

九龙江河口沉积物重金属污染评价

林彩^{1,2}, 林辉^{1,2}, 陈金民¹, 陈维芬¹, 林力斌¹, 暨卫东¹

(1. 国家海洋局 第三海洋研究所, 福建 厦门 361005; 2. 厦门大学 海洋与环境学院, 福建 厦门 361005)

摘要: 选择九龙江河口水域的沉积物为对象, 以地质累积指数法、生态危害指数法对该水域沉积物重金属的污染程度及潜在生态危害进行评价, 并利用主成分分析法分析其可能的来源。地质累积指数结果表明, 九龙江河口水域沉积物中 Zn、Cr 均属无污染, 大部分站位的 Cu、Pb、Hg、As 为无污染或轻度污染, 大部分站位的 Cd 则为轻度或中度污染; 生态危害指数结果表明, 九龙江河口水域沉积物重金属的潜在生态危害顺序为 Cd>Hg>As>Pb>Cu>Cr>Zn; 总体上九龙江河口水域的沉积物重金属污染属于中等生态危害; 该水域重金属可能来源于有机质的降解以及工业排污和生活污水对沉积物的污染, 其中前者为主要的可能来源。

关键词: 九龙江河口水域; 沉积物; 重金属; 污染评价; 污染来源

中图分类号: P734

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2011)08-0011-07

九龙江是福建省仅次于闽江的第二大河流, 流域面积达 14 741 km², 流经龙岩、漳州、厦门等 13 个市县, 不仅是龙岩、漳州、厦门三市的饮用水源, 也是重要的工农业生产水源, 是支撑福建省西南地区经济社会系统的重要基础性资源, 其水环境安全对于福建省乃至海峡西岸经济区的影响重大。然而, 近年来随着沿江城区经济的日益发展, 该流域的水质污染、生态破坏等日渐突出。而海洋沉积物作为持久污染物的存储器, 其质量状况是评价水环境健康与否的一个重要指标。沉积物中不断积累的有毒物质和不断增加的有机质最终会被交换到水环境和底栖生物活动区, 并进入食物链, 对水环境、生态环境和人体健康都会产生很大的影响。众多污染物当中, 重金属由于其毒性和持久性而成为影响沉积物质量较严重的一类。因此, 九龙江河口水域沉积物的环境质量如何, 生态风险性怎么样, 将直接关系到该流域的生态环境及可持续发展。

本研究以九龙江为例, 对九龙江河口水域沉积物的环境质量现状、生态风险性以及可能的来源进行初步探讨, 为改善和恢复该水域的生态环境提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 站点布设

本次调查于 2009 年 5 月 21 日进行, 布设的表层沉积物监测站如图 1 所示。样品的采集见《海洋监

测规范第 5 部分——沉积物分析》(GB17378.5-2007)^[1]。

1.2 分析项目

所采集的表层沉积物进行有机碳、Cu、Pb、Zn、Cd、Cr、Hg、As 共 8 个参数的测定, 沉积物的消解及测定方法见《海洋监测规范第 5 部分——沉积物分析》(GB17378.5-2007)。有机碳采用重铬酸钾氧化-还原容量法; Cu、Zn 采用火焰原子吸收分光光度法; Pb、Cd、Cr 采用无火焰原子吸收分光光度法; Hg、As 采用原子荧光法。

测定过程中同时测定国家近海沉积物成分分析标准物质(GBW07314), 以检验准确度, 分析结果符合要求。分析过程随机地测定试剂空白和平行样品, 结果表明分析过程没有受到污染, 平行样品的相对标准偏差均<10%。

2 结果与讨论

2.1 九龙江河口水域表层沉积物重金属的分布规律

本次调查结果(图 2)表明, 九龙江河口水域表层

收稿日期: 2010-06-04; 修回日期: 2010-07-19

基金项目: 国家海洋局第三海洋研究所基本科研业务费项目(海三科 2009023); 国家海洋局公益性项目(200805064)

作者简介: 林彩(1979-), 女, 福建福州人, 博士研究生, 主要从事海洋化学研究, 电话: 0592-2195219, E-mail: caicolour@163.com; 暨卫东, 通信作者, Email: hyssjwd@163.com

沉积物中 Cu、Pb、Zn、Cd 在海门岛以北至北溪入海端之间存在高值; Cr 在鸡屿以北近岸区域出现高值; Hg 高值出现在海门岛西侧与紫泥镇南侧的中间

水域; As 高值出现在各溪流入海端及海门岛与鸡屿的中间水域。除个别站位外, 各重金属含量基本上符合国家一类海洋沉积物质量标准。

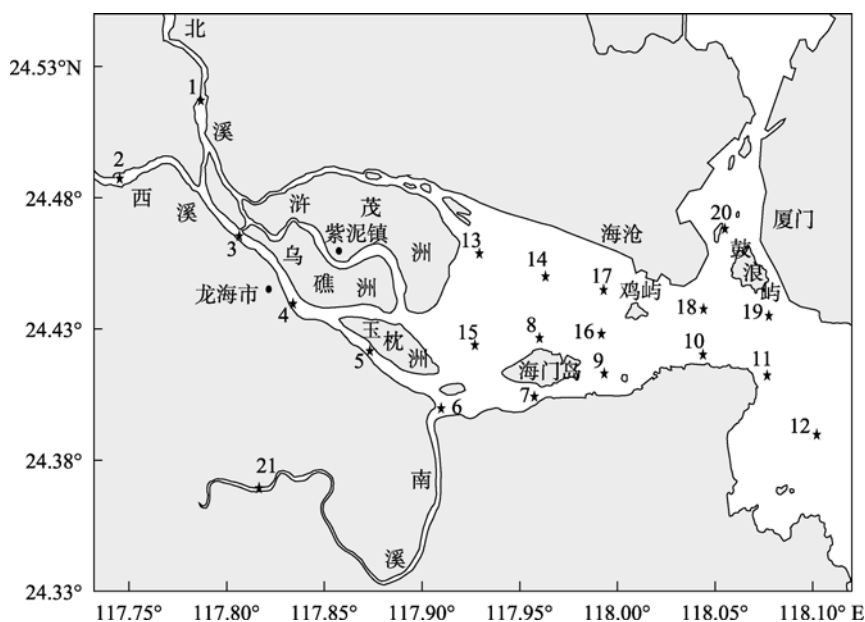


图 1 采样站点布置图
Fig. 1 Sampling stations

2.2 九龙江河口水域表层沉积物重金属的污染评价结果

2.2.1 地质累积指数法的评价结果

运用地质累积指数法, 对此次九龙江河口水域表层沉积物重金属的污染程度进行评价。地质累积指数法(I_{geo}), 是利用重金属总浓度与背景值的关系来确定重金属污染程度的参数, 是 20 世纪 60 年代晚期在欧洲发展起来的广泛用于研究沉积物及其他物质中重金属污染程度的定量指标, 其表达式为:

$$I_{geo} = \log_2 [C_n / (k \times B_n)]$$

式中: C_n 是元素 n 在沉积物中的含量; B_n 是沉积物中该元素的地球化学背景值; k 为考虑各地岩石差异可能会引起背景值的变动而取的系数(一般取值为 1.5), 用来表征沉积特征、岩石地质及其他影响^[2]。本文中采用福建省的土壤背景值作为各元素的地球化学背景值^[3]。该指数的污染分级为无污染($I_{geo} < 0$), 轻度污染($0 < I_{geo} < 1$), 偏中污染($1 < I_{geo} < 2$), 中度污染($2 < I_{geo} < 3$), 偏重污染($3 < I_{geo} < 4$), 重污染($4 < I_{geo} < 5$), 严重污染($5 < I_{geo} < 6$)^[2]。

评价结果的统计表(表 1)及饼图(图 3)表明: (1) 在布设的 21 个站中, 表层沉积物的 Zn、Cr 的 I_{geo} 全

部小于 0, 均属无污染; (2) Cu、As 的污染程度较小, 大部分站位为无污染; Pb、Hg 的污染程度略高些, 轻度污染的比例分别达到 33.3% 及 47.8%, 站位 15 的 Hg 更是达到了中度污染。具体的污染站位及污染程度如图 3 所示, 值得注意的是, 站位 16 的 Cu、Pb、Hg、As 均为轻度污染, 应加以关注; (3) Cd 的污染程度较为严重, 大部分站位为轻度及中度污染, 位于海门岛北侧的站位 8 及北溪入海端的站位 13 更是达到了偏重污染, 具体的污染站位及污染程度如图 3 所示; (4) 就地质累积指数的平均值而言, 仅有 Cd(1.38)为偏中污染, 其余各重金属均为无污染, 因此该水域总体上为 Cd 污染, 且污染程度较高。

2.2.2 生态危害指数法的评价结果

运用生态危害指数法对此次九龙江河口水域的表层沉积物重金属的生态危害进行评价。其潜在生态危害指数(RI)方法的计算公式为:

$$C_f^i = C^i / C_n^i, E_r^i = T_r^i \times C_f^i, RI = \sum E_r^i$$

式中: C_f^i 为某一金属的污染参数; C^i 为环境中表层重金属的实测含量; C_n^i 为计算所需的参照值, E_r^i 为第 i 种金属潜在生态风险参数; T_r^i 为单个污染物的毒性响应系数, 反映重金属的毒性水平及水体对重

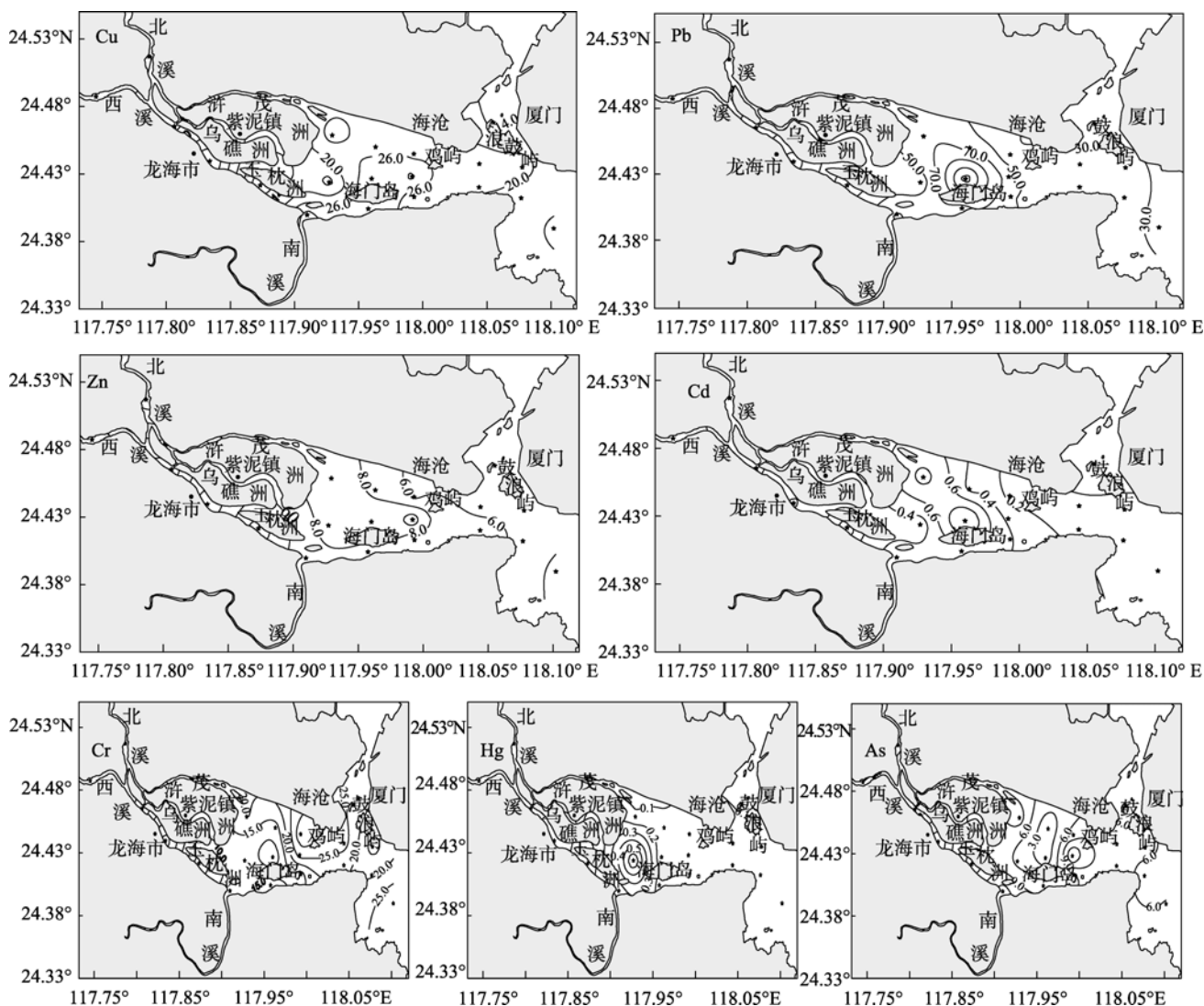


图 2 各要素的平面分布图

Fig. 2 Horizontal distributions of various metals

表 1 地质累积指数法评价结果的统计表

Tab. 1 Statistics of Geoaccumulation Index

I_{geo}	Cu	Pb	Zn	Cd	Cr	Hg	As
最小值	-3.86	-2.04	-5.89	-1.30	-5.22	-3.60	-3.85
最大值	0.27	1.44	-3.43	3.80	-0.87	2.55	1.02
平均值	-0.85	-0.30	-4.36	1.38	-2.27	-0.12	-0.64
中位值	-0.55	-0.51	-4.23	1.09	-2.03	0.06	-0.51

金属污染的敏感程度; RI 为多种金属潜在生态危害指数^[4]。

该方法中所需的参照值与地质累积指数法中的参照值一致^[3]。该指数的生态危害程度分级标准为轻微生态危害($E_r < 40$ 或 $RI < 150$), 中等生态危害($40 \leq E_r < 80$ 或 $150 \leq RI < 300$), 强生态危害($80 \leq E_r < 160$ 或

$300 \leq RI < 600$), 很强生态危害($160 \leq E_r < 320$ 或 $600 \leq RI < 1200$), 极强生态危害($E_r \geq 320$ 或 $RI \geq 1200$)^[4]。

评价结果的统计表(表 2)及饼图(图 4)表明, (1) 在布设的 21 个站中, 表层沉积物的 Cu、Pb、Zn、Cr、As 的 E_r 全部 < 40 , 均属轻微生态危害; (2) Hg 具

有不同程度的生态危害, 大部分站位(71.4%)为轻微和中等生态危害, 但也有 23.8%为强生态危害, 站位 15 更是达到了极强生态危害, 具体的污染站位及比例见图 4; (3) Cd 的生态危害更为严重些, 大部分站位(57.1%)为强和很强生态危害, 站位 8、13 更是达

到了极强生态危害, 具体的污染站位及比例见图 4; (4)以多种重金属的生态系统的潜在生态风险(RI)而言, 强生态危害的比例最大, 达到 38.1%, 轻微及中等生态危害的比例均为 28.6%, 具体的污染站位及比例见图 4; (5)九龙江河口水域表层沉积物重金属的

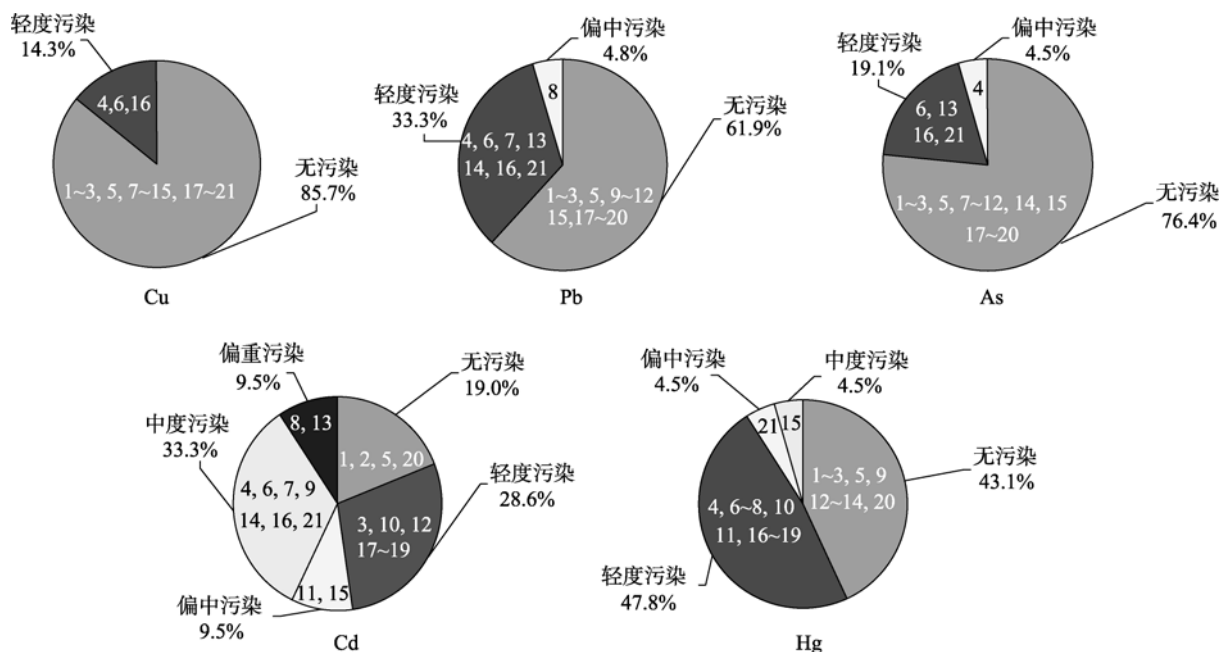


图 3 地质累积指数评价结果图(饼图中数字为站位号)

Fig. 3 Geoaccumulation Index assessment (the numbers in the figure indicate various sampling stations)

表 2 生态危害指数法评价结果的统计表

Tab. 2 Statistics of Potential Ecological Risk Indexes

参数	E_r							RI
	Cu	Pb	Zn	Cd	Cr	Hg	As	
最小值	0.5	1.8	0.03	18.2	0.1	4.9	1.0	34.9
最大值	9.1	20.3	0.14	627.8	1.6	350.6	30.4	719.9
平均值	4.9	7.1	0.08	170.5	0.8	77.1	12.5	272.9
中位值	5.1	5.3	0.08	96.1	0.7	62.7	10.6	190.2

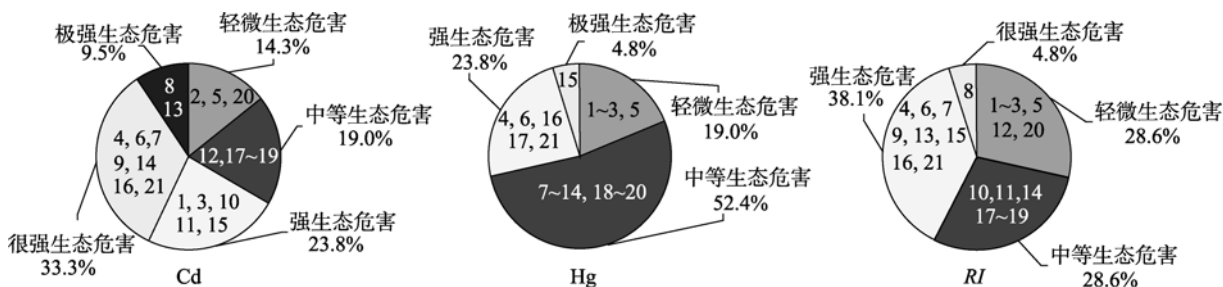


图 4 生态危害指数法评价结果图(饼图中数字为站位号)

Fig. 4 Potential Ecological Risk Index assessment (the numbers in the figure indicate various sampling stations)

潜在生态风险依次为 Cd(170.5)>Hg(77.1)>As(12.5)>Pb(7.1)>Cu(4.9)>Cr(0.8)>Zn(0.08)。多种重金属的生态系统的潜在生态风险综合指数为 272.9, 表明九龙江表层沉积物重金属污染属于中等生态危害。

由于参照值选取的不同及选择的重金属参数不同都会极大地影响评价结果, 因此在与文献比较时应以相同的参照值及重金属参数进行比较。该水域表层沉积物 Cd 的潜在生态风险最高, 潜在生态危害最大, 这与陈伯扬的结果相同^[5]; 重金属潜在生态风险的顺序与王伟力等^[6]的结果相同。柳浩然等^[7]的研究结果认为, 该水域的潜在生态风险为轻微, 但其研究中选取的重金属为 Cu、Pb、Zn、Cr、Mn、Co、Ni 及 V, 均是毒性系数较小的重金属, 没有选取毒性系数大的 Cd 与 Hg, 本文中若没有选取 Cd 及 Hg, 评价结果亦为轻微生态危害(多种重金属潜在生态风险综合指数仅为 25.4)。由此可见, 参照值及重金属参数选择的重要性。

地质累积指数不考虑重金属污染对生物的危害性有多大, 是一种污染现状的评价; 而生态风险评价是评价重金属对生物潜在风险, 体现了重金属其生物毒性和相对贡献比例, 重金属对生物毒性越大, 其权值越大。这两种方法分别考虑到重金属在土壤中的地球化学行为及环境毒性差异等因素, 因而二者的评价结果可能存在不同, 本文中九龙江表层沉积物地质累积指数评价结果存在污染的 Cu、Pb、As 的潜在生态风险却并不大, 这是因为 Cu、Pb、As 的生物毒性要比 Cd 小得多, 潜在风险也就小, 因此应结合应用这两种评价方法, 如此才能更为合理全面地对重金属污染状况进行系统评价。

2.3 九龙江河口水域沉积物重金属的可能来源

运用主成分分析法(PCA)对九龙江河口水域沉积物重金属的可能来源进行分析。主成分分析是一种掌握主要矛盾的统计分析方法, 能够通过简化数据(即用较少的综合指标代替原来具有一定相关性的较多的指标)来反映原来多变量的大部分信息。Loska^[8]、DelValls^[9]、李玉^[10]等运用此法分别评价了 Rybnik 水库、Códiz 湾、胶州湾表层沉积物中重金属的可能来源。

首先对九龙江河口水域沉积物中的各种污染物进行因子分析, 得出其各种相关指标, 发现各污染物之间具有较强的相关性, 且 KMO 统计量为 0.655, 大于 0.5; Bartlett 球型检验相伴概率为 0.000, 小于显

著性水平 0.05, 因此两种检验方法均表明本研究中的数据适合于作因子分析。从表 3 可以看出, 通过主成分分析计算, 沉积物中 8 种污染物(8 个变量)的全部信息可由 2 个主成分(特征值: 4.147 +1.609= 5.756 个变量)反映 71.96%, 即对前 2 个主成分进行分析已经能够反映全部数据的大部分信息。

表 3 本研究中主成分分析的计算结果

Tab. 3 Results of PCA

项目	第一主成分	第二主成分
特征值	4.147	1.609
贡献率(%)	51.84	20.12
累积贡献率(%)	51.84	71.96
Cu	0.947	0.138
Pb	0.846	-0.485
Cd	0.750	-0.580
Zn	0.729	-0.225
As	0.621	0.544
Hg	0.326	0.153
Cr	0.417	0.784
有机碳	0.880	0.186

第一主成分的贡献率是 51.84%, 在有机碳上的载荷为 0.880。在有机碳上的高载荷说明有机质作为金属离子结合物的重要性。从表 4 可以看出除 Hg 外, 其他 6 个重金属元素与有机碳均呈显著的正相关, 相关系数从 0.462(有机碳-Zn)到 0.890(有机碳-Cu), 由此可以推断有机碳是影响沉积物中重金属分布的重要因素, 随着有机质的降解, 重金属的转换及迁移过程将受到极大影响, 结合到有机质上的重金属将可能被释放出来, 而成为沉积物中重金属元素的一个来源, 因此第一主成分主要表征了有机质对沉积物中重金属来源的贡献。这也与李玉等^[10]的结果相同。

第二主成分的贡献率为 20.12%, 特点表现为因子变量在 Cr、As 的浓度上有较高的正载荷。2007 年由九龙江携带入海的重金属污染物总量达到 105 t^[11], 并由该年入河污染物构成可知, 该区域内排放废水工业企业主要集中在一些矿业、化工、电力等行业, 且生活和工业废水在入河污染物中占到 93.4%, 因此可以理解第二主成分所代表的实际意义是反映了工业排污和生活污水对沉积物的污染。

综上所述, 九龙江河口水域沉积物中的重金属主要来源于有机质的降解以及工业、生活污水的排放, 其中前者为主要来源。

表 4 各污染物之间的 Pearson 相关系数

Tab. 4 Pearson correlation coefficients of different pollutants

元素	有机碳	Cu	Pb	Zn	Cd	Cr	Hg
Cu	0.890*						
Pb	0.701*	0.745*					
Zn	0.462*	0.558*	0.632*				
Cd	0.519*	0.629*	0.916*	0.592*			
Cr	0.545*	0.467*	-0.012	0.145	-0.080		
Hg	0.198	0.200	0.138	0.334	0.125	0.144	
As	0.510*	0.687*	0.246	0.340	0.154	0.497*	0.240

注: *表示显著相关

3 结论

采用 2009 年 5 月对九龙江河口水域表层沉积物质量状况调查的结果, 对该水域表层沉积物重金属的污染程度、潜在生态危害以及可能的来源进行分析评价, 得到如下结论:

(1)地质累计指数法评价结果表明该水域表层沉积物中 Zn、Cr 均属无污染, 大部分站位的 Cu、Pb、As、Hg 为无污染或轻度污染, Cd 污染较为严重, 大部分站位为轻度及中度污染。

(2)生态危害指数法评价结果表明该水域沉积物重金属的潜在生态危害顺序为 Cd>Hg >As>Pb>Cu >Cr>Zn; 多种重金属的生态系统的潜在生态风险计算结果则表明该水域表层沉积物中重金属总体上属于中等生态危害。地质累积指数评价结果显示存在污染的 Cu、Pb、As 的潜在生态风险不大。

(3)两种方法的评价结果均表明该水域表层沉积物中 Cd 污染较为严重。

(4)主成分分析法结果表明该水域表层沉积物中重金属可能来源于两个方面, 分别是有机质的降解以及工业排污和生活污水对沉积物的污染, 其中前者为主要的可能来源。

参考文献:

[1] 国家海洋局.GB 17378.5-2007 海洋监测规范第 5 部分: 沉积物分析[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
 [2] Muller G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *Geojournal*, 1969, 2(3):108-118.

[3] 刘用清. 福建省海岸带土壤环境背景值研究及应用[J]. *海洋环境科学*, 1995, 14(2): 68-73.
 [4] Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control: a sedimentological approach [J]. *Water Research*, 1980, 14: 975-1001.
 [5] 陈伯扬. 福建浅海沉积物重金属生态风险评价初探[J]. *福建地质*, 2008, 27(4): 402-408.
 [6] 王伟力, 耿安朝, 刘花台, 等. 九龙江口表层沉积物重金属分布及潜在生态风险评价[J]. *海洋科学进展*, 2009, 27(4): 502-508.
 [7] 柳浩然, 雷怀彦, 王蒙光, 等. 九龙江河口湾表层沉积物中重金属分布及其潜在生态风险[J]. *厦门大学学报(自然科学版)*, 2009, 48(3): 456-460.
 [8] Krzysztof Loska, Danuta Wiechula. Application of principal component analysis for the estimation of source of heavy metal contamination in surface sediments from the Rybnik Reservoir [J]. *Chemosphere*, 2003, 51: 723-733.
 [9] DelValls T Á, Forja J M, Gonza È lez-Mazo E, et al. Determining contamination sources in marine sediments using multivariate analysis[J]. *Trends in analytical chemistry*, 1998, 17: 181-192.
 [10] 李玉, 俞志明, 宋秀贤. 运用主成分分析(PCA)评价海洋沉积物中重金属污染来源, *环境科学*, 2006, 27(1): 137-141.
 [11] 国家海洋局. 2007 年中国海洋环境质量公报[R]. 北京: 国家海洋局, 2007.

Pollution assessment of heavy metals in the sediment of Jiulong River Estuary

LIN Cai^{1,2}, LI Hui^{1,2}, CHEN Jin-min¹, CHEN Wei-fen¹, LIN Li-bin¹, JI Wei-dong¹

(1. Third Institute of Oceanography, State Oceanic Administration, Xiamen 361005, China; 2. College of Oceanography and Environmental Science of Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Received: Jun., 04, 2010

Key words: Jiulong River Estuary; sediment; heavy metals; pollution assessment; pollution sources

Abstract: By the Index of Geoaccumulation and the Potential Ecological Risk Index, a pollution assessment of seven heavy metals (Hg, Pb, Cr, Zn, Cu, Cd, and As) was made of the sediment in Jiulong River Estuary. The results of pollution assessment by Index of Geoaccumulation revealed Zn and Cr in this area belonged to none pollutants while Cu, Pb, Hg, and As in most stations were non or light pollutants. However, Cd in most stations was assessed as light or moderate pollutant. The assessment result of ecological risk revealed this area belonged to moderate potential ecological risk. The order of ecological risk was as the following, Cd>Hg>As>Pb>Cu >Cr>Zn. Principal component analysis was applied to estimate the possible sources of heavy metal pollution in this area. Results showed that degradation of organic matter and industrial wastewater were the main sources of heavy metal contamination, but the former was more important than the latter.

(本文编辑:康亦兼)