

辽东湾河口底泥中重金属的污染评价*

周秀艳 王恩德 朱恩静

(东北大学资源与土木工程学院, 沈阳, 110004)

摘 要 通过对辽东湾诸河口底泥中铅、锌、铜、镉等的分析, 发现辽东湾底泥中的重金属污染物主要是 Cd, Zn, Pb, 其中, Cd 平均含量为 $1.155\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 超过土壤环境质量三级标准, Zn 平均含量为 $105.277\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 超过土壤环境质量一级标准. 运用地累积指数法及潜在生态风险指数法对其污染程度进行评价, 认为辽东湾西北及北部河口底质污染严重, 葫芦岛市五里河桥下 > 大凌河口北 > 辽河口 > 双台子河口等处. 与历史资料相比, 4 种重金属的平均含量均有显著提高.

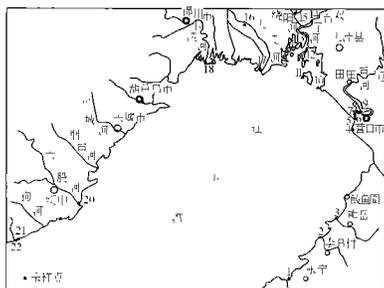
关键词 辽东湾, 河口, 底泥, 地累积指数, 重金属.

辽东湾是渤海的内湾, 进入该湾的河流主要有辽河、双台子河、绕阳河、大凌河、小凌河、六股河等, 河流携带物为海洋生物的生长繁衍提供各种营养, 河口附近的海域不仅水质较差^[1], 而且河海区的动物体内污染物含量也很高^[2], 部分海区的水质呈富营养化^[3]. 为此, 进行辽东湾海岸带的污染状况及生态修复措施研究, 对于整个渤海湾地区的污染防治具有重要意义.

本文主要研究辽东湾诸河口底泥的重金属污染现状, 并应用地累积指数法与潜在生态风险指数法对其进行评价.

1 样品的采集及测试方法

于 2003 年 3 月 19 日—2003 年 3 月 31 日, 对辽东湾实地考察并采集样品, 采样时利用 GPS 确定采样位置, 采集表层 15—20cm 的泥样. 共采集表层水样 19 个, 泥滩底泥 22 个. 采样位置见图 1.



- | | |
|------------|-------------|
| 1 永宁河口 | 12 赵圈河苇场 |
| 2 李官河口 | 13 双台子河口 |
| 3 熊岳河口 | 14 双台子河曙光桥下 |
| 4 辽河口三道滩地 | 15 绕阳河桥下 |
| 5 营口西炮台辽河口 | 16 大凌河口北 |
| 6 西炮台东侧辽河口 | 17 大友苇场 |
| 7 营口造船厂北侧 | 18 小凌河口 |
| 8 营口市市区辽河段 | 19 葫芦岛五里河桥下 |
| 9 辽滨沥青码头 | 20 六股河口 |
| 10 二界沟渔港 | 21 申江海港 |
| 11 三角洲防潮堤 | 22 石河口 |

图 1 辽东湾诸河口水样、底泥采样点示意图

Fig. 1 Sampling sites in Liaodong bay

2003 年 6 月 30 日收稿.

* 辽宁省环境科学研究院资助项目及辽宁省环境保护局重点科研项目 (辽环发 [2002] 92 号).

底泥经自然风干磨碎过 100 目尼龙筛。样品经 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-HF}$ 消化处理后, 在 HITACHI180-80 型原子吸收分光光度计以 AAS 法测定底质中的 Cd, Pb, Cu, Zn。分析中以国家河流沉积物参考样品 81-101 为质控标样, 测量的相对误差 < 5%。

2 河口底泥中重金属的含量及分布

表 1 列出了 4 种重金属的含量及变异系数。从沿程变化幅度来看, Cd 的变异系数最大, Cd 含量的平均值为 $1.155\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。与《土壤环境质量标准》(GB 15618-1995) 相比, 已超过土壤环境质量三级标准, 其中 68% 的样点中 Cd 含量已达到土壤环境质量三级标准, 32% 的样点中 Cd 含量已超过土壤环境质量三级标准。Cd 的最高值与最低值之比是 24.3。Cd 含量最高是葫芦岛市五里河桥下, 其次是大凌河口北, 再次是辽河口。

表 1 辽东湾河口底泥中重金属的含量

Table 1 Heavy metals concentrations in the sediments of river mouths in Liaodong bay

	Cd	Pb	Cu	Zn
含量范围/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0—9.7	6.7—130.6	5.2—49.3	47.9—322.3
平均含量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	1.155	23.936	17.641	105.277
标准差/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	1.911	26.804	11.112	60.386
变异系数/%	165.532	111.982	62.988	57.359
1985 年前辽河口滩地平均含量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.123	9.20	13.85	46.80

图 2 为辽东湾诸河口底泥中重金属的沿程分布情况。从图 2 中 Pb, Cu, Zn 沿程分布的变化幅度来看, Pb 的变异系数较大, Cu, Zn 的变异系数较小。Pb 含量的平均值为 $23.936\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, Cu 的平均含量为 $17.641\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 均未超过土壤环境质量一级标准, Zn 的平均含量为 $105.277\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 略微超过土壤环境质量一级标准。其中采样点 2 的 Pb, Cu 和采样点 8 的 Zn 含量达到土壤环境质量二级标准, 采样点 1 的 Zn 含量超过土壤环境质量三级标准。Pb, Cu, Zn 最高值和最低值的比值分别是 19.5, 9.5 和 6.7。

上述 4 种金属的分布特征基本相似, 高值区与低值区也大致吻合。总体特征是辽东湾东部及西部诸河口重金属的含量相对较低, 辽东湾西北部及北部诸河口含量较高。

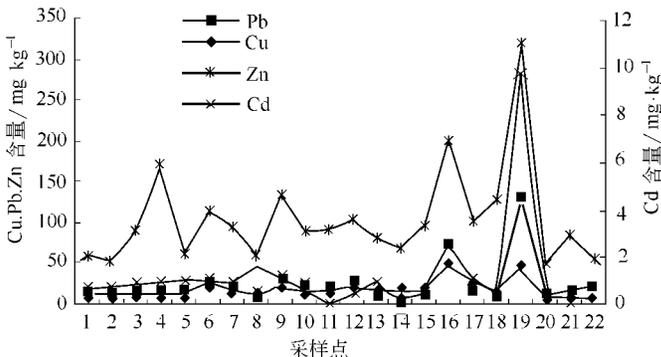


图 2 辽东湾河口底泥中重金属含量沿程分布

Fig. 2 Heavy metals in the sediments of river mouths in Liaodong bay

所测样点中 Cd, Pb, Cu 和 Zn 含量的相关性很好, 其中 Cd, Pb 和 Pb, Zn 的相关系数分别为 0.902535 和 0.911569, 说明它们的来源和平面分布具有相似性. 这与陈静生等^[4]在锦州湾海域所得出的结论是一致的. 辽河口滩地在整个辽东湾地区污染较为严重, 一直成为研究的重点区域, 与李淑媛等在辽河口滩地的研究资料相比^[5], 4 种金属的平均含量分别是它们对应值的 9.4, 2.6, 1.3 和 2.2 倍 (表 1).

3 重金属污染评价

目前国内外常用的水体沉积物重金属污染的评价方法有污染指数法、地累积指数 (I_{geo}) 法、污染负荷指数 (PLI) 法、回归过量分析 (ERA) 法、Hakanson 潜在生态风险指数法及脸谱图法. 笔者认为, 辽东湾河口区具有现代沉积物的特征, 其中含有的污染物质对该区域内的生物具有潜在的生态危害, 应用地累积指数法及潜在生态风险指数法进行评价更为合适.

3.1 地累积指数法评价

地累积指数的计算公式如下^[6]:

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

式中, C_n 是元素 n 在沉积物中的浓度; 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).

根据陈静生等研究锦州湾地区 Cu, Pb, Zn, Cd 的本底值^[4], 结合辽宁省土壤背景值的实际情况, 本文 Cu, Pb, Zn 的地球化学背景值选取锦州湾本底值的上限值, 即 Cu 为 $16.0 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, Pb 为 $12.5 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, Zn 为 $57.24 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, Cd 的背景值取锦州湾的本底值 $0.29 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.

根据测定值和上述公式计算出的各采样点的地累积指数, 进行分级后可以明显地看出, 葫芦岛五里河桥下 Cd, Pb, Cu, Zn 的地累积指数分级分别为 5, 3, 1, 2, Cd 达到极强污染程度, Pb 达到中-强污染程度, Zn 达到中等污染程度. 造成严重污染的主要原因是葫芦岛市工业企业尤其是锌厂排放的含重金属的废水. 大凌河口北 Cd, Pb, Cu, Zn 的地累积指数分级分别为 3, 2, 2, 2, Cd 达到中-强污染程度, Pb, Cu, Zn 达到中等污染程度. 辽河口沥青码头 Cd, Pb, Cu, Zn 的地累积指数分级分别为 2, 1, 0, 1, 辽河口三道滩地 Cd, Pb, Cu, Zn 的地累积指数分级分别为 2, 0, 0, 1, Cd 达到中等污染程度. 营口西炮台东侧辽河口 Cd, Pb, Cu, Zn 的地累积指数分级分别为 2, 1, 1, 1, Cd 达到中等污染程度. 具体评价结果是: 葫芦岛市五里河桥下 > 大凌河口北 > 辽河口 > 双台子河口 > 永宁河口、熊岳河口、六股河口等处. 同时还可以看出, 主要重金属污染物是 Cd, Zn, Pb.

3.2 潜在生态风险指数评价

潜在生态风险指数法^[7]的计算公式如下:

$$C_r^i = C_{\text{表}}^i / C_n^i$$

$$E_r^i = T_r^i \times C_r^i$$

$$RI = \sum_{i=1}^n E_r^i \sum_{i=1}^n T_r^i \times C_r^i = \sum_{i=1}^n T_r^i \times C_{\text{表}}^i / C_n^i$$

式中, C_i^i 为某一金属的污染参数; $C_{\text{表}}^i$ 为沉积物中重金属的实测含量; C_n^i 为计算所需的参比值. E_r^i 为潜在生态风险参数; T_r^i 为单个污染物的毒性响应参数 (Cd, Pb, Cu 和 Zn 的毒性响应参数分别为 30, 5, 5 和 1); RI 为多种金属潜在生态风险指数.

将现场实测的河口底泥中 Cd、Pb、Cu 和 Zn 的含量应用潜在生态风险指数法对各处的污染程度及潜在生态风险进行分析. 计算中参比值取上述方法中的地球化学环境背景值为参比值, 即 Cd, Cu, Pb 和 Zn 分别取 $0.29\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, $16\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, $12.5\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $57.24\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 分析出潜在生态风险参数 E_r^i 及潜在生态风险指数值 RI.

潜在生态风险指数值介于 $300 \leq \text{RI} < 600$ 强污染有 1 处, 位于葫芦岛五里河桥下. 介于 $150 \leq \text{RI} < 300$ 中等污染有 2 处, 为大凌河口处和辽河营口岸段. 其余 $\text{RI} < 150$, 为轻微污染. Cd 潜在生态风险参数 $E_r^i \geq 320$ 的有 1 处, $160 \leq E_r^i < 320$ 有 2 处, $80 \leq E_r^i < 160$ 有 8 处, $40 \leq E_r^i < 80$ 的有 9 处. Zn 的潜在生态风险参数值 $E_r^i > 40$ 的只有 1 处, 其余 Pb, Cu 和 Zn 的潜在生态风险参数值均是 $E_r^i < 40$. 按照此参比值评价结果是, Cd 属于很强的生态危害, Pb, Cu 和 Zn 属于轻微生态危害. 4 种金属的潜在生态危害顺序是 $\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Pb}, \text{Cu}$.

从上述分析结果可以看出, 葫芦岛五里河桥下具有强潜在生态危害, 其次是大凌河口和辽河口处, 属于中等—强潜在生态危害.

4 结语

(1) 辽东湾底泥中的重金属污染物主要是 Cd, Zn, Pb, 其中 Cd 最为严重, 平均含量超过土壤环境质量二级标准, Zn 平均含量达到土壤环境质量一级标准.

(2) 葫芦岛五里河桥下 Cd, Pb, Cu, Zn 的地累积指数分级分别为 5, 3, 1, 2, Cd 属于强—极强污染, Pb 属于中—强污染, Zn 属于中等污染. 大凌河口北 Cd 属于中—强污染, Pb, Cu, Zn 属于中等污染.

(3) 葫芦岛五里河桥下的污染具有强潜在生态危害, 大凌河口和辽河口处属于中等—强潜在生态危害, 双台子河口等处具有轻微的潜在生态危害.

(4) 辽东湾的具体分布是: 葫芦岛市五里河桥下 > 大凌河口北 > 辽河口 > 双台子河口 > 永宁河口、熊岳河口、六股河口等处.

参 考 文 献

- [1] 李建军, 冯慕华, 喻龙, 辽东湾浅水区水环境质量现状评价 [J]. 海洋环境科学, 2001, 20 (3): 42—45
- [2] 马明辉, 海志杰, 冯志权等, 辽东湾双台子河海区动物体内污染物含量及时空分布 [J]. 海洋环境科学, 1999, 18 (2): 61—64
- [3] 王毅, 张天相, 徐学仁等, 辽东湾北部至辽西沿岸海域营养盐分布及水质评价 [J]. 海洋环境科学, 2001, 20 (2): 63—70
- [4] 陈静生, 周家义主编, 中国水环境重金属研究 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992, 171—188
- [5] 李淑媛, 苗丰民, 刘国贤等, 渤海底质重金属环境背景值初步研究 [J]. 海洋学报, 1995, 17 (2): 78—85
- [6] Muller G, Index of Geoaccumulation in Sediments of the Rhine River [J]. *Geofournal*, 1969, 2: 108—118
- [7] Hakanson L, An Ecological Risk Index for Aquatic Pollution Control: A Sedimentological Approach [J]. *Water Res.*, 1980, 14: 975—1001

EVALUATION ON HEAVY METAL POLLUTION IN THE SEDIMENTS AT THE RIVER MOUTHS AROUND LIAODONG BAY

ZHOU Xiuyan WANG Erde ZHU Enjing

(Resources and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang, 110004)

ABSTRACT

The content of cadmium, lead, copper and zinc in the sediments at river mouths around Liaodong bay that sampled in field investigation were quantitatively analyzed. Cadmium, lead and zinc are the main heavy metal pollutant. The average content of cadmium in the sediments at the river mouths reaches $1.155\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, which exceeds the standard of class II of the soil environment quality. The average content value of zinc is $105.277\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, which reaches the standard of class I of the soil environment quality. The degree of pollution is evaluated by the index of geoaccumulation and the index of the Hakanson's ecological risk, and the results show that the pollution by routed northwestward and northward river mouths of Liaodong bay are more serious. The degree of pollution in follow sites are: Wuli river in Huludao city > the north of Daling river mouth > estuary of Liaohe river mouth > estuary of Shuangtaizi river mouth. Comparing with the historic data, the average contents of the four heavy metals increased.

Keywords: Liaodong bay, river mouth, sediment, geoaccumulation index, heavy metal.

Waters 公司新产品发布及技术研讨会公告

今年 3 月 8 日, Waters 公司在匹斯堡会上发布了一个全新的产品——Acquity UPLC™, 该产品获得了本届匹斯堡会的新产品金奖, 并被媒体称为是令人“比预想的还要吃惊”的产品. UPLC™ (Ultra Performance LC™)——超高效液相色谱; 是分离科学中有别于现有 HPLC 的一个全新的领域. Waters ACQUITY UPLC™ 必将是加速分析分离学科产生巨大进步的催化剂.

Waters 公司计划 5 月底在中国发布这个新产品, 在 5 月 28 日 (北京)、6 月 1 日 (广州) 及 6 月 3 日 (上海) 召开新产品发布及技术研讨会. 如果大家对这个产品有兴趣, 请关注 www.waterschina.com 网站, 在这上面会有有关该技术研讨会的随时更新的消息, 并可以网上注册、报名.