

DOI: 10.5846/stxb201808251816

黎静, 孙志高, 田莉萍, 陈冰冰. 黄河尾间河道及河口区水体与悬浮颗粒物重金属和砷沿程分布及生态风险. 生态学报, 2019, 39(15): - .

Li J, Sun Z G, Tian L P, Chen B B. Distribution and ecological risk assessment of heavy metals and arsenic in the water and suspended particulate matter of the tail-reaches and estuary of the Yellow River. Acta Ecologica Sinica, 2019, 39(15): - .

黄河尾间河道及河口区水体与悬浮颗粒物重金属和砷沿程分布及生态风险

黎 静^{1,2}, 孙志高^{1,2,3,*}, 田莉萍^{1,2}, 陈冰冰^{1,2}

1 福建师范大学湿润亚热带生态地理过程教育部重点实验室, 福州 350007

2 福建师范大学地理研究所, 福州 350007

3 福建师范大学福建省亚热带资源与环境重点实验室, 福州 350007

摘要: 基于 2016 年汛前和汛后获取的黄河尾间河道与河口区(低盐区)表层和底层水体和悬浮颗粒物样品, 研究了水体和悬浮颗粒物中重金属(Cr、Ni、Cu、Zn、Pb、Cd)和 As 含量的沿程分布特征, 并评估了其生态风险。结果表明, 汛前尾间河道表层水体中仅 Cd 的平均含量高于河口区, 而底层水体中 As、Cr、Cu、Ni 和 Pb 的平均含量均高于河口区; 汛后尾间河道表层水体中仅 Ni 的平均含量低于河口区, 而底层水体中 6 种重金属和 As 的平均含量均高于河口区。汛前尾间河道表层悬浮颗粒物中 As、Cd、Cu、Ni、Pb 和 Zn 的平均含量均低于河口区, 而底层悬浮颗粒物中 6 种重金属和 As 的平均含量均低于河口区; 汛后尾间河道表层悬浮颗粒物中 6 种重金属和 As 的平均含量均高于河口区, 而底层悬浮颗粒物中 As、Cd、Cr、Cu 和 Pb 的平均含量均高于河口区。汛前和汛后尾间河道及河口区表层和底层水体中重金属和 As 污染较轻, 其值大多分别低于地表水环境质量 I 类标准和海水水质 I 类标准限值。相对于汛前, 汛后尾间河道及河口区表层或底层悬浮颗粒物中 As 和 6 种重金属的毒性单位之和(Σ TUs)和平均 PEL 商数值均降低, 说明汛期调水调沙工程的实施可降低汛后悬浮颗粒物中上述元素综合作用所产生潜在生态毒性风险。

关键词: 重金属; 砷; 生态风险; 尾间河道; 河口区

Distribution and ecological risk assessment of heavy metals and arsenic in the water and suspended particulate matter of the tail-reaches and estuary of the Yellow River

LI Jing^{1,2}, SUN Zhigao^{1,2,3,*}, TIAN Liping^{1,2}, CHEN Bingbing^{1,2}

1 Key Laboratory of Humid Subtropical Eco-geographical Process (Fujian Normal University), Ministry of Education, Fuzhou 350007, China

2 Institute of Geography, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China

3 Fujian Provincial Key Laboratory for Subtropical Resources and Environment, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China

Abstract: The concentrations of heavy metals (Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd) and arsenic (As) in the water and suspended particulate matter (SPM) of different layers of the tail reaches of the river and estuary (low-salinity area) of the Yellow River were sampled in the pre-flood (April) and post-flood (October) seasons of 2016 to investigate their distributions in a seaward direction. The ecological risk of heavy metals and As in the water and SPM of different depth layers were evaluated. The results showed that in the pre-flood season, only the mean level of Cd in the surface layer was higher in the tail reaches than in the low-salinity area, whereas the average concentrations of As, Cr, Cu, Ni, and Pb in the bottom layer water were

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(41371104); 福建省“闽江学者奖励计划”项目

收稿日期: 2018-08-25; **网络出版日期:** 2019-00-00

* 通讯作者 Corresponding author. E-mail: zhigaosun@163.com

higher in the tail reaches than in the low-salinity area. In the post-flood season, the average level of Ni in the surface water layer was lower in the tail reaches than in the low-salinity area, while the average concentrations of the six heavy metals and As in the bottom layer were higher than those in the low-salinity area. Moreover, in the pre-flood season, the average concentrations of As, Cd, Cu, Ni, Pb, and Zn in SPM in the surface layer were lower in the tail reaches than in the low-salinity area and the average levels of six heavy metals and As in SPM in the bottom layer of tail reaches were all lower than those in low-salinity areas. In the post-flood season, the average concentrations of six heavy metals and As in SPM of the surface layer of tail reaches were higher than those in low-salinity areas; the average levels of As, Cd, Cr, Cu, and Pb in SPM of the bottom layer were higher in tail reaches than in low-salinity areas. As and metal pollution in the water of surface and bottom layers of tail reaches and low-salinity areas was not serious, and was generally in accordance with the Class I Criteria of Environmental Quality of Surface Water in China and the Class I Criteria of Seawater Quality in China, respectively. Compared with the pre-flood season, the sum of toxic units (Σ TUs) and the mean probable effects level (PEL) quotient of As and metals in the SPM of the surface and/or bottom layers of tail reaches and low-salinity areas decreased greatly in the post-flood season, indicating that the implementation of a Flow-Sediment Regulation Scheme during the flooding season could reduce the potential ecological toxicity risk caused by the combined effects of these elements in suspended particles.

Key Words: heavy metals, arsenic, ecological risk, tail-reaches, estuary area

重金属是水环境中常见的污染物,大多重金属具有高稳定性、难降解性、可累积性和毒性等特点。进入水体中的重金属绝大部分通过各种物理、化学和生物途径迅速由水相转入固相(悬浮物和沉积物),最终进入沉积物中累积,使沉积物成为重金属等化学物质的主要存储库^[1]。重金属污染物通过工农业及生活废水的排放、降水径流、受污染河流底泥的释放以及大气沉降等途径进入水体,其在水体中积累到一定程度会对水-水生植物-水生动物系统产生严重危害,并可通过饮水和食物链等途径直接或间接地影响到人类的健康^[2]。近年来,由于工农业快速发展所带来的河流重金属污染问题已引起学术界和政府的广泛关注^[3]。

黄河是我国重要的水源地,也是世界上含沙量最大的河流之一,但工业污染、农业面源污染已使其水质在局部河段出现恶化,大量有毒物质已使黄河水质安全受到严重威胁。据统计,2015年黄河流域的废水排放总量高达44.01亿t,其中城市居民生活、第二产业和第三产业的废水排放量分别为13.85亿t、25.40亿t和4.76亿t,分别占流域废污水排放量的31.5%、57.7%和10.08%^[4]。以往研究较多关注黄河流域水体中COD、NH₄-N、石油类和挥发酚等的污染特征及其来源^[5-6],且研究对象主要集中在对黄河上游^[7-8]和中游水体的探讨上^[9-10],而对黄河下游特别是入海河段(尾间河段)及河口低盐区的相关研究还比较薄弱。黄河入海河段(尾间河段)及河口低盐区由于受海洋和河流水动力的共同影响使得其水沙环境和水盐状况极为复杂,特别是2002年调水调沙工程实施以来,尾间河段的行洪和过沙能力大幅提升,同时河口低盐区与河口近岸的冲淤环境亦发生了显著改变。当前,关于调水调沙工程对河口及近岸沉积物中有机碳^[11]、PCBs^[12]、PBDEs^[13]和重金属^[14-15]等分布的影响已开展了大量研究,但关于尾间河道及河口低盐区沉积物中重金属沿程分布特征的研究相对较少,而针对尾间河道及河口低盐区水体和悬浮颗粒物中重金属污染特征的研究还比较薄弱。另外,目前关于调水调沙工程影响下汛前与汛后尾间河道及河口低盐区不同水层及其悬浮颗粒物中重金属赋存的对比研究还鲜有报道。鉴于此,本文以黄河尾间河道和河口低盐区为研究对象,探讨了汛前与汛后水体和悬浮颗粒物中重金属和As含量的沿程变化及其差异,并基于毒性单位和平均PEL商数法对其污染状况及生态毒理进行了评价。研究结果有助于揭示汛前与汛后尾间河道及河口低盐区的水环境变化特征,为水体环境的综合治理提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区位于山东省东营市,黄河尾间河道是利津以下至河海分界线的一段,长约 104 km。由于现有研究通常将新滩浮桥至河海分界线之间的河段称作河口低盐区(盐度范围为 0.45‰—25‰)^[11,16],故本研究中黄河尾间河道是指利津以下至新滩浮桥之间河段。2002 年以来实施的调水调沙工程使得黄河下游断流得到有效控制和缓解的同时,也改变了进入尾间河道的水沙条件,并对其冲淤状况产生显著影响^[17]。随着黄河入海口的淤积-延伸-摆动,入海流路相应改道变迁。现行的黄河入海口位于渤海湾与莱州湾交汇处,地理位置如图 1 所示。



图 1 研究区及站位位置示意图

Fig.1 Location of study area and sampling station

1.2 样品采集与处理

2016 年汛前(4 月)和汛后(10 月),基于 GPS 定位在黄河尾间河道及河口低盐区在河道或河口低盐区的中心线位置,每隔 5 km 设置 1 个采样站位,共布设 24 个站位(记为 1,2,3,……,24);第 1—20 站位为尾间河道站位,第 20—24 站位为河口低盐区站位(图 1)。用卡盖式采水器(Niskin,丹麦 KC-Denmark),在每个站位采集表层和底层水样各 1 L,并将其注入聚四氟乙烯塑料瓶中,共 48 个样品。水样采集时,先用采样点处的水清洗塑料瓶 3 次,采集样品后加入 10 mL 浓 HNO₃,运回实验室置于 4 °C 冰箱密闭保存(水质样品采集与保存符合 HJ 493-2009 标准)。采用 HACH-sensION3 和 ECTestr11+原位测定不同站位水体的 pH 和电导率(Electrical Conductivity)。用 Whatman 公司生产的 0.45 μm 纤维微孔滤膜过滤分离水体与悬浮颗粒物(SPM),收集滤液后酸化用于测定水体的重金属和 As 含量。另外,低温(50°C)烘干滤膜至恒量得到 SPM 样品,称重后用于测定其重金属和 As 含量。

1.3 分析方法

将上述过滤后的水样经 0.45 μm 水系滤头过滤后,装入 10 mL 离心管,加入 200 μL HNO₃待测。用玛瑙研钵将悬浮颗粒物样品研磨过 200 目筛后装袋待测。准确称取 0.0400 g 悬浮颗粒物样品于高压消解罐的 Teflon

容器中,加入 HF 和 HNO₃(3:1)2 mL,置于烘箱内 150 ℃ 加热 12 h;待样品冷却后加入 0.25 mL HClO₄,于 150℃ 电热板上蒸至近干,加入 2 mL 高纯水和 1 mL HNO₃,放入烘箱内 150 ℃ 回溶 12 h;消解好的样品用高纯水定容至 10 mL 待测。重金属(Cr、Ni、Cu、Zn、Pb、Cd)和 As 采用美国 Thermo Fisher 公司 X-Serie II 型 ICP-MS 质谱仪进行测定,以 Rh 和 Re 为内标对实验过程进行质量监控,平行测试 RSD<5%,实验用水均为 18.2 M Ω高纯水。为保证实验方法的可靠性,同步测定国家标准水质标样(GSBZ5009-88)、国家标准土壤参比物质(GSS-1)、空白和平行样进行质量控制,标样物的回收率介于 80%—120%之间。

1.4 评价方法

本研究中,尾间河道和河口低盐区水体中重金属污染状况分别采用地表水环境质量 GB3838-2002 I 类标准[As=50 μg/L;Cd=1 μg/L;Cr=10 μg/L;Cu=10 μg/L;Pb=10 μg/L;Zn=50 μg/L;Ni=20 μg/L(集中式生活饮用水地表水源地特定项目的限值)]和海水水质 GB3097-1997 I 类标准进行评价(As=20 μg/L;Cd=1 μg/L;Cr=50 μg/L;Ni=5 μg/L;Cu=5 μg/L;Pb=1 μg/L;Zn=20 μg/L)。采用淡水沉积物和海洋沉积物质量基准分别评价尾间河道和河口低盐区悬浮颗粒物中重金属的污染状况。

毒性单位(TU)用于标准化各种金属的毒性,以便比较相对效应,定义为测定浓度与 PEL 的比值^[18]。可能效应浓度(Probable Effect Level, PEL)表示可能经常发生不良反应的浓度。样品中重金属的潜在急性毒性可以估算为有毒单位的总和(ΣTUs)。当 ΣTUs<4 时,可视为无毒性;当 ΣTUs>6 时,具有急性毒性。尾间河道站位的 PEL 值采用淡水生态系统的质量标准^[19],而河口低盐区采用海洋生态系统的质量标准^[20](表 1)。

表 1 本研究采用的重金属和 As 基准值(mg/kg)

Table 1 Guideline values of heavy metals and As adopted by this study

项目 Project	指标 Index	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
淡水沉积物	TEL	5.9	0.596	37.3	35.7	18	35	123
Freshwater sediment	PEL	17	3.53	90	197	36	91.3	315
海洋沉积物	TEL	7.24	0.68	52.3	18.7	15.9	30.2	124
Marine sediment	PEL	41.6	4.21	160	108	42.8	112	271

TEL:临界效应浓度(TEL, Threshold Effect Level);PEL:可能效应浓度(PEL, Probable Effect Level)

基于平均 PEL 商数^[21]判断悬浮颗粒物中金属联合毒性发生概率,其计算公式如下:

$$\text{mean PEL quotient} = \sum (C_x / \text{PEL}_x) / n$$

式中,C_x为元素 X 浓度;PEL_x为元素 X 对应的 PEL 值;n 为元素个数。Long 等^[22]对美国河口区超过 1000 个样本的化学和生态毒性实验数据进行统计后指出:当平均 PEL 商数<0.1 时,产生生态毒性风险概率为 8%;当平均 PEL 商数介于 0.11—1.5 之间时,对应生态毒性风险概率为 21%;当平均 PEL 商数介于 1.51—2.3 之间时,发生生态毒性风险概率为 49%;当平均 PEL 商数>2.3 时,对应生态毒性风险发生概率为 73%。

1.5 数据处理与分析

运用 ArcGIS 10.3 软件对采样站位进行制图,利用 Origin 8.0 软件对数据进行计算和作图,运用 SPSS 20.0 软件对重金属和 As、SPM、pH 及 EC 等数据进行相关分析。

2 结果与分析

2.1 水体 pH、EC 和 SPM 沿程变化

尾间河道表层和底层水体的 pH 值在汛前波动较大,部分站位超过天然黄河水的 pH 范围(8.0—8.5),而河口低盐区表层和底层水体的 pH 整体呈逐渐下降趋势。与汛前相比,汛后尾间河道及河口低盐区表层和底层水体 pH 值的沿程变化不大且较为一致,其分别低于天然黄河水(8.0—8.5)、天然海水(7.9—8.4)及未受污染海水(8.0—8.3)的 pH 范围。无论是汛前还是汛后,尾间河道及河口低盐区表层和底层水体的 EC 均由河向海方向呈增加趋势,但汛前明显高于汛后。汛前,表层和底层水体的 SPM 含量在尾间河道波动较大,在河

口低盐区则呈上升趋势。尽管汛后尾间河道及河口低盐区表层和底层水体 SPM 含量的沿程变化与汛前较为一致,但均明显低于汛前(图 2)。

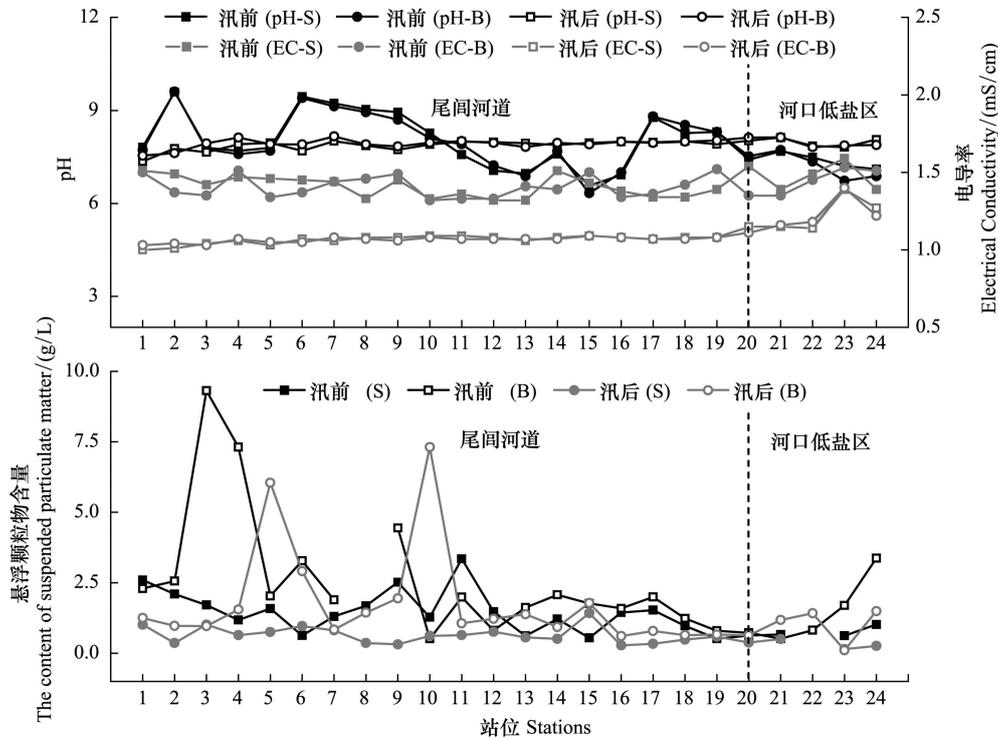


图 2 尾间河道及河口低盐区水体中 pH、电导率 (EC) 和悬浮颗粒物 (SPM) 沿程分布 (S: 表层; B: 底层)

Fig.2 Distributions of pH, EC (Electrical Conductivity) and SPM (Suspended Particulate Matter) in tail-reaches and low-salt areas (S, Surface layers; B, Bottom layers)

2.2 水体中重金属和 As 含量分布

汛前,尾间河道表层水体中 As、Cr、Cu、Ni、Cd 和 Pb 含量的沿程分布较为相似,Cd、Zn 和 Pb 含量在第 14 站位出现最高值(图 3);在尾间河道与河口低盐区分界处,6 种重金属和 As 含量均呈明显增加趋势;在河口低盐区,6 种重金属和 As 含量均呈现出“低-高-低”的变化特征(图 3)。汛后,尾间河道表层水体中 As、Cr、Ni、Cu、Pb 和 Cd 含量的沿程变化相似,而 Zn 含量的沿程变化波动较大;在尾间河道与河口低盐区分界处,Zn 和 Ni 含量明显升高,而 As、Pb、Cr 和 Cu 含量明显下降;河口低盐区 6 种重金属和 As 含量均在第 22 站位出现低值(图 3)。

汛前,尾间河道底层水体中 As、Cr、Cu、Zn 和 Pb 含量的沿程分布比较相似,且 As、Cr、Cu、Zn、Ni 和 Pb 含量在第 12 站位均出现高值;河口低盐区底层水体中 Cd、Cu、Zn、Ni 和 Pb 含量在第 22 站位均出现高值(图 3)。汛后,尾间河道水体中 As、Cr、Cu、Zn、Ni 和 Pb 含量的沿程分布较为相似,且 Zn、Pb 和 Cd 含量在尾间河道与河口低盐区分界处均明显增加,并均于河口低盐区第 21 站位出现高值。不管汛前还是汛后,尾间河道及河口低盐区表层和底层水体中 Cd 含量的沿程变化均比较平稳(图 3)。相对于汛前,尾间河道及河口低盐区表层和底层水体中 6 种重金属和 As 含量的沿程波动均较大。

汛前,尾间河道表层水体中 As、Cr、Cu、Ni、Pb 和 Zn 的平均含量均低于河口低盐区,而底层水体中 As、Cr、Cu、Ni 和 Pb 的平均含量均高于河口低盐区。汛后,尾间河道表层水体中仅 Ni 的平均含量低于河口低盐区,而底层水体中 6 种重金属和 As 的平均含量均高于河口低盐区。另外,汛后尾间河道表层水体中 As、Cu、Cr 和 Ni 的平均含量均高于汛前,而底层水体中 As、Cr 和 Ni 的平均含量均高于汛前。就河口低盐区而言,汛后表层水体中 Cr 和 Ni 的平均含量均高于汛前,而底层水体中 As、Cr 和 Ni 的平均含量均高于汛前(表 2)。

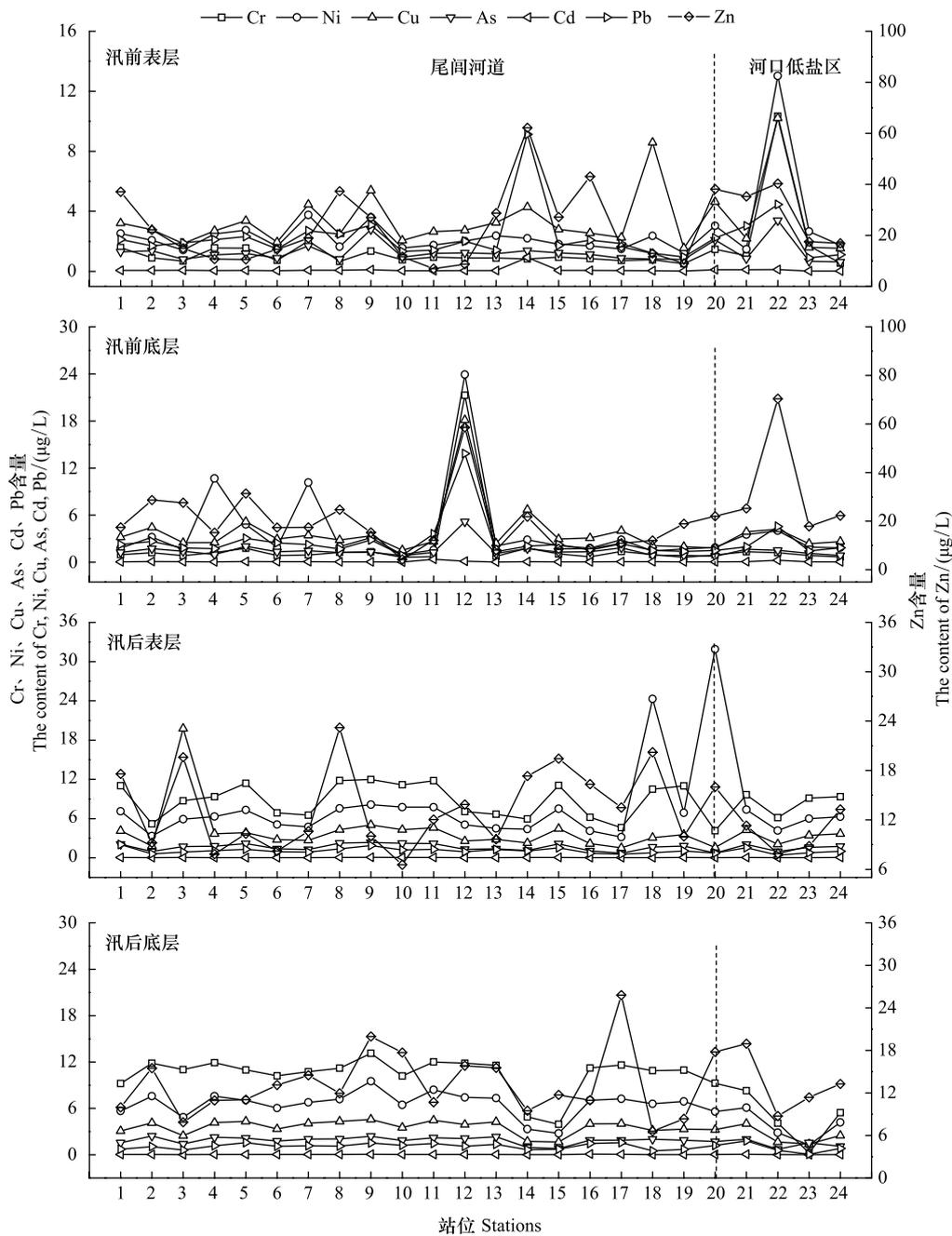


图3 尾间河道及河口低盐区水体中重金属和 As 含量沿程分布

Fig.3 Distributions of heavy metals and As in water in tail-reaches and low-salinity area

2.3 悬浮颗粒物中重金属和 As 含量分布

汛前,尾间河道及河口低盐区表层悬浮颗粒物中 6 种重金属和 As 含量的沿程变化比较相似,但 Cr 和 Zn 含量的变化更为明显(图 4)。尽管汛后尾间河道及河口低盐区表层悬浮颗粒物中 As、Pb、Cu、Cd、Cr 和 Ni 含量的沿程变化较为一致,其变化整体比较平稳。与汛前相似,汛后表层悬浮颗粒物中 Cr 和 Zn 含量的沿程变化较其他元素更为明显,二者均在第 18 站位出现最高值,而在河口低盐区的第 23 站位出现最低值(图 4)。与表层悬浮颗粒物相比,尾间河道底层悬浮颗粒物中 6 种重金属和 As 含量的沿程变化在汛前较为相似;在尾间河道及河口低盐区的交界处,6 种重金属和 As 含量均明显升高,而在河口低盐区,除 Cr 外,As 和其他 5 种重金属含量均在第 23 站位明显降低(图 4)。汛后,尾间河道及河口低盐区底层悬浮颗粒物中 As、Pb、Cu、Cd

和 Ni 含量的沿程变化较为一致,并均于第 22 站位出现低值。不同的是,尾间河道第 1—17 站位 Zn 含量的沿程变化与 As、Pb、Cu、Cd 和 Ni 相似,但在靠近尾间河道与河口低盐区交界处的变化与之差异较大且波动更为明显。在河口低盐区,Zn 含量的沿程变化与 Cr、As、Pb、Cu、Cd 和 Ni 含量的变化较为一致(图 4)。

表 2 尾间河道及河口低盐区水体和悬浮颗粒物中重金属和 As 平均含量

Table 2 Average levels of heavy metals and As in water and suspended particulate matter in tail reaches and low-salinity area

阶段 Stage	河段 Reach	元素 Element	水体		悬浮颗粒物 SPM	
			Water/($\mu\text{g/L}$)		Suspended particulate matter/(mg/kg)	
			表层 Surface water layer	底层 Bottom water layer	表层 Surface water layer	底层 Bottom water layer
汛前 Pre-flood season	尾间河道	As	1.24±0.49	1.50±0.93	17.42±3.59	14.39±2.63
		Cd	0.10±0.20	0.08±0.08	0.49±0.11	0.40±0.09
		Cr	1.03±0.41	2.07±4.53	108.62±34.13	89.94±18.47
		Cu	3.28±1.60	3.90±3.56	34.62±8.13	28.05±6.43
		Ni	2.17±0.70	4.13±5.36	45.26±14.22	35.11±8.31
		Pb	2.27±1.70	2.66±2.71	29.24±5.95	24.89±4.36
	河口低盐区	Zn	22.85±14.58	19.08±11.87	92.79±22.43	73.59±15.56
		As	1.53±1.20	1.19±0.40	18.57±3.22	17.64±3.23
		Cd	0.08±0.05	0.09±0.09	0.54±0.10	0.52±0.15
		Cr	3.02±4.11	1.01±0.27	107.35±19.09	119.51±30.04
		Cu	4.04±3.68	2.99±1.03	39.20±7.60	35.42±7.02
		Ni	4.39±4.87	2.64±1.05	49.93±11.53	48.19±9.52
		Pb	2.35±1.46	2.27±1.30	31.12±5.23	30.62±5.56
		Zn	29.61±11.50	31.58±21.86	103.72±19.15	98.56±14.63
汛后 Post-flood season	尾间河道	As	1.63±0.53	1.89±0.44	12.79±1.39	11.92±1.65
		Cd	0.05±0.02	0.05±0.02	0.36±0.05	0.32±0.07
		Cr	8.66±2.73	10.44±2.26	82.21±11.95	78.63±9.88
		Cu	4.05±3.85	3.60±0.85	23.87±4.01	21.25±4.58
		Ni	8.15±7.10	6.57±1.57	31.79±4.70	29.91±4.52
		Pb	1.11±0.40	1.11±0.34	21.79±2.69	20.41±3.08
	河口低盐区	Zn	13.58±4.83	13.27±4.64	74.28±20.79	66.09±18.53
		As	1.43±0.55	1.43±0.51	11.44±2.38	10.95±2.71
		Cd	0.04±0.01	0.04±0.02	0.30±0.10	0.26±0.12
		Cr	7.69±2.43	5.43±3.58	79.71±14.87	77.80±13.77
		Cu	3.01±1.13	2.58±1.10	22.16±7.19	19.27±7.44
		Ni	11.15±11.65	4.01±1.97	30.66±6.41	30.64±8.08
		Pb	0.90±0.41	0.90±0.66	21.07±3.86	20.40±4.37
		Zn	11.46±3.30	14.03±4.31	70.69±20.40	72.31±31.18

就平均含量而言,汛前尾间河道表层悬浮颗粒物中 As、Cd、Cu、Ni、Pb 和 Zn 的平均含量均低于河口低盐区,而底层悬浮颗粒物中 6 种重金属和 As 的平均含量均低于河口低盐区。汛后,尾间河道表层悬浮颗粒物中 6 种重金属和 As 平均含量均高于河口低盐区,而底层悬浮颗粒物中 As、Cd、Cr、Cu 和 Pb 的平均含量均高于河口低盐区。相对于汛后,汛前尾间河道及河口低盐区表层和底层悬浮颗粒物中 6 种重金属和 As 的平均含量均较高(表 2)。

2.4 水体和悬浮颗粒物生态风险评价

本研究中,汛前尾间河道仅第 14 站位表层水体的 Zn 含量超过地表水环境质量(GB3838—2002) I 类标准限值;而河口低盐区第 22 站位表层水体的 Cu 含量、第 20—22 站位的 Zn 含量、第 20—22、24 站位的 Pb 含量均超过海水水质(GB3097—1997) I 类标准限值。汛前尾间河道第 12 站位底层水体的 Cr、Cu、Ni、Pb 和 Zn

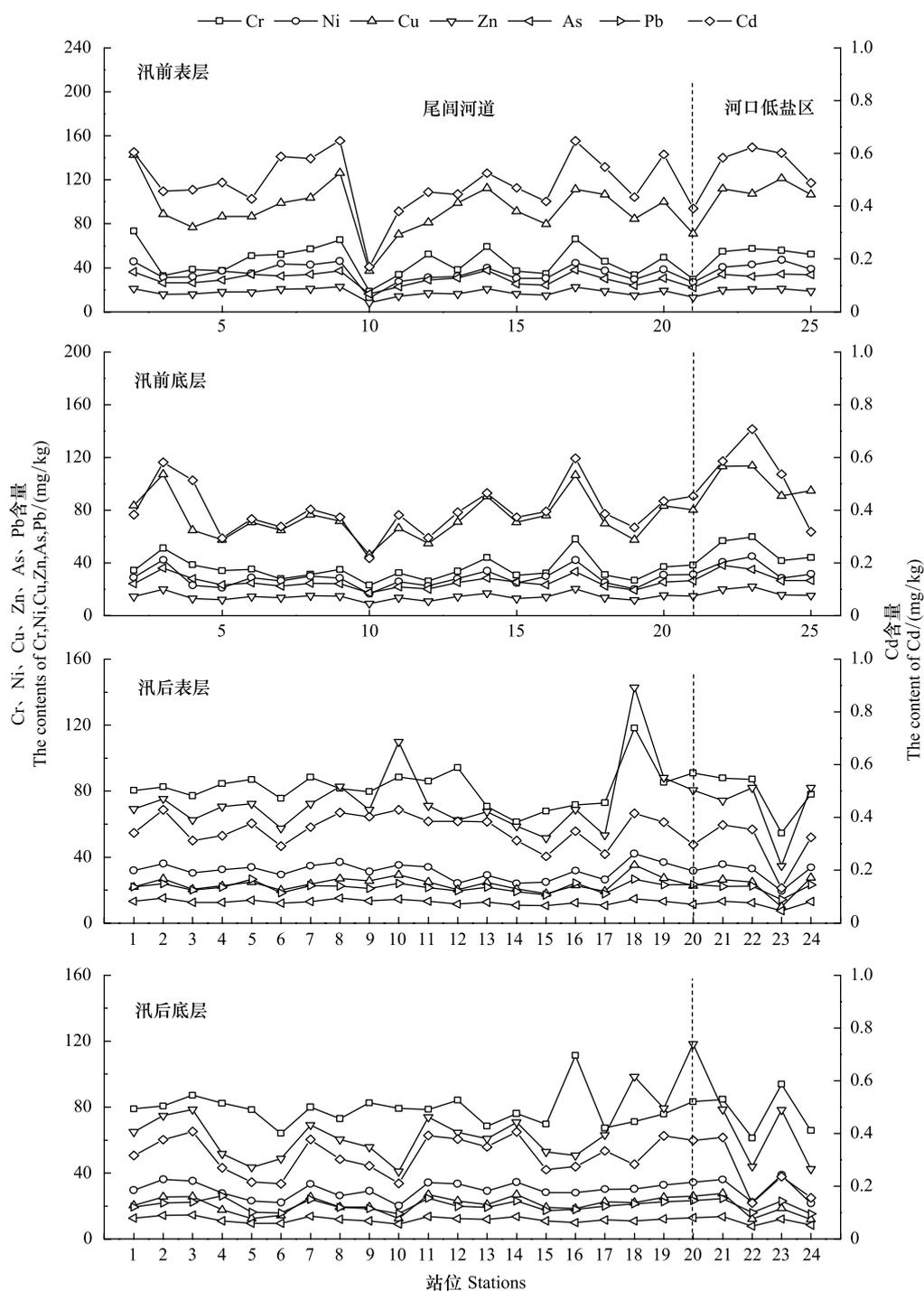


图4 尾间河道及河口低盐区悬浮颗粒物(SPM)中重金属和As含量沿程分布

Fig.4 Distributions of heavy metals and As in SPM(Suspended Particulate Matter) in tail-reaches and low-salinity area

均超过地表水环境质量(GB3838—2002) I 类标准限值;河口低盐区第20—22、24 站位底层水体的Zn 含量和所有站位的Pb 含量均超过海水水质(GB3097—1997) I 类标准限值。汛后尾间河道第1、5、8—11、15、18—19 站位表层水体的Cr 含量、第3 站位表层水体的Cu 含量和第18 站位表层水体的Ni 含量均超过地表水环境质量(GB3838—2002) I 类标准限值;河口低盐区第21、23—24 站位表层水体的Ni 含量和第21、24 站位的表层水体Pb 含量均超过海水水质(GB3097—1997) I 类标准限值。汛后,尾间河道第2—13、16—19 站位底层水体的Cr 含量均超过地表水环境质量(GB3838—2002) I 类标准限值;河口低盐区底层水体中第20—

21 站位底层水体的 Ni 含量和 Pb 含量均超过海水水质(GB3097—1997) I 类标准限值。

汛前,尾间河道表层悬浮颗粒物 35%站位的 Cr、30%站位的 Ni、45%站位的 Cu、10%站位的 Zn、50%站位的 As、20%站位的 Pb 和 15%站位的 Cd 含量均介于 TEL—PEL 之间;65%站位的 Cr、14%站位的 Ni 和 50%站位的 As 均超过 PEL。河口低盐区表层 20%站位的 Ni、80%站位的 Pb 和所有站位的 Cr、Cu、As 含量均介于 TEL—PEL 之间;仅 80%站位的 Ni 超过 PEL。尾间河道底层 5%站位的 Cu、Cd、70%站位的 Ni、75%站位的 Cr 和 85%站位的 As 含量均介于 TEL—PEL 之间;15%站位的 As、25%站位的 Cr 和 30%站位的 Ni 超过 PEL。河口低盐区底层 20%站位的 Cd、40%站位的 Pb 和 Ni、80%站位的 Cr 以及所有站位的 As 和 Cu 含量均介于 TEL—PEL 之间;20%站位的 Cr 和 60%站位的 Ni 均超过 PEL。汛后,尾间河道表层 85%站位的 Cr、Ni 和所有站位的 As 含量均介于 TEL—PEL 之间;15%站位的 Cr 和 Ni 超过 PEL。与之不同,河口低盐区表层 85%站位的 Cu 和所有站位的 Cr、Ni、As 含量均介于 TEL—PEL 之间。尾间河道底层 95%站位的 Cr 和所有站位的 Ni、As 含量均介于 TEL—PEL 之间;仅 5%站位的 Cr 超过 PEL。河口低盐区底层 40%站位的 Cu 和所有站位的 Cr、Ni、As 含量均介于 TEL—PEL 之间。

通过对尾间河道及河口低盐区悬浮颗粒物中重金属和 As 毒性单位之和(Σ TUs)的结果表明,汛前尾间河道表层仅第 1 站的 Σ TUs 大于 6,表明该站位具有急性毒性,50%站位的 Σ TUs 介于 4—6 之间,表明这些站位存在急性毒性。河口低盐区表层所有站位的 Σ TUs 均小于 4,说明河口低盐区表层站位均无毒性。尾间河道底层 20%站位及河口低盐区底层 25%站位的 Σ TUs 介于 4—6 之间,表明这些站位存在急性毒性。尾间河道底层 80%站位及河口低盐区底层 75%站位的 Σ TUs 均小于 4,说明河口低盐区表层悬浮颗粒物站位均无毒性。汛后,尾间河道表层悬浮颗粒物仅第 18 站位的 Σ TUs 介于 4—6 之间,表明该站位存在急性毒性;尾间河道表层其余站位和河口低盐区表层所有站位以及尾间河道和河口低盐区底层悬浮颗粒物所有站位的 Σ TUs 均小于 4,说明其均无毒性。对比发现,不管是表层还是底层,汛后尾间河道及河口低盐区悬浮颗粒物生态毒性风险均低于汛前(图 5)。

基于平均 PEL 商数对尾间河道及河口低盐区悬浮颗粒物中重金属和 As 生态毒性风险概率的结果表明,汛前尾间河道表层和底层悬浮颗粒物中 As 和 6 种重金属的平均 PEL 商数分别介于 0.29—0.99(均值为 0.64)和 0.22—0.75(均值为 0.51),而在河口低盐区分别介于 0.33—0.57(均值为 0.50)和 0.40—0.59(均值为 0.50)。与之相比,汛后尾间河道表层和底层悬浮颗粒物中 As 和 6 种重金属的平均 PEL 商数分别介于 0.37—0.63(均值为 0.46)和 0.34—0.51(均值为 0.43),而在河口低盐区分别介于 0.20—0.37(均值为 0.33)和 0.23—0.39(均值为 0.32)(图 6)。相对于汛前,汛后尾间河道及河口低盐区表层或底层水体悬浮颗粒物中 As 和 6 种重金属的平均 PEL 商数均降低。

3 讨论

3.1 水体中重金属和 As 的沿程变化特征

本研究表明,相对于汛后,汛前尾间河道及河口低盐区表层和底层水体中 6 种重金属和 As 含量的沿程波动均较大,原因可能在于:一是当河流进入河口时,河流淡水与盐度较高海水在潮流与径流的相互作用下进行汇合或交换。此时,EC 或 SPM 均发生明显改变,与汛后相比,汛前尾间河段 SPM 的波动更为明显(图 2),进而可能影响到水体中重金属和 As 含量在尾间河道和河口低盐区的沿程变化;二是可能与汛前和汛后尾间河道水动力条件的差异有关,汛期实施调水调沙的工程可在短时间内向河口输送大量的淡水和泥沙,使得尾间河道和河口低盐区水体的原有状态被打破。较汛期而言,汛后水动力条件减弱,沉积物发生再悬浮的可能性降低^[15],导致表层和底层水体中的悬浮颗粒含量均降低。本研究还表明,汛前尾间河道表层水体中 As 和多数重金属(Cr、Cu、Ni、Pb、Zn)的平均含量均低于河口低盐区,而汛后表层水体中仅 Ni 的平均含量低于河口低盐区(表 2)。相关分析表明,汛前尾间河道表层水体中 As、Cr、Ni 与 EC 均呈极显著或显著正相关($P < 0.01$ 或 $P < 0.05$),而汛后表层水体中 Ni 与 EC 呈极显著正相关($P < 0.01$)(表 3)。已有研究表明,水体中的盐分还可

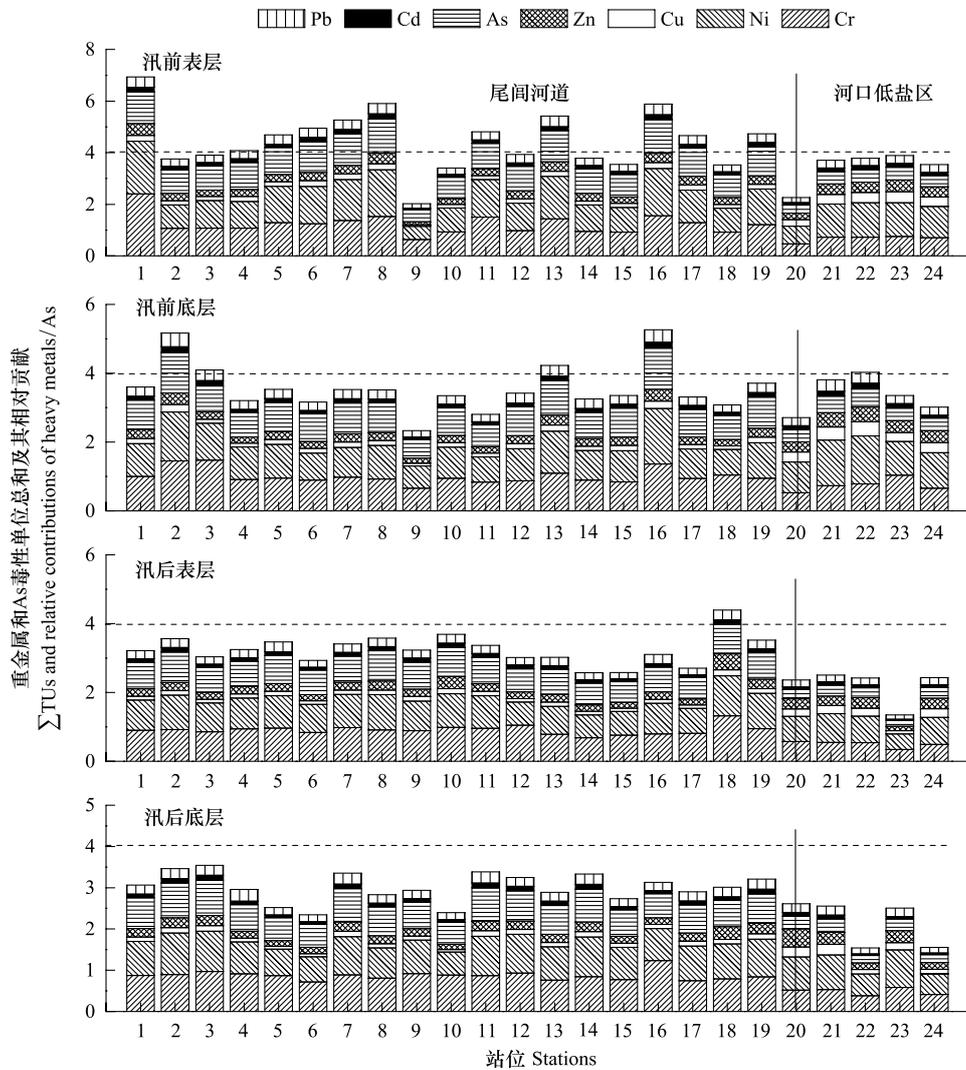


图5 尾间河道及河口低盐区悬浮颗粒物 (SPM) 毒性单位 (TUs) 及其总和 (Σ TUs) 的沿程分布

Fig.5 Distributions of the toxic units (TUs) and the sum of TUs (Σ TUs) in SPM (Suspended Particulate Matter) in tail-reaches and low-salinity area

通过络合作用和离子交换作用使得重金属离子进入水体,进而促进其在水体中的迁移^[23]。另有研究表明,在河口区的咸淡水相互混合过程中,Zn的固-液分配系数与盐度呈反比,即随盐度的增大,分配系数降低,Zn倾向于从颗粒态转移到溶解态中^[24]。本研究中,汛前河口低盐区第22站位表层水体中As、Ni、Zn、Cu、Pb和Cr含量高值的取得以及汛后第20站位(尾间河道与河口低盐区交界处)表层水体中Ni含量高值的取得可能亦与此机制有关(图3)。相关分析还表明,汛前河口低盐区表层水体中Cd与pH呈显著正相关($P < 0.05$) (表3)。本研究中,汛前河口低盐区表层水体的pH范围介于7.10—7.68,偏碱性,且呈降低趋势(图1)。已有研究表明,Cd在强氧化状态下以 CdSO_4 进入水溶液,在河口低盐区-偏碱性的环境下易发生沉降^[25]。由于Cd氧化慢,沉淀较快,故使得汛前河口低盐区表层水体的Cd平均含量低于尾间河道。

本研究还表明,汛前尾间河道底层水体中As和多数重金属(Cr、Cu、Ni和Pb)的平均含量均高于河口低盐区,而汛后底层水体中6种重金属和As的平均含量均高于河口低盐区(表2)。原因可能在于,汛前水流量较小,水动力较弱,水体对重金属的稀释作用不大。吴斌和吴晓燕等研究表明,黄河河水中悬浮颗粒多,上游排污受中下游支流江水及泥沙沉降的影响而稀释,大部分重金属就近沉积于河床,导致河口区重金属含量较低^[26-27]。因此,汛前尾间河道底层水体中As和多数重金属的平均含量均高于河口低盐区。王伟等研究还表

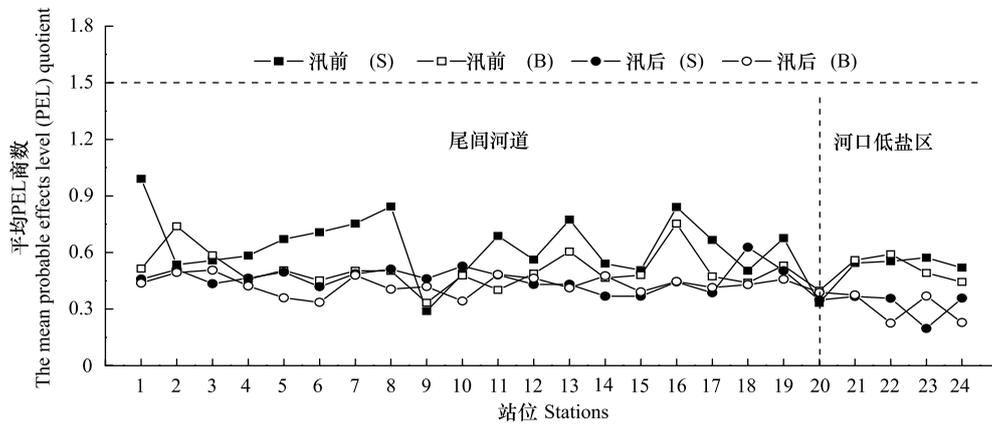


图 6 尾间河道及河口低盐区悬浮颗粒物 (SPM) 中重金属和 As 的平均 PEL 商数变化

Fig.6 Variations of mean PEL quotient of heavy metals and As in SPM (Suspended Particulate Matter) of tail reaches and low-salinity area

水平虚线代表平均 PEL 商值为 1.5

表 3 水体中重金属和 As 与 pH、EC、SPM 含量的相关分析

Table 3 Correlation analyses between As/heavy metals and pH (or EC and SPM) in water

阶段 Stage	水层 Water layer	指标 Index	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
汛前 Pre-flood season	表层	pH	A0.06	A-0.11	A0.02	A0.04	A0.12	A-0.07	A-0.20
			B0.37	B0.90*	B0.27	B0.36	B0.22	B0.76	B0.83
		EC	A0.49*	A0.37	A0.57**	A0.13	A0.46*	A0.43	A0.41
			B0.24	B-0.10	B0.16	B0.17	B0.18	B-0.18	B-0.02
	底层	pH	A0.25	A-0.05	A0.19	A-0.02	A0.12	A0.03	A-0.06
			B-0.45	B-0.55	B-0.89	B-0.46	B-0.53	B-0.39	B-0.55
		EC	A-0.14	A0.04	A-0.21	A-0.17	A-0.13	A-0.16	A0.03
			B0.45	B0.21	B0.77	B0.39	B0.57	B0.21	B0.24
SPM	A-0.33	A-0.38	A-0.25	A-0.28	A-0.07	A-0.27	A-0.23		
	B-0.22	B0.03	B-0.60	B-0.12	B-0.33	B0.03	B-0.01		
汛后 Post-flood season	表层	pH	A-0.13	A-0.05	A-0.18	A-0.18	A-0.00	A-0.15	A0.06
			B-0.54	B-0.37	B-0.83	B-0.32	B-0.58	B-0.27	B-0.32
		EC	A-0.28	A-0.37	A-0.22	A-0.38	A0.25	A-0.51*	A-0.08
			B0.40	B0.74	B0.17	B0.36	B0.27	B0.77	B0.68
	底层	pH	A-0.15	A0.11	A-0.12	A-0.23	A0.57**	A-0.21	A0.12
			B0.36	B0.11	B0.53	B0.40	B-0.34	B-0.05	B-0.27
		SPM	A0.35	A0.09	A0.29	A0.38	A-0.18	A0.34	A0.11
			B0.09	B0.34	B-0.17	B0.04	B0.29	B0.70	B0.42
底层	pH	A-0.01	A-0.00	A0.02	A0.03	A0.01	A0.13	A-0.02	
		B0.86	B0.92*	B0.81	B0.91*	B0.84	B0.84	B0.97**	
	EC	A-0.11	A0.13	A-0.26	A-0.06	A-0.10	A0.16	A0.23	
		B-0.07	B-0.51	B-0.92*	B-0.69	B-0.85	B-0.77	B-0.51	
SPM	A0.07	A0.04	A0.00	A0.11	A0.04	A0.29	A0.13		
	B-0.48	B0.08	B0.38	B0.25	B0.40	B0.40	B-0.07		

** $P < 0.01$; * $P < 0.05$; A、B 分别表示尾间河道 ($n = 20$) 和河口低盐区 ($n = 5$); EC: 电导率 (EC, Electrical conductivity); SPM: 悬浮颗粒物 (SPM, Suspended particulate matter)

明,调水调沙后,河流水动力明显增强,沉积在河道中的泥沙被重新挟带入海,且入海沉降的距离不断增加,特别是河口低盐区的潮流水动力大于河流水动力^[17]。相关分析表明,汛后河口低盐区底层水体中的 Cr 与 EC 显著负相关($P < 0.05$),而河口低盐区底层水体中 Zn、Cd 和 Cu 与 pH 呈极显著或显著正相关($P < 0.01$ 或 $P < 0.05$) (表 3)。本研究中,汛后河口低盐区底层水体的 EC 明显升高(图 2),而这可能是导致河口低盐区底层水体中 Cr 含量明显下降(图 3)的一个重要因素。王晓蓉等研究表明,颗粒物对重金属的吸附量随 pH 升高而增大,当 Zn、Cd 和 Cu 的 pH 分别为超过 pH 临界($\text{pH}_{\text{Zn 临界}} = 7.6, \text{pH}_{\text{Cd 临界}} = 8.2, \text{pH}_{\text{Cu 临界}} = 7.9$)时,水解和解析将会起到主要作用,随 pH 升高,重金属含量开始增加^[28]。本研究中,汛后河口低盐区底层水体的 pH 介于 7.81—8.13,明显低于尾闾河道底层水体的 pH(图 2),而 Zn、Cd 和 Cu 等大多数重金属含量均在尾闾河道出现高值(图 3),说明 pH 的沿程变化可能是导致汛后河口低盐区底层水体中大多数重金属平均含量低于尾闾河道的重要原因。

3.2 悬浮颗粒物中重金属和 As 的沿程变化特征

悬浮颗粒物是水体重金属的主要载体,其在水体重金属迁移转化过程中起到至关重要的作用,而影响悬浮颗粒物中重金属含量的主要因素是悬浮颗粒物本身的物质组成、浓度及粒径大小,而 pH 和 EC 等外部环境因素通过影响金属元素在颗粒物上的吸附解吸过程而间接影响悬浮颗粒物的重金属含量^[29]。本研究表明,汛前尾闾河道表层悬浮颗粒物中 As 和多数重金属(Cd、Cu、Ni、Pb、Zn)的平均含量均低于河口低盐区,而底层悬浮颗粒物中 As 和 6 种重金属的平均含量均高于河口低盐区。另外,汛前尾闾河道表层和底层悬浮颗粒物中 6 种重金属和 As 的平均含量均高于汛后(表 4)。杜俊涛等^[30]研究表明,汛前黄河利津悬浮颗粒物中的砂含量($>63 \mu\text{m}$)为 3.0%,粗粉砂含量($32-63 \mu\text{m}$)为 6.1%、中粉砂含量($16-32 \mu\text{m}$)为 13.5%、细粉砂含量($8-16 \mu\text{m}$)为 25.8%、极细粉砂黏土($<8 \mu\text{m}$)含量为 51.6%,而汛后悬浮颗粒物中上述各粒级含量分别为 2.2%、7.7%、14.5%、22.6%和 53.1%。周凤霞等^[31]的研究还表明,枯水季节黄河口悬浮颗粒物中黏土、粉砂和砂含量的变化范围分别为 20.2%—29.7%、55.5%—72.5%、0.6%—22.1%,而在丰水季节分别为 25.3%—35.6%、64.1%—69.8%、0.2%—7.0%。可见,极细粉砂及黏土均是尾闾河道和河口低盐区汛前与汛后悬浮颗粒物的主要组成成分。汛前,由于黄河入海水量小,流速降低,导致颗粒较大的悬浮颗粒物大量沉降,而较小的悬浮颗粒物具有较大的比表面积,可吸附较多的重金属,故使得河口低盐区的重金属含量较高。与汛前相比,黄河汛期带来较大的径流量和沉积物对河口低盐区的 SPM 中的重金属和 As 含量有明显的稀释作用。此外,河流向海输送物质的同时,亦受到河流水动力和海洋水动力相互作用的影响,在此过程中,盐淡水交汇,导致介质盐度及 pH 值发生显著变化(图 2),而重金属将水解、凝聚并与胶体物质交换、吸附而被携带在悬浮颗粒物上,故导致河口低盐区的重金属含量均很高^[32-33]。

本研究还表明,汛后尾闾河道表层悬浮颗粒物中 6 种重金属和 As 的平均含量均高于河口低盐区,而底层悬浮颗粒物中 As 和多数重金属(Cd、Cr、Cu、Pb)的平均含量均高于河口低盐区。另外,汛前河口低盐区表层和底层悬浮颗粒物中 6 种重金属和 As 的平均含量均高于汛后(表 2)。相关分析表明,汛后尾闾河道表层悬浮颗粒物中 Cu 与 SPM 呈显著负相关($P < 0.05$),而 As、Cd、Cu、Ni、Pb 和 Zn 与 SPM 均呈极显著负相关($P < 0.01$)。本研究中,汛后尾闾河道表层和底层水体中的 SPM 含量由河向海方向均明显降低,但在河口低盐区又明显升高(图 2)。吴晓燕等^[34]的研究还表明,尽管河口低盐区的水流流速较低,但河海咸淡水混合距离处(拦门沙附近)的水化学性质(特别是盐离子浓度)变化剧烈,使得水体中的悬浮物大量沉降,导致重金属含量显著下降。可能正是如此,导致汛后尾闾河道表层和底层悬浮颗粒物中的 As 和多数重金属含量均高于河口低盐区。相关分析还表明,汛后河口低盐区表层悬浮颗粒物中 Cr 与 EC 呈极显著负相关($P < 0.01$) (表 4)。本研究中,汛后水体的 EC 由河到海方向呈增加趋势(图 2),而这可能是导致 Cr 含量由尾闾河道向河口低盐区整体降低(图 4)的一个重要因素。另外,汛后尾闾河道及河口低盐区底层水体的 pH 由河向海方向总体呈降低趋势(图 2),而河口低盐区底层水体悬浮颗粒物中的 Cd 又与 pH 呈极显著正相关($P < 0.01$) (表 4),说明河口低盐区的 pH 变化可能是导致其底层悬浮颗粒物中 Cd 含量变化的重要原因。

表 4 悬浮颗粒物中重金属和 As 与 pH、EC、SPM 相关分析

Table 4 Correlation analyses between As/heavy metals and pH (or EC and SPM) in suspended particles

阶段 Stage	水层 Water layer	指标 Index	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
汛前 Pre-flood season	表层	pH	A0.02	A0.06	A-0.04	A0.05	A-0.05	A-0.08	A-0.03
			B-0.01	B0.23	B-0.08	B-0.14	B-0.01	B-0.13	B-0.12
		EC	A-0.21	A-0.16	A-0.02	A-0.13	A-0.18	A-0.25	A-0.16
			B-0.15	B-0.01	B-0.23	B0.02	B-0.28	B-0.36	B-0.14
		SPM	A-0.13	A-0.19	A0.35	A-0.17	A0.12	A-0.03	A-0.04
			B0.13	B-0.16	B0.23	B0.06	B0.26	B0.33	B0.15
	底层	pH	A-0.07	A-0.14	A0.03	A-0.10	A-0.23	A-0.10	A-0.13
			B0.49	B0.40	B-0.57	B0.61	B0.46	B0.69	B0.36
		EC	A-0.19	A-0.33	A-0.32	A-0.19	A-0.22	A-0.26	A-0.10
			B-0.24	B-0.21	B0.64	B-0.37	B-0.19	B-0.48	B-0.10
		SPM	A-0.31	A-0.08	A0.29	A-0.38	A-0.04	A0.01	A-0.34
			B-0.53	B-0.75	B0.06	B-0.51	B-0.39	B-0.59	B-0.28
汛后 Post-flood season	表层	pH	A-0.15	A0.05	A0.24	A0.18	A0.05	A0.20	A0.21
			B0.74	B0.64	B0.59	B0.72	B0.74	B0.67	B0.59
		EC	A-0.04	A-0.18	A0.12	A0.02	A-0.10	A-0.10	A0.16
			B-0.76	B-0.87	B-0.97**	B-0.76	B-0.84	B-0.84	B-0.08
		SPM	A-0.31	A-0.43	A-0.15	A-0.45*	A-0.31	A-0.41	A-0.30
			B0.74	B0.85	B0.87	B0.70	B0.81	B0.70	B0.66
	底层	pH	A-0.09	A0.07	A0.14	A0.12	A0.04	A0.39	A0.21
			B0.83	B0.96**	B0.49	B0.94*	B0.56	B0.75	B0.77
		EC	A-0.18	A0.02	A0.04	A0.10	A0.00	A0.13	A0.26
			B-0.04	B-0.37	B0.41	B-0.33	B0.30	B0.04	B-0.23
		SPM	A-0.63**	A-0.69**	A-0.12	A-0.79**	A-0.77**	A-0.63**	A-0.59**
			B-0.62	B-0.37	B-0.87	B-0.40	B-0.82	B-0.68	B-0.65

** $P < 0.01$; * $P < 0.05$; A、B 分别表示尾间河道 ($n=20$) 和河口低盐区 ($n=5$)

4 结论

(1) 就水体而言,汛前尾间河道表层中仅 Cd 的平均含量高于河口区,而底层中 As、Cr、Cu、Ni 和 Pb 的平均含量均高于河口区;汛后尾间河道表层中仅 Ni 的平均含量低于河口区,而底层中 6 种重金属和 As 的平均含量均高于河口区。

(2) 就悬浮颗粒物而言,汛前尾间河道表层中 As、Cd、Cu、Ni、Pb 和 Zn 的平均含量均低于河口区,而底层中 6 种重金属和 As 的平均含量均低于河口区;汛后尾间河道表层中 6 种重金属和 As 的平均含量均高于河口区,而底层中 As、Cd、Cr、Cu 和 Pb 的平均含量均高于河口区。

(3) 汛前与汛后尾间河道及河口区表层和底层水体中重金属和 As 污染较轻,其值大多分别低于地表水环境质量 I 类标准和海水水质 I 类标准限值。

(4) 相对于汛前,汛后尾间河道及河口区表层或底层悬浮颗粒物中 As 和 6 种重金属的毒性单位之和 ($\sum TU_s$) 和平均 PEL 商数值均降低,说明汛期调水调沙工程的实施可降低汛后悬浮颗粒物中上述元素综合作用所产生的生态毒性风险。

参考文献 (References):

- [1] Zhan S F, Peng S T, Liu C G, et al. Spatial and temporal variations of heavy metals in surface sediments in Bohai Bay, North China. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2010, 84(4): 482-487.

- [2] 王辉, 孙丽娜, 刘哲, 罗庆, 吴昊, 王晓旭. 浑河水环境健康风险特征研究. 生态毒理学报, 2015, 10(2): 394-402.
- [3] Li S Y, Zhang Q F. Risk assessment and seasonal variations of dissolved trace elements and heavy metals in the Upper Han River, China. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 181(1/3): 1051-1058.
- [4] 水利部黄河水利委员会. 2015 年黄河水资源公报, 2015
- [5] Chen J S, Tao Y, Ongley E. Influence of high levels of total suspended solids on measurement of cod and bod in the Yellow River, China. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2006, 116(1/3): 321-334.
- [6] Liu J G, Li K, Liu H, Feng M M. Biochemical characteristics of UBAF in different influent NH_4^+ -N concentration under Yellow River Condition. *Advanced Materials Research*, 2012, 374-377: 991-994.
- [7] Liu C B, Jian X, Liu C G, Zhang P, Dai M X. Heavy metals in the surface sediments in Lanzhou Reach of Yellow River, China. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2009, 82(1): 26-30.
- [8] 梁琼, 王玉霞, 倪霞, 刘小云, 崔琴. 甘肃土壤重金属元素含量及潜在生态危害评价. 国外医学(医学地理分册), 2017, 38(04): 336-338.
- [9] 何江, 王新伟, 李朝生, 孙卫国. 黄河包头段水-沉积物系统中重金属的污染特征. 环境科学学报, 2003, 23(1): 53-57.
- [10] 樊庆云. 黄河包头段沉积物重金属的生物有效性研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2008.
- [11] 郭兴森. 黄河尾间河道及河口碳氮输运及其对碳释放的影响[D]. 青岛: 青岛大学, 2015.
- [12] 李光耀, 金军, 何畅, 王英, 马召辉, 李明园. 黄河表层沉积物中类二(口恶)英多氯联苯水平分布. 环境科学, 2014, 35(09): 3358-3364.
- [13] Yuan Z J, Liu G J, Lam M H W, Liu H Q, Da C N. Occurrence and levels of polybrominated diphenyl ethers in surface sediments from the Yellow River Estuary, China. *Environmental Pollution*, 2016, 212: 147-154.
- [14] 田莉萍, 孙志高, 王传远, 孙万龙, 黎静, 陈冰冰. 调水调沙工程黄河口近岸沉积物重金属和砷含量的空间分布及其生态风险评估. 生态学报, 2018, 38(15): 5529-5540.
- [15] 汤爱坤. 调水调沙前后黄河口重金属的变化及其影响因素[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2011.
- [16] 刘志媛. 黄河口碳的输运特征及通量[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2014.
- [17] 王伟, 衣华鹏, 孙志高, 王苗苗, 卢晓宁. 调水调沙工程实施 10 年来黄河尾间河道及近岸水下岸坡变化特征. 干旱区资源与环境, 2015, 29(10): 86-92.
- [18] Pedersen F, Bjørnstad E, Andersen H V, Kjølholt J, Poll C. Characterization of sediments from Copenhagen Harbour by use of biotests. *Water Science and Technology*, 1998, 37(6/7): 233-240.
- [19] Macdonald D D, Ingersoll C G, Berger T A. Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2000, 39(1): 20-31.
- [20] Macdonald D D, Carr R S, Calder F D, Long E R, Ingersoll C G. Development and evaluation of sediment quality guidelines for Florida coastal waters. *Ecotoxicology*, 1996, 5(4): 253-278.
- [21] Carr S R, Chapman D C, Long E R, Windom H L, Thursby G, Sloane G M, Wolfe D A. Sediment quality assessment studies of Tampa bay, Florida. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2010, 15(7): 1218-1231.
- [22] Long E R, Macdonald D D, Severn C G, Hong C B. Classifying probabilities of acute toxicity in marine sediments with empirically derived sediment quality guidelines. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2010, 19(10): 2598-2601.
- [23] Sun Z G, Mou X J, Tong C, Wang C Y, Xie Z L, Song H G, Sun W G, Lv Y C. Spatial variations and bioaccumulation of heavy metals in intertidal zone of the Yellow River estuary, China. *Catena*, 2015, 126: 43-52.
- [24] Turner A. Trace-metal partitioning in estuaries: importance of salinity and particle concentration. *Marine Chemistry*, 1996, 54(1/2): 27-39.
- [25] 贺跃, 胡艳华, 王秋潇, 谢淑云. 大冶大港河水系沉积物中重金属来源分析. 地球化学, 2011, 40(3): 258-265.
- [26] 吴斌, 宋金明, 李学刚. 黄河口表层沉积物中重金属的环境地球化学特征. 环境科学, 2013, 34(4): 1324-1332.
- [27] 吴晓燕, 刘汝海, 秦洁, 孙培艳, 高振会, 贾永刚. 黄河口沉积物重金属含量变化特征研究. 海洋湖沼通报, 2007, (S1): 69-74.
- [28] 王晓蓉, 章慧珠, 周爱和, 刘育民, 许鸣泳, 赵大为. 金沙江颗粒物对重金属的吸附. 环境化学, 1983, 2(1): 23-32.
- [29] 张雁生, 侯诗宝, 杜晶晶, 章敏, 卜辉阳, 钟涛. 河流沉积物重金属研究进展. 云南农业大学学报, 2009, 24(4): 630-633.
- [30] 杜俊涛. 黄河下游及黄河口湿地磷的生物地球化学研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2011.
- [31] 周凤霞. 从海岸带到深海部分化学参数的环境特征与指示意义[D]. 烟台: 中国科学院烟台海岸带研究所, 2016.
- [32] 张晓晓. 黄河下游水体及河口湿地沉积物中重金属的变化特征研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2010.
- [33] 萨拉门斯 W, 福斯特恩 U. 金属的水文循环. 傅天保, 译. 北京: 海洋出版社, 1992.
- [34] 吴晓燕. 黄河入海过程中重金属的变化特征研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2007.