

DOI:10.15886/j.cnki.hdxzbkb.2023122001



引用格式:刘明富,叶思源,丁喜桂,等.海南岛潮滩湿地重金属分布及其源汇分析[J].海南大学学报(自然科学版),2024,42(4):410-420.

Citation:LIU Mingfu, YE Siyuan, DING Xigui, et al. Distribution of heavy metals in tidal flats wetlands around Hainan Island and analysis of their sources and sinks[J]. Journal of Hainan University (Natural Science), 2024, 42(4): 410-420.

## 海南岛潮滩湿地重金属分布及其源汇分析

刘明富<sup>1,2,3</sup>,叶思源<sup>2,3</sup>,丁喜桂<sup>2,3</sup>,袁红明<sup>2,3</sup>,赵广明<sup>2,3</sup>,魏士平<sup>1</sup>

(1. 中国地质大学(北京)海洋学院,北京 100083; 2. 中国地质调查局青岛海洋地质研究所 滨海湿地生态地质重点实验室,山东 青岛 266071; 3. 崂山实验室 海洋地质过程与环境功能实验室,山东 青岛 266061)

**摘要:**为查明海南岛潮滩湿地重金属污染历史,为今后该区污染监测、防控与治理提供基准值,采用地质累积指数法、富集因子法和潜在生态危害指数法对2006年采自海南岛潮滩613个表层沉积物中的7种重金属进行了分析.结果表明:涉及的重金属元素整体上具有相似的地球化学空间分布规律,呈南部向北部增高的态势,自然源、农业源、工业和农业混合源与交通源对海南岛潮滩湿地重金属的贡献率分别为33.62%、18.37%、23.31%和24.71%.研究区整体重金属污染水平较低,但海南岛东南部万宁市小海湾附近污染较为严重,部分元素在局部区域存在超海洋沉积物质量三类标准的现象.将3种方法结合分析发现As和Cd是当地污染最为严重的重金属元素.结合地理探测器研究显示:Hg元素的潜在生态危害程度最大,且分布于潮滩的红树林湿地很有可能是Hg元素的汇.

**关键词:**海南岛;潮滩湿地;重金属;污染系数;污染来源

中图分类号:X825

文献标志码:A

文章编号:1004-1729(2024)04-0410-11

潮滩作为海洋与陆地之间交汇的过渡地带,在生物多样性保护、全球环境变化以及社会经济发展方面具有重要作用<sup>[1]</sup>.根据欧洲环境署(EEA)的最新报告,约75%~96%的欧盟-欧洲海域仍受到高水平的重金属污染<sup>[2]</sup>.土壤中的重金属来源可分为自然来源和人为来源,自然来源多指土壤母质通过岩石风化、大气沉降和径流等方式聚集在沉积物中<sup>[3]</sup>.随着中国经济快速发展,工业排放、化肥和农药的使用以及水产养殖等人类活动对土壤重金属的贡献日益显著.因此,对潮滩重金属进行污染现状、来源分析和提出污染防治方法是非常重要的.

目前针对重金属污染状况的评价方法尚无统一的标准,常见的方法主要有地质累积指数法、潜在生态危害指数法、尼梅罗综合指数法、沉积物富集系数法和脸谱图法等,虽然这些方法各有各的特色,但针对性不同,在使用某种方法计算时会有一定局限性,因此,应多种方法相结合互相补充才能更有效地进行重金属污染评价.考虑到海南岛南北、东西跨度较大,本身地质环境有所区别,加上人类活动如海水养殖、港口建设等较多,所以采用地质累积指数法、潜在生态危害指数法和富集因子法3种方法进行综合评价.

目前有关海南岛潮滩重金属总体污染及来源分析研究较少,大多集中于单一港口的相关研究.本研究通过对2006年采自海南岛潮滩湿地613个表层沉积物进行系统调查和研究,初步探讨了7种重金属的区域分布特征,并对其来源以及各因素贡献率进行了分析,为未来政府和环保组织开展近海污染监测、防控和治理提供了近海重金属污染历史状况与来源的基准值.

收稿日期:2023-12-20

基金项目:国家自然科学基金区域发展联合基金重点项目(U22A20558);崂山实验室科技创新项目(LSKJ202204003);国家重点研究发展计划(2016YFE0109600);中国地质调查局项目(DD20221775);自然资源部公益性行业基金项目(201111023);国家林业和草原局应急揭榜挂帅项目(202302)

作者简介:刘明富(1996—),男,山东潍坊人,中国地质大学(北京)资源与环境专业2021级硕士研究生,E-mail:mfliu1@163.com

通信作者:叶思源(1963—),女,江西婺源人,研究员,研究方向:滨海湿地碳循环研究,E-mail:siyuanye@hotmail.com

## 1 材料与方法

**1.1 研究区概况** 海南岛作为中国第二大岛,拥有约3.4万km<sup>2</sup>面积,1890 km海岸线.刘柄麟等<sup>[4]</sup>对海南岛海岸带地区划分为“港-工-城”区、滨海旅游区、农林牧渔区和自然保护区4类海岸带功能区区间.“港-工-城”区主要集中于海南岛西北部区域,自然保护区东部居多,农林牧渔区在沿海各市县近岸区域都有分布.其环岛海岸线上,主要由岛内出露的基岩经风化作用形成的第四纪沉积物为主,玄武岩主要分布在儋州北部,三亚及海南岛南部则以花岗岩为主.研究区范围为海南岛潮滩区域,如图1所示.

**1.2 采样及分析** 为对海南岛潮滩沉积物重金属污染状况及来源做出系统评价,于2006年,按照《海洋调查规范》<sup>[5]</sup>和《海洋监测规范》<sup>[6]</sup>对海南岛潮滩的表层沉积物进行了采集和处理工作,共计613个站点,采样站点详见图1.使用抓斗式采泥器进行采集,采样深度为25 cm,取表层深度0~5 cm的样品,剔除石块、贝壳和生物碎屑等杂质后,将样品保存于结晶聚乙烯袋中,并在冷冻前进行预处理.为了后续实验室分析,样品解冻后放入60℃烘箱中烘干,过2 mm标准筛.

样品按照区域地球化学样品分析方法和《海洋调查规范》<sup>[5]</sup>进行处理和分析,预处理完之后送交中国地质调查局青岛海洋地质研究所海洋地质实验检测中心进行地球化学分析测试,分析指标包括As、Cd、Cr、Cu、Hg、Pb和Zn.其中As和Hg元素通过原子荧光光谱法测定,使用仪器为双道原子荧光光度计(型号AFS-920);Cd、Cr、Cu、Pb和Zn元素通过等离子体质谱法(ICP-MS)测试完成;总有机碳使用元素分析仪(型号Carlo-Erba™)测定,为消除无机碳的干扰,在测试有机碳(organic carbon, C<sub>org</sub>)之前需对样品粉碎并加入10%的盐酸进行预处理.

### 1.3 潮滩重金属污染评价方法

**1.3.1 海洋沉积物质量标准评价** 通过GB 18668—2002《海洋沉积物质量》<sup>[7]</sup>对潮滩重金属进行分类,并判断是否超国家标准.

**1.3.2 地质累积指数法** 地质累积指数法(geoaccumulation index)由德国海德堡大学沉积物研究所的MULLER<sup>[8]</sup>提出,相比其他方法,地质累积指数法在量化沉积物中的重金属污染时可以更好地用来表征沉积特征、岩石地质及其他影响,其计算公式为:

$$I_{geo} = \log_2 \frac{C_m}{k B_m}, \quad (1)$$

式中: $I_{geo}$ 为地质累积指数; $m$ 为重金属; $C_m$ 为重金属 $m$ 的实测含量; $B_m$ 为重金属 $m$ 的环境背景值.本研究采用广东(包括海南省在内)土壤元素背景值<sup>[9]</sup>,如:Hg为0.078 mg·kg<sup>-1</sup>;Cd为0.056 mg·kg<sup>-1</sup>;As为8.9 mg·kg<sup>-1</sup>;Cu为17 mg·kg<sup>-1</sup>;Pb为36 mg·kg<sup>-1</sup>;Cr为50.5 mg·kg<sup>-1</sup>;Zn为47.3 mg·kg<sup>-1</sup>;k为消除不同地质条件可能导致的背景值波动设置的常数,通常取1.5.根据所计算 $I_{geo}$ 数值,可将沉积物中重金属的污染分级为0~6级,如表1所示.

表1 重金属污染程度与 $I_{geo}$ 的关系

| 污染程度      | 无污染 | 轻度污染 | 偏中度污染 | 中度污染 | 偏重度污染 | 重度污染 | 严重污染 |
|-----------|-----|------|-------|------|-------|------|------|
| 级别        | 0   | 1    | 2     | 3    | 4     | 5    | 6    |
| $I_{geo}$ | ≤0  | >0~1 | >1~2  | >2~3 | >3~4  | >4~5 | >5   |

**1.3.3 潜在生态危害指数法** 瑞典学者Hakanson<sup>[10]</sup>于1980年提出的潜在生态危害指数法(the potential ecological risk index)是一种基于沉积学原理的方法,用于评估重金属污染及其潜在生态危害.计算公式为:

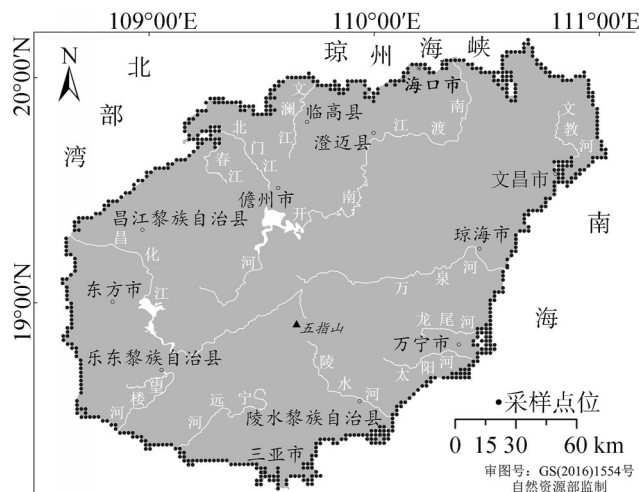


图1 研究区范围及采样站位示意图

$$C_f^m = \frac{C^m}{C_n^m}, \quad (2)$$

$$E_r^m = T_r^m \times C_f^m, \quad (3)$$

$$RI = \sum E_r^m, \quad (4)$$

式中:  $C_f^m$  为单个重金属  $m$  的污染指数;  $C^m$  为样品中重金属  $m$  的实测浓度;  $C_n^m$  为重金属  $m$  的环境背景值<sup>[9]</sup>;  $E_r^m$  为重金属  $m$  潜在生态危害指数;  $T_r^m$  为重金属元素  $m$  对应的毒性系数(Hg:40;Cd:30;As:10;Cu:5;Pb:5;Cr:2;Zn:1);  $RI$  为多因子综合潜在生态危害指数. 其评价标准如表2所示.

表2 评价指标与污染程度和潜在生态危害程度的关系

| 生态危害指数      |            | 生态风险程度 |
|-------------|------------|--------|
| 单因子 $E_r^m$ | 多因子 $RI$   |        |
| <40         | <150       | 低      |
| 40~<80      | 150~<300   | 中      |
| 80~<160     |            | 较重     |
| 160~<320    | 300~<600   | 重      |
| $\geq 320$  | $\geq 600$ | 严重     |

**1.3.4 富集因子法** 富集因子法(enrichment factor)是由 Zoller 等<sup>[11]</sup>为研究南极上空大气颗粒物重化学元素来源首次提出来的,可以用来区分自然来源和人类来源,并且反映重金属污染状况. 样品中某一元素浓度的实测值与参比元素实测浓度的比值与背景区中二者浓度之比即为富集因子  $EF$ ,

$$EF = \frac{(C_m/C_r)_s}{(C_m/C_r)_b}, \quad (5)$$

式中:  $C_m$  和  $C_r$  分别为重金属  $m$  和参比元素  $r$  的浓度,  $s$  和  $b$  分别代表样品和背景区. 目前常用作参比的有: Al、Fe、Zr、Li、稀土元素、放射性同位素和粒度等. 通过回归分析和候选元素特性分析等,确定本研究采用 Al(即  $Al_2O_3$ )作为参比元素进行评价,Al的背景值为  $7.21 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ <sup>[9]</sup>,其评价标准如表3所示.

表3 富集因子与重金属污染程度的关系

| 级别 | $EF$  | 污染程度    | 级别 | $EF$      | 污染程度 |
|----|-------|---------|----|-----------|------|
| 1  | <2    | 无污染-弱污染 | 4  | 20~<40    | 高度污染 |
| 2  | 2~<5  | 中度污染    | 5  | $\geq 40$ | 极度污染 |
| 3  | 5~<20 | 显著污染    |    |           |      |

**1.3.5 地理探测器** 地理探测器(geographical detectors)是一种用来探测空间分异性以及揭示因变量背后驱动因素的一种新型统计方法<sup>[12]</sup>. 采用分异及因子探测,解释各因子对研究区空间变异的影响程度,并检验某一风险因素  $X$  能否解释重金属生态风险  $Y$  的空间格局,利用 GeoDetector 软件进行分析,所采用的计算公式为:

$$q = 1 - \frac{\sum_{s=1}^N N_s \sigma_s^2}{N \sigma^2}, \quad (6)$$

式中:  $q$  为风险因子对  $Y$  的影响程度,范围在  $[0, 1]$  之间,较大的  $q$  值表明自变量  $X$  对因变量  $Y$  的影响更为显著;  $N$  为样本个数;  $N_s$  为在分层  $S$  中样本的个数;  $\sigma^2$  为全区  $Y$  的方差;  $\sigma_s^2$  为在分层  $S$  中  $Y$  的方差.

**1.3.6 PMF 模型** 正交矩阵因子分解法(positive matrix factorization)即 PMF 模型是由 Paatero 等<sup>[13]</sup>提出的一种对污染源定量化解析的方法,主要用来解析重金属污染来源及其贡献率. 本研究使用美国环境保护署(EPA)开发的 PMF 5.0 来分析,其计算公式为:

$$X_{ij} = \sum_{k=1}^n g_{ik} f_{kj} + e_{ij}, \quad (7)$$

式中:  $X_{ij}$  为第  $i$  个样品中测量的重金属  $j$  的浓度;  $g_{ik}$  为第  $i$  个样品中因子  $k$  的污染贡献量;  $f_{kj}$  为因子  $k$  中重金属  $j$  的含量;  $e_{ij}$  为第  $i$  个样品中重金属  $j$  的残差值;  $n$  为因子个数.

$$Q = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n \left( \frac{e_{ij}}{u_{ij}} \right)^2, \quad (8)$$

式中:  $Q$  为目标函数;  $u_{ij}$  为样品  $i$  中  $j$  元素的不确定度;  $m$  为样品个数. 如果元素含量小于或等于检出限 ( $MDL$ ) 时, 不确定度一般设置为  $MDL$  的  $5/6$ . 当元素含量大于  $MDL$  时, 则不确定度的计算公式为:

$$u_{ij} = \sqrt{(\delta \times C)^2 + (0.5MDL)^2}, \quad (9)$$

式中:  $\delta$  为相对标准偏差, 本研究取 10%;  $C$  为元素含量.

## 2 结果与讨论

**2.1 重金属空间分布** 对研究区重金属区域分布特征的研究也是地球化学的一项重要内容, 可以帮助了解同一地区不同重金属含量及不同地区之间重金属含量的变化情况. 对研究区内 613 个表层沉积物重金属 (As、Cd、Cr、Cu、Hg、Pb 和 Zn) 浓度和有机碳含量测试结果进行统计, 其结果见表 4. 从表 4 可以看出各重金属元素含量范围: As 为  $0.01 \sim 34.88 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (平均  $4.80 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ); Cd 为  $0.001 \sim 1.416 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (平均  $0.03 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ); Cr 为  $0.3 \sim 512.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (平均  $24.97 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ); Cu 为  $0.32 \sim 51.16 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (平均  $4.72 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ); Hg 为  $0.001 \sim 0.265 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (平均  $0.01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ); Pb 为  $1.1 \sim 287.7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (平均  $13.70 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ); Zn 为  $2 \sim 335.9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (平均  $18.35 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ).

表 4 研究区内表层沉积物中的重金属和 Corg 含量

单位:  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

|      | As     | Cd    | Cr      | Cu     | Hg    | Pb      | Zn      | Corg  |
|------|--------|-------|---------|--------|-------|---------|---------|-------|
| 最大值  | 34.880 | 1.420 | 512.300 | 51.160 | 0.270 | 287.700 | 335.900 | 4.650 |
| 最小值  | 0.010  | 0.001 | 0.300   | 0.320  | 0.001 | 1.100   | 2.000   | 0.010 |
| 平均值  | 4.800  | 0.030 | 24.970  | 4.720  | 0.010 | 13.700  | 18.350  | 0.240 |
| 标准偏差 | 3.410  | 0.070 | 42.530  | 6.830  | 0.020 | 15.460  | 24.400  | 0.490 |

注: 表中所示含量及下文讨论所用数据皆为干质量状态下测得.

图 2 为潮滩中重金属和 Corg 浓度的空间分布图, 从图 2 可以看出沉积物中各重金属元素的区域变化特征为: As 的最大浓度出现在文昌市, 整体含量较低, 在研究区内没有超标站位; Cd 和 Hg 的含量分布与 As 相似, 研究区内整体含量较低, Cd 最大浓度出现在万宁市筐箩礁附近, Hg 最大浓度出现在海口市东寨港, 这 2 个站位符合国家二类标准, 其余均符合国家一类标准; Pb 有 2 个站位含量较高, 出现在陵水黎族自治县, 其中在水口港陵水河入海口处含量超国家三类标准, 其余 611 个站位均符合国家一类标准; Cu 和 Zn 的区域分布特征较为相似, 高浓度主要存在于海南省北部地区, 在南部及中部港口附近有零星高值分布, 但都符合国家二类标准.

总体上, 大部分污染物均符合海洋沉积物一类标准, 且整体上呈现出北部含量高于南部的现象, 与 Xu 等<sup>[14]</sup>在 2018 年的研究仍一致. 可能有两个因素: 一是南部海岸沿线相对较为破碎, 岛屿众多, 该区域常常受到开阔南海的直接影响, 海浪较强, 滩涂往往由珊瑚沙构成<sup>[15]</sup>, 而北部受珠江流域等较大河流的影响, 输送大量泥沙, 使北部多为泥质沙, 其对重金属的吸附能力和富集能力通常会高于珊瑚沙. 另一方面, 北部富有机质的泥质滩涂为红树林等海岸带植物提供良好的生存条件, 其通过根系和生物过滤作用吸附和积累重金属, 导致北部重金属含量高于南部.

另外, 有研究表明: 海南岛东部从文昌市至三亚市, 西部从澄迈县到东方市的近岸海域都属于海草分布区, 其中东部海域有连片的海草床. 而经研究人员实地调查发现, 临高县海域的海草破坏较为严重, 基本不能成为海草床<sup>[16]</sup>. 本研究结果显示在东部海域各重金属浓度较低, 很可能是因为海草床具有重金属的积累和富集作用, 与许战州等<sup>[17]</sup>的研究结果一致.

尤其对于工业活动较多的洋浦湾, 虽大部分重金属都未超海洋沉积物一类标准, 但通过图 2 发现洋浦湾重金属 Cu 和 Zn 含量相对而言比其他重金属浓度高, 可能与洋浦在 1990 年末开始大力发展港口建设, 一系列有色金属冶炼、石油化工等企业入驻, 加上滩涂养殖和海洋船只的运输和物流活动有关. 本研究数据显示重金属污染尚未超海洋沉积物一类标准, 可能是海南岛北部沉积物粒度较南部粗缓解了重金属在该区的聚集<sup>[14]</sup>, 因为重金属的分布存在粒度效应.

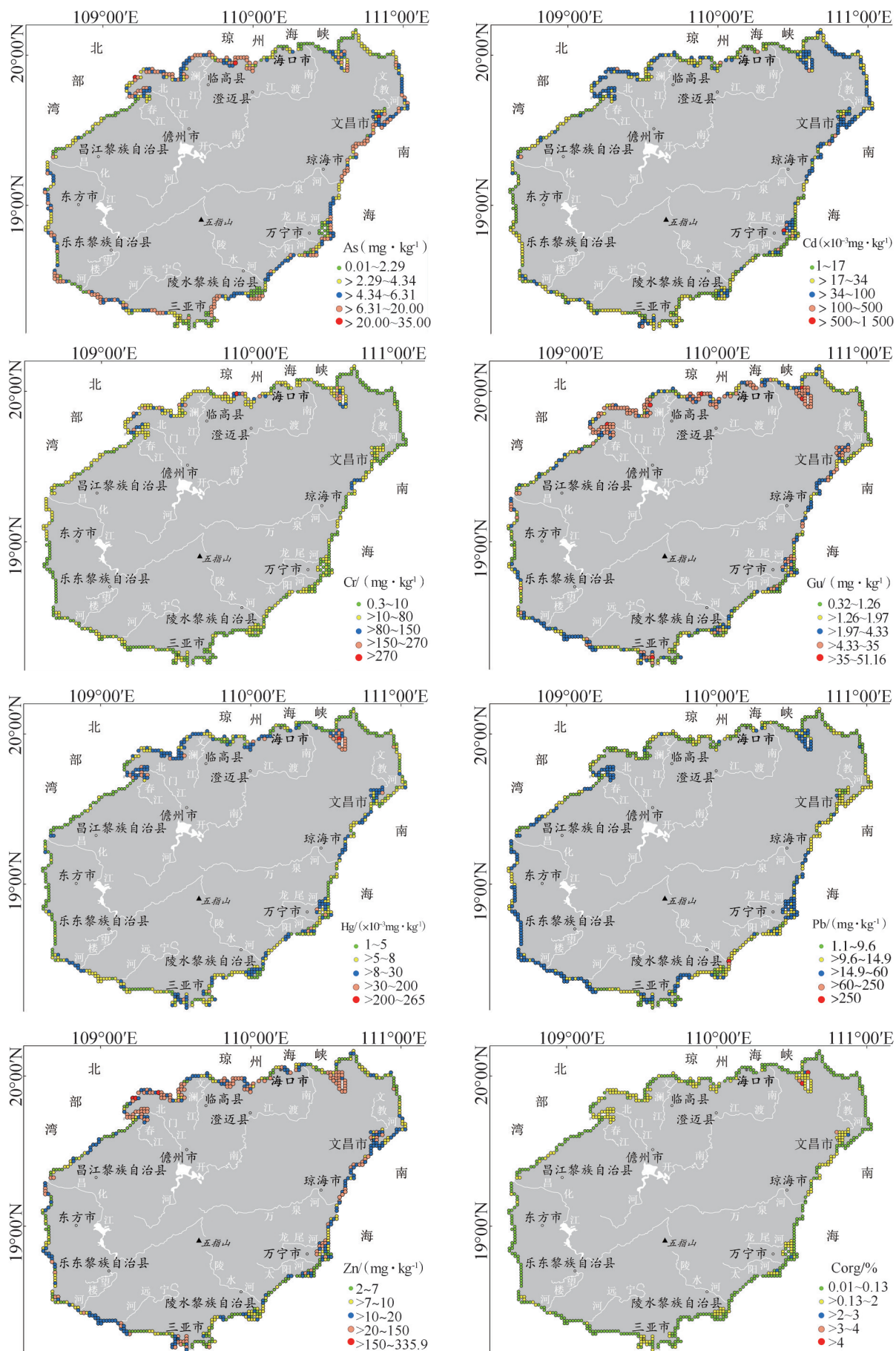


图2 海南岛潮滩中重金属和Corg浓度的空间分布示意图(审图号:GS(2022)3124号)

研究区 pH 范围为 3.46~9.45, 平均 pH 为 8.11. Corg 浓度范围为 0.01%~4.65%, 平均值为 0.24%, 在海口市东寨港和文昌市出现最高浓度, 标准偏差为 0.49, 与吕丽平等<sup>[18]</sup>得出的结果海南岛整体有机碳分布北部区域高于南部区域一致.

### 2.2 重金属源汇转化驱动因素

**2.2.1 重金属源汇识别** 将数据导入 PMF5.0 软件后, 所有元素信噪比 ( $R_{SN}$ ) 均大于 1, 归类为“Strong”, 分别设置因子数为 2~5 进行 20 次迭代运算, 当因子数为 5 时  $Q$  值开始出现明显变化, 且在因子数为 4 时组分残差基本分布在 (-3, 3) 中, 因此本研究因子数设为 4. 图 3 显示了各因子对研究区重金属来源的贡献, 可以看出: Ni、Cr、Cu 和 Zn 在因子 1 中所占比例最高; Hg 在因子 2 中所占的比例最高; As 在因子 3 中所占的比例最高; Cd 和 Pb 在因子 4 中所占比例最高.

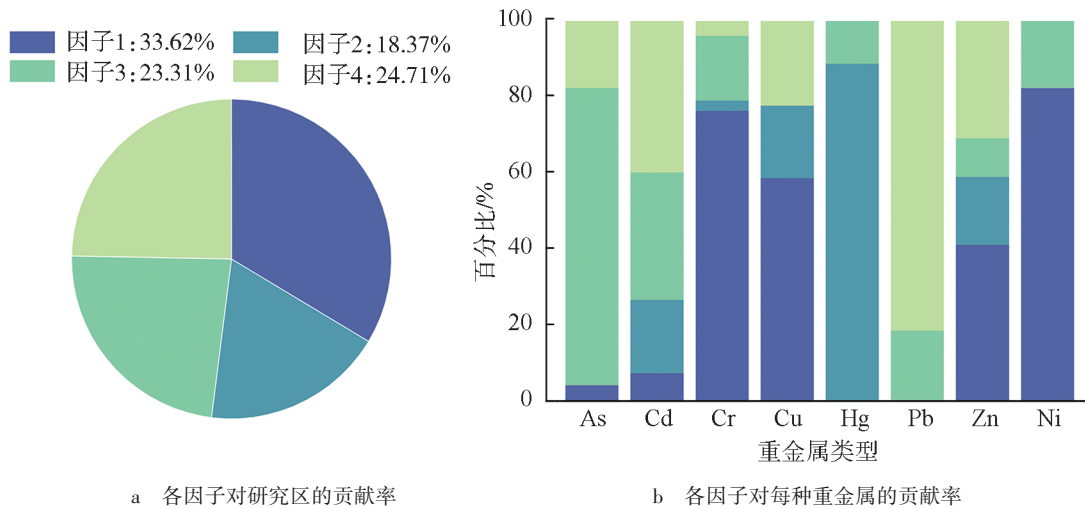


图 3 基于 PMF 模型的研究区污染因子贡献率

Ni、Cr、Cu 和 Zn 在因子 1 中的载荷较高, 其贡献率分别为 81.95%、76.04%、58.42% 和 40.98% (见图 3), 同时四者具有极显著的相关性 (图 4), 表明四者之间存在较高的同源性. 通过分析其含量空间分布 (图 2) 发现, 高值区岩石类型多为玄武岩, 有研究表明: 玄武岩基岩及其发育形成的土壤 Ni、Cr 和 Zn 含量较高, 认为 Cr 和 Ni 主要为自然来源的元素, 受成土母质的影响<sup>[19]</sup>. 进一步说明这 4 种元素主要来源为土壤母质, 因此将因子 1 设为自然母质源.

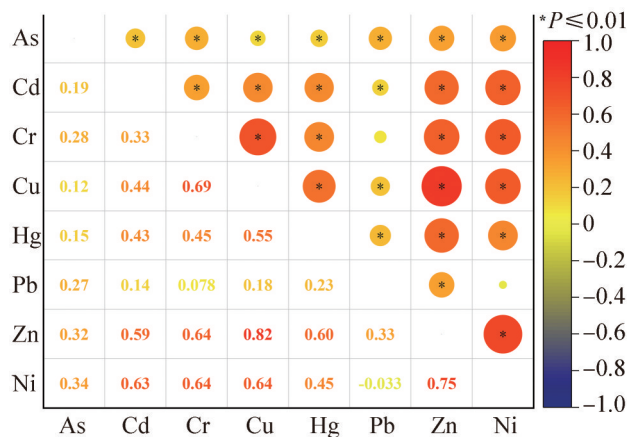


图 4 潮滩表层沉积物重金属相关性分析



图 5 Hg 含量高值点与红树林分布示意图

通过研究区 Hg 的空间分布 (图 2) 发现, 其含量高值区与红树林湿地分布区一致性较高 (图 5). 有研究表明: 红树植物对 Hg 有较高的耐性, 其总汞含量远高于陆生植物, 且在实验室条件下红树幼苗对 Hg 有较高的吸收和富集能力<sup>[20]</sup>. Qiu 等<sup>[21]</sup>发现在海南红树林中 Hg 在沉积物中的累积因子是最大的. 本研究也发现: Hg 含量高值区也分布于红树林湿地分布区 (图 5), 由此可以推测红树林湿地生态系统很有可能是污

染元素 Hg 的汇. 对土壤中 Hg 的来源研究表明: 农田区域中 Hg 浓度较高的污染主要由有机肥的施用引起, 同时杀虫剂和杀菌剂的使用也可能带来严重的农用土壤 Hg 污染问题, 说明土壤中 Hg 元素含量与农业生产密切相关. 同时因子 2 对 Cu 和 Zn 也存在一定贡献, Cu 和 Zn 通常是饲料添加剂、鱼饵和鱼药等的重要组成元素, 研究区虾塘和渔排养殖区分布广泛, 同时蔡继哈等<sup>[22]</sup>发现, 水产养殖区 Cu、Zn 的浓度大于非养殖区. 综上所述, 将因子 2 设为农业源.

因子 3 占总来源的 23.31%, 对 As 的贡献率为 77.82%. 研究区 As 的 EF 值是 7 种元素中最大的, 说明 As 在研究区内富集并且受人类活动影响很大. 人类的工农业活动会在相当程度上对当地土壤中的 As 浓度造成影响, 主要包括矿物开采冶炼、含砷农药和肥料的使用、电子工业和木材防腐中的应用等, 根据海南省第一次全国污染源普查公报, 木材加工及木、竹、藤、棕、草制品业占工业污染源普查对象数量的 7.3%. 另外, 海南岛主要工业产品水泥产量远远高于其他工业产品, 在水泥生产中也会产生不挥发类的 As. 同时, 农业作为海南经济的基础产业、支柱产业和优势产业, 使得在生产过程中需要施用大量农药和化肥, 其中杀虫剂和除草剂中含有大量无机砷化合物, 许多研究表明: 磷肥也是 As 进入土壤生态系统的重要途径<sup>[23]</sup>. 因此, 将因子 3 设为工业和农业活动的混合来源.

因子 4 对 Pb 的贡献程度最高, 为 81.45%, Pb 来源主要有汽车尾气排放与海上交通污染, 海南岛建有海南环岛高速公路与铁路, 且研究区港口众多, 作业船舶及渔船活动频繁, 有研究证明: 交通活动密集的地区 Pb 污染较为严重. 郭广慧等<sup>[24]</sup>发现公路交通还会对公路两侧土壤造成 Cd、Zn 和 Cu 污染, 通过 PMF 模型结果可见, 因子 4 对以上 3 种重金属也存在较高贡献, 因此将因子 4 设为交通污染源.

**2.2.2 影响重金属生态风险的因素** 人类活动对土壤(沉积物)的影响是评价生态风险的重要因素, 本研究主要讨论 Al、Hg、As、Pb 和 pH 对生态危害指数(RI)的影响, 通过 GeoDetector 软件分析得出其影响从大到小依次为: Hg(0.447),  $Al_2O_3$ (0.417), As(0.158), pH(0.057), Pb(0.041).

通过图 6 可以看出: Al 作为土壤母质源的代表对生态风险的影响较大. 与中国华南地区土壤母质对当地污染贡献最大, 工业活动、水产养殖和交通排放对其也有一定影响的认识一致<sup>[25]</sup>. Rogers 等<sup>[26]</sup>的研究表明: 含汞化肥和农药是造成土壤中含汞量增加的重要原因. 虽然现在包括中国在内的许多国家已经停止了含 Hg 农药的使用, 但其污染效应将会是长期存在的, 所以将 Hg 作为农业生产的代表元素. 农业生产中所施用的化肥和农药、污泥以及灌溉用水等都会向土壤中输入重金属元素, 结合图 6 可以看出, 农业原因对本研究区重金属污染的生态风险影响最大.

由于 pH 可以影响土壤和沉积物中重金属的溶解、沉淀、吸附和化学反应, 因此 pH 也可以影响重金属的生态风险, 但在本研究中 pH 对当地生态风险的影响并不高(图 6). 公路交通的汽车尾气排放是土壤重金属污染的一个重要来源, 越来越影响大气中 Pb、Cu、Zn 和 Cd 等重金属的含量. 自 20 世纪 70 年代以来, 含铅汽油的使用在世界范围内受到限制, 但至今仍仍是 Pb 污染的一个重要来源. 邱敏娴<sup>[27]</sup>在研究中通过铅同位素示踪时发现: Pb 污染主要受汽车尾气和工业生产的影响, 并且在交通繁忙地带采样点的污染最为严重. 在本研究中 Pb 对生态风险的影响程度相对较小(图 6).

综上所述, 研究区重金属污染受农业活动和当地母岩玄武岩风化作用双重驱动, 工业生产也对当地土壤重金属形成有一定的影响.

## 2.3 重金属污染评价

**2.3.1 地质过程对重金属分布的影响** 图 7 为根据研究区重金属元素测定值和地质累积公式计算的结

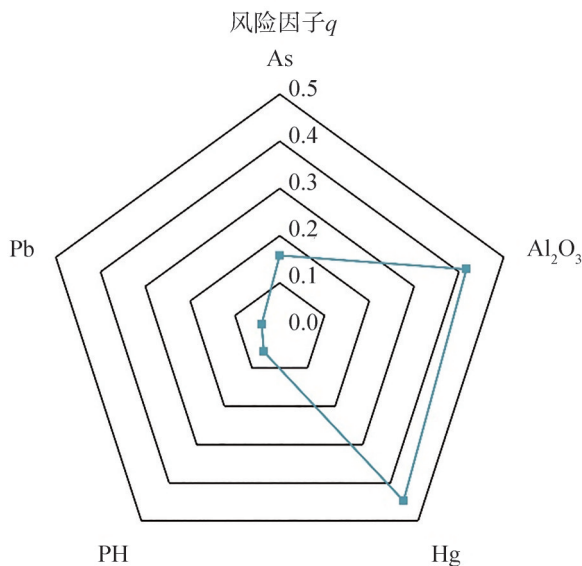


图 6 影响潮滩土壤重金属生态风险的因素

果,其地质累积指数从大到小依次为:As,Cd,Pb,Zn,Cr,Cu,Hg. 其中:Pb和Hg元素在研究区内总体上都属于无污染状态;As、Cd、Cu和Zn元素各有约1.7%的站位形成了轻度污染;Cr元素有4.9%的站位形成轻度污染,2.3%的站位地质累积指数介于1~2之间,属于偏中度污染. 该方法计算结果显示:污染区域主要位于海南省北部儋州市、临高县、澄迈县、海口市北部潮滩及文昌市南部潮滩,可能与该地区所处地质环境主要以玄武岩为主有关,玄武岩基岩及其发育形成的土壤具有高含量的Cr和Zn,玄武岩基岩经过风化,使得研究区内Cr、Zn元素含量较高. 结合PMF方法分析,母质源在4个因子中占比达33.62%(图4),但Pb、As和Cd元素在绝大部分站位仍属于无污染状态,说明研究区总体上污染程度低.

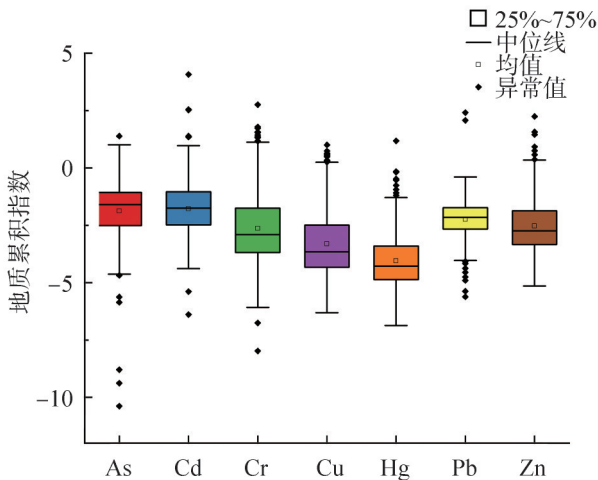


图7 各重金属地质累积指数( $I_{geo}$ )分布

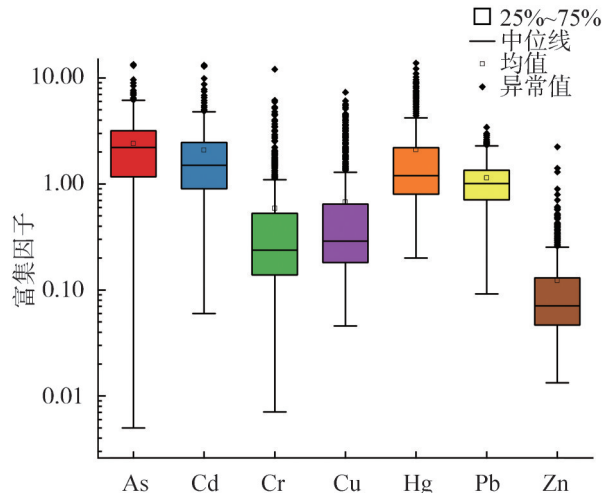


图8 各重金属富集系数( $EF$ )分布

**2.3.2 人类活动对重金属分布影响** 通过选择Al作为参比元素,计算各重金属元素的富集系数 $EF$ 分布如图8所示. 对于大多数重金属元素,如Cu、Hg、Pb和Zn,其富集系数大多小于2. 结果表明:海南岛潮滩表层沉积物中以上4个重金属元素处于无污染-弱污染水平. As、Cd和Cr富集系数在部分点位高于2,甚至达到显著污染水平,说明As、Cd和Cr在部分地区可能受人类活动影响较大. 有研究表明:养殖池塘沉积物中主要污染物质为Cd和Cr<sup>[28]</sup>,由于研究区沿岸渔排养殖、虾塘较多,可能导致二者在部分点位污染程度较高. 整体来看,除部分站位外,大部分元素处于无污染水平,小部分属于中度污染,根据富集系数从大到小依次为:As,Cd,Hg,Pb,Cu,Cr,Zn.

**2.3.3 研究区重金属潜在生态危害评价** 根据研究区表层沉积物重金属元素的测定值和潜在生态风险计算公式计算结果如表5所示. 可以发现:As、Cr、Cu、Pb和Zn元素的 $E_r^m$ 值均<40,就单个重金属生态风险系数来评价,生态危害程度较低. Hg有5个站位达到中风险程度,1个站位达到较重风险程度;Cd有21个站位达到中风险程度,4个站位达到较重风险程度,2个站位达重风险程度,1个站位达到严重风险程度(如图9).  $RI$ 平均值为34.03,远小于150,总体上属于低生态风险程度. 但仍有3个站位达到中风险程度,1个站位达到重风险程度,1个站位达到严重风险程度,后两个站位位于万宁市小海湾附近,与林钟扬等<sup>[29]</sup>发现小海的沉积环境已受到较为

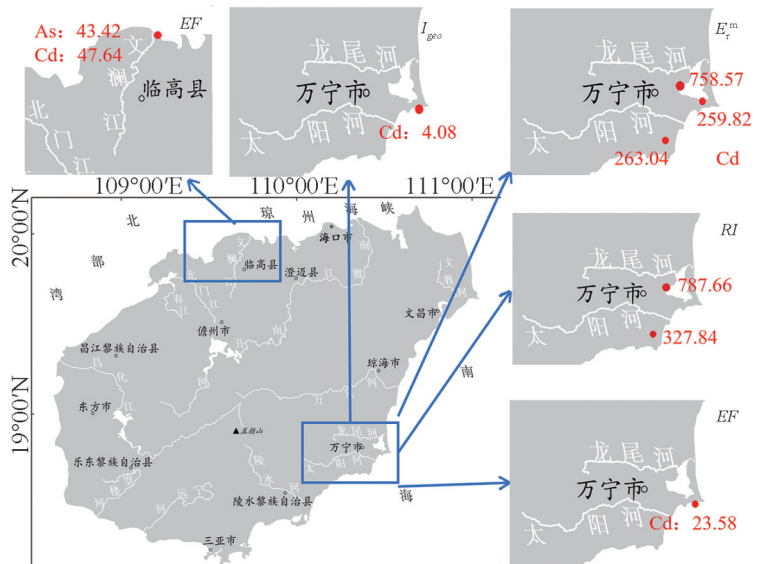


图9 各污染评价方法高值区分布(审图号:GS(2022)3124号)

严重的破坏相一致. 因此, 研究区内重金属总的潜在生态风险程度低. 根据潜在生态危害系数从大到小依次为: Cd, Hg, As, Pb, Cu, Cr, Zn. 然而 Cai 等<sup>[30]</sup>在 2021 年的研究发现 Cr 的潜在生态风险较高, 说明近几年海南岛 Cr 的风险上升, 建议相关部门对此产生重视.

表 5 研究区内重金属潜在生态风险程度

|     | $E_r^m$ |        |       |       |        |       |      | $RI$   |
|-----|---------|--------|-------|-------|--------|-------|------|--------|
|     | As      | Cd     | Cr    | Cu    | Hg     | Pb    | Zn   |        |
| 平均值 | 5.39    | 18.57  | 0.99  | 1.39  | 5.40   | 1.90  | 0.39 | 34.03  |
| 最大值 | 39.19   | 758.57 | 20.29 | 15.05 | 135.90 | 39.96 | 7.10 | 787.66 |
| 最小值 | 0.01    | 0.54   | 0.01  | 0.09  | 0.51   | 0.15  | 0.04 | 4.97   |

如图 9 所示, 结合多种方法对研究区重金属污染现状分析发现, 污染较为严重的地点位于万宁市小海湾中部海域和南部海域以及临高县文澜江入海口处. 不同方法计算得出的污染程度见表 6. 林钟扬等<sup>[29]</sup>2011 年发现小海湾中部附近海域和北坡镇沿岸 Cd 和 Hg 元素污染属于中等生态风险, 且部分站位属于强生态风险, 与本研究相似, 原因可能是北坡镇附近工业区向附近排放含有 Cd 污染物的污水有关, 而北部污染较小可能因为处于入海口, 受潮汐水动力的作用, 使部分污染物得以稀释. 文求信等<sup>[31]</sup>在 2023 年发现万宁海域 Cd 和 Hg 的部分站位属于中级潜在生态风险, 说明近几年 Cd 的污染状况有所好转.

表 6 各污染评价方法得出的污染及危害程度

| 地点及采样<br>点编号 | 万宁市小海湾 |          |           |           | 临高县             |
|--------------|--------|----------|-----------|-----------|-----------------|
|              | 335    | 336      | 343       | 353       | 173             |
| $I_{geo}$    | 重度污染   |          |           |           |                 |
| $E_r^m$      |        | Cd 重生态风险 | Cd 较重生态风险 | Cd 较重生态风险 |                 |
| $RI$         |        | 严重潜在生态风险 | 重潜在生态风险   |           |                 |
| $EF$         | 高度污染   |          |           |           | As 极度污染 Cd 极度污染 |

### 3 结 论

(1) 海南岛潮滩重金属污染水平总体上污染状况较轻, 绝大部分站位都符合海洋沉积物一类质量标准, 少数站位存在超标情况, 其中 Cr 元素在澄迈县马袅港附近超三类标准, Pb 元素在陵水黎族自治县陵水河入海口超三类标准.

(2) 通过地质累积指数法计算, As、Cd 和 Pb 较其他元素污染程度更大; 利用富集因子法剔除粒度效应计算可知: As、Cd 和 Hg 在部分地区受人类活动和生物富集影响较大导致污染程度较高, 特别是在红树林分布区, 存在较高的 Hg 含量分布, 红树林湿地很可能是重金属 Hg 元素的汇. 潜在生态危害指数法结果显示, 污染程度较高的重金属为 Cd、Hg 和 As. 总体来看, As 和 Cd 污染最高. 通过多种评价方法分析, 位于万宁市小海湾附近污染较为严重, 应引起重视.

(3) PMF 模型结果显示: 自然源、农业源、工业和农业混合源与交通源对海南岛潮滩沉积物重金属的贡献率分别为 33.62%、18.37%、23.31% 和 24.71%.

### 参考文献:

- [1] 韩倩倩, 牛振国. 基于潮位校正的中国潮间带模拟数据集[J]. 全球变化数据学报(中英文), 2019, 3(1): 42-47, 151-156.
- [2] ANDERSEN J H, HARVEY T, MURRAY C, et al. Contaminants in Europe's Seas moving towards a clean, non-toxic marine environment: Key messages and executive summary[R]. Denmark: European Environment Agency, 2019:6-8.
- [3] NIX, ZHAO G M, YES Y, et al. Spatial distribution and sources of heavy metals in the sediment and soils of the Yancheng coastal ecosystem and associated ecological risks[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2023, 30(7): 18843-18860.
- [4] 刘柄麟, 张振克, 纪学朋, 等. 海岸带国土空间开发适宜性评价及功能空间配置: 以海南岛为例[J]. 自然资源学报, 2022, 37(4): 862-879.

- [5] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 海洋调查规范 第8部分:海洋地质地球物理调查:GB/T 12763.8—2007[S]. 北京:中国标准出版社,2008:2-1.
- [6] 国家市场监督管理总局,中国国家标准化管理委员会. 海洋监测规范 第3部分:样品采集、贮存与运输:GB 17378.3—2007[S]. 北京:中国标准出版社,2008:5-1.
- [7] 国家市场监督管理总局. 海洋沉积物质量:GB 18668—2002[S]. 北京:中国标准出版社,2004:10-1.
- [8] MULLER G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River[J]. *GeoJournal*, 1969,2: 108-118.
- [9] 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.
- [10] HAKANSON L. An ecological risk index for aquatic pollution control. a sedimentological approach [J]. *Water Research*, 1980, 14(8): 975-1001.
- [11] ZOLLER W H, GLADNEY E S, DUCE R A. Atmospheric concentrations and sources of trace metals at the South pole[J]. *Science*, 1974, 183(4121): 198-200.
- [12] 王劲峰,徐成东. 地理探测器:原理与展望[J]. *地理学报*, 2017, 72(1): 116-134.
- [13] PAATERO P, TAPPER U. Positive matrix factorization: a non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values[J]. *Environmetrics*, 1994, 5(2): 111-126.
- [14] XU F J, HU B Q, DOU Y G, et al. Prehistoric heavy metal pollution on the continental shelf off Hainan Island, South China Sea: from natural to anthropogenic impacts around 4. 0 kyr BP[J]. *The Holocene*, 2018, 28(3): 455-463.
- [15] WANG Y, SHEN J W, LONG J P. Ecological-sedimentary zonations and carbonate deposition, Xiaodonghai Reef Flat, Sanya, Hainan Island, China[J]. *Science China Earth Sciences*, 2011, 54(3): 359-371.
- [16] HUANG X P, HUANG L M, LI Y H, et al. Main seagrass beds and threats to their habitats in the coastal sea of South China [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2006, 51(2): 136-142.
- [17] 许战州,朱艾嘉,蔡伟叙,等. 流沙湾海草床重金属富集特征[J]. *生态学报*, 2011, 31(23): 259-265.
- [18] 吕丽平,王登峰,魏志远,等. 近20年海南岛土壤有机碳时空变异[J]. *热带作物学报*, 2016, 37(2): 338-344.
- [19] 吕建树,何华春. 江苏海岸带土壤重金属来源解析及空间分布[J]. *环境科学*, 2018, 39(6): 2853-2864.
- [20] 丁振华,刘金铃,李柳强,等. 中国主要红树植物中汞含量特征与沉积物汞形态之间的关系[J]. *环境科学*, 2010, 31(9): 2234-2239.
- [21] QIU Y W, YU K F, ZHANG G, et al. Accumulation and partitioning of seven trace metals in mangroves and sediment cores from three estuarine wetlands of Hainan Island, China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 190(1/2/3): 631-638. DOI: 10. 1016/j. jhazmat. 2011. 03. 091.
- [22] 蔡继晗,李凯,郑向勇,等. 水产养殖重金属污染现状及治理技术研究进展[J]. *水产科学*, 2010, 29(12): 749-752.
- [23] MATSCHULLAT J. Arsenic in the geosphere: a review[J]. *The Science of the Total Environment*, 2000, 249(1/2/3): 297-312. DOI:10. 1016/s0048-9697(99)00524-0.
- [24] 郭广慧,雷梅,陈同斌,等. 交通活动对公路两侧土壤和灰尘中重金属含量的影响[J]. *环境科学学报*, 2008, 28(10): 1937-1945.
- [25] 陈雅丽,翁莉萍,马杰,等. 近十年中国土壤重金属污染源解析研究进展[J]. *农业环境科学学报*, 2019, 38(10): 2219-2238.
- [26] ROGERS R D, MC Farlane J C. Factors influencing the volatilization of mercury from soil[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1979, 8(2): 255-260.
- [27] 邱敏嫻. 泉州湾潮间带沉积物重金属污染及Pb-Sr同位素示踪研究[D]. 泉州:华侨大学,2013.
- [28] 尹平河,赵玲, YU Qi-ming, 等. 海藻生物吸附废水中铅、铜和镉的研究[J]. *海洋环境科学*, 2000, 19(3): 11-15.
- [29] 林钟扬,倪建宇,时连强,等. 海南小海表层沉积环境及重金属污染综合评价[J]. *海洋学研究*, 2011, 29(2): 12-23.
- [30] CAI P J, CAI G Q, CHEN X, et al. The concentration distribution and biohazard assessment of heavy metal elements in surface sediments from the continental shelf of Hainan Island[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2021, 166: 112254.
- [31] 文求信,王言思,吴淑倩,等. 海南万宁乌场海域海水及沉积物重金属含量分析[J]. *海洋技术学报*, 2023, 42(5): 79-85.

## Distribution of heavy metals in tidal flats wetlands around Hainan Island and analysis of their sources and sinks

LIU Mingfu<sup>1,2,3</sup>, YE Siyuan<sup>2,3\*</sup>, DING Xigui<sup>2,3</sup>, YUAN Hongming<sup>2,3</sup>, ZHAO Guangming<sup>2,3</sup>, WEI Shiping<sup>1</sup>

(1. School of Ocean Sciences, China University of Geosciences, Beijing 100083, China;

2. Key Laboratory of Coastal Wetland Biogeosciences, Qingdao Institute of Marine Geology, China Geological Survey, Qingdao 266071, China;

3. Laboratory for Marine Geology, Laoshan Laboratory, Qingdao 266061, China)

**Abstract:** In order to find out the history of the heavy metal pollution in the tidal flats of Hainan Island and provide the basic data for the monitoring, prevention and control of the pollution in the area, in the report, the geo-accumulation index method, the enrichment factor method, and the potential ecological hazard index method were used to analyze the seven heavy metals in 613 surface sediments in the tidal flats of Hainan Island. The results showed that the heavy metals have the similar geochemical spatial distribution patterns, with an increasing trend from the south to the north. The contribution rates of the heavy metals from the natural sources, the agricultural sources, the industrial and agricultural mixed sources, and the traffic sources to the tidal flats sediments around Hainan Island is 33.62%, 18.37%, 23.31%, and 24.71%, respectively. The overall level of the heavy metal pollution in the study area is low. However, the pollution near the small bay of Wanning City in the southeastern in Hainan Island are serious, the concentrations of some elements exceed Class 3 of the marine sediment quality in some areas. The combined analysis results of the three methods suggested that As and Cd are the most severely polluted heavy metals locally. Combining the data with Geographic Detector, the analysis results indicated that Hg element has the highest potential ecological hazard degree, and it is very likely that the mangrove wetlands distributed in the tidal flats are the sink for Hg element.

**Keywords:** Hainan Island; tidal flats wetlands; heavy metal; pollution coefficient; pollution source

(责任编辑:张秀梅)