

10 种典型重金属在八大流域的生态风险及水质标准评价

何佳^{1,2}, 时迪¹, 王贝贝¹, 冯承莲¹, 苏海磊¹, 王颖^{1,3}, 秦宁^{1,4*} (1. 中国环境科学研究院环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012; 2. 北京师范大学水科学研究院, 北京 100875; 3. 北京航空航天大学空间与环境学院, 北京 102206; 4. 北京科技大学能源与环境工程学院, 北京 100083)

摘要: 收集了 10 种典型重金属在我国八大流域水体中的暴露浓度和对水生生物的急性和慢性毒性数据, 分别应用概率密度重叠面积法和联合概率分布法对重金属在各流域水体中的生态风险进行评估, 并与现行水质标准的评估结果进行对比。结果显示, Cu 和 Zn 在各流域水体中生态风险均较高, 现行水质标准对水生生物 Cu、Zn 的暴露不能实施有效的保护; Hg 和 Ni 现行标准对水生生物存在过保护的现象; Se、As 和 Sb 在各流域水体中生态风险均较低, 现行标准对水生生物保护程度适中。建议对现行水质标准适度修改, 同时增强高风险重金属监测水平, 以合理有效的保护我国水生生态系统安全。

关键词: 重金属; 生态风险评估; 水质标准; 概率密度重叠面积法; 联合概率分布法

中图分类号: X50 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2019)07-2970-13

Ecological risk assessment and water quality standard evaluation of 10 typical metals in eight basins in China. HE Jia^{1,2}, SHI Di¹, WANG Bei-bei¹, FENG Cheng-lian¹, SU Hai-lei¹, WANG Ying^{1,3}, QIN Ning^{1,4*} (1. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 2. College of Water Sciences, Beijing Normal University, Beijing 100875, China; 3. School of Space and Environment, Beihang University, Beijing 102206, China; 4. School of Energy and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China). *China Environmental Science*, 2019, 39(7): 2970~2982

Abstract: Concentrations of 10 priority metals were compiled for eight major river basins in China. In addition, toxicology data of metals were collected and validated. The overlapping area and joint probability curve methods were adopted to characterize ecological risk and results were compared to current water quality standards. Copper and zinc were identified as the elements exhibiting the greatest potential to cause adverse effects to aquatic organisms. Current water quality criteria might not be sufficiently protective of aquatic organisms. Conversely, the water quality standards for mercury and nickel were deemed sufficient or even slightly over-protective of aquatic organisms. The ecological risks of selenium, arsenic and antimony were relatively low. Water quality standards were moderately protective for these three elements. It is suggested that current water quality standards should be revised and monitoring should be strengthened in order to provide effective protection for the aquatic ecosystem safety in China.

Key words: heavy metal; ecological risk assessment; water quality standard; overlapping area method; joint probability curve method

近些年,我国重金属污染事件频发,对我国流域水生态安全造成极大的威胁^[1]。我国目前现行《地表水环境质量标准 GB3838-2002》^[2],同时兼顾保护人体健康和水生生物安全双重作用,导致不同的保护对象存在“欠保护”和“过保护”的问题^[3]。因此,准确评估各大水体的重金属生态风险,不仅可为污染物控制提供基础数据,还能够为水质标准的制定和修改提供科学依据,为国家环境管理提供技术支撑,具有重要的研究意义。

物种敏感度方法(Species sensitivity distribution)在毒理学的角度构建了污染物与物种之间的剂量-效应关系,是国内外评估生态风险和制定环境基准的主流方法^[4]。我国已经逐步开展应用该方法的主要流域金属风险评估工作^[5-8]。然而现有研究仍然

存在局限。首先,研究区域上,已有的研究报道多是针对某一具体区域的风险研究,缺乏大尺度大流域的整体研究;此外,研究方法上,评价方式往往针对单一浓度的点估计风险表征,往往忽视了环境浓度的差异^[9]。

本研究收集我国八大主要流域水体内 10 种典型重金属暴露浓度及急、慢性毒性效应浓度数据,在流域的尺度上对重金属的风险进行表征。并对现行水质标准进行评估。方法上,本研究利用概率风险评估^[9-10],从概率角度分析重金属污染的急、慢生态

收稿日期: 2018-12-07

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(41603113,41503104);创新研究群体项目(41521003);博士后科学基金面上项目(2016M591227);中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(FRF-TP-18-071A1)

* 责任作者, 讲师, qinning@ustb.edu.cn

风险以及现行水质标准的超标率情况,估计暴露于污染物的生物负效应的可能或程度,同时考虑生物耐受性和污染物浓度两方面的变异,可以对污染物的生态风险做出整体评估^[11-12].研究结果旨在对水质标准的合理性提供修订建议,为我国重金属污染监测和水生态系统保护提供参考.

1 材料与方法

1.1 数据来源

10 种典型重金属(Cu、Zn、Ni、As、Pb、Hg、Cd、Sb、Se、Cr)在我国八大流域(长江流域、黄河

流域、松花江流域、淮河流域、海河流域、辽河流域、珠江流域、太湖流域)水体中的暴露浓度数据来源于近 100 篇国内外公开发表的中文核心期刊及 SCI 文献,以中国知网和 Web of science 为文献检索来源.其中长江流域数据不包含太湖.数据的筛选原则:(1)选取近 10a 时间范围内暴露浓度数据;(2)数据来源为各流域内干流、支流及湖泊;(3)测定暴露浓度为重金属总浓度,单位为 $\mu\text{g/L}$;(4)重金属测定方法为国家标准方法或美国环保署标准方法.10 种重金属在八大流域水体中的暴露浓度范围统计数据见表 1.

表 1 2006~2017 年中国八大流域 s 水体中 10 种典型重金属暴露浓度统计数据($\mu\text{g/L}$)
Table 1 Exposure concentration of 10 typical heavy metals in eight basins ($\mu\text{g/L}$) in 2006~2017

金属	项目	黄河	长江	松花江	海河	淮河	辽河	珠江	太湖	合计	参考文献
Cu	Range	0.73~533.99	0.51~190	0.01~8268	1.63~286	3.40~1690	5~13.9	0.90~67.50	0.01~77.6	0.01~8628	[13~53]
	GM	58.79	54.51	527.77	37.37	131.31	6.35	18.44	11.72	176.76	
	SD	137.78	64.38	1386.47	60.09	342.30	2.78	23.24	21.41	749.76	
	N	17	46	59	31	23	16	19	12	223	
Zn	Range	2.82~1132	2.37~624	0.92~673	2.79~221.5	7.90~50.40	20.70~86.10	3.61~276	0.16~96	0.16~1132	[13~18,29~38,43,45~47,51~57]
	GM	360.07	74.55	46.43	48.46	26.58	32.47	45.10	32.38	59.02	
	SD	444.16	124.82	101.38	63.92	16.88	16.27	73.43	34.85	128.69	
	N	6	33	62	20	14	16	15	9	175	
Ni	Range	NA	0.51~480	NA	0.99~43.7	NA	NA	1.89~56.5	0.28~224	0.28~480	[18~19,33~37,44~46,51~55]
	GM	NA	168.14	NA	11.11	NA	NA	15.87	37.70	69.47	
	SD	NA	143.32	NA	12.35	NA	NA	16.27	72.08	114.82	
	N	NA	21	NA	20	NA	NA	9	9	62	
As	Range	1.39~7.40	0.02~12.53	0.10~3.80	3.07~186	NA	0.11~82.14	0.02~79.91	0.09~4.52	0.02~186	[31~34,36~38,45,48~52,58~67]
	GM	3.01	3.11	1.47	40.37	NA	18.79	2.99	2.57	11.70	
	SD	2.51	2.81	1.41	54.73	NA	32.36	10.99	1.82	54.73	
	N	5	28	14	31	NA	9	55	5	148	
Pb	Range	0.14~165	0.16~480	0.06~1817	0.07~149	4.80~2650	NA	0.01~68	2.80~44	0.01~2650	[14~20,30~32,34~39,45~48,51~53,55,57,59,66,68~71]
	GM	35.19	74.03	220.39	22.19	182.34	NA	2.79	13.78	93.24	
	SD	51.38	127.62	414.20	43.32	658.13	NA	9.38	15.76	295.47	
	N	10	45	60	24	16	NA	60	6	222	
Hg	Range	NA	0~5.56	NA	0.01~0.38	NA	0.02~0.93	0.01~175.2	NA	0~175.2	[18,21,29,34,36,38~39,48,51,59,60,72~77]
	GM	NA	0.56	NA	0.08	NA	0.16	16.14	NA	2.82	
	SD	NA	1.66	NA	0.11	NA	0.26	52.76	NA	21.39	
	N	NA	11	NA	24	NA	21	11	NA	67	
Cd	Range	0.11~12	0.02~8.50	0.04~1.33	0.01~15	NA	0.04~0.63	0.01~45.08	0.01~638.6	0.01~638.6	[13~17,19,29,31,33~39,45~48,51~54,60,65,78~84]
	GM	2.36	1.10	0.55	1.87	NA	0.39	1.33	64.47	5.23	
	SD	4.13	1.96	0.46	4.07	NA	0.19	5.93	201.73	50.72	
	N	8	25	10	27	NA	21	58	8	159	
Sb	Range	0.30~1.09	0~1.37	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0~1.37	[37,58,85]
	GM	0.65	0.52	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0.54	
	SD	0.40	0.40	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0.39	
	N	3	25	NA	NA	NA	NA	NA	NA	29	
Cr	Range	0.13~633	0.27~90	0.20~297	0.06~660	NA	0.03~35.93	0.30~96	0~42.70	0~660	[18~20,29,31~37,43,45~48,51~55,60,68,70,86~89]
	GM	64.78	21.77	40.09	111.22	NA	7.22	18.47	14.17	45.10	
	SD	113.11	19.88	57.31	204.37	NA	11.12	29.27	18.80	104.30	
	N	29	44	37	31	NA	22	10	10	183	

续表 1

金属	项目	黄河	长江	松花江	海河	淮河	辽河	珠江	太湖	合计	参考文献
Se	Range	NA	0.16~3	0.10~7	0.30~7.39	NA	NA	NA	NA	0.10~7.39	[32,37,48,51,58]
	GM	NA	0.42	1.33	1.71	NA	NA	NA	NA	1.07	
	SD	NA	0.57	1.96	1.85	NA	NA	NA	NA	1.56	
	N	NA	23	13	18	NA	NA	NA	NA	54	

注:Range:样品浓度范围;GM:浓度数据几何均值;SD:浓度数据标准差;N:样品量;NA:无可用数据.

10 种重金属对淡水水生生物的急性和慢性毒性数据来源于美国 EPA Ecotox 毒理数据库 (<http://www.epa.gov/ecotox/>) 以及国内外公开发表的中文核心期刊和 SCI 文献.毒性数据的选择按以下原则:(1)尽量选择中国本土物种,引进物种及世界广布物种;(2)物种至少涵盖 3 个营养级;水生植物/初级生产者、无脊椎动物/初级消费者、脊椎动物/次级消费者;(3)对于毒性测试时间的选择,鱼类和甲壳类动物的急性毒性尽量选择 96h 的 LC₅₀ 或 EC₅₀,大型溞类等浮游动物的毒性尽量选择 48h 的 LC₅₀ 或 EC₅₀.水生生物的慢性毒性尽量选择 21d 以上测试时间的 LOEC、NOEC 或 MATC 数据;(4)优先选取流水式试验获得的重金属毒性数据,其次选取半静态或静态实验数据.同一物种的多个毒性数据取其几何平均值.

1.2 风险评价方法

本研究使用概率密度重叠面积法和联合概率曲线法对各流域的重金属生态风险进行评估.概率密度重叠面积法将暴露浓度和毒性数据分别作为独立的观测值,在此基础上考虑其概率统计意义.概率密度重叠面积法将表征污染物的暴露浓度和毒性数据的概率密度曲线置于同一坐标体系下,位于最大环境暴露浓度和对污染物最敏感生物的毒性数据之间的重叠部分的面积即可以反映污染物的生态风险^[9].重叠面积的大小反映不同污染风险的大小关系,面积越大,表示污染物对水生生物风险越高,反之则越小.采用 MATLAB (R2014a) 软件对暴露浓度和毒性数据的重叠面积进行计算.

联合概率分布法是将表征污染物的暴露浓度和效应浓度的累积概率曲线置于同一坐标体系下,并通过概率单位转换对概率曲线进行直线转换^[9].联合概率分布法反映了各损害水平下暴露浓度超过安全阈值的概率.本研究计算了在 95%物种不受损害的水平下(HC₅),各重金属在不同流域水体中的暴露浓度超过 HC₅ 值的概率,体现暴露状况和风险水平之间的关系;计算各重金属在八大流域水体中

对现行水质标准《地表水水质标准 GB3838-2002》^[2] 的超标率情况,评估当前流域重金属的污染现状.采用 OriginPro 8 软件对暴露浓度分布和毒性数据分布相对位置作图分析.

2 结果与讨论

2.1 各大流域重金属含量及现状

如表 1 所示,相比于国外,我国 10 种典型重金属在各流域水体中暴露浓度平均值普遍较高,Cu 在松花江流域水体中暴露浓度均值高达 527.77μg/L,在淮河流域暴露浓度均值为 131.31μg/L,辽河流域平均浓度最低为 6.35μg/L,而 Cu 在莱茵河和密西西比河流域水体中平均暴露浓度分别为 3.4μg/L^[34]和 2μg/L^[51],Cu 在全球河流平均暴露浓度仅为 3μg/L^[51],松花江流域 Cu 平均浓度超出全球平均 100 余倍^[51];Zn 在黄河水体中暴露浓度均值为 360.07μg/L,最高检出浓度为 1132μg/L,在长江和松花江流域平均暴露浓度分别为 74.55,46.43μg/L,最高检出浓度均超过 600μg/L,Zn 在莱茵河流域暴露浓度均值为 33μg/L^[34],与我国辽河和太湖流域相近;Ni 在长江水体中暴露浓度均值为 168.14μg/L,其中最高采样点检出浓度为 480μg/L,超出莱茵河平均浓度 80 余倍^[34],在海河和珠江流域平均暴露浓度相对较低,分别为 11.11,15.87μg/L.Pb 在淮河流域水体中暴露浓度均值高达 658.13μg/L,在松花江流域平均浓度也达到 414.20μg/L,而密西西比河和全球河流平均值仅为 0.2,3μg/L^[51];其余金属 Hg 在珠江、Cd 在太湖、Cr 在松花江以及 As 在海河流域中平均暴露浓度均较高,Se 和 Sb 在各流域水体中暴露浓度相对较低.

我国流域水体中重金属平均含量普遍高于国外流域,我国实施《重金属污染综合防止“十二五”规划》^[1]以前,涉及重金属行业生产工艺/污染治理水平较低,重金属污染物排放量逐年增加,一些污染物排放量增幅较大.再加上部分企业偷排漏排等问题突出,重金属污染事件频发.规划实施以来,尽管已在

全国范围内淘汰了 4000 多家涉重企业,行业集中度和技术水平也有明显提高,但部分地区的重金属污染排放量依然呈现较快增长的趋势,重点监控的重金属企业排放达标率仅为 77.2%^[1].

2.2 重金属生态风险评估

2.2.1 概率密度重叠面积法 如图 1,Cu 和 Zn 慢性毒性效应与各流域水体中暴露浓度间重叠面积均越大,说明 Cu 和 Zn 在水体中对水生生物的影响程度越高.Sb 仅有长江流域暴露浓度数据,信息量较少,未给出概率密度重叠面积图。

由图 1 可知,水生生物在海河、长江、松花江、珠江和黄河流域中受 Cu 污染的慢性生态风险程度均超过 50%,其中海河流域慢性毒性影响程度高达 77.8%,辽河流域慢性影响程度最低,仍对近 20%的水生生物存在影响.水生生物在松花江和淮河流域

中受 Cu 污染的急性生态风险概率均超过 50%;Zn 污染在黄河流域中对水生生物造成不利慢性影响的概率为 65.2%,急性影响概率也高达 37.6%,在辽河和淮河流域中受慢性影响较低,生态风险概率分别为 11.6%和 16.3%;水生生物受长江流域中 Ni 污染的慢性影响风险为 65.8%,急性影响风险也高达 33.6%;珠江流域中 Hg 污染对水生生物造成不利慢性影响的概率也接近 50%,急性影响风险较低为 11%;Pb 污染除对珠江流域影响较低外,对黄河、长江、松花江和淮河流域水生生物的不利慢性影响均在 40%左右,以松花江污染风险概率最高,但 Pb 在各流域中对水生生物的急性风险概率较低,最低仅为 1.3%;Cd 和 Cr 污染对黄河流域水生生物慢性影响概率分别为 40.3%和 25.6%;As、Se 和 Sb 对水生生物的慢性影响和急性风险均较低。

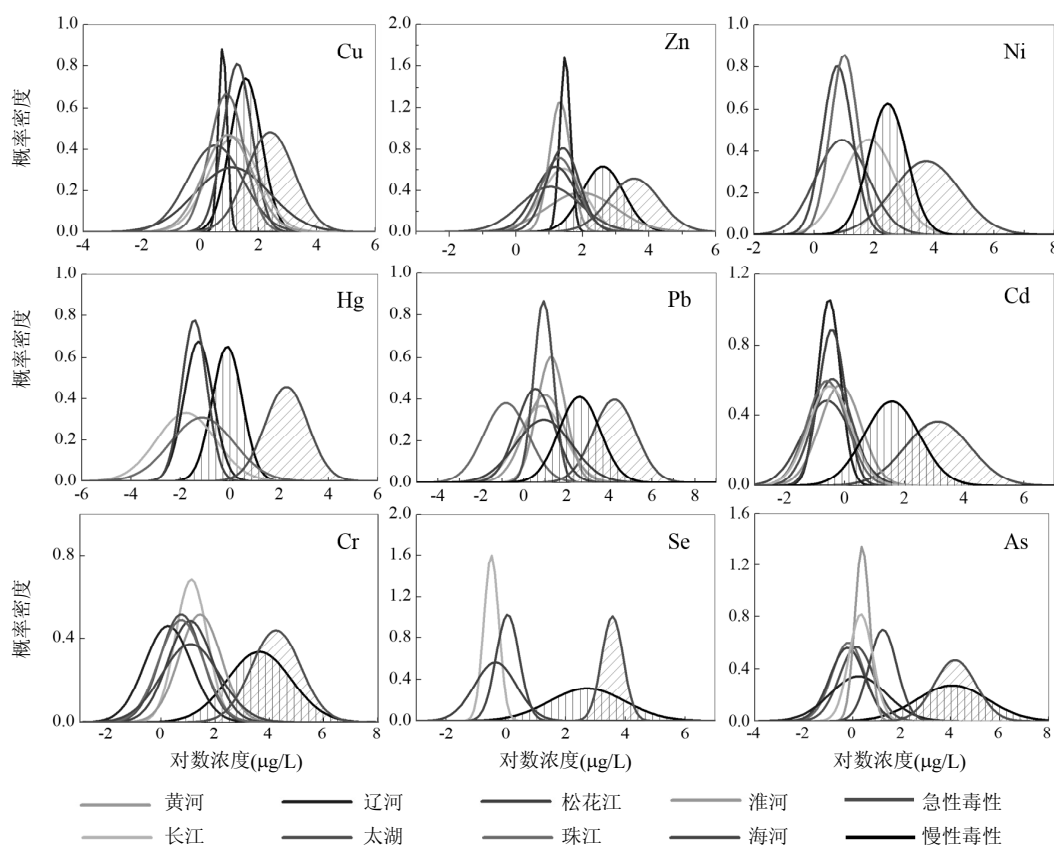


图 1 9 种典型重金属在八大流域水体中的暴露浓度和急性、慢性毒性的概率密度

Fig.1 Probability density curves for the exposure concentrations and acute/chronic toxicity data of 9 typical heavy metals in eight basins

由此可见,我国流域水生生物受重金属污染造成的生态风险较高,而矿业开采是造成我国流域重金属污染的主要原因,我国作为矿产资源大国,Cd、

Sb 等金属储量列世界第一^[90],我国近 10a 来 Cd、Pb、Cu、Hg 和 Zn 的产量增长了 1 倍^[91-101],其中 2016 年 Cu、Zn 和 Pb 的产量均达到百万 t 以上,Zn 最高

年产量高到 493 万 t.我国在持有丰富矿产资源的同时,也面临着巨大的环境安全隐患.例如,2012 年广西龙江 Cd 污染事件,泄露量约 20t,波及河段约 300km^[102].2015 年甘肃陇南 Sb 污染事件,尾矿库尾砂泄露造成嘉陵江及西汉水 300 多 km 水域 Sb 超标,污染涉及甘陕川三省,影响巨大^[103].

根据风险表征结果,得出各流域水生生物受重金属污染慢性影响的生态风险排序(图 2),以长江、黄河和松花江为例,水生生物在长江流域中受重金属慢性影响的生态风险排序为:Cu>Ni>Pb>Zn>

Hg>Cd>Cr>As>Sb>Se;在黄河流域中受慢性影响的风险排序为:Zn>Cu>Cd>Pb>Cr>As;在松花江流域中受慢性影响的风险排序为:Cu>Pb>Zn>Cd>Cr>Se>As.水生生物在长江流域的急性风险排序为:Cu>Ni>Zn>Pb>Hg>Cd>Cr>As>Sb>Se;在黄河流域中的急性风险排序为:Zn>Cu>Pb>Cr>Cd>As;在松花江流域的急性风险排序为:Cu>Pb>Zn>Cr>Cd>As>Se.以上结果可以看出,Cu 和 Zn 在各流域水体中生态风险较大,Cu 和 Zn 虽为人体必需元素,相对于人体对水生动物具有较大的毒性危害^[104].

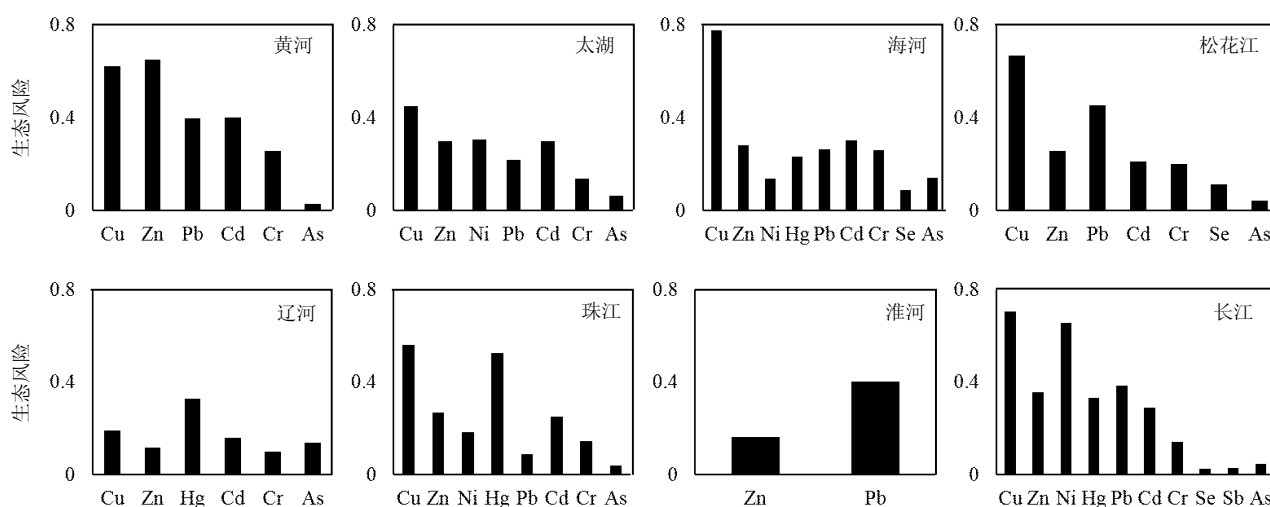


图2 八大流域水体中 10 种典型重金属的慢性生态风险

Fig.2 Chronic ecological risk of 10 typical heavy metals in 8basins

2.2.2 联合概率分布法生态风险评估 应用联合概率分布法,计算了 10 种典型重金属在八大流域水体中的暴露浓度超过保护 95%生物不受影响的急性和慢性 HC₅ 值的超标率,Sb 仅有长江流域暴露浓度数据,信息量较少,未给出联合概率分布.如图 3 所示,暴露浓度对应的累积概率值越小,超标情况越严重,重金属污染对水生生物造成的生态风险越严重.与重叠面积法表征生态风险结果一致,Cu 和 Zn 对慢性毒性 HC₅ 的超标率在各流域水体均较高,相比于人体对水生生物的更敏感性^[105].

图 3 表明,Cu 在海河流域中对慢性 HC₅ 值超标率高达 88.7%,除太湖超标为 43.2%外,其他流域均超过 60%.Cu 在海河、长江和松花江流域中对急性 HC₅ 值的超标率均超过 50%,说明 Cu 污染在我国流域水体中对水生生物存在极大的安全隐患.辽河超标率较低是暴露数据采样点均来自东辽河地区,且暴露浓度相

近,多数采样点为 5μg/L,而急性 HC₅ 值为 11.83μg/L,因此造成辽河急性超标率较低;Zn 在黄河和长江流域中对慢性 HC₅ 值超标率分别为 64.4%和 41.1%,其余流域中超标率均在 30%左右.Zn 在黄河流域中对急性 HC₅ 超标率为 38%,其余流域均超标率低或不超标;Ni 除在长江流域中对慢性和急性 HC₅ 超标率分别高达 68.4%和 47.7%外,其余流域急、慢性 HC₅ 超标率均较低;Hg 在珠江流域中慢性 HC₅ 超标率较高为 49.6%;Pb 在淮河流域慢性 HC₅ 超标率高达 65.5%,在黄河、长江和太湖慢性 HC₅ 超标均超过 40%;Cd 和 Cr 对慢性 HC₅ 超标率最高的流域均为黄河流域,分别为 55.8%和 38%;Se、Sb 和 As 对慢性 HC₅ 均表现为较低超标和不超标;Hg、Pb、Cd、Cr、Se、Sb 和 As 对急性 HC₅ 均表现为较低超标和不超标的情况.

各流域水体中超标率的排序情况,以黄河、长江和松花江流域为例,在黄河流域中各金属对慢性

HC₅ 超标排序为:Zn>Cu>Cd>Pb>Cr>As,对急性 HC₅ 超标率排序为:Cu>Zn>Pb>Cr>Cd>As;在长江流域中各金属对慢性 HC₅ 超标排序为:Cu>Ni>Pb>Zn>Cd>Hg>As>Sb>Se,对急性 HC₅ 超标率排序为:Cu>Ni>Zn>Pb>Hg>Cd>Cr>As>Sb>Se;在松花江流域中

各金属对慢性 HC₅ 超标排序为:Cu>Pb>Cd>Zn>Cr>Se>As,对急性 HC₅ 超标率排序为:Cu>Pb>Zn>Cr>Cd>Se>As.与重叠面积法结论基本一致,Cu 和 Zn 这两种金属在各流域中超标率情况均较严重,对水生生物存在严重安全隐患。

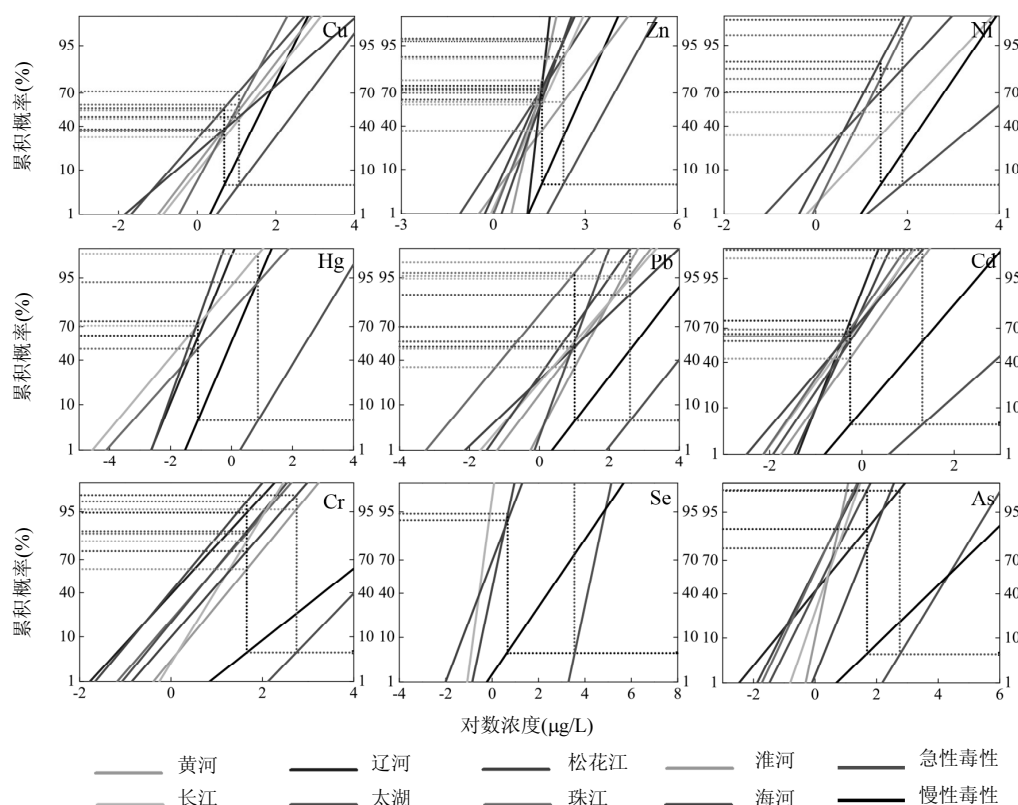


图3 9种典型重金属在八大流域水体中的暴露浓度和急/慢性毒性的联合概率分布

Fig.3 Joint probability curves for the exposure concentrations and acute/chronic toxicity data of 9 typical heavy metals in eight basins

2.3 现行水质标准修订建议

2.3.1 重金属水体暴露浓度对水质标准的超标率
基于联合概率分布法,计算了 8 大流域水体中重金属暴露浓度对我国现行《地表水水质标准 GB3838-2002》的超标率情况,如表 2 所示,各流域中 Cu 对 I 类水质标准超标情况严重,淮河水体中 Cu 对 I 类水质标准超标率为 86.6%,长江和松花江水体中 Cu 对 I 类水超标率也均超过 50%,但各流域水体中 Cu 的暴露浓度对 II~V 类水质标准基本均处于不超标状态;Zn、Cd 与 Cu 的情况相似,Zn 和 Cd 在各流域水体中对 I 类水质标准普遍存在超标情况,其中黄河水体中 Zn 和 Cd 超标率最为严重,分别超 I 类水质标准 59.9%和 41.9%,超 II 类、III 类水质

标准 16%和 11.3%.Pb、Hg 和 Cr 在各流域水体中含量均对 I 类~III 类水质标准存在超标现象,其中淮河水体中 Pb 对 I 类和 II 类水超标率为 66.4%,辽河和珠江水体中 Hg 含量均超 I 类和 II 类水质标准 50%以上,黄河、长江和松花江水体中 Cr 含量均超 I 类和 II 类水质标准 50%以上,黄河水体中 Cr 暴露浓度对 I 类水超标率高达 70.7%.其余金属如 Ni 在长江水体中含量超现行标准 70%以上,As 和 Se 在各流域水体中含量对现行标准未存在显著性超标。

现行水质标准和 HC₅ 超标率评估均采用联合概率分布法,现行水质标准选用现行五类水标准作为特定临界浓度,表示 10 种典型重金属暴露浓度对于现行水质标准的超标率情况.现行地表水五类水质

标准中, I 类~III类水标准涉及保护水生生物,主要研究以上 3 类水质标准.HC₅ 超标率评估采用保护 95%水生生物不受影响或不致死的急、慢性 HC₅ 值作为特定临界浓度,表示 10 种典型重金属暴露浓度对保护 95%水生生物不受影响或不致死的超标率情况.水质标准的制定基于慢性毒性,主要对比慢性 HC₅ 超标率.对比以上两类超标率结果,若结果一致,说明现行标准适中;若水质标准超标率较低,HC₅ 超标率较高,说明现行水质标准对水生生物存在“欠保护”现象,应适度加严;若水质标准超标率较高,HC₅ 超标率较低,说明现行水质标准对水生生物存在“过保护”现象,应适度放宽.

表 2 重金属水体中暴露浓度对水质标准的超标率
Table 2 Water quality standard exceeding ratio for heavy metals in basins

重金属	流域	超标率					
		I 类水	II 类水	III类水	IV类水	V 类水	HC ₅ 慢性
Cu	黄河	0.481	0.008	0.008	0.008	0.008	0.628
	长江	0.563	0.016	0.016	0.016	0.016	0.699
	松花江	0.532	0.067	0.067	0.067	0.067	0.629
	辽河	0.064	0.000	0.000	0.000	0.000	0.729
	珠江	0.440	0.000	0.000	0.000	0.000	0.649
	太湖	0.308	0.005	0.005	0.005	0.005	0.432
	海河	0.716	0.000	0.000	0.000	0.000	0.887
Zn	黄河	0.599	0.160	0.160	0.100	0.100	0.644
	长江	0.338	0.008	0.008	0.002	0.002	0.411
	松花江	0.209	0.002	0.002	0.000	0.000	0.270
	淮河	0.119	0.000	0.000	0.000	0.000	0.216
	辽河	0.080	0.000	0.000	0.000	0.000	0.271
	珠江	0.235	0.001	0.001	0.000	0.000	0.310
	太湖	0.234	0.016	0.016	0.007	0.007	0.278
	海河	0.277	0.001	0.001	0.000	0.000	0.368
As	黄河	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	长江	0.003	0.003	0.003	0.000	0.000	0.003
	松花江	0.004	0.004	0.004	0.001	0.001	0.004
	辽河	0.102	0.102	0.102	0.063	0.063	0.105
	珠江	0.002	0.002	0.002	0.001	0.001	0.003
	太湖	0.015	0.015	0.015	0.005	0.005	0.015
	海河	0.207	0.207	0.207	0.089	0.089	0.215
Pb	黄河	0.496	0.496	0.227	0.227	0.143	0.489
	长江	0.437	0.437	0.211	0.211	0.140	0.431
	松花江	0.480	0.480	0.281	0.281	0.209	0.475
	淮河	0.664	0.664	0.264	0.264	0.138	0.655
	珠江	0.040	0.040	0.008	0.008	0.003	0.039
	太湖	0.437	0.437	0.047	0.047	0.010	0.422
	海河	0.302	0.302	0.095	0.095	0.050	0.296
Hg	长江	0.349	0.349	0.262	0.071	0.071	0.291
	辽河	0.522	0.522	0.324	0.016	0.016	0.391
	珠江	0.556	0.556	0.463	0.192	0.192	0.496
	海河	0.397	0.397	0.198	0.003	0.003	0.260

续表 2

重金属	流域	超标率					
		I 类水	II 类水	III类水	IV类水	V 类水	HC ₅ 慢性
Cd	黄河	0.419	0.113	0.113	0.113	0.050	0.558
	长江	0.240	0.045	0.045	0.045	0.017	0.359
	松花江	0.173	0.006	0.006	0.006	0.001	0.344
	辽河	0.087	0.001	0.001	0.001	0.000	0.237
	珠江	0.190	0.027	0.027	0.027	0.009	0.304
	太湖	0.269	0.046	0.046	0.046	0.016	0.403
	海河	0.239	0.060	0.060	0.060	0.027	0.340
Cr	黄河	0.707	0.361	0.361	0.361	0.229	0.380
	长江	0.569	0.153	0.153	0.153	0.062	0.169
	松花江	0.530	0.220	0.220	0.220	0.128	0.234
	辽河	0.193	0.047	0.047	0.047	0.022	0.052
	珠江	0.369	0.117	0.117	0.117	0.060	0.127
	太湖	0.365	0.106	0.106	0.106	0.051	0.116
	海河	0.527	0.280	0.280	0.280	0.194	0.292
Se	长江	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	松花江	0.028	0.028	0.028	0.010	0.010	0.082
	海河	0.008	0.008	0.008	0.001	0.001	0.069
Ni	长江				0.727		0.684
	珠江				0.266		0.194
	太湖				0.338		0.293
	海河				0.148		0.102
Sb	长江				0.033		0.002

注: Ni和Sb水质标准不分 I 类~V 类水, 仅有一个标准限值.

2.3.2 基于风险评估法的现行水质标准评价 表 2 结果表明,Cu 在各流域水体中对现行 I 类水质标准均超标,例如黄河流域 I 类水超标率为 48.1%,但 II~III类水标准超标率极低甚至不超标,最高为 6.7%,最低为 0.Cu 在黄河流域对安全阈值 HC₅ 的超标率为 62.8%,其他流域情况与黄河一致,超标率在 43.2%~88.7%,属于水质标准超标率较低,HC₅ 超标率较高,由此可以说明,Cu 的现行水质标准对保护水生生物过松,建议适度加严;Zn 和 Cd 与 Cu 情况类似,例如,Zn 在黄河流域中 I 类水超标率为 59.9%, II~V 类水超标较低或不超标,最高超标率为 16%,最低为 0.Zn 在黄河流域中对安全阈值 HC₅ 的超标率为 64.4%,其他流域情况与黄河一致,HC₅ 超标率均较高,Zn 的现行标准不足以保护水生生物的生态安全,现行水质标准过松,建议适度加严;Cd 与 Zn 和 Cu 情况一致,建议适度加严;Hg 和 Ni 的情况与 Cu、Zn 和 Cd 相反,Hg 在各流域水体中对 I 类和 II 类水标准超标较严重,超标范围在 34.9%~55.6%之间.但 Hg 对各流域安全阈值的超标率为 26%~49.6%之间,各流域超标率均低于 I 类和 II 类水标准超标率,主要因为 Hg 对人体健康影响较大,Hg 具有极强的生

物富集作用^[106],在水环境中不易降解,现行水质标准考虑人体健康因素较多,对水生生物存在“过保护”现象,非饮用水源地等水体可建议适度放宽.Hg 的Ⅲ类水标准超标率与安全阈值超标率一致,现行标准适中.Ni 在长江、珠江、太湖和海河的水质标准限值的超标率也均高于安全阈值 HC₅在各流域的超标率,与 Hg 一致现行标准存在“过保护”现象,建议适度放宽.As、Pb、Cr、Se、Sb 对各流域水体中现行标准超标率与安全阈值超标率结果一致,现行标准适中.

2.3.3 现行水质标准不确定性分析 现行水质标准按照水体的功能等级分类,对于水生生物和人体健康的针对对象不明确,对人体健康考虑较多,而许多污染物,例如 Cu 和 Zn,水生生物对这两类金属更为敏感.近些年我国水生态系统问题严重,生物多样性呈锐减下降趋势,应明确保护对象,加强对水生态系统的保护.以 Cu 和 Zn 为例,二者均是有机体维持生命所必需的微量营养元素,但当其浓度超过生物体所需量时,就会变成有毒物质,产生毒性效应^[107].美国环保局 2009 年发布 Zn 的保护淡水水生生物水质基准值为 120 $\mu\text{g/L}$ ^[108],而保护人体健康基准值为 26000 $\mu\text{g/L}$ ^[109],可以看出水生生物对 Zn 的敏感性远远高于人体.Cu 对哺乳类动物的毒性一般很少考虑,经过测试的大多数哺乳动物在饮食中能够承受高浓度的 Cu.Cu 对哺乳动物的无毒性作用主要是由于两方面原因:第一,哺乳动物的肝和肾拥有一套能够解毒的生化系统.第二,由于 Cu 能被有机物固定,因此在很多食物中 Cu 的可利用性较低.而 Cu 对水生生物的敏感性是哺乳动物的 10~100 倍,藻类更是大 1000 倍^[110].对于鱼类,Cu 与鱼体内的巯基结合,阻断生物分子的基本生物官能团,抑制生命元素钙和镁的摄入,修饰生物分子的活性构象,造成鱼类的毒性效应.

3 结论

3.1 概率密度重叠面积法表征生态风险结果表明,水生生物受重金属污染造成慢性影响的生态风险中,Cu 和 Zn 在各流域水体的生态风险均较高,其中 Cu 在海河流域中风险概率最高为 77.8%,在辽河流域中风险最低为 19%.Zn 在黄河流域中概率最高,在辽河流域中最低,分别为 65.2%和 11.6%.Ni 在长江

流域、Hg 在珠江流域、Cd 在黄河流域以及 Cr 在海河流域风险最高分别为 65.8%、52.7%、40.3%和 26%.Se、As 和 Sb 在各流域中生态风险均较低.

3.2 联合概率分布法评估重金属在各流域水体中超过安全阈值 HC₅(慢性毒性)的概率结果表明,Cu、Zn、Ni、Pb、Cd、Hg、Cr 的在各流域水体中超标率均较高,其中 Cu 和 Zn 对水生生物最为敏感,Cu 在海河流域中超标率高达 88.7%,Zn 在黄河流域中超标率达到 64.4%.Se、As 和 Sb 在各流域中超标情况均较低.

3.3 联合概率分布法评估现行水质标准和安全阈值 HC₅超标率情况,比较结果发现 Cu、Zn 和 Cd 在各流域水体中生态风险较高,但Ⅱ类和Ⅲ类水质标准超标率较低或不超标,现行标准存在“欠保护”现象,建议水质标准适度加严,增强对水生生物生态安全的保护.其余金属,As、Pb、Cr、Se、Sb 的现行标准适中,Hg 和 Ni 的水质标准建议适度放宽.

参考文献:

- [1] 付融冰,郭小品,徐 珍.国际重金属污染防治制度 [M]. 北京:中国环境出版社, 2016.
Fu R, Guo X, Xu Z. International heavy metal pollution control system [M]. Beijing: China Environment Press, 2016.
- [2] GB 3838-2002 地表水环境质量标准 [S].
GB 3838-2002 Surface Water Environmental Quality Standards [S].
- [3] 夏 青,陈艳卿,刘宪兵,等.水质基准与水质标准 [M]. 北京:中国标准出版社, 2004.
Xia Q, Chen Y, Liu X, et al. Water quality standards and water quality standards [M]. Beijing: China: China Standard Press, 2004.
- [4] 侯 俊,赵芊渊,王 超,等.应用概率物种敏感度分布法研究太湖铜水生生物水质基准 [J]. 生态毒理学报, 2015,10(1):191-201.
Hou J, Zhao Q, Wang C, et al. Study on water quality criteria of copper aquatic organisms in Taihu lake by probabilistic species sensitivity distribution method [J]. Journal of Ecotoxicology, 2015, 10(1):191-201.
- [5] 陈璐璐,周北海,徐冰冰,等.太湖水体典型重金属镉和铬含量及其生态风险 [J]. 生态学杂志, 2011,30(10):2290-2296.
Chen L, Zhou B, Xu B, et al. Cadmium and chromium content in Taihu lake and their ecological risks [J]. Journal of Ecology, 2011, 30(10):2290-2296.
- [6] 刘大庆,李小峰,付卫强,等.我国淡水中锌的水生生物水质基准和生态风险 [J]. 环境工程, 2017,35(9):18-23.
Liu D, Li X, Fu W, et al. Aquatic biological water quality standards and ecological risk environmental engineering of freshwater zinc in China [J]. Environmental Engineering, 2017,35(9):18-23.
- [7] 王 颖,冯承莲,穆云松,等.非参数核密度估计在铜、银物种敏感度分布中的应用 [J]. 中国环境科学, 2017,37(4):1548-1555.

- Wang Y, Feng C, Mu Y, et al. Application of nonparametric kernel density estimation in sensitivity distribution of copper and silver species [J]. *China Environmental Science*, 2017,37(4):1548-1555.
- [8] 赵红霞,詹 勇,许梓荣.重金属对水生动物毒性的研究进展(一) [J]. *内陆水产*, 2003,(1):38-40.
- Zhao H, Zhan Y, Xu Z. Research progress on toxicity of heavy metals to aquatic animals (I) [J]. *Inland Fisheries*, 2003,(1):38-40.
- [9] Solomon K, Giesy J, Jones P, et al. Probabilistic risk assessment of agrochemicals in the environment. [J]. *Crop Protection*, 2000, 19(8-10):649-655.
- [10] Qin N, He W, Kong X, et al. Ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the water from a large Chinese lake based on multiple indicators [J]. *Ecological Indicators*, 2013,24:599-608.
- [11] 罗固源,杜 娟,许晓毅,等.邻苯二甲酸酯在长江重庆段水体的概率风险分析 [J]. *长江流域资源与环境*, 2011,20(1):80-83.
- Luo G, Du X, Xu X, et al. Probabilistic risk analysis of phthalates in Chongqing section of Yangtze river [J]. *Resources and Environment in the Yangtze Basin*, 2011,20(1):80-83.
- [12] Oberg T, Bergback B. A review of probabilistic risk assessment of contaminated land [J]. *Probabilistic Risk Assessment*, 2005,5(4):213-224.
- [13] 杨忠芳,夏学齐,余 涛,等.湖南洞庭湖水系 As 和 Cd 等重金属元素分布特征及输送通量 [J]. *现代地质*, 2008,22(6):897-908.
- Yang Z, Xia X, Yu T, et al. Distribution characteristics and transport flux of heavy metal elements such As As and Cd in dongting lake water system in hunan province [J]. *Modern Geology*, 2008,22(6): 897-908.
- [14] Wang Y, Chen P, Cui R, et al. Heavy metal concentrations in water, sediment, and tissues of two fish species (*Triplohyas pappenheimi*, *Gobio hwanghensis*) from the Lanzhou section of the Yellow River, China [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2010,165(1-4): 97-102.
- [15] Fan Q, He J, Xue H, et al. Heavy metal pollution in the Baotou section of the Yellow River, China [J]. *Chemical Speciation & Bioavailability*, 2008,20(2):65-76.
- [16] 赵云霞,杨自军.洛阳地区涧河水中重金属含量及污染评价 [J]. *中国畜牧杂志*, 2011,47(18):57-59.
- Zhao Y, Yang Z. Heavy metal content and pollution evaluation in Jian he river in Luo yang [J]. *Chinese Journal of Animal Science*, 2011, 47(18):57-59.
- [17] 张 敏,王德淑.长江铜陵段表层水中重金属含量及存在形态分布研究 [J]. *安全与环境学报*, 2003,3(6):61-64.
- Zhang M, Wang D. Study on heavy metal content and existing form distribution in surface water of Tong ling section of the Yangtze river [J]. *Journal of Safety and Environment*, 2003,3(6):61-64.
- [18] 王 丽,陈 凡,马千里,等.东江淡水河流域地表水和沉积物重金属污染特征及风险评价 [J]. *环境化学*, 2015,34(9):1671-1684.
- Wang L, Chen F, Ma Q, et al. Heavy metal pollution characteristics and risk assessment of surface water and sediment in Dong jiang fresh river basin [J]. *Environmental Chemistry*, 2015,34(9):1671-1684.
- [19] 王漫漫,陆 昊,李慧明,等.太湖流域典型河流重金属污染和生态风险评估 [J]. *环境化学*, 2016,35(10):2025-2035.
- Wang M, Lu H, Li H, et al. Heavy metal pollution and ecological risk assessment of typical rivers in Taihu basin [J]. *Environmental Chemistry*, 2016,35(10):2025-2035.
- [20] 张晓琳,陈洪涛,姚庆祯,等.黄河下游水体中重金属元素的季节变化及入海通量研究 [J]. *中国海洋大学学报(自然科学版)*, 2013,43(8): 69-75.
- Zhang X, Chen H, Yao Q, et al. Seasonal changes of heavy metal elements in the water of the lower Yellow River and their flux into the sea [J]. *Journal of Ocean University of China (natural science edition)*, 2013,43(8):69-75.
- [21] 刘菁钧,刘 颖.黄河甘宁蒙段重金属及其生态风险研究(英文) [J]. *光谱学与光谱分析*, 2013,33(12):3249-3254.
- Liu J, Liu Y. Heavy metals and their ecological risks in the Ganningmeng section of the Yellow River [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2013,33(12):3249-3254.
- [22] 赵锁志,刘丽萍,王喜宽,等.黄河内蒙古段上覆水、悬浮物和底泥重金属特征及生态风险研究 [J]. *现代地质*, 2008,22(2):304-312.
- Zhao S, Liu L, Wang X, et al. Heavy metal characteristics and ecological risks of overlying water, suspended matter and sediment in Inner Mongolia section of the Yellow River [J]. *Geoscience*, 2008, 22(2):304-312.
- [23] 刘 成,何 耘,王兆印.黄河口的水质、底质污染及其变化 [J]. *中国环境监测*, 2005,21(3):58-61.
- Liu C, He Y, Wang Z. Water quality, sediment pollution and its changes in the Yellow River estuary [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2005,21(3):58-61.
- [24] Tang A, Liu R, Ling M, et al. Distribution characteristics and controlling factors of soluble heavy metals in the Yellow River Estuary and Adjacent Sea [J]. *Procedia Environmental Sciences*, 2010, 2:1193-1198.
- [25] 李亨亭,王京刚,王 颖,等.长江口滨岸重金属含量、形态及其分布特征 [J]. *农业环境科学学报*, 2014,33(6):1189-1196.
- Li T, Wang J, Wang Y, et al. Content, morphology and distribution characteristics of heavy metals in coastal areas of Yangtze river estuary [J]. *Journal of Agro-Environmental Science*, 2014,33(6):1189-1196.
- [26] 刘倩纯,胡 维,葛 刚,等.鄱阳湖枯水期水体营养浓度及重金属含量分布研究 [J]. *长江流域资源与环境*, 2012,21(10):1230-1235.
- Liu Q, Hu W, Ge G, et al. Distribution of nutrient concentration and heavy metal content in water during dry season of poyang lake [J]. *Resources and Environment of the Yangtze Basin*, 2012,21(10): 1230-1235.
- [27] Florence T. Electrochemical approaches to trace element speciation in waters. A review [J]. *Analyst*, 1986,5(111):489-505.
- [28] 陈喜保,章 申.湘江水体中重金属的化学形态及分布特征的研究 [J]. *环境科学学报*, 1986,6(2):131-140.
- Chen X, Zhang S. Study on chemical morphology and distribution characteristics of heavy metals in xiangjiang river [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 1986,6(2): 131-140.
- [29] Wang H, Sun L, Liu Z, et al. Spatial distribution and seasonal variations of heavy metal contamination in surface waters of Liaoh River, Northeast China [J]. *Chinese Geographical Science*, 2017,27(1): 52-62.
- [30] Xiao M, Bao F, Wang S, et al. Water quality assessment of the Huaihe

- River segment of Bengbu (China) using multivariate statistical techniques [J]. *Water Resources*, 2016,43(1):166-176.
- [31] 陆继龙,郝立波,赵玉岩,等.第二松花江中下游水体重金属特征及潜在生态风险 [J]. *环境科学与技术*, 2009,30(5):168-172.
- Lu J, Hao L, Zhao Y, et al. Characteristics and potential ecological risks of heavy metals in the middle and lower reaches of the Songhua river [J]. *Environmental Science and Technology*, 2009,30(5):168-172.
- [32] Wang Y, Wang P, Bai Y, et al. Assessment of surface water quality via multivariate statistical techniques: A case study of the Songhua River Harbin region, China [J]. *Journal of Hydro-Environment Research*, 2013,7(1):30-40.
- [33] 燕姝雯,余 辉,张璐璐,等.2009 年环太湖入出湖河流量及污染负荷通量 [J]. *湖泊科学*, 2011,23(6):855-862.
- Yan S, Yu H, Zhang L, et al. Water quantity and pollution load flux of water inlets and out of Taihu lake in 2009 [J]. *Journal of Lake Sciences*, 2011,23(6):855-862.
- [34] Wang L, Wang Y, Xu C, et al. Analysis and evaluation of the source of heavy metals in water of the River Changjiang [J]. *Environ Monit Assess*, 2011,173(1-4):301-313.
- [35] Shao H, Shan C, Bai J, et al. Distribution and Contamination Assessment of Heavy Metals in Water and Soils from the College Town in the Pearl River Delta, China [J]. *CLEAN - Soil, Air, Water*, 2012,10(40):1167-1173.
- [36] 谢文平,陈昆慈,朱新平,等.珠江三角洲河网区水体及鱼体内重金属含量分析与评价 [J]. *农业环境科学学报*, 2010,29(10):1917-1923.
- Xie W, Chen K, Zhu X, et al. Analysis and evaluation of heavy metal content in water body and fish in the Pearl river delta river network [J]. *Journal of Agro-Environmental Science*, 2010,29(10):1917-1923.
- [37] Liu X, Jiang J, Yan Y, et al. Distribution and risk assessment of metals in water, sediments, and wild fish from Jinjiang River in Chengdu, China [J]. *Chemosphere*, 2018,196:45-52.
- [38] Zhen G, Li Y, Tong Y, et al. Temporal variation and regional transfer of heavy metals in the Pearl (Zhujiang) River, China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016,23(9):8410-8420.
- [39] 严睿文,李玉成.淮河安徽段水及沉积物中重金属的研究 [J]. *生物学杂志*, 2010,27(2):74-75.
- Yan R, Li Y. Study on heavy metals in water and sediments in An hui section of Huai river [J]. *Journal of Biology*, 2010,27(2):74-75.
- [40] 王增焕,林 钦,李纯厚,等.珠江口重金属变化特征与生态评价 [J]. *中国水产科学*, 2004,11(3):214-219.
- Wang Z, Lin Q, Li C, et al. Characteristics and ecological evaluation of heavy metals in Pearl River estuary [J]. *Journal of Fishery Sciences of China*, 2004,11(3):214-219.
- [41] 王 璐,支崇远,周玉春,等.红水河上游重金属分布及污染评价 [J]. *安徽农业科学*, 2013,41(8):3626-3627,3717.
- Wang L, Zhi C, Zhou Y, et al. Distribution and pollution evaluation of heavy metals in the upper reaches of Hongshui river [J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2013,41(8):3626-3627,3717.
- [42] Tao Y, Yuan Z, Wei M, et al. Characterization of heavy metals in water and sediments in Taihu Lake, China [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2012,7(184):4367-4382.
- [43] 贺 军.吉林省靖宇县天然矿泉水及其周围环境微量元素含量的现状调查 [D]. 长春:吉林大学, 2013.
- He J. Investigation of trace elements in natural mineral water and its surrounding environment in Jingyu county, Jilin province [D]. Changchun: Jilin University, 2013.
- [44] 王漫漫.太湖流域典型河流重金属风险评估及来源解析 [D]. 南京:南京大学, 2016.
- Wang M. Risk assessment and source analysis of heavy metals in typical rivers of Taihu lake basin [D]. Nanjing: Nanjing University, 2016.
- [45] 史香爽.海河干流水体中重金属元素地球化学及时空分布特征 [D]. 天津:天津师范大学, 2014.
- Shi X. Geochemical and spatial-temporal distribution characteristics of heavy metal elements in the main stream of Haihe river [D]. Tianjin: Tianjin Normal University, 2014.
- [46] 张 科.梁滩河流域重金属复合污染研究 [D]. 重庆:重庆大学, 2011.
- Zhang K. Study on heavy metal complex pollution in Liangtan River basin [D]. Chongqing: Chongqing University, 2011.
- [47] 刘宝林.松花江流域(吉林省部分)水环境持久性污染物的环境特征 [D]. 长春:吉林大学, 2013.
- Liu B. Environmental characteristics of persistent pollutants in water environment in the Songhua river basin (part of jilin province) [D]. Changchun: Jilin University, 2013.
- [48] 熊代群.海河干流与邻近海域典型污染物的分布及其生态环境行为 [D]. 海口:华南热带农业大学, 2005.
- Xiong D. Distribution and ecological environmental behavior of typical pollutants in the main stream of Haihe river and adjacent sea [D]. Haikou: South China Tropical Agricultural University, 2005.
- [49] 吴锦涛.东江流域水质监测分析及沉积物对菲和铜的吸附特性研究 [D]. 北京:北京交通大学, 2011.
- Wu J. Water quality monitoring and analysis of Dongjiang river basin and adsorption characteristics of phenanthrene and copper by sediments [D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2011.
- [50] 张晓琳.长江口、黄河口及邻近海域重金属的分布特征及影响因素研究 [D]. 青岛:中国海洋大学, 2013.
- Zhang X. Distribution characteristics and influencing factors of heavy metals in Changjiang estuary, Yellow River estuary and adjacent sea [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2013.
- [51] 吴二威.海河支流重金属污染特征及 $Hg^{(2+)}$ 对水生藻类的毒性研究 [D]. 石河子:石河子大学, 2014.
- Wu E. Characteristics of heavy metal pollution in tributaries of Hai river and toxicity of $Hg^{(2+)}$ to aquatic algae [D]. Shihezi: Shihezi University, 2014.
- [52] 陈璐璐.太湖典型重金属生态风险评估研究 [D]. 北京:北京科技大学, 2011.
- Chen lulu. Ecological risk assessment of typical heavy metals in Taihu lake [D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2011.
- [53] 梁 峰.我国典型流域重金属的风险评价及六价铬水质基准的推导 [D]. 南京:南京大学, 2011.
- Liang F. Risk assessment of heavy metals in typical watershed of China and derivation of hexavalent chromium water quality benchmark [D]. Nanjing: Nanjing University, 2011.
- [54] Tao Y, Yuan Z, Wei M, et al. Characterization of heavy metals in

- water and sediments in Taihu Lake, China [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2012,184(7):4367-4382.
- [55] 吴锦涛.东江流域水质监测分析及沉积物对菲和铜的吸附特性研究 [D]. 北京:北京交通大学, 2011.
- Wu J. Water quality monitoring and analysis of Dongjiang river basin and adsorption characteristics of phenanthrene and copper by sediments [D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2011.
- [56] 张立成,屈翠辉,董文江,等.湘江水体中重金属的迁移转化和归宿 [J]. *环境科学*, 1981,2(5):28-35.
- Zhang L, Qu C, Dong W, et al. Migration, transformation and end-result of heavy metals in water bodies of Xiangjiang river [J]. *Environmental Science*, 1981,2(5):28-35.
- [57] 陈学庆,苏春利.武汉市墨水湖重金属污染现状分析 [J]. *资源环境与工程*, 2006,20(4):470-474.
- Chen X, Su C. Analysis of heavy metal pollution in Wuhan ink lake [J]. *Resources, Environment and Engineering*, 2006,20(4):470-474.
- [58] 曹秀红.长江流域、黄河口及其邻近海域溶解态砷、硒、锑的分布、季节变化及影响因素 [D]. 青岛:中国海洋大学, 2012.
- Cao X. Distribution, seasonal variation and influencing factors of dissolved arsenic, selenium and antimony in Yangtze river basin, Yellow River estuary and adjacent sea [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2012.
- [59] 陈嫚莉.渭河西安段水体中汞、砷、硒的迁移规律研究 [D]. 西安:长安大学, 2016.
- Chen M. Study on the migration rules of mercury, arsenic and selenium in Xi 'an section of Weihe river [D]. Xi 'an: Chang 'an University, 2016.
- [60] 卢抒桢.辽河流域重金属污染分析及风险评价 [D]. 北京:北京交通大学, 2014.
- Lu S. Analysis and risk assessment of heavy metal pollution in Liao river basin [D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2014.
- [61] 张 娟,闫振广,高 富,等.不同形态的砷水生生物基准探讨及在辽河流域的初步应用 [J]. *环境科学学报*, 2015,35(4):1164-1173.
- Zhang J, Yan Z, Gao F, et al. Study on different forms of arsenic aquatic organisms and their preliminary application in Liaohe River basin [J]. *Journal of Environmental Science*, 2015,35(4):1164-1173.
- [62] 廖 静.我国太湖水体中重金属污染分布特征及铅水质基准推导 [D]. 南京:南京大学, 2014.
- Liao J. Distribution characteristics of heavy metal pollution in Taihu lake of China and derivation of lead water quality benchmark [D]. Nanjing: Nanjing University, 2014.
- [63] 李艳红,王茂林,周晓岚,等.鄱阳湖流域砷的理化特性及来源分析 [J]. *南昌大学学报(理科版)*, 2015,39(3):280-285.
- Li Y, Wang M, Zhou X, et al. Physicochemical characteristics and source analysis of arsenic in Poyang lake basin [J]. *Journal of Nanchang University (Science Edition)*, 2015,39(3):280-285.
- [64] 姚庆祯,张 经.长江口及邻近海域痕量元素砷、硒的分布特征 [J]. *环境科学*, 2009,30(1):33-38.
- Yao Q, Zhang J. Distribution characteristics of trace elements as and se in Changjiang estuary and adjacent sea [J]. *Environmental Science*, 2009,30(1):33-38.
- [65] 王 艳.嘉陵江水体中有毒重金属(汞、砷)的研究 [D]. 重庆:西南大学, 2008.
- Wang Y. Study on toxic heavy metals (mercury, arsenic) in water of Jialing river [D]. Chongqing: Southwest University, 2008.
- [66] 王小娇,胡国成,张丽娟,等.广西刁江流域主要河流水质评价 [J]. *生态科学*, 2016,35(6):128-135.
- Wang X, Hu G, Zhang L, et al. Evaluation of water quality of major rivers in Diao river basin, Guangxi [J]. *Ecological Science*, 2016,35(6):128-135.
- [67] 张玉玺,向小平,张 英,等.云阳宗海砷的分布与来源 [J]. *环境科学*, 2012,33(11):3768-3777.
- Zhang Y, Xiang X, Zhang Y, et al. Distribution and source of arsenic in Yangzonghai, Yunnan [J]. *Environmental Science*, 2012,33(11):3768-3777.
- [68] 郑国璋.西安市黑河地表水源地水环境质量评价及可持续利用对策 [J]. *安徽农业科学*, 2011,39(19):11671-11673.
- Zheng G. Water environment quality evaluation and sustainable utilization countermeasures of Heihe surface water source in xi 'an [J]. *Anhui Agricultural Science*, 2011,39(19):11671-11673.
- [69] 尹 华,冯 羽.伊通河长春市市区段铅污染及其迁移转化规律 [J]. *吉林水利*, 2008,11(318):29-30,32.
- Yin H, Feng Y. Lead pollution and its migration and transformation in Yitong river section of Changchun [J]. *Jilin Water Resources*, 2008, 11(318):29-30,32.
- [70] 陈 静.重庆嘉陵江流域水体中有毒重金属铅、铬的研究 [D]. 重庆:西南大学, 2008.
- Chen J. Study on the toxic heavy metals lead and chromium in Jialing river basin of Chongqing [D]. Chongqing: Southwest University, 2008.
- [71] 左 嘉,戴书浩,涂晓彬.南昌县地表水中铅浓度变化趋势研究——以近 2 年赣江南昌县桥首段面为例 [J]. *黑龙江科技信息*, 2016, (10):6.
- Zuo J, Dai S, Tu X. Study on the change trend of lead concentration in surface water in Nanchang county — taking the first section of the bridge in Nanchang county of Ganjiang river as an example in recent 2years [J]. *Heilongjiang Science and Technology Information*, 2016, (10):6.
- [72] 陈瑜鹏.乌江流域河水、降雨中汞的地球化学分布特征 [D]. 重庆:西南大学, 2010.
- Chen Y. Geochemical distribution characteristics of mercury in river water and rainfall in Wujiang river basin [D]. Chongqing: Southwest University, 2010.
- [73] 孟 博,冯新斌,陈春宵,等.乌江流域不同营养水平水库水体中汞的含量和形态分布 [J]. *生态学杂志*, 2011,30(5):951-960.
- Meng B, Feng X, Chen C, et al. Content and morphological distribution of mercury in water bodies of reservoirs with different nutrient levels in Wujiang river basin [J]. *Journal of Ecology*, 2011, 30(5):951-960.
- [74] 何天容,冯新斌.红枫湖出入库河流汞浓度分布特征及影响因素分析 [J]. *环境科学与技术*, 2010,33(7):138-141.
- He T, Feng X. Distribution characteristics and influencing factors of mercury concentration in inflow and outflow rivers of Hongfeng lake [J]. *Environmental Science and Technology*, 2010,33(7):138-141.
- [75] 侯亚敏,冯新斌,仇广乐,等.贵州百花湖表层水中不同形态汞的分布规律 [J]. *湖泊科学*, 2004,16(2):125-132.
- Hou Y, Feng X, Chou G, et al. Distribution rules of different forms of

- mercury in surface water of Baihua lake in Guizhou [J]. *Journal of Lake Sciences*, 2004,16(2):125-132.
- [76] 白薇扬,冯新斌,孙 力,等.贵阳市阿哈湖水体和沉积物间隙水中汞的含量和形态分布初步研究 [J]. *环境科学学报*, 2006,26(1):91-98.
- Bai W, Feng X, Sun L, et al. A preliminary study on the content and morphological distribution of mercury in the lake body and sediment interstitial water of Aha lake in Guiyang [J]. *Journal of Environmental Science*, 2006,26(1):91-98.
- [77] 蒋红梅,冯新斌,戴前进,等.乌江流域水体中不同形态汞分布特征的初步研究 [J]. *环境化学*, 2004,23(5):556-561.
- Jiang H, Feng X, Dai Q, et al. Study on distribution characteristics of different forms of mercury in water bodies of wujiang river basin [J]. *Environmental Chemistry*, 2004,23(5):556-561.
- [78] 陈璐璐,周北海,徐冰冰,等.太湖水体典型重金属镉和铬含量及其生态风险 [J]. *生态学杂志*, 2011,30(10):2290-2296.
- Chen L, Zhou B, Xu B, et al. Cadmium and chromium content in Taihu lake and their ecological risks [J]. *Journal of Ecology*, 2011, 30(10):2290-2296.
- [79] 张宝军,朱蒙蒙,王 鹏,等.赣江流域水体中可溶态镉的时空分布特征及水质评价 [J]. *生态与农村环境学报*, 2014,30(4):495-499.
- Zhang B, Zhu M, Wang P, et al. Spatial-temporal distribution characteristics and water quality evaluation of soluble cadmium in Ganjiang river basin [J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2014,30(4):495-499.
- [80] 申锐莉,鲍征宇,周 旻,等.洞庭湖湿地水相中重金属的地球化学评价 [J]. *人民长江*, 2007,38(11):121-123.
- Shen R, Bao Z, Zhou M, et al. Geochemical evaluation of heavy metals in water facies of Dongting lake wetland [J]. *Yangtze River*, 2007,38(11):121-123.
- [81] 李德亮,张 婷,余建波,等.长江中游典型湖泊重金属分布及其风险评价——以大通湖为例 [J]. *长江流域资源与环境*, 2010,19(1):183-189.
- Li D, Zhang T, Yu J, et al. Distribution and risk assessment of heavy metals in typical lakes in the middle reaches of the Yangtze river — a case study of Daodong lake [J]. *Resources and Environment in the Yangtze Basin*, 2010,19(1):183-189.
- [82] 程 杰.巢湖水体重金属污染评价及水中重金属污染的植物修复研究 [D]. 合肥:安徽农业大学, 2008.
- Cheng J. Evaluation of heavy metal pollution in Chaohu lake and phytoremediation of heavy metal pollution in water [D]. Hefei: Anhui Agricultural University, 2008.
- [83] 朱 飞,李彦旭,许振成,等.龙江河水体与沉积物镉污染特征与潜在生态风险评价 [J]. *环境污染与防治*, 2013,35(11):56-61.
- Zhu F, Li Y, Xu Z, et al. Cadmium pollution characteristics and potential ecological risk assessment of water and sediment in Longjiang river [J]. *Environmental Pollution and Control*, 2013,35(11): 56-61.
- [84] 胡锡永,赖子尼,赵元凤,等.珠江河口重金属镉的含量与分布的季节特征 [J]. *中国水产科学*, 2011,18(3):629-635.
- Hu X, Lai Z, Zhao Y, et al. Seasonal characteristics of heavy metal cadmium content and distribution in the pearl river estuary [J]. *Journal of Fishery Sciences of China*, 2011,18(3):629-635.
- [85] 孙 蕾,黄 懿,胡 军,等.工业废水中镉污染物排放标准制定的原 则与依据 [J]. *中国环境监测*, 2009,25(6):54-58.
- Sun L, Huang Y, Hu J, et al. Principles and basis for the emission standard of antimony in industrial wastewater [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2009,25(6):54-58.
- [86] 王玉强.渭河干流中下游铬(VI)污染迁移转化规律 [D]. 杨凌:西北农林科技大学, 2012.
- Wang Y. (VI) in the middle and lower reaches of Weihe river chromium pollution migration transformation rule [D]. Yangling: Northwest A&F University, 2012.
- [87] 吴学丽,杨永亮,汤奇峰,等.沈阳河水、地下水及沉积物中重金属的生态风险评价及来源辨析 [J]. *生态学杂志*, 2011,30(3):438-447.
- Wu X, Yang Y, Tang Q, et al. Ecological risk assessment and source discrimination of heavy metals in river water, groundwater and sediments in Shenyang [J]. *Journal of Ecology*, 2011,30(3):438-447.
- [88] 黄 坚,李建文,陈胜福,等.湘江(长沙段)水中铬的形态分布及其迁移 [J]. *分析测试学报*, 2007,26(3):335-338.
- Huang J, Li J, Chen S, et al. Morphological distribution and migration of chromium in water of Xiangjiang river [J]. *Journal of Instrumental Analytical*, 2007,26(3):335-338.
- [89] 李其林,黄 昀,刘光德,等.嘉陵江与乌江重要渔业功能区水生态环境质量研究 [J]. *中国生态农业学报*, 2003,11(3):175-177.
- Li Q, Huang Y, Liu G, et al. Study on water ecological environment quality in important fishery functional areas of Jialing river and Wujiang river [J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2003,11(3): 175-177.
- [90] 邱定蕃,柴立元.有色冶金与环境保护 [M]. 长沙:中南大学出版社, 2015.
- Qiu D, Chai L. Nonferrous metallurgy and environmental protection [M]. Changsha: Central South University Press, 2015.
- [91] Mineral commodity summaries 2008 [R]. U.S. Department of the Interior & U.S. Geological Survey, 2008.
- [92] Mineral commodity summaries 2009 [R]. U.S. Department of the Interior & U.S. Geological Survey, 2009.
- [93] Mineral commodity summaries 2010 [R]. U.S. Department of the Interior & U.S. Geological Survey, 2010.
- [94] Mineral commodity summaries 2011 [R]. U.S. Department of the Interior & U.S. Geological Survey, 2011.
- [95] Mineral commodity summaries 2012 [R]. U.S. Department of the Interior & U.S. Geological Survey, 2012.
- [96] Mineral commodity summaries 2013 [R]. U.S. Department of the Interior & U.S. Geological Survey, 2013.
- [97] Mineral commodity summaries 2014 [R]. U.S. Department of the Interior & U.S. Geological Survey, 2014.
- [98] Mineral commodity summaries 2015 [R]. U.S. Department of the Interior & U.S. Geological Survey, 2015.
- [99] Mineral commodity summaries 2016 [R]. U.S. Department of the Interior & U.S. Geological Survey, 2016.
- [100] Mineral commodity summaries 2017 [R]. U.S. Department of the Interior & U.S. Geological Survey, 2017.
- [101] Mineral commodity summaries 2018 [R]. U.S. Department of the Interior & U.S. Geological Survey, 2018.
- [102] 张 影,杨郸丹,卢忠林.广西龙江镉污染事件及反思 [J]. *化学教育*, 2013,34(6):1-2.

- Zhang Y, Yang D, Lu Z. Cadmium pollution incident and reflection in Longjiang, Guangxi [J]. Chinese Journal of Chemical Education, 2013,34(6):1-2.
- [103]雷天雷.镉污染事故应急处理研究——以嘉陵江广元河段为例 [J]. 城市地理, 2016,(24):88.
- Lei T. Emergency treatment of antimony pollution accident -- a case study of Guangyuan reach of Jialing river [J]. City Geography, 2016, (24):88.
- [104]Fu Z, Wu F, Chen L, et al. Copper and zinc, but not other priority toxic metals, pose risks to native aquatic species in a large urban lake in Eastern China [J]. Environmental Pollution, 2016,219:1069-1076.
- [105]Fu Z, Guo W, Dang Z, et al. Refocusing on nonpriority toxic metals in the aquatic environment in China [J]. Environmental Science & Technology, 2017,51(6):3117-3118.
- [106]孙淑兰.汞的来源、特性、用途及对环境的污染和对人类健康的危害 [J]. 上海计量测试, 2006,(195):6-9.
- Sun S. Sources, characteristics, USES, environmental pollution and hazard to human health of mercury [J]. Shanghai Measurement and Testing, 2006,(195):6-9.
- [107]吴丰昌,冯承莲,曹宇静,等.锌对淡水生物的毒性特征与水质基准的研究 [J]. 生态毒理学报, 2011,6(4):367-382.
- Wu F, Feng C, Cao Y, et al. Study on the toxicity characteristics and water quality baseline of zinc in freshwater organisms [J]. Journal of Ecological Toxicology, 2011,6(4):367-382.
- [108]1995Updates: Water quality criteria documents for the protection of aquatic life in ambient water[R]. United States Environmental Protection Agency (US EPA), 1995.
- [109]National recommended water quality criteria - human health criteria table [Z]. <https://www.epa.gov/wqc/national-recommended-water-quality-criteria-human-health-criteria-table>.
- [110]Wright David A, Welbourn Pamela. 环境毒理学 [M]. 北京:高等教育出版社, 2007.
- Wright David A, Welbourn Pamela. Environmental toxicology [M]. Beijing: Higher Education Press, 2007.

作者简介: 何 佳(1987-),女,吉林长春人,讲师,博士,主要从事水质基准与标准,生态风险评估,预测毒理学研究.发表论文 15 篇.