

# 中国主要红树林湿地中甲基汞的分布特征及影响因素初探

丁振华, 吴浩, 刘洋, 袁彦婷, 张玲

(厦门大学生命科学学院, 厦门 361005)

**摘要:**通过对海南、广东、广西、福建的 8 个主要红树林地区沉积物中甲基汞以及环境因子的研究, 分析了红树林生态系统中甲基汞的分布及其汞的甲基化作用. 结果表明: ①沉积物中总汞和甲基汞的含量分布并不一致. 中国主要红树林区海南(三亚、东寨港)、广东(特呈岛、雷州、高桥、福田)、广西(大冠沙)、福建(浮宫)表层沉积物中甲基汞含量分别为  $(0.24 \pm 0.04)$ 、 $(0.58 \pm 0.27)$ 、 $(0.52 \pm 0.23)$ 、 $(1.56 \pm 0.49)$ 、 $(0.50 \pm 0.25)$ 、 $(1.21 \pm 0.36)$ 、 $(1.86 \pm 1.04)$  和  $(0.47 \pm 0.16)$   $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ . 甲基汞含量有很明显的地域区别, 其含量顺序为大冠沙 > 雷州 > 福田 > 东寨港 > 特呈岛 > 高桥 > 浮宫 > 三亚. 工业和养殖业输入的汞和有机质显著增加了沉积物中甲基汞水平. 对比世界其他河口湿地, 我国红树林湿地沉积物中的甲基汞污染较为严重. ②红树林沉积物的甲基化比率介于 0.11% ~ 7.13%. 甲基化比率顺序由大到小为大冠沙 > 特呈岛 > 雷州 > 福田 > 高桥 > 东寨港 > 三亚 > 浮宫. 甲基化比率与砂粒显著正相关 ( $p < 0.05$ ), 与粉粒和黏粒显著负相关 ( $p < 0.05$ ). ③沉积物中总细菌含量范围为  $2.44 \times 10^{10}$  ~  $1.91 \times 10^{11}$  CFU/g (以干重计, 下同), 浮宫 > 三亚 > 高桥 > 东寨 > 福田 > 大冠沙. 各环境因子对微生物数量的影响无显著差异. 沉积物中 SRB 的含量介于  $1.73 \times 10^4$  ~  $4.92 \times 10^6$  CFU/g, 福田 > 浮宫 > 东寨港 > 三亚 > 高桥 > 大冠沙. 高有机废水是导致沉积物中 SRB 含量增高的主要原因. 沉积物类型对 SRB 在沉积物表层的分布也有较大影响. 甲基汞和环境因子之间并没有明显的相关性, 外源输入是我国红树林湿地沉积物中的甲基汞污染的主要原因.

**关键词:**汞; 甲基汞; 红树林; 沉积物; 影响因素

中图分类号: X132 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)08-1701-07

## Preliminary Study on the Distribution and Impact Factors of Methylmercury in Surficial Sediments from Main Mangrove Wetlands of China

DING Zhen-hua, WU Hao, LIU Yang, YUAN Yan-ting, ZHANG Ling

(School of Life Science, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** Total mercury (THg), methylmercury (MeHg) and environmental factors were determined to study distributions of MeHg and Hg methylation in the sediments from 8 main mangrove areas of China. The results showed that it was not consistent for distributions of THg and MeHg in sediments. Concentrations of MeHg in sediments from Sanya, Dongzhaigang (Hainan Province), Techengdao, Leizhou, Gaoqiao, Futian (Guangdong Province), Daguansha (Guangxi Autonomous Region), Fugong (Fujian Province) were  $(0.24 \pm 0.04)$ ,  $(0.58 \pm 0.27)$ ,  $(0.52 \pm 0.23)$ ,  $(1.56 \pm 0.49)$ ,  $(0.50 \pm 0.25)$ ,  $(1.21 \pm 0.36)$ ,  $(1.86 \pm 1.04)$ ,  $(0.47 \pm 0.16)$   $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$  respectively. There were regional difference in MeHg contents which decreased in the order of Daguansha > Leizhou > Futian > Dongzhaigang > Techengdao > Gaoqiao > Fugong > Sanya. Input of Hg and organic matter from industry and aquaculture may lead to high level of MeHg. Compared with sediments from other estuaries of the world, serious pollution of MeHg was found in mangrove sediments of China. ② % MeHg in mangrove sediments ranged from 0.11% to 7.13%, which decreased in the order of Daguansha > Techengdao > Leizhou > Futian > Gaoqiao > Dongzhaigang > Sanya > Fugong. There was significantly positive correlation between % MeHg and sandy fraction ( $p < 0.05$ ), and significantly negative correlation between % MeHg and silt-clay fraction ( $p < 0.05$ ). ③ Total bacteria (TB) in mangrove sediments ranged from  $2.44 \times 10^{10}$  to  $1.91 \times 10^{11}$  CFU/g (dry weight), TB decreased in the order of Fugong > Sanya > Gaoqiao > Dongzhaigang > Futian > Daguansha. Sulfate-reducing bacterium (SRB) ranged from  $1.73 \times 10^4$  to  $4.92 \times 10^6$  CFU/g, SRB decreased in the order of Futian > Fugong > Dongzhaigang > Sanya > Gaoqiao > Daguansha. Wastewater with high organic matters leads to high SRB. The types of surface sediments also had a great impact on the amount of SRB. There was no significant correlation among MeHg and environmental factors, which indicated that exogenous input is the main cause of MeHg pollution in mangrove sediments.

**Key words:** mercury; methylmercury; mangroves; sediments; impact factors

作为全球性污染物, 汞及其化合物对生物体和人类健康都有很大影响, 汞污染已经成为国际研究的热点问题之一. 湿地生态系统通常被认为是汞的活性库, 它是汞重要的源和汇<sup>[1]</sup>, 并在汞的迁移和

收稿日期: 2009-09-24; 修订日期: 2009-12-24

基金项目: 国家自然科学基金项目 (40676064, 30530150); 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室项目

作者简介: 丁振华 (1966 ~), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为污染生态学. E-mail: dzh@xmu.edu.cn

循环中扮演重要的角色<sup>[2]</sup>。红树林是一种处于海洋生态系统和陆地生态系统动态交界面的湿地生态系统,具有其独特的环境特征:高温潮湿、日照充足、土壤盐渍化、富含有机质的淤泥海滩<sup>[3]</sup>以及周期性遭受海水浸淹的潮间带环境。这一特殊的环境特征使得汞在红树林湿地中的迁移、转化行为具有区别于其他生态系统的特殊性。红树林湿地为水生动物和鸟类提供了丰富的食物来源和重要栖息地,在潮汐作用和海水浸泡作用下,红树林内植物残体中的汞通过厌氧分解,进入水体、大气和沉积物中,并可能进入食物链<sup>[2,4]</sup>,最终危害人体健康。

尽管国内许多学者对于我国红树林湿地中的重金属污染进行了大量研究,但有关汞污染的研究很少,丁振华等<sup>[5]</sup>研究了我国主要红树林湿地上层沉积物中的分布及相关影响因子,但没有涉及甲基汞。本实验选择我国 8 个主要的红树林分布区为研究区域,结合总细菌数(TB)、硫酸盐还原菌(SRB)和主要的环境因素,探讨了我国红树林湿地沉积物中甲基汞的分布特征和影响因素。

## 1 研究区概况

我国红树林分布于海南、广东、广西、福建、浙江及台湾、香港和澳门等 8 省区。主要分布在北部湾海岸(广东湛江、广西沿海及海南的西海岸)和海南东海岸,前者占全国红树林总面积的 70% 以上,后者占全国红树林面积的 12% 左右。选取研究区见图 1,其具体环境特征如下。

(1) 海南东寨港 位于海南岛东北侧,北纬 19°51'~20°01',东经 110°32'~110°55'。热带海洋性气候,年均温度 23.8℃,年均水温度 24.8℃,年均降水量 1 676 mm。东寨港为溺谷型港湾,水体盐度 2.2‰~34.5‰,有珠溪河、桥头河、演丰河等小溪流注入。主要红树植物种类有红海榄、秋茄、木榄、海莲、尖瓣海莲、榄李、桐花树、白骨壤、海漆、老鼠簕。

(2) 海南三亚河 位于海南三亚市,北纬 18°19'~18°37',东经 108°36'~109°46'。热带海洋性季风气候,年均温度 25.4℃,年均降水量 1 279.5 mm。属于河岸红树林,主要红树植物种类有正红树、白骨壤、榄李、角果木、桐花树、海漆。

(3) 广东深圳福田 福田红树林湿地位于深圳湾东北岸,东经 113°45',北纬 22°32',亚热带海洋性季风气候,年均温度 22.5℃,年均水温度 19.6℃,年均降水量 1 927 mm。属河口海湾,平均海水盐度 15.7‰。有深圳河等多条河流入。主要红树植物种类

是秋茄、白骨壤、桐花树、老鼠簕、海漆、木榄、黄槿。其中桐花树、白骨壤和秋茄是优势种。

(4) 广东湛江 包括高桥、雷州和特呈岛等地。北纬 20°14'~21°35',东经 109°40'~110°35'。北热带与南亚热带过渡区的海洋气候类型。年均温度 23℃,年降水量约 1 500 mm。表层海水年均温度 23.7℃,盐度 10‰~20‰。拥有海湾、河口等地貌类型。红树林面积 8 247 hm<sup>2</sup>。红树植物种类为桐花树、白骨壤、红海榄、秋茄、木榄、榄李、老鼠簕、海漆。

(5) 广西大冠沙 位于广西北海市,北纬 21°22'~21°30',东经 109°12'~109°21'。属北热带季风性湿润气候,年均温度 22.4℃,年均降水量 1 667 mm。开阔海岸滩涂,无河流注入。红树林面积约 67 hm<sup>2</sup>。主要植物种类是白骨壤、桐花树、秋茄、红海榄、木榄等。

(6) 福建九龙江口 地处福建省东南部,北纬 24°20'~24°32',东经 117°54'~118°03'。属南亚热带海洋性气候,年均温度 21.0℃,年降水量 1 365 mm。典型河口红树林。红树植物种类为秋茄、白骨壤、桐花树、老鼠簕。

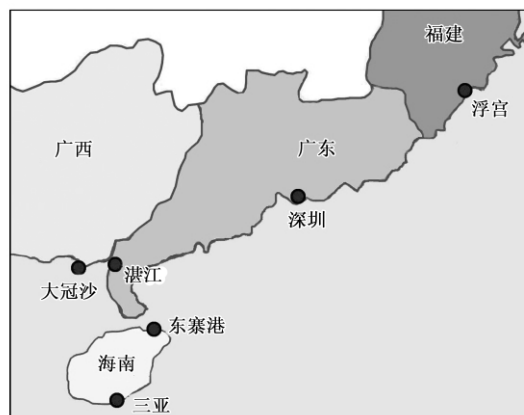


图 1 采样区分布示意

Fig. 1 Distribution of sample sites

## 2 材料与方法

2008 年 7~8 月进行了样品采集,在低潮时按照梅花采样法采集表层沉积物样品(0~20 cm)。采样器具均经过严格清洗。所有沉积物样品置于密封的封口袋中,保存在 0℃ 的冰盒中,带回实验室后,一部分表层沉积物自然风干后,研磨过筛(过 100 目筛),密封备用。另一部分保存于 4℃ 冰箱中,用于测定微生物数量以及甲基汞含量。微生物测定在 1 周内测定完成。

沉积物中总汞含量分析采用浓硝酸-浓硫酸-高锰酸钾消解, F732-V 智能型冷原子吸收测汞仪测定总汞<sup>[6]</sup>, 每个样品 3 个平行样, 取平均值, 检测限为 0.01 ng/g. 利用水系沉积物-GSD1-3 地球化学标准参考样进行质量控制, 推荐值为 0.018 ng/g, 实测值为 0.016 ng/g. 采用萃取-乙基化结合 GC-CVAFS 法测定沉积物和植物中的甲基汞<sup>[7]</sup>, 检测限为 0.6 pg/g, 平均回收率为 97.8%. 利用 DAPI 荧光染色法测定沉积物中 TB 数量<sup>[8]</sup>, 测试瓶培养结合 MPN 计数法分析沉积物中 SRB 的含量<sup>[9]</sup>. 沉积物的 pH 值用 pH 计直接测定(土水比为 1:1.25)<sup>[10]</sup>, 有机质采用用外加加热重铬酸钾容量法测定<sup>[11]</sup>; 盐度采用电导法测定, 水土比为 5:1<sup>[12]</sup>. 总硫采用硫酸钡分光光度比浊法测定<sup>[13]</sup>. 沉积物粒度用 Mastersizer2000 型激光粒度分析仪测定, 粒度分级按照前苏联卡庆斯基土壤粒度分级标准<sup>[14]</sup>, 分为砂粒、粉粒、黏粒 3 个粒级.

表 1 不同红树林区沉积物中的总汞、甲基汞、甲基化率、总有机碳和 pH 值

Table 1 Contents of THg, MeHg, % MeHg, TOC and pH in sediments from different areas

地点	THg/ng·g <sup>-1</sup>	MeHg/ng·g <sup>-1</sup>	甲基化率/%	TOC/%	pH
三亚(2)	164.8 ± 143.9 <sup>[5]</sup>	0.24 ± 0.04	0.15	2.90 ± 2.51	5.80
东寨港(8)	314.1 ± 335.7 <sup>[5]</sup>	0.58 ± 0.27	0.18	4.39 ± 2.97	5.61
特呈岛(5)	36.7 ± 12.5	0.52 ± 0.23	1.42	1.90 ± 1.43	5.55
雷州(9)	170.0 ± 31.5	1.56 ± 0.49	0.92	2.18 ± 1.47	5.84
大冠沙(7)	26.1 ± 18.8 <sup>[5]</sup>	1.86 ± 1.04	7.13	1.49 ± 1.54	5.64
高桥(5)	178.6 ± 127.0 <sup>[5]</sup>	0.50 ± 0.25	0.28	2.39 ± 1.80	5.35
福田(2)	179.9 ± 7.7 <sup>[5]</sup>	1.21 ± 0.36	0.67	3.76 ± 0.75	6.58
浮宫(4)	438.2 ± 147 <sup>[5]</sup>	0.47 ± 0.16	0.11	2.68 ± 0.41	6.82

表层沉积物中甲基汞含量主要与沉积物类型、温度、当地污染程度有关. 海南三亚沉积物属于砂质, 有机物含量低, 对汞的吸附络合能力低. 由于有机质含量低, 微生物数量也相应较低. 砂质沉积物透气性相对较好, 不利于厌氧微生物(如 SRB)的生长. 广东省(特别是雷州、福田)在近几十年工业飞速发展的过程中也带来了较高的汞污染水平, 汞含量增加一定程度上也能使甲基汞含量上升. 而对于广西大冠沙来说, 不发达的工业和较少的陆源污染因素却对应如此高的甲基汞含量似乎有着不同的甲基汞来源. 从海边到岸边, 土壤泥质类型由沙质逐渐变为泥质, 沉积物凋落物的含量呈增加趋势, 甲基汞的含量也是逐渐递增的. 高有机质和泥质的沉积物类型有利于沉积物中积累甲基汞. 福建浮宫近年来工业发展也比较迅速, 九龙江中下游地区陆续建立一些化工企业, 加之近 10 年来迅猛发展的养殖业带来大量的污染物和高浓度有机质废水. 浮宫红树林沉积物中高硫化物含量也对甲基汞的产生起到刺激

实验结果均为风干基, 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. 采用 Excel、SPSS、Origin 软件作图.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 中国主要红树林湿地沉积物中甲基汞的分布特征

我国主要红树林湿地沉积物中的总汞、甲基汞和甲基化比率(% MeHg: 甲基汞与总汞的比值)见表 1. 甲基汞的分布明显与总汞不同, 具有明显的地域区别, 大冠沙最高, 甲基汞高达(1.86 ± 1.04) ng·g<sup>-1</sup>, 雷州甲基汞平均含量为(1.62 ± 0.53) ng·g<sup>-1</sup>; 福田为(1.21 ± 0.36) ng·g<sup>-1</sup>; 三亚甲基汞含量最低为(0.24 ± 0.05) ng·g<sup>-1</sup>. 其含量顺序为大冠沙 > 雷州 > 福田 > 东寨港 > 特呈岛 > 高桥 > 浮宫 > 三亚.

作用, 但是由于浮宫红树林面积比较小, 又处于漳厦水运交通要道上, 受人为扰动比较大, 使得甲基汞在表层沉积物中难以积累. 沉积物中较高的泥质含量、高有机质含量、高汞污染水平是导致红树林沉积物中甲基汞含量上升的主要因素.

#### 3.2 与其他湿地甲基汞含量的比较

比较本研究与欧洲其他河口湿地中甲基汞与总汞含量(表 2), 我国汞污染还是比较严重的, 虽然总汞、甲基汞含量都没达到最大, 但是平均含量都偏高. 污染较重的 Scheldt (Belgium) 和 Tagus (Portugal) 等河口区都与工业汞污染源有关, 因此工业发展带是造成河口区汞污染的主要原因<sup>[15]</sup>. 因此, 广东深圳、雷州等工业发展较快的区域污染也尤其严重, 汞污染与经济发展状况密切相关.

#### 3.3 各地区甲基化比率差异

% MeHg 反映一个地区 MeHg 与 THg 的动态平衡以及汞甲基化的综合水平<sup>[27]</sup>, 对评估该地区汞污染以及食品安全非常有意义. Guimaraes 等<sup>[28]</sup>研究

表 2 与其他河口区的总汞与甲基汞含量比较

Table 2 Contents of THg and MeHg in sediment from estuaries over the world

地点	Hg/mg·kg <sup>-1</sup>	MeHg/μg·kg <sup>-1</sup>	文献
Scheldt (Belgium)	0.14 ~ 1.80	0.8 ~ 6	[16]
Ore (Sweden)	0.03 ~ 0.12	0.01 ~ 1.00	[17]
Krka (Croatia)	0.10 ~ 1.42	0.01 ~ 1.40	[17]
Tagus (Portugal)	0.01 ~ 66.7	0.3 ~ 43	[18 ~ 20]
British estuaries (UK)	0.05 ~ 4.46	0.1 ~ 4.0	[21]
Medway (UK)	0.02 ~ 1.30	—	[22]
Loire (France)	0.04 ~ 0.23	<0.03 ~ 0.3	[23]
Lot-Garonne (France)	0.06 ~ 0.5	—	[24]
Adour (France)	0.004 ~ 1.46	0.1 ~ 1.6	[25]
Seine (France)	0.3 ~ 1.0	0.1 ~ 6.0	[26]
Medway-Horrid Hill (UK)	0.02 ~ 1.2	0.02 ~ 4.3	[15]
福建浮宫	0.25 ~ 0.59	0.36 ~ 0.58	本研究
深圳福田	0.17 ~ 0.19	0.34 ~ 1.36	本研究
海南东寨港	0.01 ~ 0.90	0.18 ~ 1.34	本研究
海南三亚	0.05 ~ 0.47	0.02 ~ 0.44	本研究
广东雷州	0.13 ~ 0.23	0.55 ~ 2.70	本研究
广西大冠沙	0.01 ~ 0.05	0.23 ~ 4.05	本研究
湛江高桥	0.08 ~ 0.43	0.24 ~ 0.91	本研究
湛江特呈岛	0.02 ~ 0.05	0.08 ~ 0.87	本研究

也发现湿地表层沉积物的甲基汞产生率比较低,并且生物可利用性比较低。但我国主要红树林区沉积物的% MeHg 变化范围较大,介于 0.11% ~ 7.13%,在某些地区甲基化程度还是比较高的。

甲基化比率以大冠沙最高,达到 7.13%;浮宫最低只有 0.11%。甲基化比率由大到小分别是大冠沙 > 特呈岛 > 雷州 > 福田 > 高桥 > 东寨港 > 三亚 > 浮宫。沉积物粒度分布是物质来源、沉积区水动力环境、输移能力和输移路线的综合反映,也是影响金属含量的一个重要因素。一般认为,红树林湿地重金属含量与有机质含量及沉积物机械组成有关,大量重金属存在于沉积物细微颗粒中<sup>[29,30]</sup>。甲基化比率与沉积物粒径有显著的相关性(如图 2),甲基化比率与砂粒成显著正相关关系( $p < 0.05$ ,  $n = 16$ ),与粉粒和粘粒成显著负相关关系( $p < 0.05$ ,  $n = 16$ )。

由于砂粒对汞及汞的化合物吸附能力很弱。黏粒的颗粒小,比表面积大,具有很高的表面能<sup>[5]</sup>,不利于汞的挥发。黏粒具有很强的黏结性、黏着性和吸附性,可以吸附汞及汞的化合物,使得沉积物中的汞不易流失。粉粒的粒径大小介于黏粒和砂粒之间,粉粒的许多性质也介于黏粒和砂粒之间,具有一定的黏结性、黏着性和吸附性。所以粒径越小对汞的吸附作用就越强,这样泥质粒径小的沉积物就能积累更多的总汞,而砂质粒径大的沉积物中的汞含量本来就比较低,相比之下甲基汞占的比重就要大。说明甲基汞比总汞更容易保留在沉积物中,这也解释了各

地区总汞含量差异较大的情况下甲基汞差异却不是很明显。

### 3.4 沉积物中的总细菌和 SRB

微生物数量主要受沉积物中营养物质以及地球化学条件如 pH、Eh、盐度、粒径等理化性质的影响,可以反映沉积物的营养状况及各地区污染水平。红树林沉积物中存在极其活跃的高生产力的细菌群落,至今已从各种红树植物的底泥、根际、根表中分离出固氮细菌、溶磷菌、硫酸盐还原菌、产甲烷菌、光合厌氧菌等<sup>[31]</sup>。这些细菌主导着沉积物中各种营养元素的生物地球化学循环。微生物代谢过程中往往会对沉积物中重金属的迁移转化起着重要作用,影响重金属在沉积物中的分布。

硫酸盐还原菌(sulfate-reducing bacterium, SRB)是一类在代谢过程中可以利用硫酸盐为电子受体并产生高浓度 H<sub>2</sub>S 的严格厌氧菌。该类微生物除了参与硫的生物地球化学循环和有机物厌氧降解等重要的生物地球化学过程外,还对汞的甲基化过程有重要影响<sup>[32-34]</sup>。如图 3(a)所示各地区表层(0 ~ 10 cm)沉积物中总细菌数,微生物总数浮宫 > 三亚 > 高桥 > 东寨 > 福田 > 大冠沙。浮宫表层沉积物微生物数量最大高达  $1.91 \times 10^{11}$  CFU/g,含量最少的大冠沙也达到了  $2.44 \times 10^{10}$  CFU/g。总微生物含量没有数量级上的差异,说明沉积物中没有很明显的抑制因子。可能因为各地营养条件的不同,微生物总数在各地区是比较稳定的。浮宫处于九龙江河口区,周

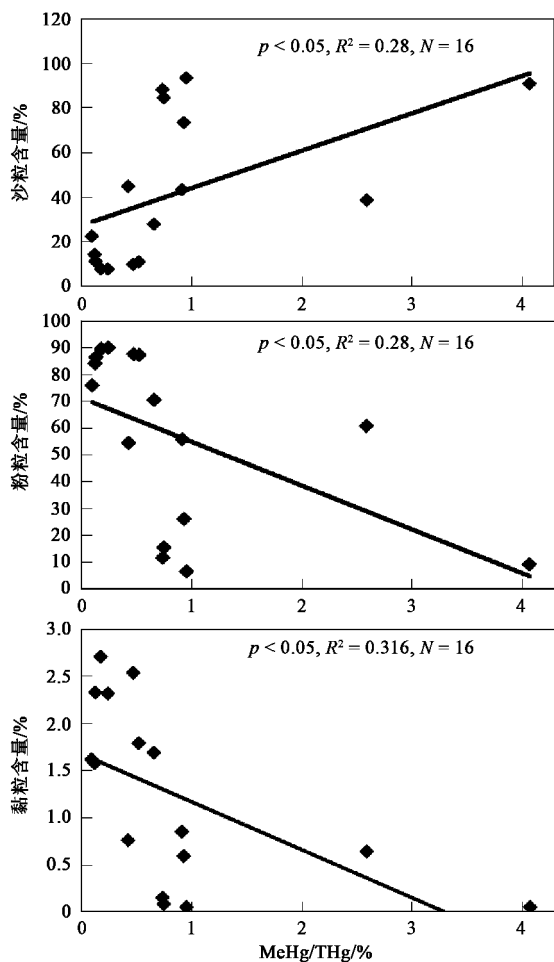


图2 粒径与甲基汞的相关性分析

Fig. 2 Correlation between particle fraction and MeHg contents

围分布着大量的养殖塘,每年都会有大量高有机质的养殖废水被排到红树林内,导致林内有机质含量处于较高的水平。三亚河也是三亚市主要的排污河流,大量的生活污水以及工业废水也能显著提高沉积物的营养水平。而大冠沙,东寨港相对受人为干扰较少,总细菌的数量也较低。

由图 3(b)可以看出,SRB 在表层沉积物中含量差异很大,福田的 SRB 最高,达到  $4.92 \times 10^6$  CFU/g,其次为浮宫  $2.54 \times 10^6$  CFU/g,大冠沙最少只有  $1.73 \times 10^4$  CFU/g。这可能是与沉积物性质和当地的工业化水平相关的,海洋沉积物中的 SRB 含量要高于淡水湖泊<sup>[35]</sup>。有机质、硫酸盐等营养物质的输入能提高 SRB 的数量。王明义等<sup>[36]</sup>发现 SRB 含量主要受控于水体中的营养物质和温度。SRB 数量比较高的福田、浮宫、东寨都属于泥质土壤含有较多的有机质,一方面能为微生物提供营养,另一方面,高有机质的沉积物中硫酸盐含量也相应较高为 SRB

的生长提供能源物质。而且工业发展带来的高有机质和无机盐也刺激了微生物的大量繁殖。而大冠沙沉积物为沙质,凋落物等有机质来源很难被吸附在沉积物中,因而总细菌数和 SRB 都会比较少,加之,大冠沙没有大型工业开发,仅仅只有周边少数的养殖业,对沉积物性质影响有限。沙质沉积物透气性好,氧化还原电势要比沉积物高,而 SRB 的生长需要一个较低的电势,因而 SRB 含量偏低。

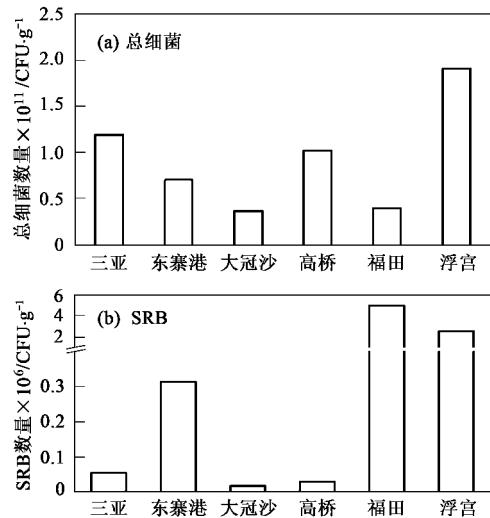


图3 各地区表层沉积物中总细菌和 SRB

Fig. 3 Amount of total bacteria and SRB in the surface sediments

### 3.5 甲基汞与环境因子间的关系

对 MeHg 和环境因子之间的相关性进行分析(表 3),发现甲基汞和总汞极显著相关,但与其它环境因子之间并没有显著的相关性,说明我国红树林湿地沉积物中的甲基汞主要不是在原位通过甲基化作用生成的,而很可能是外部污染源直接输入的。外部污染源和人为作用如航道清淤、水产养殖和生活污水等是造成我国红树林湿地沉积物污染的主要原因。

## 4 结论

(1) 中国主要红树林区海南(三亚、东寨港)、广东(特呈岛、雷州、高桥、福田)、广西(大冠沙)、福建(浮宫)表层沉积物中甲基汞的含量分别为:  $(0.24 \pm 0.04)$ 、 $(0.58 \pm 0.27)$ 、 $(0.52 \pm 0.23)$ 、 $(1.56 \pm 0.49)$ 、 $(0.50 \pm 0.25)$ 、 $(1.21 \pm 0.36)$ 、 $(1.86 \pm 1.04)$  和  $(0.47 \pm 0.16)$   $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 。甲基汞含量有很明显的地域区别,其含量顺序为大冠沙 > 雷州 > 福田 > 东寨港 > 特呈岛 > 高桥 > 浮宫 > 三亚。与世界其他河口湿地沉积物相比较,我国红树林沉积物甲基汞污染较为严重。

表 3 沉积物中微生物与环境因子之间的相关系数矩阵<sup>1)</sup>

Table 3 Correlation coefficient matrix of microbe and environmental factors

	SRB	Org	pH	S	Salinity	Hg	TB	MeHg	%MeHg	砂粒	粉粒	黏粒
SRB	1											
Org	0.194	1										
pH	-0.342	-0.631*	1									
S	0.321	0.577*	-0.384	1								
Salinity	-0.268	0.688*	-0.149	0.458	1							
Hg	0.007	0.619*	-0.435	0.086	0.438	1						
TB	0.034	0.241	-0.102	-0.071	-0.147	0.316	1					
MeHg	-0.007	0.492	-0.283	0.027	0.473	0.961**	0.205	1				
% MeHg	-0.137	-0.417	0.394	-0.300	0.024	-0.152	-0.486	0.046	1			
砂粒	-0.141	-0.761**	0.715**	-0.520	-0.435	-0.299	0.028	-0.171	0.427	1		
粉粒	0.137	0.762**	-0.714**	0.521	0.440	0.300	-0.030	0.173	-0.425	-1.000**	1	
黏粒	0.319	0.675*	-0.756**	0.462	0.161	0.224	0.055	0.054	-0.506	-0.948**	0.946**	1

1) \* 表示  $p < 0.05$ ; \*\* 表示  $p < 0.01$

(2) 红树林沉积物的甲基化比率介于 0.11% ~ 7.13%, 甲基化比率顺序由大到小分别是大冠沙 > 特呈岛 > 雷州 > 福田 > 高桥 > 东寨港 > 三亚 > 浮宫. 甲基化比率与砂粒呈显著正相关关系 ( $p < 0.05$ ), 与粉粒和黏粒呈显著负相关关系 ( $p < 0.05$ ). 工业和水产养殖业输入的废水导致了较高的甲基化程度, 增加甲基汞污染风险.

(3) 红树林沉积物中总细菌含量范围在  $2.44 \times 10^{10} \sim 1.91 \times 10^{11}$  CFU/g, 浮宫 > 三亚 > 高桥 > 东寨 > 福田 > 大冠沙, 各环境因子对微生物的强度差异不显著. SRB 含量介于  $1.73 \times 10^4 \sim 4.92 \times 10^6$  CFU/g, 福田 > 浮宫 > 东寨港 > 三亚 > 高桥 > 大冠沙. 经济发展带来的高有机质废水是导致沉积物中 SRB 含量增高的主要原因. 沉积物类型对 SRB 在沉积物表层的分布也有较大影响. 外源输入是我国红树林湿地沉积物中的甲基汞污染的主要原因.

致谢: 在野外采样期间得到了红树林研究中心的范航清研究员、何斌源副研究员、莫竹承副研究员; 东寨港红树林自然保护区的黄仲琪主任、钟才荣工程师; 湛江红树林自然保护区的林康英局长、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. 甲基汞测定过程中还得到中国科学院地球化学研究所的冯新斌研究员、孟博博士、张华博士、S. Rothenberg 博士后的倾心指导和大力帮助. 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, 在此一并表示感谢!

#### 参考文献:

[1] 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.

- [2] Driscoll C T, Yan C, Schofield C L, *et al.* The mercury cycle and fish in the Adirondack lakes [J]. Environ Sci Technol, 1994, 28(3): 136-143.
- [3] 金建华, 韩博平. 红树林地史分布追溯及其意义(中国红树林研究与管理) [M]. 北京: 科学出版社, 1995.
- [4] Louis S, Rudd J W M, Kelly C A, *et al.* Importance of wetlands as sources of methylmercury boreal forest ecosystem [J]. Can J Fish Aqua Sci, 1994, 51: 1065-1076.
- [5] 丁振华, 刘金铃, 李柳强, 等. 中国主要红树林湿地沉积物中汞的分布特征 [J]. 环境科学, 2009, 30: 2210-2215.
- [6] 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.
- [7] 何天容, 冯新斌, 戴前进. 萃取-乙基化结合 GC-CVAFS 法测定沉积物及土壤中的甲基汞 [J]. 地球与环境, 2004, 32(2): 83-86.
- [8] Fuhrman J A, Azam F. Bacterioplankton secondary production estimates for coastal waters of British Columbia, Antarctica, and California [J]. Appl Environ Microbiol, 1980, 39(6): 1085-1095.
- [9] Sy-T0532-93. 中国石油天然气行业“油田注入水细菌分析方法——绝迹稀释法” [S].
- [10] 李西开. 土壤农业化学常规分析法 [M]. 北京: 科学出版社, 1983. 50-52.
- [11] 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. 61-65.
- [12] 鲍士旦. 土壤农化分析 [M]. 北京: 中国农业出版社, 2000. 179-186.
- [13] 傅娇艳, 吴燕敏, 林慧娜. 硫酸钡分光光度比浊法测定高硫环境样品 [J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2007, 46(6): 880-883.
- [14] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法 [M]. 北京: 中国农业科技出版社, 1998.
- [15] Ouddane B, Mikac N, Cundy A B, *et al.* A comparative study of mercury distribution and methylation in mudflats from two

- macrotidal estuaries: The Seine (France) and the Medway (United Kingdom) [J]. *Appl Geochem*, 2008, **23**(4): 618-631.
- [16] Baeyens W, Meuleman C, Muhaya B, *et al.* Behaviour and speciation of mercury in the Scheldt estuary (water, sediments and benthic organisms) [J]. *Hydrobiologia*, 1998, **366**: 63-79.
- [17] Kwokal Z, Franciskovic-Bilinski S, Bilinski H, *et al.* A comparison of anthropogenic mercury pollution in Kastela Bay (Croatia) with pristine estuaries in Ore (Sweden) and Krka (Croatia) [J]. *Mar Pollut Bull*, 2002, **44**(10): 1152-1157.
- [18] Canario J, Branco V, Vale C. Seasonal variation of monomethylmercury concentrations in surface sediments of the Tagus Estuary (Portugal) [J]. *Environ Pollu*, 2007, **148**(1): 380-383.
- [19] Canario J, Caetano C, Vale C, *et al.* Evidence for elevated production of methylmercury in salt marshes [J]. *Environ Sci Technol*, 2007, **41**(21): 7376-7382.
- [20] Canario J, Vale C, Caetano M. Distribution of monomethylmercury and mercury in surface sediments of the Tagus Estuary (Portugal) [J]. *Mar Pollut Bull*, 2005, **50**(10): 1142-1145.
- [21] Craig P J, Moreton P A. Total mercury, methylmercury and sulphide levels in British Estuarine sediments-III [J]. *Water Res*, 1986, **20**: 1111-1118.
- [22] Spencer K L, Macleod C L, Tuckett A, *et al.* Source and distribution of trace metals in the Medway and Swale estuaries, Kent, UK [J]. *Mar Pollut Bull*, 2006, **52**(2): 226-231.
- [23] Coquery M. Biogeochemistry of mercury in estuarine and coastal environments [D]. Paris: Ph D thesis, 1994.
- [24] Schafer J, Blanc G, Audry S, *et al.* Mercury in the Lot-Garonne River system (France): Sources, fluxes and anthropogenic component [J]. *Appl Geochem*, 2006, **21**(3): 515-527.
- [25] Stoichev T, Amouroux D, Wasserman J C, *et al.* Dynamics of mercury species in surface sediments of a macrotidal estuarine-coastal system (Adour River, Bay of Biscay) [J]. *Estuar Coast Shelf S*, 2004, **59**(3): 511-521.
- [26] Mikac N, Niessen S, Ouddane B, *et al.* Speciation of mercury in sediments of the Seine estuary (France) [J]. *Appl Organomet Chem*, 1999, **13**(10): 715-725.
- [27] Heyes A, Mason R P, Kim E H, *et al.* Mercury methylation in estuaries: Insights from using measuring rates using stable mercury isotopes [J]. *Mar Chem*, 2006, **102**: 134-147.
- [28] Guimaraes J R, Meili M, Hylander L D, *et al.* Mercury net methylation in five tropical flood plain regions of Brazil: high in the root zone of floating macrophyte mats but low in surface sediments and flooded soils [J]. *Sci Total Environ*, 2000, **261**(1-3): 99-107.
- [29] Soto-Jimenez M F, Paez-Osuna F. Distribution and normalization of heavy metal concentrations in mangrove and lagoonal sediments from Mazatlan Harbor (SE Gulf of California) [J]. *Estuar Coast Shelf S*, 2001, **53**(3): 259-274.
- [30] Harbison P. Mangrove muds-A sink and a source for trace metals [J]. *Mar Pollut Bull*, 1986, **17**(6): 246-250.
- [31] Daniel M, Alongi K G B, Tirendi F. Effect of exported mangrove litter on bacterial productivity and dissolved organic carbon fluxes in adjacent tropical nearshore sediments [J]. *Mar Ecol-Prog Ser*, 1989, **56**: 133-144.
- [32] Compeau G C, Bartha R. Sulfate-reducing bacteria: principal methylators of mercury in anoxic estuarine sediment [J]. *Appl Environ Microbiol*, 1985, **50**(2): 498-502.
- [33] King J K, Kostka J E, Frischer M E, *et al.* Sulfate-reducing bacteria methylate mercury at variable rates in pure culture and in marine sediments [J]. *Appl Environ Microbiol*, 2000, **66**(6): 2430-2437.
- [34] Gilmour C C. Sulfate stimulation of mercury methylation in freshwater sediments [J]. *Environ Sci Technol*, 1992, **26**(11): 2281-2287.
- [35] 王明义. 洱海沉积物硫循环相关微生物群落结构 [J]. *现代预防医学*, 2007, **34**(4): 704-706.
- [36] 王明义. 阿哈湖和洱海沉积物硫酸盐还原菌研究 [J]. *水资源保护*, 2007, **23**(3): 9-10.