

中国红树林湿地沉积物中汞的形态特征、生物可利用性和迁移性

振华^{1,2}, 刘金铃¹, 李柳强^{1,2}, 林慧娜¹, 吴浩^{1,2}, 虎贞贞^{1,2}, 潘家永²

(1. 厦门大学生命科学学院, 福建 厦门 361005 2. 东华理工大学核资源与环境教育部重点实验室, 江西南昌 330013)

摘要: 为了认识红树林表层沉积物中 Hg 的生物地球化学行为, 采用改进的 Tessier 连续浸取法, 对我国主要红树林沉积物中 Hg 的形态特征进行了研究, 并讨论了 Hg 的生物可利用性和迁移性。结果表明: (1) 我国红树林沉积物中的 Hg 绝大部分以易挥发态为主, 具有较高的生物可利用性, 易挥发态 Hg 向大气 Hg 的转化是红树林湿地中汞迁移的主要方式。只有深圳红树林沉积物中的 Hg 以残渣态为主, 次为可交换离子态和碳酸盐结合态, 沉积物中 Hg 主要通过不可溶的固体颗粒物形式迁移, 其生物可利用性较低。(2) 总 Hg 与易挥发态 Hg 呈极显著正相关 ($r = 0.967, p < 0.01$), 碳酸盐结合态 Hg 与铁锰氧化物结合态 Hg 之间存在极显著正相关 ($r = 0.871, p < 0.01$), 有机结合态 Hg 分别与碳酸盐结合态 Hg、铁锰氧化物结合态 Hg 存在极显著正相关 ($r_1 = 0.618, p_1 < 0.01$; $r_2 = 0.686, p_2 < 0.01$); 有机质与总 Hg 存在显著正相关 ($r = 0.526, p < 0.05$)。

关键词: 红树林; 汞; 沉积物; 水; 大气

中图分类号: P734 文献标识码: A 文章编号: 1007-6336(2010)05-0653-04

Speciation, bioaccumulation and transportation of mercury in sediments of mangrove wetlands of China

DING Zhen-hua^{1,2}, LIU Jin-ling¹, LI Liu-qiang^{1,2}, LIN Huo-na¹, WU Hao^{1,2}, HU Zhen-zhen^{1,2}, PAN Jia-yong²

(1. School of Life Science, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 2. Key Laboratory of Nuclear Resources and Environment, East China Institute of Technology, Ministry of Education, Nanchang 330013, China)

Abstract In order to understand the biogeochemical behavior and speciation of mercury in the mangrove sediments from 9 main mangrove wetlands of China were determined with modified Tessier's method. It shows: (1) Two situations were found. One is that mercury exists mainly in volatile form in most mangrove wetlands. That volatile mercury turns into atmospheric mercury is the main transport form for most mangrove wetlands. The mangrove wetlands are the source of global mercury pollution. The mercury in sediments of mangrove wetlands can be bio-accumulated easily. Another situation is that mercury exists mainly in the form of residue which is hard to bio-accumulate typically in Shenzhen mangrove wetlands. The mercury transports in the form of insoluble particles. (2) Significant positive correlation was found between volatile Hg and total Hg ($r = 0.967, p < 0.01$). Carbonate-bound Hg is strongly correlated with Fe-Mn oxide-bound Hg ($r = 0.871, p < 0.01$), and organic matter is significantly correlated with total Hg ($r = 0.526, p < 0.05$). Organic-bound Hg is significantly correlated with carbonate-bound Hg and Fe-Mn oxide bound mercury ($r_1 = 0.618, p_1 < 0.01$; $r_2 = 0.686, p_2 < 0.01$).

Key words mangrove; mercury; sediment; species

红树林湿地是热带亚热带河口、海岸地区重要的生态系统, 是水生生物和鸟类的重要栖息地和食物来源。Hg 是毒性很强的重金属, 可以富集并长期存在于环境和生物体内。湿地土壤和沉积物中 Hg 含量较高, 湿地生态系统是 Hg 重要的源和汇, 湿地在 Hg 的迁移和循环中扮演重要的角色^[1-3]。

1 研究区概况

我国的红树林主要分布于北部湾海岸和海南东海岸, 海南、广东、广西、福建共占全国红树林总面积的 94.2%^[4]。2006~2007 年间, 选择代表性的红树林保护区进行样品采集, 研究区域包括海南三亚、海口, 广东湛江、

收稿日期: 2008-11-04 修订日期: 2009-01-16

基金项目: 国家自然科学基金项目 (40676064, 30530150); 东华理工大学核资源与环境教育部重点实验室开放基金 (070717)

作者简介: 丁振华, 男 (1966-) 博士, 河南省辉县市人, 教授, 主要从事污染生态学, dzl@xmu.edu.cn

深圳、广西大冠沙、山口、北仑河口和福建云霄、浮宫,共四个省区的 10 个红树林自然保护区。

2 样品采集与分析

2007 年 7~8 月在各红树林区沿水流方向选择样地随机采样。按照梅花采样法采集表层沉积物样品 (0~20 cm),所有沉积物样品置于密封的封口袋中,冰盒保存,样品运回实验室后,表层沉积物自然风干后,研磨过 100 目筛,密封备用。

采用浓硝酸-浓硫酸-高锰酸钾消解,冷原子吸收测汞仪测定总 Hg(Hg_T)^[5],每个样品作三个平行样,取平均值。质量由河系沉积物标准样品 GSD1-3 控制。利用 pH 计直接测定沉积物的 pH 值(土水比为 1:2.5);外加热重铬酸钾容量法测定沉积物中到有机质;盐度采用电导法测定,水土比为 5:1^[6]。

考虑到 Hg 容易挥发的特性,对 Tessier 法进行了改动^[7-9],采用连续提取法测定了沉积物中易挥发态 Hg (Hg_{vol}),可交换态 (Hg_{ex}),碳酸盐结合态 (Hg_{carb}),铁锰氧化物态 (Hg_{fm}),有机质结合态 (Hg_{org}),残渣态 (Hg_{resid}) 等 6 种形态的 Hg,具体操作如下:(1) Hg_{vol} 同时取两份 5.0 g 样于 250 mL 烧杯中于 180°C 干燥 48 h 后,一份烘干样品测总 Hg 其与前面所测的总 Hg 差即易挥发气态 $Hg^{[7]}$ 。(2) Hg_{ex} 从另一份烘干的样品中称取沉积物样品 5.0 g 于离心管中加入 1 mol/L $MgCl_2$ 40 mL,振荡 2 h 静置 1 h 离心分离,上清液经消化测定 Hg 含量。残渣清洗后,离心分离供下一步提取。(3) Hg_{carb} 在离心的残渣中,加入 1 mol/L $pH = 5$ 的 NaAc 40 mL (HAc 调节),持续振动 18 h 后,离心分离后取上清液分析,残渣供下一步提取。(4) Hg_{fm} : 加入 0.08 mol/L $NH_2OH \cdot HCl$ 之 50% HA 溶液 40 mL,偶尔搅动于 3.0 h 后离心分离,取上清液分析,残渣供下一步提取。(5) Hg_{org} 加 0.1 mol/L HNO_3 1 mL,再加 30% H_2O_2 液 5 mL,偶尔搅动反应 (HNO_3 调节 $pH = 2$) 2 h 后,加入 5 mL H_2O_2 再偶尔搅动 1 h 冷却后加入 3 mol/L NH_4Ac 之 HNO_3 液 25 mL 并将样品稀释为 40 mL 室温下静置 9 h 后,离心分离并取上清液分析。残渣供下一步提取。(6) Hg_{resid} 将上一步提取的残渣加 10 mL 浓 HNO_3 , 10 mL 浓 H_2SO_4 和 5% 的 $KMnO_4$ 溶液 5 mL 消解后分析。

结果采用 SPSS 进行相关性分析, $p < 0.05$ 表示相关性显著; $p < 0.01$, 表示相关性极显著。

3 结果与讨论

红树林湿地沉积物中的重金属污染物能够长期存在,不仅可能对底栖生物造成危害,影响底栖生物群落结构,而且能够在环境条件变化时重新释放到水体中。目前对于重金属的生物可利用态没有统一的认识,通常将可交换态的重金属离子称为生物易利用态,而残渣态之外的其它形态的重金属称为生物有效态,残渣态为生物不可利用态^[9-11],但也有人把水溶态和可交换态称为生物可利用态^[12]。重金属在沉积物中与各化学相的结合,直接影响着重金属在沉积物中的赋存形态,从而决定着重金属的生物可利用性^[13]。

Hg 对生物的毒性不仅取决于其总量,更重要的是 Hg 的存在形态。不同形态 Hg 的生物可利用性和对生物的毒性不同,易挥发态和可交换态的 Hg 可以直接被生物所利用,毒性最强,碳酸盐结合态 Hg 和铁锰氧化物态结合 Hg 可在还原条件下释放,有机结合态 Hg 比较稳定,较难被生物利用,而残渣态的 Hg 与沉积物的结合最牢固,活性最小,因而毒性最小。我国主要红树林地区表层沉积物中 Hg 形态见表 1。由表 1 可知,中国主要红树林地区表层沉积物 Hg 形态分布大致有两种情况:(1)中国绝大部分红树林湿地中 Hg 以易挥发态为主,如三亚、东寨港、高桥、大冠沙、北仑河口、云霄、浮宫。各地区红树林沉积物中 Hg 主要以易挥发态形式存在,易挥发态 Hg 在 Hg 的所有形态中具有绝对的优势,占总 Hg 的 44%~93%,其次为可交换态、残渣态、有机结合态,除个别样品外,碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态含量普遍很低。(2)以深圳为代表,红树林沉积物中 Hg 主要以残渣态形式存在,其次为有机物结合态或可交换离子态,少量为碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态,易挥发态 Hg 很低。除此之外,山口红树林非常奇特,沉积物中 Hg 的形态分布,没有任何规律。

即使 Hg 都以易挥发态为主,不同地区之间以及同一地区的不同样品之间,沉积物中 Hg 的存在形态还是有比较大的差异,易挥发态 Hg 的含量相差也很大,造成这种情况的原因可能与样品采集点所处的具体位置、污染程度、水动力学条件、沉积过程的差异有关。如 GQ-9 是毁坏红树林而成的荒地土壤, Hg 的存在形式同红树林沉积物有很大的不同,云霄的样品尽管都产自红树林中,但样品间差异很大。

红树林湿地沉积物中易挥发态 Hg 含量占了绝大部分,可能与红树林所处的地理位置有关。红树林地处热带、亚热带,全年气温较高,日照时间长,光化学作用强烈,有利于形成易挥发态 Hg。大冠沙红树林中易挥发态 Hg 的含量很高,只有少量 Hg 以残渣态形式存在,未检出其它形态的 Hg 这可能是与大冠沙沉积物的高含砂量有关,砂粒对 Hg 吸附力小,砂粒与 Hg 呈负相关关系^[14]。同时该地区的主要树种白骨壤十分低矮,林间空隙大,阳光很容易直接照射到沉积物,光化学作用强烈,不利于沉积物中 Hg 的保持,促进了 Hg 的迁移。Gustin 等人通过实验证明在没有植被覆盖到情况下, Hg 的散发量更大^[15]。易挥发态的 Hg 既可以被植物的根系吸收,也可以转化为大气 Hg 被植物叶片吸收^[16],造成生态系统的 Hg 危害。除深圳、山口外,其它各地易挥发态 Hg 的含量都远高于上海土壤中的易挥发态的 Hg 含量^[17],这说明从易挥发态转化为大气 Hg 是红树林湿地沉积物中 Hg 迁移的主要形式,这部分 Hg 经大气环流参与全球循环,从侧面证实了低纬度区湿地是全球 Hg 污染的来源之一。

三亚、北仑河口、高桥、云霄和浮宫红树林区沉积物具有较高比例的可交换态 Hg 但可交换态 Hg 与沉积物中总 Hg 的变化规律并不相同,这与 Shi 等人的研究结果一致^[18]。可交换态 Hg 容易能被生物直接利用,富集在有机体内,通过食物链造成整个生态系统的 Hg 危害。由于同易挥发态 Hg 一样,可交换态 Hg 也很容易被生物直

表 1 中国主要红树林区沉积物中各形态 Hg 含量的分配

Tab 1 Proportion of different species Hg in sediments of main mangrove areas in China

地区	样品号	Hg ^T / × 10 ⁹	Hg-vol/ (%)	Hg-ex/ (%)	Hg-carb/ (%)	Hg-fn/ (%)	Hg-org/ (%)	Hg-resid/ (%)
三亚	SY-8	465.9	87	7	2	1	2	1
	SY-9	203.8	58	26	1	3	6	7
东寨港	DZ-9	530.5	74	2	1	0	3	19
	DZ-11	903.6	95	1	0	1	2	0
	DZ-13	518.6	63	3	3	5	14	12
北仑河口	BL-3	206.1	85	8	1	1	6	0
	BL-4	108.1	55	11	1	6	11	17
大冠沙	DGS-65	27.4	91	0	0	0	0	9
	DGS-61	17.6	92	0	0	0	0	8
山口	SK-3	83.8	8	14	14	14	38	12
	SK-4	108.0	38	12	1	1	15	33
高桥	GQ-1	157.5	50	7	1	1	17	24
	GQ-3	122.2	58	10	1	0	10	22
	GQ-9	132.3	44	11	11	19	15	0
深圳	FT-1	192.9	5	3	3	1	9	78
	FT-4	178.0	0	7	1	1	7	86
云霄	YX-7	60.0	44	26	2	2	26	0
	YX-0	168.6	74	4	1	1	7	14
浮宫	FG-8	279.0	66	7	7	9	11	0
平均		240.64	58	8	2	3	10	19

接利用, 在已分析的所有样品中, 生物易利用态 (易挥发态 + 可交换态) 占总 Hg 含量的 22% ~ 96%, 19 个样品中有 16 个的生物易利用态超过总 Hg 的 50%。整体而言, 红树林湿地沉积物中的 Hg 具有很高的生物有效性, Hg 的生态危害性值得高度关注。

东寨港 DZ-13 高桥、山口、云霄和浮宫红树林区沉积物中有机质和简单硫化物结合态 Hg 占有较大比重。腐殖酸等有机质与 Hg 有很强的结合力, 这部分 Hg 难以被植物吸收利用^[16]; 有机质结合态 Hg 则在一定程度上控制了 Hg 的甲基化过程, Benoit 认为微生物利用 HgS(0) 进行甲基化, 并控制着沉积物中甲基 Hg 的产生^[19], 微生物活动、硫化物的形成在控制河口沉积物中甲基 Hg 产生方面所起的作用至少与总 Hg 含量同等重要^[20]。

除样品 SK-3 和 GQ-9 中碳酸盐结合态和铁锰氧化态 Hg 占有一定比重外, 其他样品中这两种形态的 Hg 很低, 与我国其他地区土壤的研究结果一致^[9, 21]。Fe-Mn 氧化物结合态重金属属于较强的离子键, 不易释放。但当氧化还原电位降低时, 容易被还原并造成环境的二次污染^[22]。由于大多数红树林湿地沉积物偏酸性, 氧化还原电位低, 铁以低价形式存在, 更容易同硫离子形成黄铁矿, 而不是氧化铁, 同时这种环境也不利于碳酸盐的形成, 导致红树林湿地沉积物中铁锰氧化态 Hg 和碳酸盐结合态 Hg 所占总 Hg 比例很低。但碳酸盐结合态 Hg 可以转化为小分子的 Hg^[8], 被生物利用进入食物链。

深圳红树林沉积物中 Hg 主要以残渣态存在, 其次为有机物结合态, 生物易利用态 (易挥发态 + 可交换态) 仅占总 Hg 含量的 7% ~ 10%, 沉积物中 Hg 的生物可利用性很低。这可能是由于由工业污染进入该地区的 Hg 主要是以残渣态形式存在^[14]。在氧化条件下, Hg 能够以任何形态稳定存在, 迁移能力弱, 植物难以吸收^[16]。而深圳红

树林沉积物偏中性 (pH = 6.58), Hg 的溶解度低, 沉积物中 Hg 只能以不可溶固体颗粒物形式进行迁移或者在原地沉积。

红树林沉积物中各形态 Hg 含量及有机物、盐度、pH 之间相关性分析如表 2。总 Hg 与易挥发态 Hg 呈极显著正相关 ($r = 0.967, p < 0.01$), 但是碳酸盐结合态 Hg 与铁锰氧化物结合态 Hg 之间存在极显著正相关 ($r = 0.871, p < 0.01$), 有机结合态 Hg 分别与碳酸盐结合态 Hg、铁锰氧化物结合态 Hg 存在极显著正相关 ($r_1 = 0.618, p_1 < 0.01$; $r_2 = 0.686, p_2 < 0.01$); 有机质与总 Hg 存在显著正相关 ($r = 0.526, p < 0.05$), 与残渣态 Hg 存在极显著正相关 ($r = 0.590, p < 0.01$)。盐度与残渣态 Hg 之间存在极显著正相关 ($r = 0.623, p < 0.01$)。

总 Hg 与易挥发态 Hg 具有相同的变化规律, 这主要是因为红树林地区沉积物中 Hg 主要以易挥发态存在。说明在红树林湿地 Hg 污染越严重, 越容易造成的区域性或全球性到 Hg 污染。

4 结 论

中国主要红树林地区表层沉积物 Hg 的形态特征可分为两种情况: (1) 我国绝大部分红树林沉积物中 Hg 以易挥发态为主, 易挥发态 Hg 转化为大气 Hg 是红树林湿地沉积物中 Hg 的主要迁移形式, 并参与全球 Hg 循环。(2) 以深圳为代表红树林沉积物以残渣态 Hg 为主要存在形式, Hg 主要通过不可溶的固体颗粒物形式迁移。红树林湿地是全球 Hg 污染的重要源地。

红树林湿地中的 Hg 具有较高的生物可利用性。易挥发态 Hg 与总 Hg 极显著正相关, 碳酸盐结合态 Hg 与铁锰氧化物结合态 Hg 存在极显著正相关, 有机结合态 Hg 与碳酸盐结合态 Hg、铁锰氧化物结合态 Hg 极显著正相

表 2 沉积物中各形态 Hg 含量以及有机质、pH、盐度之间的相关系数

Tab 2 Correlation coefficients among different Hg species and organic matter, pH and salinity

	HgT	Hg-vol	Hg-ex	Hg-carb	Hg-fn	Hg-so	Hg-resid	org	pH	S
HgT	1									
Hg-vol	0.967*	1								
Hg-ex	0.177	0.151	1							
Hg-carb	0.233	0.131	0.174	1						
Hg-fn	0.214	0.143	0.222	0.871**	1					
Hg-so	0.381	0.244	0.078	0.618**	0.686**	1				
Hg-resid	0.098	-0.118	-0.178	-0.038	-0.214	0.127	1			
org	0.526*	0.399	-0.076	0.048	-0.101	0.282	0.590*	1		
pH	0.160	0.111	-0.170	0.001	-0.312	0.014	0.329	0.232	1	
S	0.357	0.242	-0.040	-0.311	-0.400	0.167	0.623**	0.885**	0.380	1

注: org表示有机质含量, S表示盐度。* $p < 0.05$ 显著水平, ** $p < 0.01$ 极显著水平, $n = 19$

关; 有机质与总 Hg 存在显著正相关。

致谢: 在野外采样期间得到了广西红树林研究中心范航清研究员、何斌源副研究员、莫竹承副研究员、邱广龙工程师, 东寨港红树林自然保护区黄仲琪主任、钟才荣工程师, 湛江红树林自然保护区林康英局长、陈粤超工程师、林广旋工程师, 漳江口红树林自然保护区的吴秋诚工程师的热心帮助和支持。此外, 厦门大学生命科学学院实验中心的蔡剑怀老师在样品测定过程中给予了详尽的指导和帮助, 在此一并谢过!

参考文献:

- [1] PATERSON M J, RUDD J W M, LOUIS V S T. Increase of total and methylmercury in zooplankton following flooding of peat land reservoir [J]. Environmental Science & Technology, 1998, 32: 3869-3874.
- [2] 王超起, 刘汝海, 吕宪国, 等. 湿地汞环境过程研究进展 [J]. 地球科学进展, 2002, 17(6): 881-885.
- [3] 刘金铃, 丁振华. 汞的甲基化研究进展 [J]. 地球与环境, 2007, 35(3): 215-222.
- [4] 王文卿, 王瑁. 中国红树林 [M]. 北京: 科学出版社, 2007.
- [5] 丁振华, 王文华. 不同消解方法对土壤样品中汞含量测定的影响 [J]. 生态环境, 2003, 12(1): 1-3.
- [6] 中国科学院南京土壤研究所. 土壤理化分析 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1987.
- [7] BIESTER H M. Möglichkeiten der anwendung eines temperaturgesteuerten pyrolyseverfahrens zur bestimmung der bindungsform des quecksilbers in boden und sedimenten [J]. Heidelberger Geowiss 1994, 75: 156.
- [8] 刘俊华, 王文华, 彭安. 土壤中汞生物有效性的研究 [J]. 农业环境保护, 2000, 19: 216-220.
- [9] 丁振华, 王文华, 刘彩娥. 黄浦江江水和沉积物中汞的分布和形态特征 [J]. 环境科学, 2005, 26(5): 62-66.
- [10] LACLAIRE J P, CHANG A C, LEVESQUE C S et al. Correlations between zinc uptake and extracted soil zinc fractions [J]. Soil Science Society of America Journal 1984, 48: 509-513.
- [11] SHUMAN L M. Chemical forms of micronutrients in soils [A]. MORTVEDT J J, COX F R, SHUMAN L M, et al. Micronutrients in Agriculture [M]. 2nd Edition. Madison: Soil Science Society of America, 1991. 113-114.
- [12] 雷鸣, 廖柏寒, 秦普丰. 土壤重金属化学形态的生物可利用性评价 [J]. 生态环境, 2007, 16(5): 1551-1556.
- [13] BRYAN G W, LANGSTON W J. Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom estuaries: A review [J]. Environmental Pollution, 1992, 76(2): 89-131.
- [14] 刘金铃, 丁振华, 李柳强, 等. 中国主要红树林区沉积物粒度特征 [J]. 厦门大学学报 (自然科学版), 2008, 47(6): 891-893.
- [15] GUSTIN M S, ERICKSEN J A, SCHORRAN D E, et al. Application of controlled mesocosms for understanding mercury air-soil-plant exchange [J]. Environ Sci Technol 2004, 38: 6044-6050.
- [16] 王云, 魏复盛. 土壤环境元素化学 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1995.
- [17] DING ZH, TANG QH, LIU CE, et al. Distribution and ecological effect of mercury in Laogang Landfill Shanghai China [J]. Journal of Environmental Sciences 2007, 19(2): 200-204.
- [18] SHI J B, LIANG L N, JIANG G B, et al. The speciation and bioavailability of mercury in sediments of the Hainan River China [J]. Environmental International 2005, 31: 357-365.
- [19] BENOIT J M, GILMOUR C C, MASON R P, et al. Sulfide controls on mercury speciation and the bioavailability in sediment pore waters [J]. Environ Sci Technol 1999, 33: 951-957.
- [20] HEYES A, MASON R P, KME, et al. Mercury methylation in estuaries: insights from using measuring rates using stable mercury isotopes [J]. Marine Chemistry, 2005, 102(1-2): 134-137.
- [21] 侯明, 钱建平, 殷辉安. 桂林市土壤汞存在形态的研究 [J]. 土壤通报, 2005, 36(3): 398-401.
- [22] 王海, 王春霞, 王子健. 太湖表层沉积物中重金属的形态分析 [J]. 环境化学, 2002, 21(5): 430-435.