

运用主成分分析(PCA)评价海洋沉积物中重金属污染来源

李玉^{1,2}, 俞志明^{1*}, 宋秀贤¹

(1. 中国科学院青岛海洋研究所海洋生态与环境科学重点实验室, 青岛 266071; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要:测定了胶州湾表层沉积物中重金属和有机质的含量,并用平均富集因子(Average Enrichment Factors, AEF)进行污染状况评价,发现胶州湾表层沉积物重金属污染可分为 3 类:轻度污染(AEFs < 2),其中有 Zn(AEF = 1.11)、Pb(AEF = 1.15)、Cr(AEF = 1.52)、Mn(AEF = 0.80)、Fe(AEF = 0.45);中度污染(AEFs = 2~3),包括 Cu(AEF = 2.79)和 Cd(AEF = 2.52);严重污染(AEFs > 3),主要有 As(AEF = 3.03)和 Hg(AEF = 8.08)。进一步通过主成分分析(Principal Component Analysis, PCA)研究沉积物中重金属的来源,发现前 3 个主成分的贡献率分别为 52.61%、17.37% 和 15.60%,表明重金属主要有 3 个来源:工业排污、有机质降解、岩石的自然风化与侵蚀过程。PCA 的聚类分析指出,本次研究中所调查的 14 个站位在污染程度上可分为 5 大类,此结果既反映了胶州湾表层沉积物近河口污染程度重远河口污染程度轻的特点,同时也支持了工业排污是沉积物中重金属污染主要来源的分析。

关键词:主成分分析(PCA);平均富集因子(AEFs);沉积物;重金属;污染来源

中图分类号: X132 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)01-0137-05

Application of Principal Component Analysis (PCA) for the Estimation of Source of Heavy Metal Contamination in Marine Sediments

LI Yu^{1,2}, YU Zhiming¹, SONG Xiuxian¹

(1. Key Laboratory of Marine Ecology and Environmental Science, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: Concentrations of heavy metals and organic matter in the bottom sediments of Jiaozhou Bay were determined and the average enrichment factors (AEFs) were used simultaneously to evaluate the extent of metal enrichment-contamination. Results show that heavy metal contamination in this bay could be divided into three groups: negligible to low contamination (AEFs < 2), which is the case of Zn (AEF = 1.11), Pb (AEF = 1.15), Cr (AEF = 1.52), Mn (AEF = 0.80) and Fe (AEF = 0.45); moderate contamination (AEFs = 2~3), which is the case of Cu (AEF = 2.79) and Cd (AEF = 2.52); certain to severe contamination (AEFs > 3), As (AEF = 3.03) and Hg (AEF = 8.08) being included in this group. Principal component analysis (PCA) was applied to estimate the sources of heavy metal contamination. Results that the first three components accounted for 52.61%, 17.37% and 15.60% of the total variance respectively exhibited that industrial wastewater, degradation of organic matter and erosion of rocks were the main sources of heavy metal contamination. The Q-analysis of PCA indicated that 14 stations could be divided into five groups. This result not only reflected the pollution characteristic of surface sediments, but also provided fundamental evidences for the putative analysis that industrial discharge is the main source of heavy metal contamination in Jiaozhou Bay.

Key words: principal component analysis (PCA); average enrichment factors (AEFs); sediments; heavy metal; sources of contamination

作为持久污染物的存储器,海洋沉积物的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底栖生物活动区,由此进入食物链,对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^[1]。这些重金属既可能来源于岩石的自然风化和侵蚀,也可能来源于许多分散的污染源如灰尘、降雨或水质交换过程,同时又可能来源于受污染的河流、居民生活废水和工农业污水排

放口等^[2,3]。现在越来越多的研究者运用主成分分析(Principal Component Analysis, PCA)来评价沉积物中污染物的来源。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)

收稿日期: 2004-12-25; 修订日期: 2005-02-28

基金项目: 中国科学院知识创新工程项目(KZCX3-SW-214); 国家杰出青年基金项目(40025614); 国家自然科学基金重点项目(50339040)

作者简介: 李玉(1976~),女,博士研究生,从事海洋环境化学研究。

* 通讯联系人, E-mail: zyu@ms.qdio.ac.cn

来反映原来多变量的大部分信息. Loska^[4] 和 DelValls^[5] 运用此方法分别评价了 Rybnik 水库和 Cádiz 湾表层沉积物中重金属的可能来源.

胶州湾是一个典型的半封闭型浅水海湾, 受人类活动的影响十分显著. 陈先芬^[6] 和殷效彩^[7] 曾先后报道了其表层沉积物中重金属的含量与分布, 但未见有关沉积物中重金属来源的分析报道. 本文测定了胶州湾表层沉积物中重金属和有机质的含量, 评价了其污染状况, 并运用主成分统计方法分析了重金属来源的可能途径, 旨在为评价近海沉积物污染状况提供指导.

1 材料与方法

本次调查在胶州湾布设的表层沉积物有效监测站如图 1 所示. 用抓斗式采泥器在 14 个站点采集底泥, 用塑料勺取其中央未受干扰的表层 0~2cm 泥样于已洗净的聚乙烯袋中, 扎紧袋口, 0~4℃ 下保存, 回实验室待测. 将解冻至室温的样品在 80℃ 烘箱内烘干 24h, 用玛瑙研钵将其研碎并全部通过 160 目筛, 充分混匀后取样以供测定(为避免样品被玷污, 取样及碎样等工具及器皿均先净化处理). Pb, Cd 用石墨炉原子吸收分光光度仪测定^[8]; Cu, Cr, Zn, Fe 和 Mn 以火焰原子吸收分光光度法测定, Hg 用冷原子吸收法测定^[9]; Al 用等离子体发射光谱仪测定^[10]; As 以原子荧光光谱法测定^[11]. 沉积物消解方法见《海洋监测规范》^[12]. 为检测分析方法的精确性, 本文测定了标准沉积物样品(代号 GSBZ50012-88, 国家海洋局北海分局提供)中各元素的含量并与其参考值对比, 得出各元素的分析误差(表 1). 结果发现所有元素的分析误差皆在 5% 以内. 沉积物中总有机质的含量以灼烧法来测定, 用烧

失量(Loss of Ignition, LOI)表征. 本文以 550℃ 灼烧 2h 的条件^[13], 测定了沉积物中的总有机质的含量. 用统计软件 Statistica 5.1 进行数据处理.

表 1 本研究中测定的标准沉积物样品中各元素的含量与其参考值的对比

Table 1 Comparison of values of elements of reference sediments obtained in the present study with certified values

元素	本研究中测定值	参考值	分析误差/ %
Cu/ mg·kg ⁻¹	28.2	28.1	0.36
Zn/ mg·kg ⁻¹	60.1	61.5	2.28
Pb/ mg·kg ⁻¹	23.6	24.0	1.67
Cd/ mg·kg ⁻¹	0.034	0.035	2.86
Hg/ mg·kg ⁻¹	0.0169	0.0173	2.31
As/ mg·kg ⁻¹	9.21	9.56	3.66
Al/ %	14.49	14.9	2.75
Cr/ mg·kg ⁻¹	78.48	79.9	1.78
Mn/ mg·kg ⁻¹	1110.6	1063	4.48
Fe/ %	3.06	3.07	0.33

2 结果与讨论

2.1 胶州湾表层沉积物中重金属的浓度及富集

表 2 为本次调查的胶州湾表层沉积物中有机质(LOI)和金属元素的含量范围及平均值, 同时也给出了各金属的平均富集因子(Average Enrichment Factors, AEF). Cu 的浓度在 9.74~498.9 mg/kg 之间, 与 1989 年的调查结果^[14] 相比虽然分布趋势相似, 但无论是平均值、最大值还是最小值都高于 1989 年; Zn 的平均浓度为 100.3mg/kg, 高于渤海湾^[8] 和红海湾^[15]; Pb 浓度的平均值为 38.94 mg/kg, 高于 1989 年的测定结果. Cd 的最高浓度(1.94mg/kg) 比 1989 年低, 但平均值和最小值仍高于 1989 年的结果; 本次调查中胶州湾表层沉积物中 Hg 的平均含量为 0.323 mg/kg, 与 1989 年相比最高浓度值增加了 3.3 倍; As 的浓度范围在 21.02~37.84 mg/kg 之间, 高于中国土壤中 As 的含量(11.5±8.41) mg/kg^[16]; 本研究结果中沉积物中重金属 Cr 无论是分布还是含量都与 1989 年的调查结果有了很大的不同, 最高含量(430.4 mg/kg) 增加了接近 10 倍, 全湾范围内浓度分布并不均衡, 高浓度值主要分布在胶州湾东部. 通过以上分析可知, 胶州湾表层沉积物中重金属含量与 1989 年相比都有了增长的趋势. 平均富集因子 AEF 是用来表征沉积物中重金属富集及污染状况的参数^[17], 数学表达式: $AEF_{Me} = AC_{Me} / BV_{Me}$ 中, AC_{Me} 指的是被测金属的平均浓度, BV_{Me} 指的是被考察海区此金属的背景值. 本文中 Cu、Zn、Pb、Cd、Cr、Mn、Fe 的背景值皆取南黄海北部表层细沉积物中重金属的背景值^[18] (表

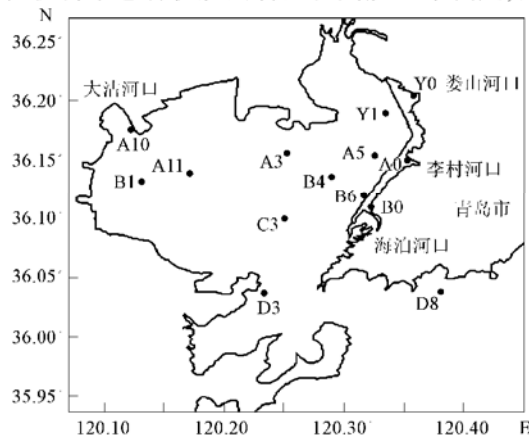


图 1 监测站分布

Fig. 1 Location of monitoring stations

3), Hg 和 As 的背景值则用中国土壤的背景值^[16]来代替, 由此分别计算出各种金属污染物的 AEF 值 (见表 2). 根据 Hakanson^[19] 给出的定义, 胶州湾表层沉积物重金属污染可分为 3 类: 轻度污染 (AEFs < 2), 其中有 Zn, Pb, Cr, Mn 和 Fe; 中度污染 (AEFs = 2~ 3), 包括 Cu 和 Cd; 严重污染 (AEFs > 3), 为 As 和 Hg.

表 2 胶州湾表层沉积物中有机质 (LOI) 及金属元素的含量

Table 2 Concentrations of metal elements and LOI in surface sediments of Jiaozhou Bay

项目	范围	平均值	AEF _{SMC}
LOI/ %	0.89~ 27.71	5.50	
Cu/ mg·kg ⁻¹	9.74~ 498.9	71.97	2.79
Zn/ mg·kg ⁻¹	47.64~ 170.4	100.3	1.11
Pb/ mg·kg ⁻¹	23.09~ 89.76	38.94	1.15
Cd/ mg·kg ⁻¹	0.072~ 1.94	0.604	2.52
Hg/ mg·kg ⁻¹	0.029~ 2.11	0.323	8.08
As/ mg·kg ⁻¹	21.02~ 37.84	30.27	3.03
Al/ %	9.57~ 17.41	13.25	
Cr/ mg·kg ⁻¹	42.7~ 430.4	99.21	1.52
Mn/ mg·kg ⁻¹	242.9~ 882.7	473.5	0.80
Fe/ %	1.11~ 2.07	1.73	0.45

表 3 南黄海北部表层细沉积物中重金属的背景值¹⁾/ mg·kg⁻¹

Table 3 Background values of heavy metals of fine sediments in South Yellow Sea / mg·kg⁻¹

元素	Cu	Zn	Pb	Cd	Cr	Mn	Fe	As	Hg
背景值	25.8	90.5	33.9	0.24	65.3	590	3.83	10	0.04

1) 参考文献 [18]

2.2 运用 PCA 确定污染物来源

首先对胶州湾沉积物中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 Bartlett 球度检验相伴概率为 0.000, 小于显著性水平 0.05, 因此本研究中的数据适合于作因子分析. 从表 4 可以看出, 通过主成分分析计算, 沉积物中 11 种污染物 (11 个变量) 的全部信息可由 3 个主成分 (特征值: 5.787+ 1.911+ 1.815= 9.513 个变量) 反映 86.48%, 即对前 3 个主成分进行分析已经能够反映全部数据的大部分信息.

第一主成分的贡献率为 52.61%, 特点表现为因子变量在 Cr, Cu, Zn, Cd 的浓度上有较高的正载荷. 由青岛沿岸点源污染物入海量统计可知, 六价 Cr 主要来自化工厂铬盐生产排污, Cu 主要来自冶金厂, 通过混合排污口进入胶州湾, 所以, 大沽河、潍

山河、海泊河、李村河等河口海区海水中 Cu 和 Cr 的含量远远高于湾内及湾外海区^[20]. 因此从 Cr, Cu 2 种重金属对第一主成分的贡献就可以理解第一主成分所代表的实际意义, 即反映了工业排污和生活污水对沉积物的污染. 表 5 为各污染物之间的 Pearson 相关关系, 其中 Cu, Zn, Cr, Cd 之间具有较强的相关性, 相关系数从 0.653 (Cd-Cr) 至 0.943 (Cr-Cr), 可知第一主成分主要支配着沉积物中重金属 Cr 和 Cu 的来源, 同时也部分支配 Zn, Cd 的来源. 第二主成分的贡献率是 17.37%, 在 LOI 上的载荷为 0.809. 在 LOI 上的高载荷说明有机质作为金属离子结合物的重要性^[4]. 从表 5 可以看出所有的重金属元素与 LOI 都呈显著的正相关, 由此可以推断由于有机质的降解而伴随的金属离子的释放是沉积物中重金属元素的又一来源, 因此第二主成分主要表征了有机质对沉积物中重金属来源的贡献. 从表 4 可以看到第二主成分在 Zn, Pb, Cd, Hg 浓度上的载荷情况, 其中以 Hg 为最高 (0.952), 且 LOI 与 Hg 之间的相关系数为 0.675, 充分说明胶州湾沉积物中 Hg 的存在特征符合其他研究者得出的结论, 即有机质是 Hg 在沉积物中的主要结合物, 其含量与成分的变化是决定 Hg 分布的主要控制因子^[21, 22]. 第二主成分还主要支配着 Pb、部分支配着 Zn 和 Cd 的来源. 第三主成分的主要特征是在 Mn 和 Fe 的浓度上有较高的载荷, 分别为 0.828 和 0.765. 由于 Mn 和 Fe 是海洋沉积物中的主要化学成分, 所以这个主成分主要表征了地球化学成分的变化对沉积物中污染物的影响^[4, 5]. 沉积物中 As 和 Al 的来源主要受此主成分的支配. 图 2 为各污染物

表 4 本研究中主成分分析主要计算结果

Table 4 The main calculated results of principal component analysis (PCA) in this study

项目	第一主成分	第二主成分	第三主成分
特征值	5.787	1.911	1.815
贡献率/ %	52.61	17.37	16.50
累计贡献率/ %	52.61	69.98	86.48
Cu	0.966 459	0.212 365	- 0.059 691
Zn	0.625 553	0.622 538	0.263 583
Pb	- 0.193 436	0.898 797	0.278 499
Cd	0.546 194	0.778 790	- 0.043 521
Hg	0.051 260	0.952 390	- 0.075 403
As	- 0.347 732	- 0.634 387	0.474 388
Al	- 0.427 954	- 0.559 270	0.509 577
Cr	0.981 826	0.113 537	0.013 423
Mn	- 0.009 045	- 0.487 326	0.764 694
Fe	0.075 368	0.403 545	0.828 403
LOI	0.344 783	0.809 438	- 0.066 780

表 5 各污染物间 Pearson 相关系数($p < 0.05$)
Table 5 Pearson correlation coefficients of the pollutants

元素	Cu	Zn	Pb	Cd	Hg	As	Al	Cr	Mn	Fe
Zn	0.903*									
Pb	0.736*	0.705*								
Cd	0.745*	0.749*	0.530*							
Hg	0.934*	0.912*	0.780*	0.763*						
As	-0.393	-0.336	-0.231	-0.187	-0.371					
Al	-0.433	-0.363	-0.125	-0.349	-0.446	0.697*				
Cr	0.943*	0.934*	0.714*	0.653*	0.881*	-0.354	-0.301			
Mn	-0.020	-0.072	0.134	-0.332	-0.147	0.648*	0.600*	0.073		
Fe	0.622*	0.499*	0.842*	0.521*	0.582*	0.077	0.178	0.596*	0.385	
LOI	0.745*	0.732*	0.459*	0.714*	0.675*	-0.354	-0.481	0.701*	-0.240	0.398

* 表示显著性相关

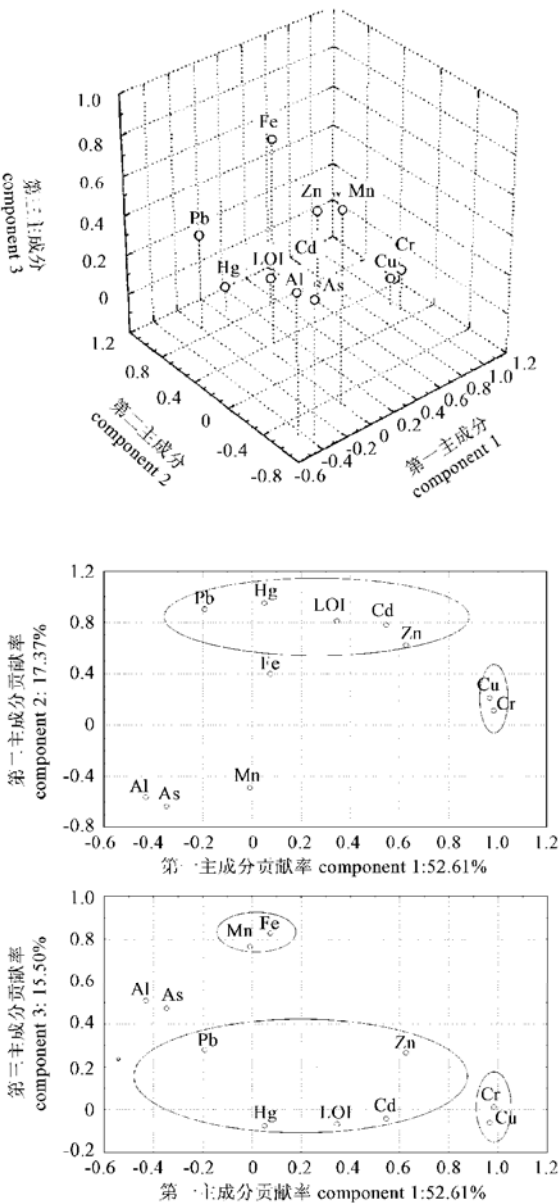


图 2 各污染物的三维和二维因子载荷

Fig. 2 Loading plots of the pollutants in the space defined by three components and two components

的空间三维及二维因子载荷情况. 图 2 中各元素之间的离散程度较直观地反映出了胶州湾表层沉积物中重金属的 3 个主要来源, 即工业排污、有机质降解、岩石的自然风化与侵蚀过程.

PCA 还可以通过聚类分析来综合评价调查站点间污染状况的相似性及远近关系, 以此来反映沉积物中污染物特别是重金属的空间分布特点. 图 3 是 PCA 聚类分析的垂直冰柱图, 从图 3 中可以看出其分类的连接是非常明确的, 本次研究中所调查的 14 个站点在污染程度上可分为 5 大类. 第 1 类站位数 9 个, 分别为: B6, A4, Y1, A3, C3, D3, B1, B4, A11; 第 2 类站位数 2 个, 为 A10 与 D8; 第 3 类、第 4 类和第 5 类站位数都为 1 个, 分别是 Y0、A0 和 B0. 很显然属于一类的所有站点的污染状况是相似的, 类与类之间距离相差越远沉积物的污染强度也是相差越大. 由此可以总结出胶州湾表层沉积物中污染物的空间分布特点, 即近河口浓度高、远河口浓度低, 此结果也支持了工业排污是沉积物中重金属污染主要来源的分析.

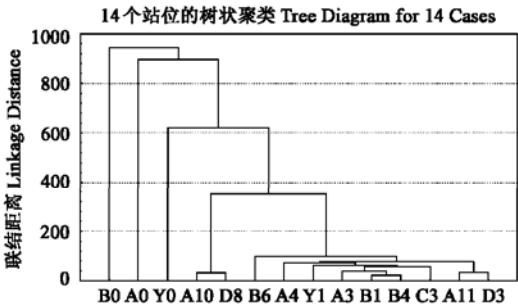


图 3 聚类分析的垂直冰柱图

Fig. 3 Vertical icicle plot of Q-analysis

3 结论

(1) 调查中胶州湾表层沉积物中的重金属含量

与 1989 年相比已有了不同程度的增加, 其中 Hg 和 As 平均富集因子最高, 其次为 Cu 和 Cd. 通过主成分分析发现, 沉积物中 11 种污染物的全部信息可由 3 个主成分来反映, 它们的贡献率分别为 52.61%、17.37%、15.60%. 其中, Cu 和 Cr 主要受第一主成分的支配; Hg、Pb 主要受第二主成分的支配; As 主要受第三主成分的支配; Zn、Cd 则是第一主成分和第二主成分共同支配.

(2) 沉积物中的污染物特别是重金属有 3 个主要来源, 即工业排污、有机质降解、岩石的自然风化与侵蚀过程. PCA 的聚类分析指出, 本次研究中所调查的 14 个站位在污染程度上可分为 5 大类. 此结果反映了胶州湾表层沉积物中的污染物近河口浓度高远河口浓度低的空间分布特点, 同时也支持了工业排污是沉积物中重金属污染主要来源的分析.

致谢: 感谢中国科学院海洋研究所测试中心的林强、俞立东老师在样品测试过程中提供的帮助, 同时也感谢本课题组母清林、吴继法同学协助采样.

参考文献:

- [1] Srinivasa Reddy M, Shaik Basha, Sravan Kumar, *et al.* Distribution, enrichment and accumulation of heavy metals in coastal sediments of Alang-Sosiya ship scrapping yard, India [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2004, **48**: 1055~ 1059.
- [2] Birch G F, Evenden D, Teutsch M E. Dominance of point source in heavy metal distribution in sediments of a major Sydney estuary (Australian) [J]. *Environmental Geology*, 1996, **28**: 169~ 174.
- [3] Matthiessen P, Reed J, Johnson M. Sources and potential effects of copper and zinc concentrations in the estuarine waters of Essex and Suffolk, United Kingdom [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 1999, **38**: 908~ 920.
- [4] 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.
- [5] DelValls T Á, Forja J M, González-Mazo E, *et al.* Determining contamination sources in marine sediments using multivariate analysis [J]. *Trends in analytical chemistry*, 1998, **17**: 181~ 192.
- [6] 陈先芬. 胶州湾环境污染调查报告 [J]. *海洋通报*, 1991, **10**: 72~ 78.
- [7] 殷效彩, 杨永亮, 余季金, 等. 胶州湾表层沉积物重金属分布研究 [J]. *青岛大学学报*, 2001, **14**: 76~ 79.
- [8] Bay S M, Zeng E Y, Lorenson T D, *et al.* Temporal and spatial distributions of contaminants in sediments of Santa Monica Bay, California [J]. *Marine Environmental Research*, 2003, **56**: 255~ 276.
- [9] 黄华瑞. 渤海湾某些重金属及其他元素的分布与转移 [J]. *海洋科学集刊*, 1988, **29**: 191~ 210.
- [10] Leivuori M. Heavy metal contamination in surface sediments in the gulf of Finland and comparison with the gulf of Bothnia [J]. *Chemosphere*, 1998, **36**: 43~ 59.
- [11] 乔永民, 黄长江, 林潮平, 等. 粤东柘林湾表层沉积物的汞和砷研究 [J]. *热带海洋学报*, 2004, **23**: 28~ 35.
- [12] 国家海洋局. 海洋监测规范 [M]. 北京: 海洋出版社, 1998. 340~ 380.
- [13] Borg H, Jonsson P. Large scale metal distribution in Baltic Sea sediments [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 1996, **32** (1): 8~ 21.
- [14] 海湾志编辑委员会. 海湾志第四分册 [M]. 北京: 海洋出版社, 1992. 238~ 240.
- [15] 甘居利, 贾晓平, 林钦, 等. 红海湾表层沉积物铅、锌污染的判断与分析 [J]. *湛江海洋大学学报*, 2000, **20**: 20~ 23.
- [16] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990. 87~ 256.
- [17] Cobelo-García A, Prego Ricardo. Influence of point sources on trace metal contamination and distribution in a semi-enclosed industrial embayment: the Ferrol Ria (NW Spain) [J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2004, **60**: 695~ 703.
- [18] 吴景阳, 李云飞, 张汀君. 环境中若干元素的自然背景值及其研究方法 [M]. 北京: 科学出版社, 1982. 142~ 148.
- [19] Håkanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control: a sedimentological approach [J]. *Water Research*, 1980, **14**: 975~ 1001.
- [20] 胶州湾及邻近海岸带功能区划联席会议. 胶州湾及邻近海岸带功能区划 [M]. 北京: 海洋出版社, 1996. 32~ 34.
- [21] Rasmussen P E, Villard D J, Gardner H D, *et al.* Mercury in lake sediments of the Precambrian shield near Huntsville Ontario, Canada [J]. *Environmental Geology*, 1998, **33**: 170~ 182.
- [22] Roulet M, Lucotte M, Canuel R, *et al.* Spatiotemporal geochemistry of mercury in waters of the Tapajós and Amazon rivers, Brazil [J]. *Limnol. Oceanogr.*, 2001, **46**: 1141~ 1157.