

# 锦州湾沉积物重金属污染特征及基于三角模糊数的生态风险评价\*

王艳 刘汝海 于萍 许廖奇 王金玉

(海洋环境与生态教育部重点实验室 中国海洋大学 青岛 266100)

**提要** 在锦州湾海域采集了 20 个表层沉积物样品,测定 Pb、Cr、Zn、Cu、As、Hg 等 6 种重金属含量。数据分析表明 Hg 变差系数最大,存在较重的污染。区域分布特征分析表明,除了重金属 Cr 外,其他五种重金属元素在沉积物中的含量均具有明显的由近岸向远岸逐渐降低的趋势,说明陆源输入可能是锦州湾重金属污染的主要原因。通过聚类分析,将研究海域分成三个区域,采用三角模糊数处理和表征重金属含量,对其进行生态风险评价(取可信度  $A=0.90$ ),结果表明重金属污染顺序是:  $Hg>Zn>Cu>Pb>As>Cr$ ,其中 Hg 和 Zn 在三个区都达到高污染程度。由于 Hg 极高的生物毒性,使得该海域的生态风险都达到了极高的水平。

**关键词** 锦州湾; 重金属; 三角模糊数; 生态风险评价

**中图分类号** X55, X820.4

锦州湾位于锦州市西南,处于渤海辽东湾西北部,面积约  $120\text{km}^2$ (东经  $120^\circ55'—121^\circ14'$ ,北纬  $40^\circ42'—40^\circ52'$ ),是一个三面靠陆一面临海的浅水海湾。由于毗邻中国最大的锌厂—葫芦岛锌厂,富含重金属的废水、废渣均直接或间接排放进入锦州湾,使该海域的生态系统平衡受到严重影响,某些区域 Zn、Cd、Pb 等金属严重超标(陈静生等, 1985; 李淑媛等, 1995, 1996; 马嘉蕊等, 1994),这些研究大多沿五里河口向锦州湾布设站点,而整个海湾的研究站位较少,不能很好的反映整个海湾的污染水平。

利用重金属总量对沉积物污染状况进行分析评价的方法很多,与海洋沉积物质量标准直接比较是最为简单直观的评价方法。目前普遍采用的沉积物重金属污染评价方法主要有地累积指数法、潜在生态危害指数法、综合污染指数法、内梅罗综合指数法、污染负荷指数法、沉积物富集系数法等。评价一般都基于确定的参数,但由于背景值的选取没有统一标准,从而使得不同研究者的研究结果没有可比性(贾振邦

等, 1997)。而水环境沉积物污染的模糊性及由于采样难度大导致的资料信息不足,又使得人们在确定环境背景值和污染物浓度等参数时不可避免地带有模糊性、不精确性。基于以上问题,本文对锦州湾水域进行了较系统地调查,并将三角模糊数应用于水环境沉积物污染的研究,把确定性生态风险指数模型参数模糊化,建立生态风险的模糊评价模型,以弥补资料信息不足而导致结果的偏失。

## 1 材料与方法

为了系统研究锦州湾沉积物重金属污染特征,本文于 2009 年 8 月 20 日自锦州湾海域距西岸由近到远布点,采集了 20 个表层沉积物样品(图 1),并将样品进行粒度分析。结果表明,该区域沉积物分属 5 种类型:粉砂质砂、粉砂、砂质粉砂、黏土质粉砂和粉砂质黏土。其中,以黏土质粉砂和砂质粉砂为主,研究区以及研究区西南部基本由黏土质粉砂组成,砂质粉砂则主要分布在研究区的东北侧,剩下的 3 类沉

\* 国家自然科学基金项目, 40806045 号; 我国近岸典型海域环境质量评价与环境容量研究, 908-02-02-03 号; 海洋公益性项目, 201117001 号。王艳(1975-), 女, 讲师。E-mail: yanjane@ouc.edu.cn

通讯作者: 刘汝海, 男, 副教授。E-mail: ruhail@ouc.edu.cn

收稿日期: 2011-12-12, 收修改稿日期: 2012-11-16

积物仅在个别站位出现。

表层沉积物样品经风干、研磨、过筛(60 目尼龙筛), 备用。称取 0.2000g 样品, 置于密闭微波消解仪(CEM-MARS5)中以高纯浓硝酸消解。同时测定水系沉积物(GBW07302)和一个近海海洋沉积物标准物质(GBW07314)样品, 作质量控制。Cu、Pb、Zn、Cr、Fe、Hg、As 回收率分别为 109%、106%、102%、103%、108%、98%和 105%。Cu、Pb、Zn、Cr、Fe 的含量采用原子吸收分光光度计(Thermo-M6)(GB17378-2007)测定。As 和 Hg 含量采用原子荧光光度法测定(AFS-920)(GB17378-2007)。测量精度标准偏差均 $<5\%$ 。

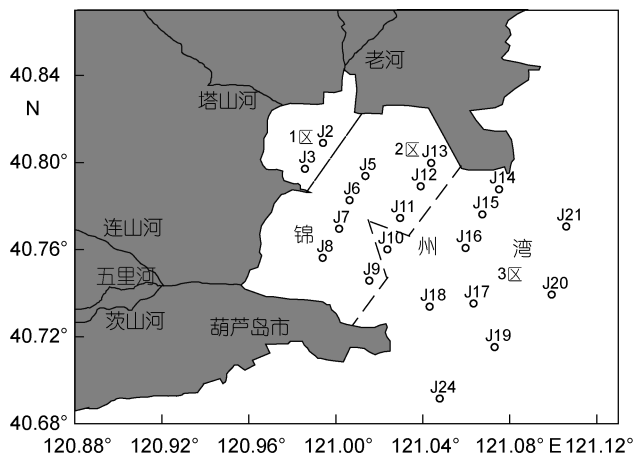


图 1 采样点分布图及分区图

Fig.1 Distribution of sampling points and zones

## 2 结果与讨论

### 2.1 重金属含量分布特征

数据分布的集中位置或中心趋势可以用整体代表性特征值来反映, 特征值大小可以表征要素污染水平(Olivares-Rieumont *et al.*, 2005), 该区域重金属元素整体代表性特征值如表 1 所示。

表 1 重金属含量整体代表性特征值  
Tab.1 Overall representative eigenvalue of heavy metals content

元素	含量/ $10^{-6}$	平均值/ $10^{-6}$	变差系数	偏度系数
Cu	18.8—63.4	34.5	0.34	0.71
Pb	7.96—52.7	25.4	0.43	0.64
Zn	66.4—514	253	0.51	0.53
Cr	33.4—63.2	50.8	0.17	0.26
Hg	0.18—2.80	1.17	0.65	0.48
As	12.7—59.9	29.4	0.45	1.04

从表 1 可以看出: 六种元素偏度系数 $>0$ , 其中元素 Cr 偏度系数 $<0.3$ , 数据分布为正偏, 其余元素偏度系数均 $>0.3$ , 分布为极正偏。变差系数能反应观测数据对其均值的离散程度以及分布特征(Tania *et al.*, 2003)。Cr 变差系数最小, 变量变化性小, 比较稳定; 而 Hg 变差系数最大, 存在较重的污染。根据我国《海洋沉积物质量标准》(GB18668-2002), 所有站位沉积物中 Cr、Pb 含量符合一类海洋沉积物标准( $\leq 80\text{mg/kg}$ ,  $\leq 60\text{mg/kg}$ ), Cu、As 含量符合二类海洋沉积物标准( $\leq 100\text{mg/kg}$ ,  $\leq 65\text{mg/kg}$ ), Zn 含量符合三类海洋沉积物标准( $\leq 600\text{mg/kg}$ ), 而有超过 50%的站位的沉积物 Hg 含量超过三类海洋沉积物质量标准( $\geq 1.0\text{mg/kg}$ ), 污染较严重。

### 2.2 重金属区域分布特征

从六种元素的水平分布等值线图(图 2)可以看出, 除重金属 Cr 外, 其他五种重金属元素在沉积物中的含量均具有明显的距西海岸由近到远逐渐降低的趋势, 这充分说明锦州湾沉积物中的重金属大都来源于沿岸陆源输入。锦州湾近岸有多条河流入海, 西北部有老河、塔山河等。西南部有五里河、连山河和茨山河, 这三条河流均流经葫芦岛市区, 在葫芦岛锌厂附近入海。张少庆等(2008)研究表明, 西南部三条河流沉积物中平均汞含量高达 9.241、5.126、52.45mg/kg。由于这三条河流均携带大量氯碱厂、锌厂的污染物入海, 造成锦州湾西南沿岸重金属污染严重。范文宏等(2006)对锦州湾西南海域进行加密采样研究表明, Zn、Cu、Pb 含量高达 10446.5、619.0、1650.0mg/kg, 随离岸距离的增加, 陆源输入物质沉积的减少, 重金属含量降低。

辽东湾的泥沙对锦州湾有一定的影响, 尤其是小凌河的泥沙输入, 直接左右着锦州湾泥沙来源的多少。锦州湾东北部沉积物主要来自小凌河的泥沙输入(符文侠, 1994), 研究表明, 小凌河特征污染物主要是有机污染物, 重金属没有明显超标现象(赵军, 2003)。研究区重金属含量最低点出现在 J14 站位, 也说明此处泥沙主要来源于小凌河的输入。由图 2 可以看出, 离锦州湾岸越远, 沉积物重金属含量越低, 这也与此处沉积物主要来源于湾外物质有关。

相关分析结果表明(表 2): Hg、Zn、Cu、Pb、As 之间都达到极显著相关( $P<0.01$ ), 说明这几种重金属具有同源性, 均来自于沿岸含重金属污水的输入; 而污染最轻的 Cr 同其他重金属元素之间均无显著相关, 与 Fe 呈极显著相关, Fe 主要来源于自然输入, 说明重金属 Cr 也基本来源于自然输入。

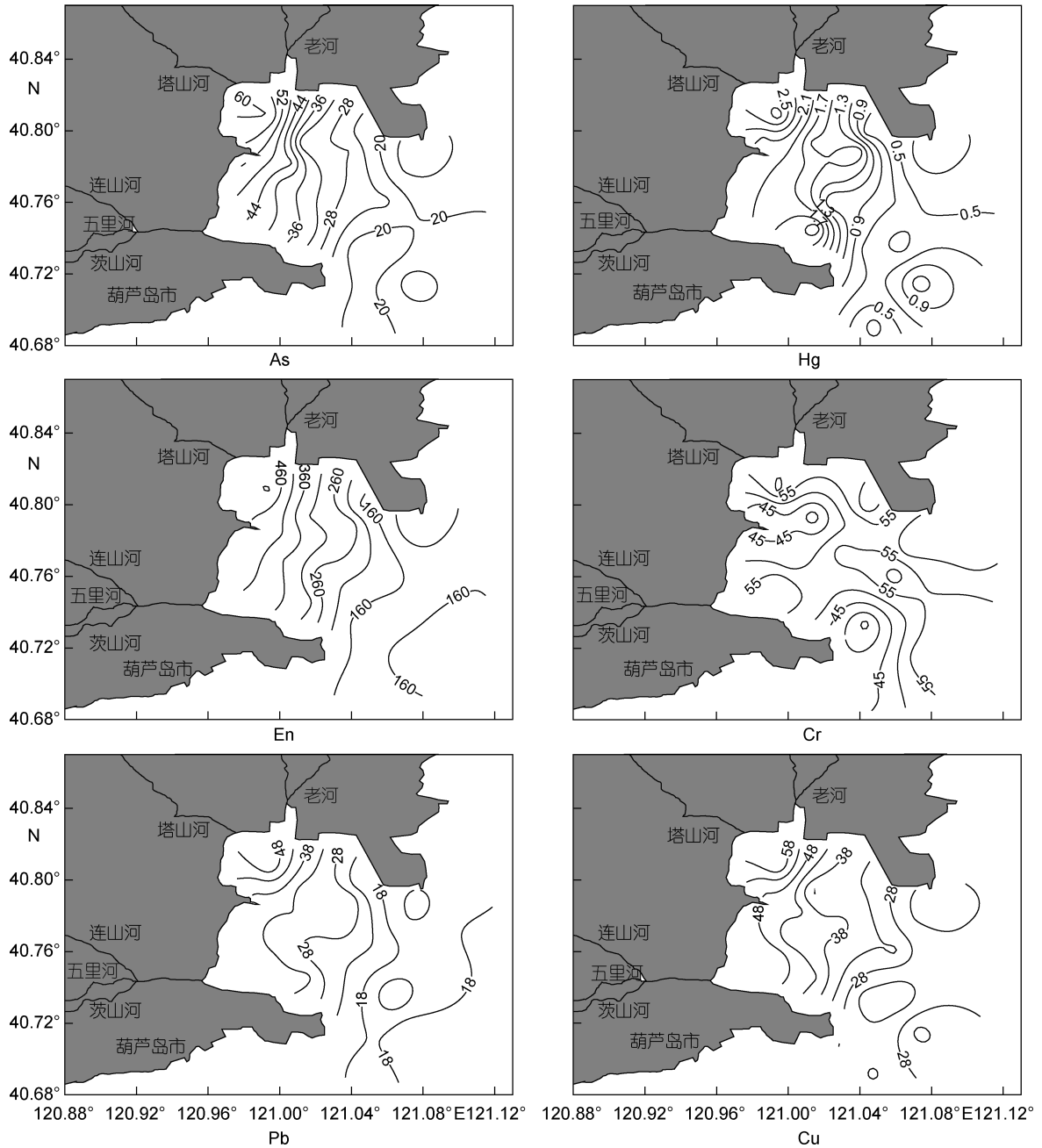


图 2 锦州湾沉积物重金属分布图(mg/Kg)

Fig.2 Distribution of heavy metals in surface sediments

表 2 重金属元素及 Fe 相关分析

Tab.2 Correlation analysis among heavy metals and Fe in surface sediments

	Cu	Pb	Zn	Cr	Fe	Hg	As
Cu	1						
Pb	0.940**	1					
Zn	0.931**	0.950**	1				
Cr	0.373	0.168	0.079	1			
Fe	0.525*	0.331	0.253	0.919**	1		
Hg	0.918**	0.952**	0.958**	0.135	0.250	1	
As	0.947**	0.917**	0.966**	0.149	0.323	0.911**	1

\*显著相关(P<0.05), \*\*极显著相关(P<0.01)

### 2.3 基于三角模糊数的生态风险评价

用 Q 型聚类分析将 20 个采样点分成三个区, 如图 1 所示。

2.3.1 评价方法 本文采用潜在生态危害指数法对该海域沉积物重金属污染进行评价。首先计算污染指数来定量反映研究区域沉积物中各种重金属污染现状, 计算公式如下:

$$C_f^i = C^i / C_n^i$$

式中:  $C_f^i$  为单一重金属的污染指数, 表征单个

重金属的富集及污染程度;  $C^i$  为重金属实测浓度;  $C_n^i$  为评价参考值。

多种重金属的综合污染效应通过综合指数  $C_d$  来表征:

$$C_d = \sum_{i=1}^6 C_f^i$$

重金属潜在生态风险指数的具体计算公式如下:

$$RI = \sum_{i=1}^6 E_r^i = \sum_{i=1}^6 T_r^i C_f^i$$

式中:  $RI$  为多种重金属潜在生态风险指数, 反映了某一特定环境中的全部污染物的影响, 进而通过  $RI$  指出应该特别注意的元素;  $E_r^i$  为单个重金属的潜在生态风险因子;  $T_r^i$  为重金属的毒性响应系数, 用于反映重金属的毒性水平和生物对重金属污染的敏感程度, 见表 3。

根据刘成等(2002)的调整方法, 六种污染物的评价标准见表 4。

表 3 重金属毒性响应系数  
Tab.3 Heavy metal toxicity response coefficient

	Pb	Cr	Zn	Cu	As	Hg
$T_r^i$	5	2	1	5	10	40

表 4 污染物的评价标准  
Tab.4 Evaluation criterion of  $C_f^i$  and  $RI$

指数类型	范围	污染程度	指数类型	范围	风险程度
$C_f^i$	<1	低污染	$RI$	<70	轻微风险
	≥1, <3	中污染		≥70, <140	中等风险
	≥3, <6	较高污染		≥140, <280	高风险
	≥6	很高污染		≥280	极高风险

表 5 锦州湾各区沉积物重金属三角模糊数(mg/Kg)  
Tab.5 Triangular fuzzy number of heavy metals in different district of Jinzhou Bay (mg/Kg)

模糊区间	Cu	Pb	Zn	Cr	Hg	As
1 区	35.18—76.86	26.57—65.11	422.54—557.88	21.20—80.02	1.44—3.44	53.00—63.25
2 区	27.66—53.72	27.38—37.03	255.39—428.54	34.63—65.43	1.17—2.27	21.66—48.43
3 区	13.84—39.53	7.93—26.82	66.66—238.63	33.14—69.32	0.02—1.18	10.26—30.93

表 6 锦州湾沉积物重金属背景值(mg/Kg)  
Tab.6 Background values of heavy metals in surface sediment of Jinzhou Bay (mg/Kg)

元素	Cu (陈静生等, 1992)	Pb (陈静生等, 1992)	Zn (陈静生等, 1992)	Cr (赵一阳等, 1994)	Hg (陈静生等, 1992)	As (国家环境保护局, 1990)
平均值	10.00	9.00	48.59	50	0.028	15
范围值	4.00—16.00	5.50—12.50	39.94—57.24	45—55	0.012—0.044	13.5—16.5

2.3.2 三角模糊数的构建 三角模糊数在数据资料较少或精确性不高时, 具有很好的适用性(Hercules *et al*, 2001; Kentel *et al*, 2005), 例如污染物的浓度可描述为“不小于 12 且不大于 30, 约为 20mg/L”。用三角模糊数表示为(12, 20, 30)。三角模糊数构建及计算原理参照黄本柱等(2009)、周晓蔚等(2008)等研究方法。

本文中各区上、下限值采用数理统计学方法(盛骤等, 2001), 以平均值±2 倍标准差的方式确定模糊区间, 如表 5 所示。

地球化学背景值在查不到波动范围资料的情况下, 以±10%为变动范围(李如忠等, 2007), 本文中 Cr、As 地球化学背景值就是用该方法构建(表 6)。

2.3.3 结果分析 单个重金属元素的污染水平如表 7 所示,  $A$  指区间值的可信度, 可信度是相对于平均值而言的,  $A=1$  就是指平均值为最可能值。

由表 7 可以看出, 3 个区域中区域 3 具有较强的模糊性, 模糊性很大的计算结果对于环境管理很不方便。实际应用中, 选取可信度  $A=0.90$  对应的风险指数作为评价水环境沉积物质量的参考值, 并据此确定研究区域的生态风险水平。锦州湾海域生态风险评估结果见表 7、8。

从表 7 可以看出: 单个重金属元素的污染程度有很大区别, 用平均值进行比较, 污染顺序为:  $Hg > Zn > Cu > Pb > As > Cr$ , 其中 Hg 和 Zn 在三个区都达到了高污染程度。尤其是 Hg, 由于 Hg 极高的生物毒性, 使得该海域的生态风险都达到了极高生态风险水平(表 8)。

对于模糊性很强的区间值可以用各元素污染指数隶属函数曲线, 采用曲边积分的方法, 计算隶属于

表 7 不同可信度水平下单一重金属元素的污染指数区间值  
Tab.7 Interval value of the factor of contamination in different confidence levels

	Cu			Pb		
	A=1	A=0.9	三角模糊数	A=1	A=0.9	三角模糊数
1 区	5.60 较高污染	[5.48, 5.74] 较高污染	(4.80, 5.60, 8.80) 较高污染	5.09 较高污染	[5.08, 5.11] 较高污染	(4.83, 5.09, 5.21) 较高污染
2 区	4.07 较高污染	[3.96, 4.19] 较高污染	(3.36, 4.07, 6.92) 较高污染	3.58 较高污染	[3.50, 3.67] 较高污染	(2.96, 3.58, 4.98) 中污染
3 区	2.67 中污染	[2.64, 2.70] 中污染	(2.47, 2.67, 3.46) 中-较高污染	1.93 中污染	[1.96, 1.97] 中污染	(1.44, 1.93, 2.15) 中污染
	Zn			Cr		
1 区	10.09 很高污染	[10.05, 10.13] 很高污染	(9.75, 10.09, 10.58) 很高污染	1.01 中污染	[0.96, 1.06] 低-中污染	(0.47, 1.01, 1.45) 低-中污染
2 区	7.04 很高污染	[6.98, 7.09] 很高污染	(6.39, 7.04, 7.49) 很高污染	1.00 中污染	[0.98, 1.02] 低-中污染	(0.77, 1.00, 1.19) 低-中污染
3 区	3.14 较高污染	[3.02, 3.26] 较高污染	(1.67, 3.14, 4.17) 中-较高污染	1.02 中污染	[1.00, 1.05] 中污染	(0.74, 1.02, 1.26) 低-中污染
	Hg			As		
1 区	87.21 很高污染	[85.81, 88.64] 很高污染	(78.18, 87.21, 120.00) 很高污染	3.88 较高污染	[3.87, 3.88] 较高污染	(3.83, 3.88, 3.93) 较高污染
2 区	61.52 很高污染	[59.97, 63.07] 很高污染	(51.59, 61.52, 97.50) 很高污染	2.34 中污染	[2.27, 2.40] 中污染	(1.60, 2.34, 2.94) 中污染
3 区	20.66 很高污染	[19.77, 21.62] 很高污染	(-1.67, 20.66, 26.82) 低-很高污染	1.37 中污染	[1.32, 1.43] 中污染	(0.76, 1.37, 1.87) 低-中污染

表 8 不同可信度水平下潜在生态风险指数区间值  
Tab.8 Interval value of potential ecological risk of different station group in different confidence levels

	三角模糊数	风险程度	A=1	风险程度	A=0.9	风险程度
	1 区	(3228.32, 3592.55, 4918.91)	极高风险	3592.55	极高风险	[3536.26, 3650.38]
2 区	(2134.45, 2531.55, 3983.44)	极高风险	2531.55	极高风险	[2469.08, 2593.68]	极高风险
3 区	(35.25, 868.48, 1121.24)	极高风险	868.48	极高风险	[832.45, 907.50]	极高风险

各污染等级的可能性(黄本柱等, 2009)。计算结果表明: 区域 3 Cu 隶属于中污染等级的可能性为 0.865, Zn 隶属于较高污染等级的可能性为 0.725, Hg 隶属于很高污染等级的可能性为 0.935, As 隶属于中污染等级的可能性为 0.955, 这也可以证明, 可信度取 0.9 所对应的参考值基本可以代表该海域的污染程度。

### 3 结论

3.1 对数据进行离散性分析发现, 锦州湾重金属元素 Cr 变差系数最小, 比较稳定; 而 Hg 变差系数最大, 存在较重的污染。

3.2 对六种重金属的区域分布进行分析, 表明除了重金属 Cr 外, 其他五种重金属元素在沉积物中的含量均具有明显的随距西岸距离的增加而降低的趋势, 这充分说明锦州湾沉积物中重金属大都来源于陆源输入。

3.3 重金属同 Fe 之间的相关分析表明, Cr 同 Fe 达到了极显著相关( $P < 0.01$ ), 而其他 5 种重金属元素间互相关达到了极显著相关, 这也说明了 Cr 主要是自然风

化的产物, 而 Hg、Zn、Cu、Pb、As 来自于人为污染。  
3.4 应用三角模糊数理论进行重金属的生态风险评价, 研究发现带有隶属度的区间值弥补了由于数据随机、不确定性带来的偏差。重金属的污染顺序依次为:  $Hg > Zn > Cu > Pb > As > Cr$ , 其中 Hg 和 Zn 在三个区都达到了很高污染的程度。以上研究表明锦州湾海域重金属污染造成的生态风险很高, 尤其要关注 Hg 污染。

### 参 考 文 献

- 马嘉蕊, 邵秘华, 1994. 锦州湾沉积物芯样中重金属污染及变化动态. 中国环境科学, 14(1): 22—29
- 刘成, 王兆印, 何耘等, 2002. 环渤海湾诸河口潜在生态风险评价. 环境科学研究, 15(5): 33—37
- 李如忠, 洪天求, 贾志海等, 2007. 基于盲数的水体沉积物潜在生态风险评价方法. 生态环境, 16(5): 1346—1352
- 李淑媛, 苗丰民, 刘国贤等, 1995. 渤海底质重金属环境背景值初步研究. 海洋学报, 17(2): 78—85
- 李淑媛, 苗丰民, 刘国贤等, 1996. 渤海重金属污染历史研究. 海洋环境科学, 15(4): 28—31
- 张少庆, 王起超, 赵明宪等, 2008. 葫芦岛市不同污染源河流汞污染特征研究. 地球与环境, 36(3): 225—230

- 陈静生, 邓宝山, 张莉等, 1985. 锦州湾沉积物重金属污染若干问题研究. 环境科学学报, 5(2): 129—139
- 陈静生, 周家义. 1992. 中国水环境重金属研究. 北京: 中国环境科学出版社
- 范文宏, 张博, 陈静生等, 2006. 锦州湾沉积物中重金属污染的潜在生物毒性风险评价. 环境科学学报, 26(6): 1000—1005
- 国家环境保护局(渤海黄海海域污染防治科研协作组), 1990. 渤海黄海海域污染防治研究. 北京: 科学出版社, 56: 221—229
- 周晓蔚, 王丽萍, 郑丙辉, 2008. 基于三角模糊数的沉积物污染生态风险评价. 环境科学, 29(11): 3206—3212
- 赵一阳, 鄢明才, 1994. 中国浅海沉积物地球化学. 北京: 科学出版社
- 赵军, 2003. 小凌河污染对沿岸地下水的影响. 锦州师范学院学报(自然科学版), 24(3): 19—21
- 贾振邦, 梁涛, 林健枝等, 1997. 香港河流重金属污染及潜在生态危害研究. 北京大学学报(自然科学版), 33(4): 485—492
- 黄本柱, 洪天求, 李如忠等, 2009. 基于三角模糊原理的沉积物重金属污染风险评价. 合肥工业大学学报(自然科学版), 32(9): 1386—1390
- 盛骤, 谢式千, 潘承毅, 2001. 概率论与数理统计(第三版). 杭州: 浙江大学出版社
- 符文侠, 鲍永恩, 何宝林, 1994. 锦州湾沉积物特征与物质来源的探讨. 黄渤海海洋, 12(2): 47—56
- Hercules M, Petro A, Jacques G, 2001. Modelling of water pollution in the Thermaios gulf with fuzzy parameters. Ecological Modelling, 142(1—2): 91—104
- Kentel E, Aral M M, 2005. 2D monte carlo versus 2D fuzzy monte carlo health risk assessment. Stochastic Environmental Research and Risk Assessment, 19(1): 86—96
- Olivares-Rieumont S, De La Rosa D, Li-ma L *et al*, 2005. Assessment of heavy metal levels in Almendares River sediments-Havana City, Cuba. Water Research, 39: 3945—3953
- Tania L, Micaela P, Malcolm C, 2003. Heavy metal distribution and controlling factors within coastal plain sediments, bells creek catchment, southeast Queensland, Australia. Environment International, 29: 935—948

## HEAVY METAL POLLUTION IN SURFACE SEDIMENT OF JINZHOU BAY AND ECOLOGICAL RISK ASSESSMENT BASED ON TRIANGULAR FUZZY NUMBER

WANG Yan, LIU Ru-Hai, YU Ping, XU Liao-Qi, WANG Jin-Yu

(Key Lab of Marine Environmental Science and Ecology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao, 266100)

**Abstract** Twenty surface sediments were collected in Jinzhou Bay, and the contents of Pb, Cr, Zn, Cu, As, and Hg were determined. Data analysis showed that the coefficient of variation of Hg was the largest, indicating that the Hg pollution was serious. The pollution level of heavy metals except of Cr decreased with distance to seashore, and the source of sediments was an important factor for the distribution of heavy metals. The study area could be divided into three zones based on cluster analysis, and the triangular fuzzy number was used to determine heavy metals contents. Ecological risk assessment showed that the order of heavy metal pollution was Hg>Zn>Cu>Pb>As>Cr (Credibility  $A=0.90$ ), and Hg and Zn in three zones have reached a high degree of pollution. As Hg has high biological toxic, ecological risks were high in local zone.

**Key words** Jinzhou bay; heavy metals; triangular fuzzy number; ecological risk assessment