

DOI: 10.3724/j.1007-6336.2026-0024

三亚近岸海域表层沉积物重金属形态及生物有效性研究

张从伟^{1,2}, 姜海滨^{1,2}, 陈 旻^{1,2}, 瞿洪宝^{1,2},
宋家伟^{1,2}, 伍德明², 朱 钰^{1,2}

(1.海南省海洋地质资源与环境重点实验室, 海南 海口 570206; 2.海南省海洋地质调查院, 海南 海口 570206)

摘 要:为了系统揭示三亚近岸海域表层沉积物中重金属的环境行为与生态风险,本研究选取 7 个代表性站位,采用改进的 BCR 连续提取法分析了 Cr、Cu、Zn、As、Cd、Pb 的赋存形态、生物有效性及其与沉积物理化性质的关系。结果表明,6 种重金属均以残渣态为主要存在形态,生物有效态比例存在显著差异。生物有效态系数 (*RBE*) 平均值为 As (66.54%) > Zn (54.83%) > Cd (51.04%) > Cu (49.08%) > Pb (45.19%) > Cr (34.35%), 表明 As 与 Zn 具有更高的潜在环境风险。相关性分析显示, Cr、Cu、Zn、Cd、Pb 的生物有效态含量与沉积物细颗粒(粉砂、黏土)含量及化学蚀变指数(*CIA*)呈显著正相关关系,表明其活性受陆源细粒物质和风化作用控制;而 As 的生物有效态则与粗颗粒(砂)含量呈正相关关系,反映了其独特的地球化学行为。重金属生态风险评价结果显示,三亚近岸重金属总量风险低、生物毒性小,但 As 局部形态污染重,需重点关注。本研究从形态学视角阐明了三亚近岸沉积物中重金属的迁移转化规律,可为区域重金属污染的精准风险评估与精细化管控提供科学依据。

关键词:生物有效性;形态分析;重金属;表层沉积物;三亚近岸海域

中图分类号:X524

文献标识码:A

文章编号:1007-6336(2026)06-0001-09

Study on speciation and bioavailability of heavy metals in surface sediments of the Sanya offshore area

Zhang Congwei^{1,2}, Jiang Haibin^{1,2}, Chen Yang^{1,2}, Qu Hongbao^{1,2}, Song Jiawei^{1,2},
Wu Deming², Zhu Yu^{1,2}

(1.Hainan Key Laboratory of Marine Geological Resources and Environment, Haikou 570206, China; 2.Marine Geological Survey of Hainan Province, Haikou 570206, China)

Abstract: To systematically elucidate the environmental behavior and ecological risks of heavy metals in the surface sediments of the Sanya offshore area, this study selected seven representative stations and employed a modified BCR sequential extraction procedure to analyze the occurrence forms, bioavailability, and their relationships with the physicochemical properties of sediments for Cr, Cu, Zn, As, Cd, and Pb. The results indicated that the residual fraction was the dominant form for all six heavy metals, but the proportions of bioavailable fractions exhibited significant differences. The average order of the bioavailable factor (*RBE*) was: As (66.54%) > Zn (54.83%) > Cd (51.04%) > Cu (49.08%) > Pb (45.19%) > Cr (34.35%), suggesting that As and Zn pose higher potential environmental risks. Correlation analysis revealed that the bioavailable contents of Cr, Cu, Zn, Cd, and Pb were significantly positively correlated with the contents of fine-grained particles (silt

收稿日期:2026-02-01, 修订日期:2026-04-03

基金项目:海南省海洋地质资源与环境重点实验室自主课题(2023 年度)(23-HNHYDZZYHJZZ008)

作者简介:张从伟(1979—),男,山东菏泽人,硕士,高级工程师,研究方向为地球化学、海洋地质, E-mail: 498568486@qq.com

通信作者:朱 钰(1983—),男,湖南怀化人,硕士,正高级工程师,主要从事海岸带地质环境研究, E-mail: 29849600@qq.com

and clay) and the Chemical Index of Alteration (CIA), indicating their activity is controlled by terrigenous fine-grained materials and weathering processes. In contrast, the bioavailability of As was positively correlated with sand content, reflecting its distinct geochemical behavior. The results of the ecological risk assessment of heavy metals indicate that in the Sanya offshore area, the risk from total heavy metals is low with minimal ecotoxicity, whereas the localized pollution of As based on its speciation was severe and warrants close attention. From a speciation perspective, this study clarifies the migration and transformation patterns of heavy metals in the Sanya coastal sediments, providing a scientific basis for precise risk assessment and refined management of regional heavy metal pollution.

Key words: bioavailability; speciation analysis; heavy metals; surface sediments; Sanya offshore area

水体沉积物中的重金属因高毒、难降解、易累积,且在一定条件下可再次释放至上覆水体造成二次污染的特性,在环境评价中备受关注^[1-2]。重金属在水体沉积物中的赋存形态,是决定其能否再次释放及判断其迁移性、生物有效性及潜在生态毒性的重要指标^[1,3-5]。因此,仅依赖重金属总量评估难以全面揭示其环境风险,形态分析则能更准确地反映其生物有效性与环境行为^[1,4,6]。三亚市作为国际旅游胜地与海南自贸港建设前沿,其近岸海域生态环境具有极高的保护价值与研究意义。但以往针对该区域重金属污染的研究多聚焦于重金属总量分布与评价^[7-11],仅少数工作涉及红树林、珊瑚礁等局部生境或区域重金属的形态分析^[12-14],目前尚缺乏对三亚近岸海域表层沉积物重金属形态特征、生物有效性的系统性认知,更未深入揭示其与沉积物关键理化性质(如粒度)之间的内在关联,进而限制了从机理层面进行精准风险诊断与管理决策。为此,本研究在前期大范围地球化学调查基础上^[7,15],选取代表性站位,采用 BCR 连续提取法,系统分析该区域表层沉积物重金属的形态分配模式与生

物有效性差异,并采用次生相与原生相分布比值法对污染程度进行评价,甄别需优先关注的高风险元素,以期从形态学与地球化学过程视角,为三亚近岸海域重金属污染的精准风险评估与精细化管控提供直接的科学依据与建议。

1 1 材料与方法

1.1 研究区域与采样站位

在前期研究获得的三亚近岸海域 331 个站位样品粒度及地球化学数据^[15]基础上,运用 Q 型聚类分析对样品进行分组,综合考量沉积物类型、空间覆盖等因素,最终选定 7 个代表性站位(表 1),于 2023 年 7 月 7 日—9 日和 8 月 25 日,使用抓斗式采样器抓取了海底 0~20 cm 深度的沉积物样品。所取站位水深为 3~20 m,样品处理与保存遵循《海洋监测规范 第 3 部分:样品采集、贮存与运输》(GB 17378.3—2007)^[16]进行。样品自海底取出后,用木勺刮取未接触抓斗金属壁的沉积物样品,装入密封袋放冷柜(<-4 ℃)避光保存运输,送实验室经冷冻干燥后,研磨至 200 目待测(不包括粒度测试样品)。

表 1 采样站位信息

Tab.1 Information of sampling stations

站位名称	经度	纬度	水深/m	所在海湾
SY1	109°04'53.9581"E	18°21'54.2049"N	5.98	崖州湾
SY2	109°08'10.1407"E	18°20'05.7840"N	3.71	崖州湾
SY3	109°19'28.7016"E	18°16'48.4703"N	13.61	红塘湾
SY4	109°26'26.6172"E	18°16'03.8402"N	9.68	三亚湾
SY5	109°43'58.5520"E	18°17'45.6092"N	16.64	海棠湾
SY6	109°44'49.7946"E	18°19'47.1382"N	18.95	海棠湾
SY7	109°45'17.8736"E	18°21'52.6587"N	11.43	海棠湾

1.2 样品分析测试

采用改进的BCR连续提取法,将沉积物中Cr、Cu、Zn、As、Cd、Pb 6种重金属的赋存形态分为4类进行提取,分别为弱酸溶解态(简称F1,包括可交换态及碳酸盐结合态)、可还原态(简称F2,铁锰氧化物结合态)、可氧化态(简称F3,有机物及硫化物结合态)和残渣态(简称F4,稳定晶格态)^[1,4,17]。其中,F1、F2、F3之和被视为生物有效态,F4被视为生物不可利用态^[1,4]。

上述弱酸溶解态(F1)重金属用0.11 mol/L乙酸提取;可还原态(F2)重金属用0.5 mol/L盐酸羟胺提取(用硝酸调节pH至1.5);可氧化态(F3)重金属先后采用30%过氧化氢和1.0 mol/L醋酸铵(用硝酸调节pH至2)消解提取;残渣态(F4)重金属用硝酸-氢氟酸消解赶酸后,采用1.0 mol/L硝酸和超纯水定容。各形态提取液中重金属元素含量,均采用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS, Varian 820型,美国瓦里安公司生产)法测定,样品重金属元素全量的消解和测试方法与残渣态(F4)相同。主量元素SiO₂、Al₂O₃、CaO、Na₂O、K₂O等采用X射线荧光光谱法(日本理学ZSX Primus II型)测定,粒度参数采用激光粒度仪(Mastersizer 2000)测定。

分析过程中,同步设置全程空白、平行样,并使用国家一级标准物质(GBW07314—07316)进行全程质量控制。形态分析中各提取形态的回收率为82.61%~109.47%,平行样分析相对标准偏差(RSD)均小于5%。所有测试均由青岛斯八达分析测试有限公司完成。

1.3 数据处理及评价方法

使用SPSS软件进行描述性统计、Pearson相

关性分析及显著性检验。

生物有效态系数(RBE)计算公式如下:

$$RBE(\%) = (C_{F1} + C_{F2} + C_{F3}) / C_{Total} \times 100\%$$

式中: C_{F1} 、 C_{F2} 、 C_{F3} 分别为弱酸溶解态、可还原态、可氧化态重金属含量; C_{Total} 为重金属总量,本研究取4种形态重金属含量之和。

RSP为次生相与原生相分布比值,用于评价沉积物重金属污染程度。RSP计算公式^[1,18]如下:

$$RSP = M_{sec} / M_{prim}$$

式中: M_{sec} 为沉积物次生相中重金属含量,本研究取生物有效态含量,即弱酸溶解态、可还原态与可氧化态3种形态的重金属含量之和^[1,18]; M_{prim} 为沉积物原生相中重金属含量,取残渣态含量^[1,18]。

根据RSP大小可划分为4种污染程度:当RSP<1时为无污染;当RSP为1~2时为轻度污染;当RSP为2~3时为中度污染;当RSP>3时为重度污染^[1]。

2 结果与讨论

2.1 重金属含量与相关其他指标的关系

研究区表层沉积物中6种重金属的含量统计特征列于表2。6种重金属的平均含量为Zn>Cr>Pb>As>Cu>Cd,且各元素均值与前期研究结果^[7-8]高度接近,这也从一定程度上证实本次采样站位具有良好的区域代表性。

由研究区域6种重金属与相关其他指标的相关关系(表3)可知,Zn、Cr、Pb、Cu、Cd 5种元素两两之间均呈显著正相关关系,它们与指示陆源细粒沉积的Al₂O₃及平均粒径[Mz(Φ)]、粉

表2 三亚近岸海域表层沉积物重金属元素含量特征

Tab.2 Characteristics of heavy metals in surface sediments of Sanya offshore area

元素	Cr	Cu	Zn	As	Cd	Pb
最小值/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	8.68	1.70	11.00	4.96	0.02	12.70
最大值/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	46.60	11.40	63.20	8.58	0.07	26.90
平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	26.88	6.46	36.34	6.55	0.05	20.21
标准偏差/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	14.80	3.94	19.96	1.11	0.02	5.30
变异系数	0.55	0.61	0.55	0.17	0.42	0.26
三亚东部近岸海域均值 ^[7] / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	28.71	7.30	37.96	6.77	0.04	20.53
三亚中西部近岸海域均值 ^[8] / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	27.45	8.33	38.98	9.74	0.06	20.69

砂、黏土也均呈显著正相关关系,而与指示粗颗粒陆源砂质沉积的 SiO₂ 及砂均呈显著负相关关系,与指示生源钙质沉积的 CaO 则几乎无明显相关性;As 则与其他指标均无明显相关性。上述结果说明,Zn、Cr、Pb、Cu、Cd 5 种重金属元

素可能具有同源性(主要来自陆源且主要赋存于细粒物质中),但也可能仅仅是它们都倾向赋存于细粒物质中的体现;As 的来源和控制因素与上述其他 5 种重金属明显不同,可能主要受特定人类活动的影响。

表 3 三亚近岸海域表层沉积物重金属元素相关性
Tab.3 Correlation of heavy metals in the surface sediments of Sanya offshore area

	Cr	Cu	Zn	As	Cd	Pb	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Mz(Φ)	砂	粉砂	黏土
Cr	1												
Cu	0.998**	1											
Zn	0.998**	0.997**	1										
As	-0.127	-0.161	-0.106	1									
Cd	0.942**	0.944**	0.947**	0.042	1								
Pb	0.912**	0.903**	0.927**	0.219	0.921**	1							
SiO ₂	-0.788*	-0.777*	-0.781*	-0.046	-0.861*	-0.689	1						
Al ₂ O ₃	0.926**	0.917**	0.934**	0.235	0.944**	0.984**	-0.741	1					
CaO	-0.181	-0.187	-0.204	-0.217	-0.102	-0.390	-0.382	-0.335	1				
Mz(Φ)	0.978**	0.984**	0.971**	-0.308	0.914**	0.822*	-0.794*	0.838*	-0.059	1			
砂	-0.980**	-0.987**	-0.972**	0.299	-0.906**	-0.833*	0.740	-0.853*	0.155	-0.993**	1		
粉砂	0.979**	0.987**	0.972**	-0.305	0.901**	0.835*	-0.726	0.851*	-0.173	0.992**	-1.000**	1	
黏土	0.965**	0.970**	0.951**	-0.248	0.917**	0.802*	-0.820*	0.848*	-0.029	0.983**	-0.983**	0.977**	1

注: **表示相关性在 0.01 水平上显著相关; *表示相关性在 0.05 水平上显著相关

三亚近岸陆域和海域人类活动频繁,因而除自然来源外,人类活动对该海域底质沉积物中重金属的来源贡献不可忽视。以往研究表明,SY1、SY2 站位所在的崖州湾近岸海域曾作为渔场养殖基地,汇入此海域的宁远河下游两侧存在大量农田和水产养殖地,饵料投放、农药使用及水产污水的排放,均可成为该区 As 等重金属的来源^[8]; SY3、SY4 站位所在的红塘湾、三亚湾人口密度高(尤其是三亚湾),港口船舶往来频繁,旅游观光产业发达,同时存在农业种植、水产养殖及电镀等工农业活动,污水排放、垃圾污染、船舶废气及船体腐蚀和油漆剥落、饵料及农药使用等,均可成为 Cd、Pb、Hg、As 等重金属的物质来源^[9-12]; SY5、SY6、SY7 站位所在的海棠湾水系较发达,近岸及藤桥河汇水区域广布村镇、农田及水产养殖池^[11],加之蜈支洲岛等旅游区日益频繁的旅游活动,这些人类活动均可成为 As 和 Cd 相应的来源^[7]。

2.2 4 种形态重金属分布特征

研究区沉积物 4 种形态重金属含量分布占比表明,Cr、Cu、Zn、As、Cd、Pb 6 种重金属基本均以残渣态占主导地位(表 4)。残渣态平均占比除 As(33.46%)略低外,其余元素的平均占比为 45.17%~65.65%,表明重金属在沉积物中主要赋存于稳定的矿物晶格内,常规环境条件下的迁移性和环境风险较低;弱酸溶解态在 6 种重金属中的平均占比为 16.76%~39.12%,表明有相当比例的重金属存在于碳酸盐结合态或吸附态等活性相中,具有一定潜在的释放风险;可还原态在 As(35.82%)、Cu(22.81%)和 Zn(21.94%)中占比较高,表明与铁锰氧化物的结合是以上 3 种元素的重要赋存途径之一;可氧化态在所有重金属元素中占比最低(0.13%~2.89%),说明与有机质或硫化物的结合并非其主要存在形式。

Cr、Cu、Zn、As、Cd、Pb 6 种重金属元素的形态分布呈现出明显的差异性。其中,Cr 的形

表 4 三亚近岸海域表层沉积物 4 种形态重金属含量占比特征

Tab.4 Characteristics of the four BCR fractions of heavy metals in surface sediments of Sanya offshore area

元素	形态	占比量范围/%	占比平均值/%	标准偏差/%	变异系数
Cr	弱酸溶解态	10.30 ~ 30.34	16.76	7.73	0.46
	可还原态	12.88 ~ 16.73	14.98	1.19	0.08
	可氧化态	0.48 ~ 7.40	2.61	2.58	0.99
	残渣态	51.05 ~ 74.34	65.65	9.95	0.15
Cu	弱酸溶解态	20.98 ~ 27.76	24.62	2.38	0.10
	可还原态	18.86 ~ 26.96	22.81	3.07	0.13
	可氧化态	0.85 ~ 4.51	1.65	1.28	0.78
	残渣态	44.59 ~ 58.84	50.92	4.68	0.09
Zn	弱酸溶解态	27.30 ~ 36.52	31.92	3.35	0.10
	可还原态	17.93 ~ 25.54	21.94	3.17	0.14
	可氧化态	0.58 ~ 1.83	0.97	0.41	0.42
	残渣态	41.39 ~ 50.07	45.17	3.19	0.07
As	弱酸溶解态	22.18 ~ 34.21	27.84	5.04	0.18
	可还原态	17.38 ~ 59.84	35.82	17.46	0.49
	可氧化态	0.81 ~ 4.95	2.89	1.61	0.56
	残渣态	16.26 ~ 54.26	33.46	14.34	0.43
Cd	弱酸溶解态	24.44 ~ 46.67	35.52	8.18	0.23
	可还原态	6.67 ~ 17.33	13.05	3.44	0.26
	可氧化态	1.33 ~ 4.55	2.47	1.10	0.45
	残渣态	40.91 ~ 60.00	48.96	7.07	0.14
Pb	弱酸溶解态	22.66 ~ 53.62	39.12	13.46	0.34
	可还原态	4.39 ~ 7.69	5.94	1.33	0.22
	可氧化态	0.06 ~ 0.24	0.13	0.06	0.50
	残渣态	38.85 ~ 72.05	54.81	14.68	0.27

态分布高度集中于残渣态(平均占比为 65.65%),且弱酸溶解态占比最低(平均占比为 16.76%),表明其环境稳定性最高,潜在生态风险相对较低。Cu 与 Zn 的形态分布模式相似,均以残渣态为主(平均占比为 50.92% 和 45.17%),但 Cu 与 Zn 的弱酸溶解态和可还原态合计占比分别约为 47% 和 54%,显示出一定的潜在活动性。As 的分布特征显著区别于其他元素,其残渣态占比最低(平均占比为 33.46%),可还原态占比最高(平均占比为 35.82%),同时弱酸溶解态也处于较高水平(平均占比为 27.84%),反映出 As 在沉积物中具有较高的潜在迁移性和环境敏感性。Cd 与 Pb 的弱酸溶解态平均占比均超过 35%,表现出一定的生物有效性和潜在风险。其中, Pb 的弱

酸溶解态占比(22.66% ~ 53.62%)波动大,表明其在部分点位的活性更为突出。

变异系数的结果显示,不同元素各形态含量占比在空间分布上差异明显。As 的可还原态、残渣态以及 Cr、Pb 的弱酸溶解态的含量占比的变异系数均显著高于其他元素同种形态,表明这些组分受局部环境因素(如氧化还原条件、人为输入等)影响显著。Cr 的可还原态、Cu 和 Zn 的各形态(除 Cu 可氧化态外)以及 Cd 的残渣态的含量占比的变异系数普遍较低,大多小于 0.15,说明以上元素形态占比在空间分布上较为均匀。各元素的可氧化态含量占比的变异系数普遍较高(均大于 0.40),说明与有机质/硫化物结合的这部分重金属在空间分布上波动较大,可能

对氧化还原条件的变化较为敏感。

2.3 重金属形态与沉积物粒级的相关性

6 种重金属 (Cr、Cu、Cd、Zn、As、Pb) 各化

学形态与沉积物粒度参数及化学蚀变指数 (CIA, 计算方法见文献 [19]) 的相关性(表 5)表明, 不同元素形态与沉积物理化性质的相关性存在显著差异。

表 5 三亚近岸海域表层沉积物重金属形态与沉积物粒级的相关性

Tab.5 Correlation between heavy metal speciation and different grain sizes in surface sediments of Sanya offshore area

元素	形态	弱酸溶解态	可还原态	可氧化态	残渣态	Mz(Φ)	砂	粉砂	黏土	CIA
Cr	弱酸溶解态	1	0.850 [*]	0.213	0.851 [*]	0.904 ^{**}	-0.866 [*]	0.864 [*]	0.867 [*]	0.705
	可还原态		1	-0.146	0.997 ^{**}	0.985 ^{**}	-0.990 ^{**}	0.990 ^{**}	0.972 ^{**}	0.949 ^{**}
	可氧化态			1	-0.154	-0.081	0.071	-0.066	-0.101	-0.179
	残渣态				1	0.980 ^{**}	-0.982 ^{**}	0.983 ^{**}	0.955 ^{**}	0.933 ^{**}
Cu	弱酸溶解态	1	0.982 ^{**}	0.761 [*]	0.986 ^{**}	0.965 ^{**}	-0.970 ^{**}	0.972 ^{**}	0.939 ^{**}	0.916 ^{**}
	可还原态		1	0.808 [*]	0.971 ^{**}	0.970 ^{**}	-0.973 ^{**}	0.971 ^{**}	0.969 ^{**}	0.932 ^{**}
	可氧化态			1	0.784 [*]	0.808 [*]	-0.856 [*]	0.852 [*]	0.865 [*]	0.908 ^{**}
	残渣态				1	0.990 ^{**}	-0.989 ^{**}	0.989 ^{**}	0.967 ^{**}	0.918 ^{**}
Cd	弱酸溶解态	1	0.723	-	0.630	0.929 ^{**}	-0.899 ^{**}	0.891 ^{**}	0.933 ^{**}	0.759 [*]
	可还原态		1	-	0.932 ^{**}	0.745	-0.761 [*]	0.763 ^{**}	0.734	0.708
	可氧化态			-	-	-	-	-	-	-
	残渣态				1	0.692	-0.688	0.693	0.642	0.639
Zn	弱酸溶解态	1	0.993 ^{**}	0.908 ^{**}	0.960 ^{**}	0.983 ^{**}	-0.975 ^{**}	0.972 ^{**}	0.981 ^{**}	0.922 ^{**}
	可还原态		1	0.879 ^{**}	0.970 ^{**}	0.973 ^{**}	-0.970 ^{**}	0.968 ^{**}	0.965 ^{**}	0.917 ^{**}
	可氧化态			1	0.848 [*]	0.935 ^{**}	-0.944 ^{**}	0.937 ^{**}	0.967 ^{**}	0.896 ^{**}
	残渣态				1	0.939 ^{**}	-0.940 ^{**}	0.940 ^{**}	0.917 ^{**}	0.875 ^{**}
As	弱酸溶解态	1	0.105	-0.093	-0.009	-0.173	0.265	-0.264	-0.265	-0.413
	可还原态		1	-0.838 [*]	-0.608	-0.848 [*]	0.834 [*]	-0.840 [*]	-0.783 [*]	-0.748
	可氧化态			1	0.741	0.965 ^{**}	-0.937 ^{**}	0.932 ^{**}	0.947 ^{**}	0.848 ^{**}
	残渣态				1	0.825 [*]	-0.822 [*]	0.825 [*]	0.784 [*]	0.702
Pb	弱酸溶解态	1	0.975 ^{**}	0.717	0.119	0.961 ^{**}	-0.966 ^{**}	0.967 ^{**}	0.934 ^{**}	0.916 ^{**}
	可还原态		1	0.683	0.190	0.907 ^{**}	-0.918 ^{**}	0.917 ^{**}	0.910 ^{**}	0.884 ^{**}
	可氧化态			1	-0.404	0.855 [*]	-0.834 [*]	0.821 [*]	0.905 ^{**}	0.742
	残渣态				1	-0.090	0.083	-0.077	-0.122	0.006

注: **表示相关性在 0.01 水平上显著相关; *表示相关性在 0.05 水平上显著相关

总体而言, Cr、Cu、Zn、Pb 的弱酸溶解态、可还原态以及 Cu、Zn、As、Pb 的可氧化态, 均与平均粒径 Mz(Φ)、黏土及粉砂含量呈显著正相关关系, 相关系数大多大于 0.85, 而与砂含量呈显著负相关关系。这表明, 这些活性较高的形态倾向于富集在细颗粒沉积物中。此外, 上述形态与化学蚀变指数 (CIA) 亦大多呈显著正相关关系, 反映出沉积物的化学风化程度对其赋存状态具有重要影响。

具体来看, Cr、Cu、Zn 的各形态之间及其与粒度参数、CIA 大多呈现高度显著的相关关系, 表明其地球化学行为受沉积物组成和风化作用控制较强。Cd 因其可氧化态含量缺乏变异 [均接近检测限 (0.001 μg/g)], 而无法计算该形态有效的相关系数, 但其弱酸溶解态与粒度参数和 CIA 仍显示出显著的相关关系。As 的表现较为特殊, 其弱酸溶解态与其他各参数均无显著相关关系; 可还原态与粒度参数大多呈负相关关系;

可氧化态则与 $Mz(\Phi)$ 、粉砂、黏土及 CIA 均呈极显著正相关关系, 显示出独特的迁移与富集机制。Pb 的残渣态与其他参数几乎无显著相关性, 说明其活性形态主要受粒度控制, 而稳定的残渣态含量则可能受原生矿物来源等因素主导。

2.4 重金属生物有效性分析

Cr、Cu、Zn、As、Cd、Pb 6 种重金属元素的

生物有效态系数 (RBE) 平均值为 $As(66.54\%) > Zn(54.83\%) > Cd(51.04\%) > Cu(49.08\%) > Pb(45.19\%) > Cr(34.35\%)$ (表 6)。这表明, As 的生物有效性与潜在环境风险最高, 其活性形态平均占比超过总量的三分之二; Zn 和 Cd 次之, 活性形态占比均超过总量的二分之一; Cr 的稳定性最强, 有效态平均占比最低, 环境活性相对较低。

表 6 三亚近岸海域表层沉积物重金属元素有效态含量变异系数统计
Tab.6 Characteristics of the RBE of heavy metals in surface sediments of Sanya offshore area

RBE	最小值/%	最大值/%	平均值/%	标准偏差/%	变异系数
Cr	25.66	48.95	34.35	9.95	0.29
Cu	41.16	55.41	49.08	4.68	0.10
Cd	40.00	59.09	51.04	7.07	0.14
Zn	49.93	58.61	54.83	3.19	0.06
As	45.74	83.74	66.54	14.34	0.22
Pb	27.95	61.15	45.19	14.68	0.32

Pb 和 Cr 的有效态含量变异系数最高, 分别为 0.32 和 0.29, 且标准偏差较大, 说明其有效态含量在空间上分布不均, 受局部环境因子或污染源的影响显著。As 的有效态含量变异系数为 0.22, 标准偏差达 14.34%, 表明其在整体高活性的背景下, 不同点位间仍存在显著差异。Cd 有效态含量变异系数为 0.14, 显示出一定的点位间

差异。相比之下, Cu 和 Zn 的有效态含量变异系数较低, 分别为 0.10 和 0.06, 表明其有效态含量分布相对均匀, 受局部条件波动影响较小。

Cr、Cu、Cd、Zn、As、Pb 6 种重金属元素的有效态含量与总量、沉积物粒度参数及 CIA 之间的相关性列于表 7。

表 7 重金属有效态含量与总量及沉积物不同粒级的相关性

Tab.7 Correlation between the bioavailable content of heavy metal and their total concentrations with different sediment particle particle size fractions

	总量	$Mz(\Phi)$	砂	粉砂	黏土	CIA
有效态Cr	0.982**	0.986**	-0.976**	0.975**	0.962**	0.883**
有效态Cu	0.996**	0.972**	-0.977**	0.977**	0.960**	0.930**
有效态Cd	0.896**	0.916**	-0.904**	0.900**	0.914**	0.793**
有效态Zn	0.993**	0.980**	-0.976**	0.973**	0.976**	0.923**
有效态As	0.729	-0.835*	0.838*	-0.844*	-0.786*	-0.781*
有效态Pb	0.945**	0.958**	-0.963**	0.964**	0.935**	0.914**

注: **表示相关性在 0.01 水平上显著相关; *表示相关性在 0.05 水平上显著相关

Cr、Cu、Cd、Zn、Pb 的有效态含量与总量、 $Mz(\Phi)$ 、粉砂及黏土含量均呈极显著正相关关系, 与砂粒含量呈极显著负相关关系, 且与 CIA 呈显著或极显著正相关关系。这表明, 这些重金属的有效态更易富集于细颗粒(粉粒和黏

粒)比例较高、风化程度较强的底质中。细颗粒物因其巨大的比表面积和丰富的活性吸附位点, 对重金属的吸附与活化能力更强, 是控制其生物有效性与潜在环境风险的关键载体。此外, 上述各重金属的有效态含量随总量的增减而同

步变化,总量在一定程度上可反映其生物有效性。

与上述5种重金属元素相比,As有效态含量则表现出不同的相关性模式。其与 $M_z(\Phi)$ 、粉砂、黏土含量及CIA均呈显著负相关关系,与砂粒含量呈显著正相关关系;而其与总量的相关性则未达显著水平。这表明,As的活性形态更倾向于在粗颗粒(砂粒)比例较高的底质中富集,或表现出更高的生物有效性。这一特征可能与其特殊的化学性质有关,如铁锰氧化物结合态在砂粒表面富集,抑或是其受氧化还原条件和人类活动主导的独立来源影响,提示其环境行为与风险评价机制需区别于其他重金属。

2.5 重金属生态风险评价

基于次生相与原生相分布比值(RSP)法的重金属生态风险评价结果如图1所示。

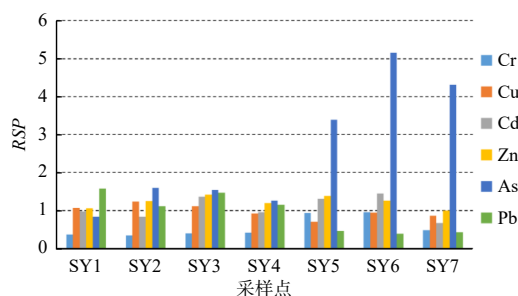


图1 三亚近岸海域表层沉积物重金属次生相与原生相分布比值(RSP)

Fig. 1 Ratio of Secondary to Primary phases (RSP) of heavy metals in surface sediments of the Sanya offshore area

由图1可见,As的污染最为突出,SY5、SY6、SY7站位的RSP分别为3.39、5.15、4.32,均达到

重度污染水平;SY2、SY3、SY4站位为轻度污染;SY1站位为无污染。Zn的RSP为1.00~1.42,所有站位均为轻度污染。Cu仅在SY1、SY2、SY3站位为轻度污染,其余站位为无污染。Cd在SY3、SY5、SY6站位为轻度污染,其余站位为无污染。Pb在SY1—SY4站位为轻度污染,在SY5—SY7站位为无污染。Cr在所有站位的RSP均小于1,均为无污染。

从空间分布来看,SY1—SY4站位总体以As、Pb、Zn等元素的轻度复合污染为主,而SY5—SY7站位则呈现As重度污染,其他元素污染较轻或无污染。

采用一致性沉积物质量标准(SQGs)可对海洋沉积物重金属的生物毒性效应进行有效预测评价。该方法的判断依据为:若污染物中重金属元素含量低于阈值下限,其对生物产生毒性的概率小于25%;若高于阈值上限,则毒性概率大于75%^[20-21]。具体预测基准值列于表8。

研究区域SY1—SY7各站位6种重金属(Cr、Cu、Zn、As、Cd、Pb)的含量均远低于表8中的重金属毒性阈值下限,仅SY1、SY3站位的Cr、Pb以及SY7站位的As含量达到各自毒性阈值下限的二分之一,表明三亚近岸海域沉积物重金属发生生物毒性效应的概率很低。

综合来看,三亚近岸海域表层沉积物重金属污染风险总体较低,但需关注局部区域中特定元素(如As)的潜在生态风险。研究区域As主要来源于农田种植、水产养殖、船舶污染及污水排放等人类活动,因此应重点关注其生态影响。

表8 海洋沉积物重金属毒性效应预测基准值^[21]

Tab.8 Predicted toxic effect criteria for heavy metals in marine sediments^[21]

重金属元素	Cr	Cu	Zn	As	Cd	Pb
毒性阈值下限/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	78.33	38.18	153.50	16.11	1.04	52.99
毒性阈值上限/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	268.48	214.64	396.20	54.32	5.76	296.04

3 结论

(1) 三亚近岸海域表层沉积物中Cr、Cu、Zn、As、Cd、Pb 6种重金属的赋存形态基本均以生物活性低的残渣态为主,但不同元素间生物有效态占比存在明显差异。其中,As和Zn的生物

有效态占比最高,具有较高的潜在迁移性和生物可利用性,需重点关注其环境风险。

(2) 重金属的生物有效性与沉积物粒度密切相关。除As外,Cr、Cu、Zn、Cd、Pb的生物有效态含量与细颗粒(粉砂、黏土)含量呈极显著正

相关关系,表明细颗粒物是这些重金属活性形态的关键载体。As则表现出相反的富集趋势,其生物有效态含量与粗颗粒(砂)含量呈正相关关系,揭示了其不同于其他重金属的迁移与富集机制。

(3)基于次生相与原生相分布比值(*RSP*)法和一致性沉积物质量标准(*SQGs*)的评价结果表明,三亚近岸海域表层沉积物重金属总量风险较低,生物毒性效应发生概率很小。但*RSP*法分析结果显示,As在局部海域已达重度污染水平,因其主要来源于农业种植、水产养殖及污水排放等人类活动,其潜在生态影响值得关注。

(4)基于重金属形态与生物有效性的评价方法,结合其主要控制因素(如沉积物粒度)的分析,能够更精准地诊断区域重金属的环境风险,为三亚近岸海域的环境保护与风险管理提供直接的决策依据。

参考文献:

- [1] 林承奇,胡恭任,于瑞莲,等. 九龙江表层沉积物重金属赋存形态及生态风险[J]. *环境科学*, 2017, 38(3): 1002-1009.
- [2] 张从伟,陈 畅,瞿洪宝,等. 铜鼓岭-清澜湾近岸海域表层沉积物重金属地球化学特征及环境质量评价[J]. *世界核地质科学*, 2025, 42(4): 871-883.
- [3] Kwon Y T, Lee C W. Ecological risk assessment of sediment in wastewater discharging area by means of metal speciation[J]. *Microchemical Journal*, 2001, 70(3): 255-264.
- [4] 秦延文,张 雷,郑丙辉,等. 太湖表层沉积物重金属赋存形态分析及污染特征[J]. *环境科学*, 2012, 33(12): 4291-4299.
- [5] 范文宏,张 博,张 融,等. 锦州湾沉积物中重金属形态特征及其潜在生态风险[J]. *海洋环境科学*, 2008, 27(1): 54-58.
- [6] 季一诺,赵志忠,吴 丹,等. 海南东寨港红树林沉积物中重金属的分布及其生物有效性[J]. *应用生态学报*, 2016, 27(2): 593-600.
- [7] 张从伟,李 亮,龙根元,等. 三亚东部近岸海域表层沉积物重金属元素地球化学特征及环境质量评价[J]. *海洋学研究*, 2018, 36(2): 55-63.
- [8] 罗 昆,李 亮,龙根元,等. 海南岛南部海域沉积物重金属污染及潜在生态风险评价[J]. *上海海洋大学学报*, 2017, 26(1): 85-93.
- [9] 贾 磊,刘文涛,唐得昊,等. 三亚湾及周边海域表层沉积物重金属分布特征及生态风险评价[J]. *海洋地质前沿*, 2020, 36(12): 22-31.
- [10] 王玉杰. 三亚湾近海沉积物重金属污染与评价[J]. *资源节约与环保*, 2015(9): 68-69.
- [11] 刘建波,刘 洁,陈春华,等. 三亚湾表层沉积物中重金属污染特征及生态风险评价[J]. *环境科学与管理*, 2012, 37(7): 106-109.
- [12] 张宇峰,武正华,王 宁,等. 海南南岸港湾海水和沉积物重金属污染研究[J]. *南京大学学报: 自然科学版*, 2002, 39(1): 81-90.
- [13] 李柳强. 中国红树林湿地重金属污染研究[D]. 厦门: 厦门大学, 2008.
- [14] 亚力士. 三亚湾近岸海域及其珊瑚生长区重金属污染现状与评价[D]. 南宁: 广西大学, 2018.
- [15] 张从伟,瞿洪宝,熊元凯,等. 三亚近岸海域表层沉积物微量元素地球化学特征[J]. *海洋学研究*, 2021, 39(3): 72-83.
- [16] GB 17378.3—2007 海洋监测规范 第3部分: 样品采集、贮存与运输[S].
- [17] 王军广,王 鹏,伏箫诺,等. 海南清澜港红树林湿地沉积物中重金属形态及生物有效性[J]. *西南农业学报*, 2019, 32(10): 2425-2431.
- [18] 王军广,王 鹏,伏箫诺,等. 清澜港湿地沉积物中重金属赋存形态及生态风险[J]. *工业安全与环保*, 2018, 44(9): 89-94.
- [19] 邵菁清,杨守业. 化学蚀变指数(CIA)反映长江流域的硅酸盐岩化学风化与季风气候[J]. *科学通报*, 2012, 57(11): 933-942.
- [20] 徐冠球,何 荣,石海明,等. 天津渤海湾近岸海域表层沉积物重金属环境质量评价及来源分析[J]. *海洋环境科学*, 2023, 42(3): 459-465,492.
- [21] Apitz S E, Barbanti A, Bernstein A G, et al. The assessment of sediment screening risk in Venice Lagoon and other coastal areas using international sediment quality guidelines[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2007, 7(5): 326-341.

(本文编辑: 胡莹莹)