和降解的结果^[40-41]. β -HCH/(α -HCH+ γ -HCH)的比值则是用来指示 HCHs 在环境中的残留时间,若该比值大于 0.5,则表明 HCHs 主要是历史残留;若该比值小于 0.5,则表明 HCHs 主要是近期输入.

水体,土壤及沉积物中的 HCHs 比值见图 4(a),可以看出水体和沉积物中分别有 83.3%和 71.4%的点位 α -HCH/ γ -HCH 的值小于 3,说明该地区水体和沉积物中的 HCHs 主要是来自于林丹的输入;土壤中 α -HCH/ γ -HCH 比值的均值为 4.08,表明土壤中 HCHs 主要来源于工业 HCHs 的输入.另外,潮水洞水体和土壤中分别有 83.3%和 66.7%的点位 β -HCH/(α -HCH+ γ -HCH)大于 0.5,说明潮水洞地区水体和土壤中的 HCHs 都是经过历史降解残留的污染物.

由图 1(c)-(d)水文地质图可以看到,潮水洞的水体来源除了来自于潮水河之外,还来自于李家坪以及凤凰坪附近的落水洞,早期所使用的农药被当地土壤颗粒吸附,并在受到降雨影响后进入水体通过地下暗河和落水洞迁移至潮水洞附近,这也解释了水体及土壤中 HCHs 来自历史残留的原因;而沉积物中 β -HCH/ $(\alpha$ -HCH+ γ -HCH) 的范围是在 0.05~0.54 之间,均值为 0.26,其中比值小于 0.5 的占 75%,因此研究区的沉积物中 HCHs 可能来自于近期林丹的输入,主要原因可能是在林丹禁用前后被用来防治虫害的林丹通过地表径流进入水体,从而快速被沉积物所吸附。

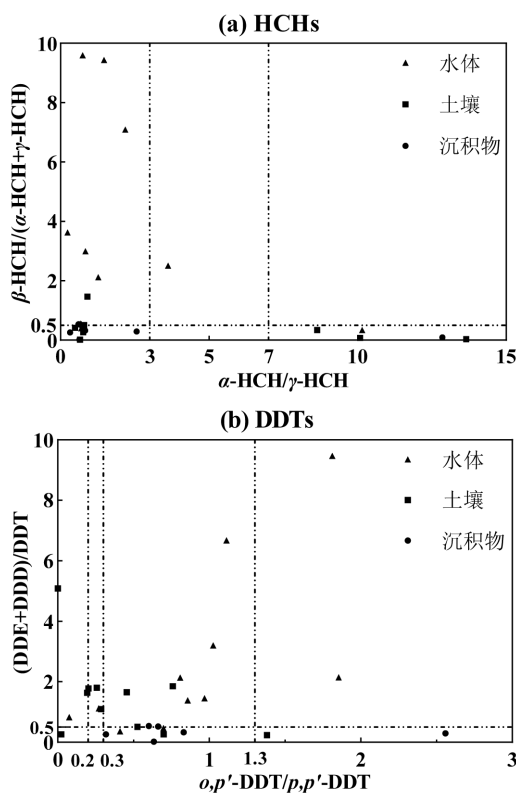


图 4 HCHs 和 DDTs 的特征比值

Fig.4 Characteristic ratios of HCHs and DDTs

2.2.2 DDTs 的来源解析 环境中 DDTs 的来源也可通过异构体的比值来指示,其中 o,p' -DDT/ p,p' -DDT 和 (DDE+DDD)/DDT 分别是用来指示 DDTs 的来源及残留时间.三氯杀螨醇与工业 DDTs 的组成有所差异,因此可用 o,p' -DDT/ p,p' -DDT 的值来指示 DDTs 的来源,若该比值为 0.2~0.3,则表明 DDTs 来源于工业 DDTs;若该比值为 1.3~9.3,则表明 DDTs 来源于三氯杀螨醇.而 (DDE+DDD)/DDT 的比值是用来

判断 DDTs 在环境中的残留时间,若该比值大于 0.5,则表明 DDTs 主要是历史残留;若该比值小于 0.5,则表明 DDTs 主要是近期输入。

水体,土壤和沉积物的 DDTs 比值见图 4(b),可以看出水体和土壤中分别有 75%和 72.7%的点位 (DDE+DDD)/DDT 大于 0.5,说明潮水洞水体和土壤中的 DDTs 主要是来自于历史残留;而沉积物中 (DDE+DDD)/DDT 的比值范围是 0.05~0.82 之间,均值为 0.24,其中 85.7%的点位小于 0.5,表明沉积物中 DDTs 主要来自于近期输入.DDTs 与 HCHs 的来源类似,早期当地补给区农业活动频繁使得 DDTs 进入环境,并随着降雨的作用从土壤进入到岩溶地下水,而地下水中微生物活动较为缓慢^[11],导致 DDTs 可长时间存在于环境中,且潮水洞地表水主要是来自于地下水的补给^[14],这也就使得水体和土壤中的 DDTs 均是来自早期的农药施用,即来源于历史残留;此外,DDT,DDE 和 DDD 的辛醇水分配系数关系为 DDT>DDE>DDD^[42],沉积物中具有更高的有机质含量和不同类型的无机矿物,DDT 相较于 DDD 和 DDE 更易被吸附到沉积物颗粒上,也就使得 (DDE+DDD)/DDT 相对较小,大部分点位小于 0.5.另一方面也可能是当地近期使用了 DDTs 来控制可传播的疾病,DDTs 被吸附至沉积物上尚未来得及降解^[43].另外,水体,土壤和沉积物中 70%以上的点位 o,p' -DDT/ p,p' -DDT 都处于 0.3~1.3 之间,均值分别为 0.88,0.43 和 0.74,说明 DDTs 的来源属于混合源,即来自于工业 DDTs 和三氯杀螨醇两类物质。

2.3 OCPs 在不同介质中的迁移过程

在岩溶地区,水体可以通过地表径流和地下岩溶系统两种方式从上游补给区流向下游排泄区,同时随着水体的流动,OCPs 也可以完成由上游补给区至下游排泄区的迁移.基于此,本研究将 OCPs 在不同介质中的迁移过程依据岩溶地区水体流动方式分为地表迁移和地下迁移两个部分.其中地表迁移过程是指上游(对应本研究的地下水的补给区域)的污染物通过地表河流迁移至下游(对应本研究的地下水的排泄区域);地下迁移过程则是指补给区的污染物通过地下岩溶管道或裂隙迁移至排泄区由泉口排出。

在地表迁移过程中,补给区上游土壤被降雨冲刷,携带着土壤颗粒进入上游地表水,土壤中的

OCPs 在随着地表水流动迁移至下游的过程中与周围土壤以及沉积物进行相应的污染物重新分配,同时在整个流动过程不停地发生冲刷-沉降的物质交换.从图 5(a)地表迁移过程中各介质组成上看,水体中 DDTs 所占比例在迁移过程中明显降低,而土壤和沉积物中 DDTs 比例显著升高,说明在地表迁移的过程中水体中 DDTs 大量吸附到土壤颗粒以及沉积物颗粒上从而在固-液界面间达到了新的平衡.此外,来自补给区的污染物可通过发育完善的岩溶裂隙或岩溶管道进入地下,随着地下水的流动迁移至排泄区,由泉口排出^[43].从图 5(b)地下迁移过程中各介质组成上可以看出地表水上游农田旁土壤-上游地表水-排泄区泉水-排泄区沉积物各污染物的组成相似,表明排泄区 OCPs 主要来源于补给区的输入.

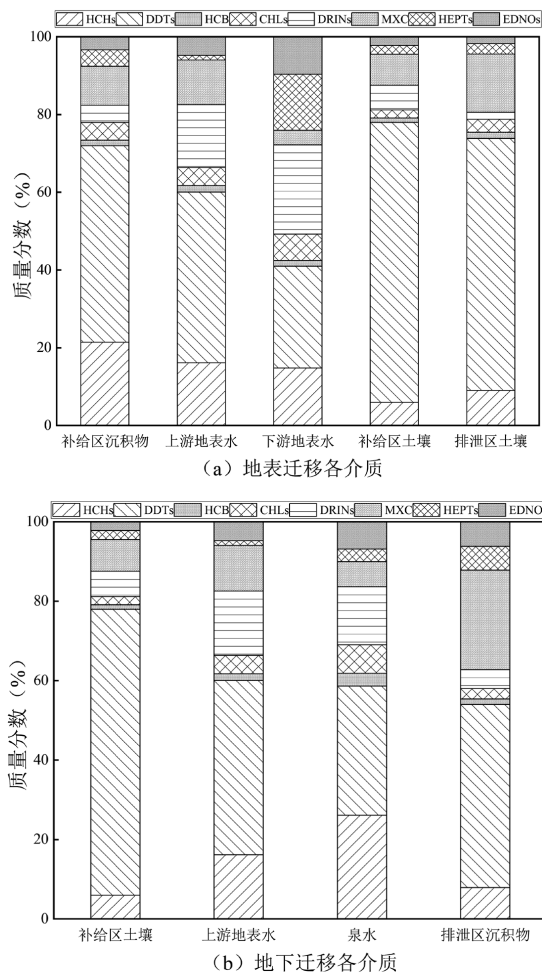


图 5 地表及地下迁移过程中各介质组成情况
Fig.5 Composition of different media during surface and underground transport processes

为了更加深入探讨 OCPs 的迁移过程,对潮水洞

不同介质中 OCPs 各组分浓度进行 Spearman 相关性分析,结果如图 6 所示.结果表明,OCPs 在地下迁移过程中,补给区土壤-上游地表水($\rho=0.786$),补给区土壤-排泄区泉水($\rho=0.714$),排泄区泉水-泉沉积物($\rho=0.833$)存在显著的相关性($P<0.05$),但上游地表水-泉水不存在显著相关性($P>0.05$),结合当地水文地质条件分析,潮水洞泉水中的污染物除了来自于上游地表水,还可能其他多个来源(如图 1(c)中的凤凰坪处落水洞和麻子洞等).在地表迁移的过程中,补给区土壤-上游地表水($\rho=0.786$),补给区沉积物-排泄区土壤($\rho=0.881$)间存在显著相关性($P<0.05$),但上游地表水-下游地表水间不存在显著相关性($P>0.05$),结合当地的地形和地表水流向,我们推断是由于地表水在流动过程中,污染物被吸附到周边的土壤颗粒以及沉积物中,导致水体中 OCPs 含量降低.同时下游地表水-补给区沉积物不存在显著相关性则是由于沉积物中污染物的来源不仅仅只有地表水,也可能是来源于下游的土壤或者排泄区土壤.

上游地表水			*			
0.357 下游地表水						
0.167 0.333 补给区沉积物			*	*	*	
0.786 0.619 0.548 补给区土壤			*	*		
0.333 0.548 0.929 0.714 泉水				*	*	
0.619 0.310 0.738 0.762 0.833 排泄区沉积物					*	
0.333 0.0952 0.881 0.619 0.762 0.786 排泄区土壤						

* $P \leq 0.05$

图 6 不同介质中 OCPs 组成的相关性分析

Fig.6 Correlation analysis of OCPs composition in different media

为了定量评价潮水洞系统中 OCPs 的迁移贡献,我们采用 MLRA 分别以补给区土壤和排泄区泉水,排泄区泉水和对应沉积物中的 OCPs 含量作为自变量和因变量评价地下迁移过程中 OCPs 的迁移贡献;同时分别将补给区土壤和上游地表水,排泄区土壤和补给区沉积物中的 OCPs 含量作为自变量和因变

量来评价地表迁移过程中 OCPs 的迁移贡献.结果表明补给区土壤中 OCPs 对泉水的贡献率为 58.3% ($P=0.027$),排泄区泉水中 OCPs 对泉沉积物的贡献率为 64.2% ($P=0.086$);补给区土壤中 OCPs 对上游地表水的贡献率为 87.8% ($P<0.001$).相关性分析及 MLRA 结果表明 OCPs 可通过地下迁移过程从补给区土壤迁移至泉沉积物,也可通过地表迁移过程从上游地表水迁移下游地表水再至排泄区.

3 结论

3.1 潮水洞补给区和排泄区的水体,土壤和沉积物中 Σ_{23} OCPs 的浓度相对较低,整体来说,补给区 Σ_{23} OCPs 的浓度显著高于排泄区对应介质中浓度.

3.2 潮水洞区域水体中 OCPs 的含量,地表水下游>地表水上游>泉水,且三者冬季含量均为最高;潮水洞系统中补给区的土壤和沉积物中的 OCPs 含量均分别高于排泄区的土壤和沉积物中的含量,且研究区夏季固相介质中 OCPs 含量相对较高.结合区域的水文地质条件,潮水洞系统中 OCPs 可能来自于夏季补给区周边的农业活动.

3.3 水体和沉积物中 HCHs 主要来源于林丹的输入,土壤中的 HCHs 则主要来源于工业 HCHs 的输入;DDTs 在水体,土壤和沉积物三种介质中都是属于混合来源,即来源于工业 DDTs 和三氯杀螨醇的混合来源.

3.4 OCPs 可以通过地表迁移和地下迁移两种方式快速地从补给区迁移至排泄区,暴露了当地岩溶系统水环境的脆弱性.

参考文献:

- [1] 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[J].环境科学,2022,44(3):1-13.
Yu Y, Xing X L, Cheng C, et al. Pollution characteristics of organochlorine pesticides in water and sediments of Huixian karst wetland in Guilin [J]. Environmental Science, 2023,44(3):1-13.
- [2] 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[J].地质科技通报,2024,43(3):311-322.
Yang X W, Wei Z Y, Yi J P, et al. Distribution, sources and transport of HCHs and DDTs in the Yuquandong spring system from Zigui, Hubei [J]. Bulletin of Geological Science and Technology, 2024,43(3):311-322.
- [3] Chen L, Qian Y, Jia Q, et al. A national-scale distribution of organochlorine pesticides (OCPs) in cropland soils and major types of food crops in China: Co-occurrence and associated risks [J]. Science of the Total Environment, 2023,861:160637.
- [4] Chen W, Zeng F, Liu W, et al. Organochlorine pesticides in karst soil: Levels, distribution, and source diagnosis [J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2021,18(21):11589.
- [5] Cheng C, Hu T, Liu W, et al. Modern lake sedimentary record of PAHs and OCPs in a typical karst wetland, south China: Response to human activities and environmental changes [J]. Environmental Pollution, 2021,291:118173.
- [6] Qian Z, Mao Y, Xiong S, et al. Historical residues of organochlorine pesticides (OCPs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a flood sediment profile from the Longwang Cave in Yichang, China [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2020,196:110542.
- [7] Zhu Y, Tao S, Price O R, et al. Environmental distributions of benzo[a]pyrene in China: Current and future emission reduction scenarios explored using a spatially explicit multimedia fate model [J]. Environmental Science & Technology, 2015,49(23):13868-13877.
- [8] Hartmann A, Goldscheider N, Wagener T, et al. Karst water resources in a changing world: Review of hydrological modeling approaches [J]. Reviews of Geophysics, 2014,52(3):218-242.
- [9] Li B, Zhang H, Long J, et al. Migration mechanism of pollutants in karst groundwater system of tailings impoundment and management control effect analysis: Gold mine tailing impoundment case [J]. Journal of Cleaner Production, 2022,350:131434.
- [10] Wang Z J, Li S L, Yue F J, et al. Rainfall driven nitrate transport in agricultural karst surface river system: Insight from high resolution hydrochemistry and nitrate isotopes [J]. Agriculture, Ecosystems & Environment, 2020,291:106787.
- [11] Huang H, Liu H, Xiong S, et al. Rapid transport of organochlorine pesticides (OCPs) in multimedia environment from karst area [J]. Science of the Total Environment, 2021,775:145698.
- [12] Xiong Y, Liu J, Yuan W, et al. Groundwater contamination risk assessment based on groundwater vulnerability and pollution loading: A case study of typical karst areas in China [J]. Sustainability, 2022, 14(16):9898.
- [13] 刘北桦,詹玲.岩溶地区农业产业结构调整结构的探讨[J].中国农业资源与区划,2013,34(2):2-6.
Liu B H, Zhan L. Discussion on the adjustment of agricultural industrial structure in karst regions [J]. Chinese Journal of Agricultural Resources and Regional Planning, 2013,34(2):2-6.
- [14] 郭绪磊,陈乾龙,黄琨,等.宜昌潮水洞岩溶间歇泉动态特征及成因[J].地球科学,2020,45(12):4524-4534.
Guo X L, Chen Q L, Huang K, et al. Dynamic features and causes of Chaoshuidong siphonal spring [J]. Earth Science, 2020,45(12):4524-4534.
- [15] 杨平恒,卢丙清,贺秋芳,等.重庆典型岩溶地下水系统水文地球化学特征研究[J].环境科学,2014,35(4):1290-1296.
Yang P H, Lu B Q, He Q F, et al. Hydrogeochemical characteristics of a typical karst groundwater system in Chongqing [J]. Environmental Science, 2014,35(4):1290-1296.
- [16] 陆石基,周宏,刘伟,等.秭归岩溶流域锶的分布特征与富集规律[J].中国地质,2021,48(6):1865-1874.
Lu S J, Zhou H, Liu W, et al. Distribution and enrichment of strontium in the Zigui karst watershed [J]. Geology in China, 2021,48(6):1865-1874.
- [17] 陈根深,郭绪磊,刘刚,等.宜昌长江南岸岩溶流域典型区三维地质建模[J].安全与环境工程,2019,26(2):1-8.
Chen G S, Guo X L, Liu G, et al. 3D Geological modeling in typical area of karst basin on the South bank of the Yangtze river in Yichang city [J]. Safety and Environmental Engineering, 2019,26(2):1-8.
- [18] Chen W, Zhang Z, Zhu Y, et al. Distribution, sources and transport of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in karst spring systems from

- Western Hubei, Central China [J]. *Chemosphere*, 2022,300:134502.
- [19] Singh B K, Walker A, Morgan J A, et al. Effects of soil pH on the biodegradation of chlorpyrifos and isolation of a chlorpyrifos-degrading bacterium [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2003,69(9):5198–5206.
- [20] Yuan L, Qi S, Wu X, et al. Spatial and temporal variations of organochlorine pesticides (OCPs) in water and sediments from Honghu Lake, China [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2013, 132:181–187.
- [21] 邵阳, 杨国胜, 刘韦华, 等. 北京地区地表水中 OCPs 和 PCBs 的污染分析 [J]. *中国环境科学*, 2016,36(9):2606–2613.
Shao Y, Yang S W, Liu W H, et al. The study of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in surface water around Beijing [J]. *China Environmental Science*, 2016,36(9):2606–2613.
- [22] Zhi H, Zhao Z, Zhang L. The fate of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organochlorine pesticides (OCPs) in water from Poyang Lake, the largest freshwater lake in China [J]. *Chemosphere*, 2015,119: 1134–1140.
- [23] Bhutto S U A, Xing X, Shi M, et al. Occurrence and distribution of OCPs and PAHs in water, soil and sediment of Daye lake [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2021,226:106769.
- [24] Wu C, Luo Y, Gui T, et al. Concentrations and potential health hazards of organochlorine pesticides in shallow groundwater of Taihu Lake region, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2014,470:1047–1055.
- [25] 张坤峰, 付青, 涂响, 等. 武汉典型饮用水水源中典型 POPs 污染特征与健康风险评估 [J]. *环境科学*, 2021,42(12):5836–5847.
Zhang K F, Fu Q, Tu X, et al. Pollution characteristics and risk assessment of typical POPs in typical drinking water sources in Wuhan [J]. *Environmental Science*, 2021,42(12):5836–5847.
- [26] Yu H, Liu Y, Shu X, et al. Assessment of the spatial distribution of organochlorine pesticides (OCPs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in urban soil of China [J]. *Chemosphere*, 2020,243:125392.
- [27] 谢正兰, 孙玉川, 张媚, 等. 岩溶地下河流域表层土壤有机氯农药分布特征及来源分析 [J]. *环境科学*, 2016,37(3):900–909.
Xie Z L, Sun Y C, Zhang M, et al. Distribution characteristics and source identification of organochlorine pesticides in surface soil in karst underground river basin [J]. *Environmental Science*, 2016,37(3): 900–909.
- [28] Sun J, Pan L, Tsang D C, et al. Organic contamination and remediation in the agricultural soils of China: A critical review [J]. *Science of the Total Environment*, 2018,615:724–740.
- [29] 蒋煜峰, 王学彤, 孙阳昭, 等. 上海市城区土壤中有机氯农药残留研究 [J]. *环境科学*, 2010,31(2):409–414.
Jiang Y F, Wang X T, Sun Y Z, et al. Residues of organochlorine pesticides in urban soil of Shanghai [J]. *Environmental Science*, 2010,31(2):409–414.
- [30] Huang H, Ding Y, Chen W, et al. Two-way long-range atmospheric transport of organochlorine pesticides (OCPs) between the Yellow River source and the Sichuan Basin, Western China [J]. *Science of the Total Environment*, 2019,651:3230–3240.
- [31] Wang S, Wang Q, Yuan Z, et al. Organochlorine pesticides in riparian soils and sediments of the middle reach of the Huaihe River: A traditional agricultural area in China [J]. *Chemosphere*, 2022,296:134020.
- [32] GB 15618–2018 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行) [S].
GB 15618–2018 Soil environmental quality, Risk control standard for soil contamination of agricultural land [S].
- [33] Yohannes Y B, Ikenaka Y, Nakayama S M, et al. DDTs and other organochlorine pesticides in tissues of four bird species from the Rift Valley region, Ethiopia [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 574:1389–1395.
- [34] Meierdierks J, Zarfl C, Beckingham B, et al. Comprehensive multi-compartment sampling for quantification of long-term accumulation of pahs in soils [J]. *ACS Environmental Au*, 2022,2(6):536–548.
- [35] 韦皓元, 林贵英, 姚晓龙, 等. 典型平原河网区江苏省地表水环境沉积物中有机氯农药的赋存特征及风险 [J/OL]. *中国环境科学*, 1–13. <https://doi.org/10.19674/j.cnki.issn1000-6923.20231011.008>.
Wei H Y, Lin G Y, Yao X L, et al. Sediment occurrence and risk of organochlorine pesticides in the surface water environment of Jiangsu in a typical plainriver network area [J]. *China Environmental Science*, 1–13. <https://doi.org/10.19674/j.cnki.issn1000-6923.20231011.008>.
- [36] Zhao Z, Jiang Y, Li Q, et al. Spatial correlation analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organochlorine pesticides (OCPs) in sediments between Taihu Lake and its tributary rivers [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2017,142:117–128.
- [37] Zhao L, Hou H, Zhou Y, et al. Distribution and ecological risk of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in surficial sediments from Haihe River and Haihe Estuary Area, China [J]. *Chemosphere*, 2010,78(10):1285–1293.
- [38] Navarro A, Tauler R, Lacorte S, et al. Occurrence and transport of pesticides and alkylphenols in water samples along the Ebro River Basin [J]. *Journal of Hydrology*, 2010,383(1/2):18–29.
- [39] Malik A, Ojha P, Singh K P. Levels and distribution of persistent organochlorine pesticide residues in water and sediments of Gomti River (India)—A tributary of the Ganges River [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2009,148:421–435.
- [40] Kim J H, Smith A. Distribution of organochlorine pesticides in soils from South Korea [J]. *Chemosphere*, 2001,43(2):137–140.
- [41] Tao S, Liu W, Li Y, et al. Organochlorine pesticides contaminated surface soil as reemission source in the Haihe Plain, China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008,42(22):8395–8400.
- [42] 韦皓元, 林贵英, 姚晓龙, 等. 江苏河网区地表水沉积物中 OCPs 的赋存特征及风险 [J]. *中国环境科学*, 2024,44(2):923–931.
Wei H Y, Lin G Y, Yao X L, et al. Sediment occurrences and risk of organochlorine pesticides in the surface water across a river network area in Jiangsu [J]. *China Environmental Science*, 2024,44(2):923–931.
- [43] Ciucure C T, Geana E I, Arseni M, et al. Status of different anthropogenic organic pollutants accumulated in sediments from Olt River Basin, Romania: From distribution and sources to risk assessment [J]. *Science of the Total Environment*, 2023,886:163967.
- [44] Knöll P, Scheytt T. A tracer test to determine a hydraulic connection between the Lauchert and Danube karst catchments (Swabian Alb, Germany) [J]. *Hydrogeology Journal*, 2018,26(2):429–437.

作者简介: 赵培培(2000–), 女, 河南平顶山人, 中国地质大学(武汉)硕士研究生, 主要从事环境地球化学研究, peipei.zhao@cug.edu.cn.