

王志刚, 周立旻, 郑祥民, 等. 长江河口湿地互花米草入侵对沉积物中汞形态特征的影响研究[J]. 海洋学报, 2021, 43(8): 31–40, doi:10.12284/hyxb2021118

Wang Zhigang, Zhou Limin, Zheng Xiangmin, et al. Effects of *Spartina alterniflora* invasion on mercury speciation in vegetated sediments of the wetland in Changjiang River Estuary, China[J]. Haiyang Xuebao, 2021, 43(8): 31–40, doi:10.12284/hyxb2021118

# 长江河口湿地互花米草入侵对沉积物中汞形态特征的影响研究

王志刚<sup>1</sup>, 周立旻<sup>1,2</sup>, 郑祥民<sup>1</sup>, 王永杰<sup>1,2\*</sup>

(1. 华东师范大学地理信息科学教育部重点实验室, 上海 200241; 2. 华东师范大学崇明生态研究院, 上海 200241)

**摘要:** 通过分析长江河口湿地典型植物根际沉积物柱样(0~40 cm)中总汞(THg)、甲基汞(MeHg)及其与粒度、总有机碳(TOC)、还原态硫等环境因子之间的关系,探讨了互花米草(*Spartina alterniflora*)入侵对沉积物中汞形态特征的影响及主控因子。结果表明:(1)不同植物(互花米草、芦苇(*Phragmites communis*)、海三棱藨草(*Scirpus mariqueter*)和水葱(*Scirpus tabernaemontani*))根际沉积物中THg均值为49.9~100.9 μg/kg,其与粒径小于16 μm颗粒物组分体积百分比及TOC含量之间存在显著正相关关系( $r^2=0.85, p<0.01$ ;  $r^2=0.58, p<0.01$ ),这意味着沉积物中矿物-有机物复合体细颗粒物的空间分异决定着总汞的空间分异。互花米草入侵促进了细颗粒的沉积,进而间接促进了沉积物中总汞含量的增加。(2)不同植物根际沉积物中MeHg均值为0.3~1.4 μg/kg, MeHg/THg均值为0.4%~1.4%,互花米草、芦苇及海三棱藨草根际沉积物中MeHg含量及MeHg/THg值随深度增加不断减小,但无显著差异,表明了互花米草入侵对沉积物中汞甲基化过程的影响可能有限。Pearson相关分析表明, MeHg/THg与THg、TOC、酸挥发性硫之间不存在显著的正相关关系。硫的K边同步辐射结果进一步表明了硫形态(如有机硫和S<sup>2-</sup>)变化与MeHg变化关系不大。MeHg/THg值呈表层(0~8 cm)高,底层低的分布规律,表明了表层沉积物中汞的甲基化潜势较大,这可能与表层新鲜有机质(如藻类和植物凋落物)的不断供给及其降解过程密切相关,还需深入研究。

**关键词:** 沉积物; 汞; 酸挥发性硫; 互花米草; 长江河口; 湿地

中图分类号: P714<sup>+</sup>.4

文献标志码: A

文章编号: 0253-4193(2021)08-0031-10

## 1 引言

湿地环境对汞(Hg)的迁移和循环十分重要<sup>[1-3]</sup>,如湿地是汞的汇,又是甲基汞(MeHg)生成的重要场所之一<sup>[4]</sup>,因此被认为是汞重要的汇或源<sup>[2-4]</sup>。自然和人为活动排放的汞,通过地表径流输入和大气干湿沉积等过程进入湿地生态系统<sup>[5-6]</sup>,由于汞的化学性质

决定了其在湿地环境介质中的分配,除极少部分以溶解态存在,绝大部分存在于沉积物中<sup>[1]</sup>。在湿地淹水的条件下,沉积物中各种形态的无机汞在微生物作用下转化为具有更高毒性的甲基汞,其沿食物链富集放大,可产生更大的潜在生态危害和健康风险<sup>[2-6]</sup>,因此湿地环境中汞生物地球化学循环研究一直是国内学术界关注的重点。

收稿日期: 2021-03-22; 修订日期: 2021-04-12。

基金项目: 国家自然科学基金(41771508, 41871015)。

作者简介: 王志刚(1991-),男,河南省林州市人,主要从事全球变化与环境方面研究。E-mail: zgw3916@163.com

\* 通信作者: 王永杰(1979-),男,副教授,主要从事全球变化与环境、河口湿地重金属形态特征及影响因素等方面研究。E-mail: wyjshx2006@163.com

由于人为活动的影响,河口或海岸带湿地生态系统中汞的生物地球化学循环发生着明显改变<sup>[6-7]</sup>。最近 40 多年来,随着我国经济的迅速发展,长江河口湿地越来越多的受到人为活动的影响,如沉积物中汞含量增加<sup>[8-9]</sup>、外来植物互花米草迅速蔓延<sup>[10]</sup>等,而且互花米草不仅能够促进碳、氮及硫在湿地沉积物中的储存<sup>[10]</sup>,还对湿地沉积物中的硫酸盐还原细菌(SRB)<sup>[11]</sup>和产甲烷菌<sup>[12]</sup>产生了一定的影响。这些变化可能对沉积物中汞的生物地球化学行为(如汞的甲基化)产生重要影响,然而相关研究依然薄弱。因此,互花米草入侵对沉积物中汞形态转化的影响值得探讨。

本研究以长江河口湿地典型植物(互花米草(*Spartina alterniflora*)、芦苇(*Phragmites communis*)、海三棱藨草(*Scirpus mariqueter*)和水葱(*Scirpus tabernaemontani*))根际柱状沉积物(0~40 cm)为对象,通过分析根际沉积物中总汞(THg)、MeHg及其与粒度、总有机碳(Total Organic Carbon, TOC)、还原态硫等环境因子之间的关系,探讨不同植物根际沉积物中汞形态特征及其影响因素,进一步明晰互花米草入侵对长江河口湿地汞污染生态风险的影响,以期为长江河口及其他河口、海岸滩涂互花米草分布区汞的循环及生态风险管理提供科学理论依据和应对策略。

## 2 研究区域概况

长江口发育有广阔的湿地,由于其主要受潮汐作用影响,也称之为潮滩。现以崇明岛、横沙岛和九段沙潮滩发育规模大、较为完善<sup>[10]</sup>。潮滩自陆地向海依次发育形成了高、中、低潮滩。在潮汐水流作用下,潮沟密布。虽然潮滩湿地植物种类丰富,但芦苇、互

花米草和海三棱藨草在中、高潮滩最为常见。自 20 世纪 90 年代末互花米草引种长江口湿地以来,其迅速蔓延,使得高潮滩芦苇及中潮滩海三棱藨草的覆盖面积越来越小<sup>[10]</sup>。近年来,崇明东滩实施了互花米草控制工程<sup>[13]</sup>,但互花米草的分布仍比较广泛。本研究在植物分布密集的中、高潮滩(图 1),根据上覆水体盐度差异,采集芦苇、互花米草、海三棱藨草及水葱根际沉积物柱状样品。

## 3 样品采集与分析

### 3.1 样品采集

于 2019 年 11 月,在崇明岛和横沙岛潮滩分布区的高、中潮滩及其前缘,落潮时采用不锈钢土壤原状采样器(直径为 4.5 cm,长为 50 cm)采集植物根际沉积物柱样(图 1)。其中,在东滩湿地采样点 A 采集互花米草根际柱样 1 根, B 点采集互花米草和芦苇根际柱样各 1 根, C1 点采集海三棱藨草根际柱样 1 根, C2 点采集芦苇和海三棱藨草根际柱样各 1 根, D 点采集水葱根际柱样 1 根,共得到 7 根柱样。除水葱柱样长约 18 cm 外,其他柱样长约 40 cm。所有柱样,现场以 0~4 cm、4~8 cm、8~12 cm、12~18 cm、18~24 cm、24~40 cm 间隔分取柱中心新鲜沉积物样品,一部分迅速装满带密封圈的冷冻管(5 mL),拧紧密闭,用于酸挥发性硫(AVS)的测试,剩余样品立即装入塑料袋,用于 THg、MeHg 和其他理化参数测试。所有样品置于带冰盒的保温箱中,运回实验室后冷冻保存(-20℃)。用于测定 AVS 的样品,采用融冻后的新鲜湿样。其余样品冷冻干燥,然后立即研磨,过 100 目(0.15 mm)筛,保存待用(-20℃)。现场测定沉积物温度和 pH,并测试上覆水盐度。

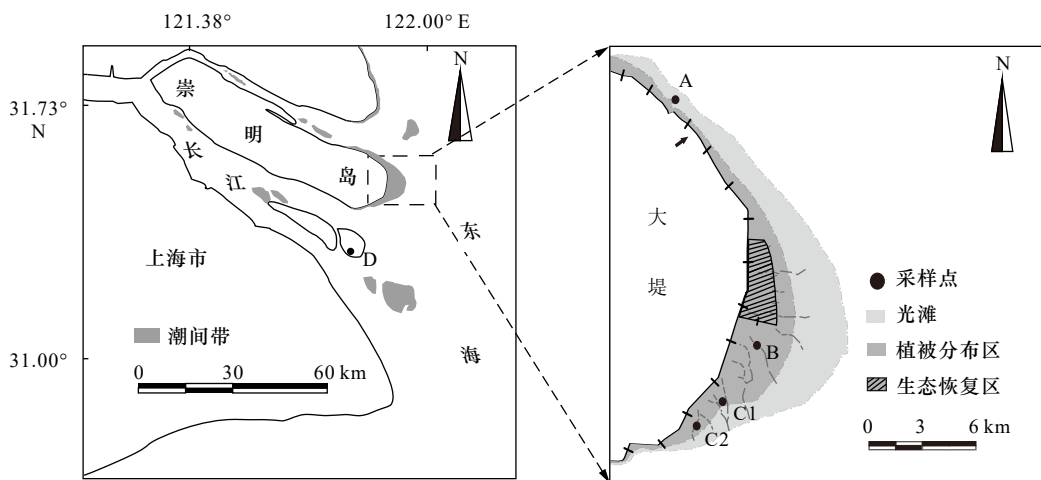


图 1 研究区域与采样点(A、B、C1、C2 和 D)分布示意图

Fig. 1 Map of the study area showing sampling locations (A, B, C1, C2 and D) for cores

### 3.2 样品分析

沉积物中 THg 含量测定:称取冷冻干燥后的沉积物样品约 0.02 g,采用自动汞分析仪(DMA-80, Milstone, Italy)测定,每个样品测试 3 次。每 30 次测试后,测试 1 个水系沉积物标准物质(GSD-5),并计算其回收率,以确保仪器运行稳定。GSD-5 总汞回收率平均为 92%( $n=7$ ),相对标准偏差(RSD)小于 10%,方法检测限为 0.04  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

沉积物中 MeHg 含量测定:采用硫酸铜-硝酸-二氯甲烷萃取法萃取沉积物中 MeHg<sup>[14-15]</sup>。称取沉积物样品约 0.80 g 于 15 mL 的 PP 离心管中,依次加入 1 mL 硫酸铜(1 mol/L),4 mL 硝酸(3 mol/L)和约 5 mL 二氯甲烷,然后在避光条件下振荡(180 r/min)30~45 min。由于二氯甲烷密度较大,难以准确确定体积,故采用称重法计算加入量。振荡结束后,在 3 700 r/min(离心力: $\times 2\ 500\ g$ )作用下离心 20 min,取出部分二氯甲烷于 50 mL 预先加入 20 mL 超纯水的离心管中,同样以称重法计算二氯甲烷取出量。盛有二氯甲烷的离心管置于 45 $^{\circ}\text{C}$  的水浴锅加热约 45 min,再通氮气(10 min, 80 mL/min)以赶走二氯甲烷,最终得到反萃取后的水溶液。0.5~1 mL 水溶液(黑暗保存,48 h 内完成测试)加缓冲试剂和乙基化后,采用气相色谱-冷原子荧光(GC-CVAFS, Brooks Rand, USA)测定 MeHg。选取河口沉积物标准物质(ERM-CC580, IRMM, EU), MeHg 回收率平均为 91%( $n=5$ ),RSD 小于 9%,方法检测限为 0.01 ng/L。

沉积物中硫(S)形态分析:(1)酸挥发性硫(Acid Volatile Sulfur, AVS)测定:将约 0.2 g 新鲜湿沉积物置于通氮气反应器中,然后注入 10 mL, 1 mol/L HCl, 氮气保护环境下振荡(200 r/min)16 h,沉积物中释放出的 H<sub>2</sub>S 气体被捕获在 3 mL 乙酸锌中<sup>[16]</sup>,然后采用亚甲蓝法(DR2800 分光光度计, Hach, USA)测定。使用 FeS 为标准物质, S<sup>2-</sup>回收率平均为 107%( $n=3$ ),RSD 小于 15%。(2)沉积物中硫(S)的 K 边 XANES 测定:在北京同步辐射装置(BSRF)光束线 4B7A 中能站,用 S-K 边 X 射线吸收近边结构(XANES)光谱测定了沉积物中硫形态。实验处理为:冷冻干燥后的沉积物样品,立即抽真空密封,以防止空气氧化沉积物中还原态硫。密封样品打开后,立即涂抹于炭胶带上,并尽快置于扫描真空腔中,采用荧光探测法采集数据,能量范围为 2 440~2 600 eV(2 460~2 489 eV 之间的扫描步长为 0.2 eV)。同时,采用电子产率模式采集硫标准物质数据(石膏 CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O、元素硫、L-半胱氨酸等)。使用 ATHENA 软件(version 0.8.56)对数据

进行背景扣除、归一化,并在 2 460~2 520 eV 能量范围内拟合,以获得沉积物中硫形态及其摩尔分数,拟合因子  $R$  为 0.002 4~0.024。

其他参数测定:利用 NY/T 1121.6-2006 标准方法测定沉积物中 TOC 含量。使用 Mastersizer 2000 激光粒度分析仪(Malvern, UK)测试沉积物粒度。湿样在烘箱中(105 $\pm$ 2) $^{\circ}\text{C}$  烘至恒重后,计算含水率。

## 4 数据统计

本文所有数据的统计分析均采用 SPSS 16.0 软件完成单因数方差分析(One-way ANOVA),显著性水平  $p$  为 0.05,其中单因数方差分析分别使用 Tukey(方差齐性)或 Games-Howell(方差不齐)多重比较检验方法。

## 5 结果

### 5.1 根际沉积物粒度组成及 TOC 含量

不同采样点上覆水体盐度均值范围为 1.7~37.0,且从点 A 到点 D 不断减小。植物根际沉积物 pH 均值范围为 6.7~7.5,无规律可循。沉积物粒度组成以粉砂为主,粒径小于 63  $\mu\text{m}$  的沉积物体积百分比大于 90%。就不同采样点沉积物粒度均值来看(表 1),粒径小于 16  $\mu\text{m}$  细粉砂组分体积百分比,采样点 A 与采样点 D 接近,且从点 A 到点 C2 不断减小。沉积物含水率均值范围为 28.7%~51.9%,与粒度变化规律一致。根际沉积物中 TOC 均值含量为 0.5%~2.0%,采样点 D 水葱根际 4~8 cm 深度有机碳含量异常高(3.9 $\pm$ 0.1)%。TOC 含量均值及根际剖面上的垂向变化与细粉砂组分变化规律较为一致。表层沉积物(0~2 cm)温度范围为 17.3~21.5 $^{\circ}\text{C}$ ,根际深部(8~12 cm)温度范围为 15.8~16.2 $^{\circ}\text{C}$ 。

### 5.2 根际沉积物中 THg 含量与 THg/TOC 值特征

如表 1 所示,就 THg 平均含量而言,4 种不同植物根际沉积物中 THg 含量存在较大差异,水葱根际沉积物中 THg 平均含量最高,为(100.9 $\pm$ 6.1) $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,而后从高到低依次为互花米草根际(79.8~90.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ )、芦苇根际(67.0~80.4  $\mu\text{g}/\text{kg}$ )、海三棱藨草根际(49.9~72.8  $\mu\text{g}/\text{kg}$ )。从根际剖面垂向上来看,沉积物中 THg 含量随深度增加变化波动不大(图 2),同种植物在不同采样点,THg 含量垂向上变化大致相同,即芦苇和互花米草根际 0~12 cm 增多,12 cm 深度以下小幅减小(图 2a1,图 2a2)。海三棱藨草根际在 0~12 cm 略微减小,12 cm 深度以下变化不大(图 2a3)。水葱根际 0~18 cm 略微增大(图 2a4)。根际沉积物中 THg/TOC

表 1 长江河口湿地不同植物根际柱状沉积物理化特征

Table 1 Physical and chemical parameters of vegetated sediments in wetlands, Changjiang River Estuary

植被类型		E	EN	EN	EN	E	E	E
		粒径小于 16 μm 体积 百分比/%	TOC/%	THg 含量 (μg·kg <sup>-1</sup> )	THg(mg)/ TOC(kg)	MeHg 含量 (μg·kg <sup>-1</sup> )	AVS 含量 (mg·kg <sup>-1</sup> )	(MeHg/Hg) /%
互花米草 ( <i>Spartina alterniflora</i> )	A点, 高潮滩(n=6)	81.0±2.9 <sup>a</sup>	1.7±0.3 <sup>a</sup>	90.0±6.0 <sup>a</sup>	5.3±1.0 <sup>b</sup>	0.5±0.3	811.4±392.4 <sup>a</sup>	0.6±0.4
	B点, 中潮滩(n=6)	66.4±3.9 <sup>b</sup>	1.2±0.4 <sup>ab</sup>	79.8±9.1 <sup>ab</sup>	7.5±2.2 <sup>ab</sup>	0.5±0.2	10.1±13.0 <sup>c</sup>	0.6±0.3
芦苇 ( <i>Phragmites australis</i> )	B点, 中潮滩(n=6)	66.1±11.7 <sup>b</sup>	1.3±0.4 <sup>ab</sup>	80.4±16.3 <sup>ab</sup>	6.5±1.8 <sup>b</sup>	0.4±0.3	10.1±14.3 <sup>c</sup>	0.5±0.3
	C2点, 中潮滩(n=6)	54.7±6.5 <sup>bc</sup>	0.9±0.3 <sup>bc</sup>	67.0±6.0 <sup>b</sup>	7.6±2.1 <sup>ab</sup>	0.3±0.1	97.8±42.3 <sup>b</sup>	0.4±0.1
海三棱藨草 ( <i>Scirpus mariqueter</i> )	C1点, 中潮滩(n=6)	58.5±5.7 <sup>bc</sup>	1.0±0.4 <sup>bc</sup>	72.8±5.6 <sup>b</sup>	8.3±3.1 <sup>ab</sup>	0.4±0.4	92.5±94.3 <sup>bc</sup>	0.6±0.5
	C2点, 中潮滩前缘(n=6)	34.6±5.3 <sup>c</sup>	0.5±0.2 <sup>c</sup>	49.9±5.7 <sup>c</sup>	11.6±3.1 <sup>a</sup>	0.4±0.3	29.2±37.3 <sup>c</sup>	0.9±0.6
水葱( <i>Scirpus tabernaemontani</i> )	D点, 中潮滩前缘(n=4)	80.5±1.7	2.0±1.3	100.9±6.1	6.5±2.7	1.4±1.4	411.6±236.4	1.4±1.5

注: 表中E, EN分别表示数据方差齐(equal variances assumed)和方差不齐(equal variances not assumed), 不同字母a, b, c表示差异显著( $p < 0.05$ ), 无字母标注和含有相同字母表示无显著差异( $p > 0.05$ )。由于水葱主要生长在盐度较低的横沙岛湿地, 故主要对崇明东滩湿地不同植物根际沉积物中各理化指标进行对比分析。

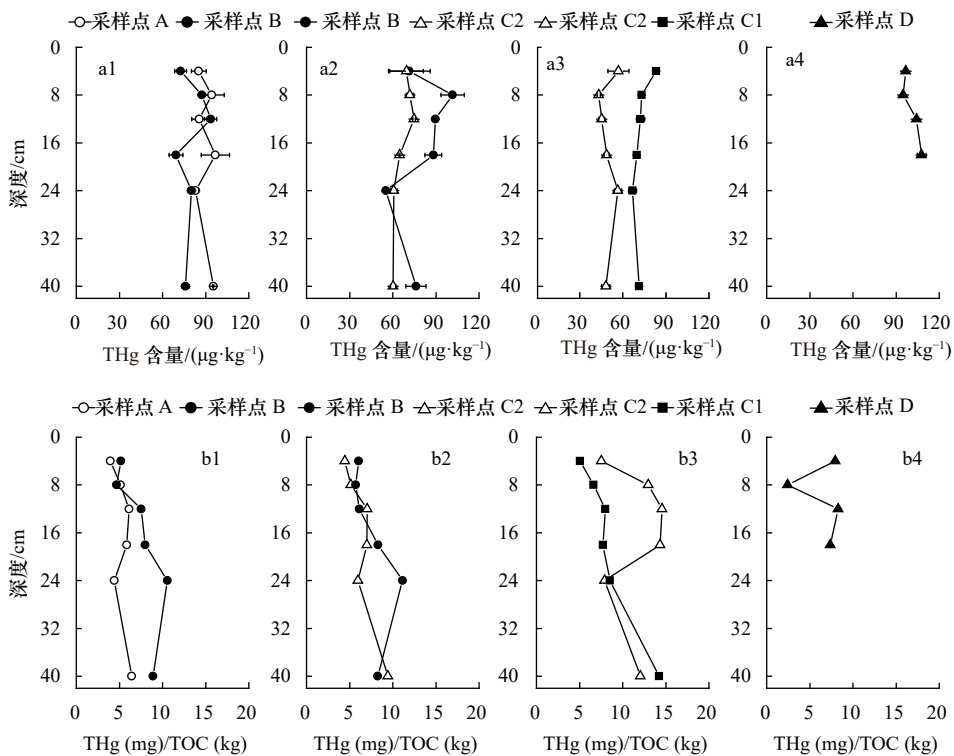


图 2 长江河口湿地不同植物根际沉积物中 THg 含量与 THg/TOC 值特征

Fig. 2 Concentrations of total Hg and THg/TOC in vegetated sediments in different wetlands, Changjiang River Estuary

a1, b1. 互花米草; a2, b2. 芦苇; a3, b3. 海三棱藨草; a4, b4. 水葱

a1, b1. *Spartina alterniflora*; a2, b2. *Phragmites australis*; a3, b3. *Scirpus mariqueter*; a4, b4. *Scirpus tabernaemontani*

比均值范围为 5.3~11.6 mg/kg, 差异较大(表 1), 其均值大小顺序依次为海三棱藨草根际(8.3~11.6 mg/kg)、芦苇根际(6.5~7.6 mg/kg)、互花米草根际(5.3~7.5 mg/kg)≈水葱根际(6.5 mg/kg)。同种植物不同采样点根际沉

积物中 THg/TOC 变化也比较大, THg/TOC 值在深度为 12~24 cm 处出现最大峰值(图 2b1 至图 2b4)。

### 5.3 根际沉积物中 MeHg 含量与 MeHg/THg 值特征

4 种不同植物根际沉积物中 MeHg 含量范围为

0.1~3.5  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。水葱根际沉积物中 MeHg 平均含量最高,为(1.4 $\pm$ 1.4)  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,其余3种植物根际沉积物中 MeHg 平均含量约为0.4  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,并无显著性差异(表1)。如图3所示,不同植物根际沉积物中 MeHg 含量垂向变化特征具有一致性,总体表现为:表层(0~8 cm) MeHg 含量出现峰值,随深度的增加不断降低,18 cm 或 24 cm 以下变化不大(图3a1至图3a4)。根际沉积物中 MeHg/THg 比值范围为0.2%~3.6%,垂向变化规律与 MeHg 含量变化类似(图3),反映了沉积物中汞的甲基化潜力,表层大于底层<sup>[17]</sup>。

#### 5.4 根际沉积物中 AVS 含量

如表1所示,根际沉积物中 AVS 平均含量为10.1~811.4 mg/kg,其大小顺序为水葱根际、互花米草根际、海三棱藨草根际、芦苇根际。同种植物不同采样点根际沉积物中 AVS 含量无论是均值,还是垂向变化,均呈现很大差异(图4),指示了沉积物中的氧化还原条件的变化的复杂性。例如,互花米草根际沉积物中 AVS 含量在采样点 A 呈现随深度增大波动增大趋势,而在采样点 B 呈现减小趋势,且含量远远小于采样点 A 的值,同一深度 AVS 含量最大值仅为采样点 A 的6%(图4a1)。

#### 5.5 根际沉积物中硫形态转化特征

为了进一步分析根际沉积物中硫形态转化与汞甲基化的关系,根据 MeHg 含量剖面垂向变化规律,选取采样点 A(互花米草)、B(芦苇)、C1(海三棱藨草)和 D(水葱)表层0~4 cm(R1)和8~12 cm(R2)深度的样品,完成 S-K 边 XANES 光谱测定。其中一部分 R1 样品,在30 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中烘14 d,以获取充分氧化条件下的样品(OS),其余为冷冻干燥后的样品。结果显示,所有充分氧化后的根际表层沉积物样品(OS),其吸收谱均分别在2474 eV 和 2483 eV 附近出现峰值(图5)。与 OS 样品相比,互花米草、海三棱藨草和水葱根际沉积物 R1 和 R2 样品的吸收谱,除上述两个峰值外,在2470 eV 和 2480 eV 附近出现峰值。芦苇根际 R1 和 R2 样品吸收谱在2470 eV 峰值不明显,在2480 eV 未出现峰值(图5a2)。根据 XANES 拟合结果确定了不同硫形态的相对摩尔分数。所有 OS 样品中氧化态的硫酸根硫约占44.5%~74.3%,还原态有机硫(有机单(双)硫、巯基)约占25.7%~55.5%;在 R1 样品中,氧化态硫显著减少,还原态有机硫和无机硫( $\text{S}^{2-}$ )增加,如互花米草根际有机双硫和  $\text{S}^{2-}$  增加分别约10%和60%;芦苇根际巯基硫和  $\text{S}^{2-}$  增加分别

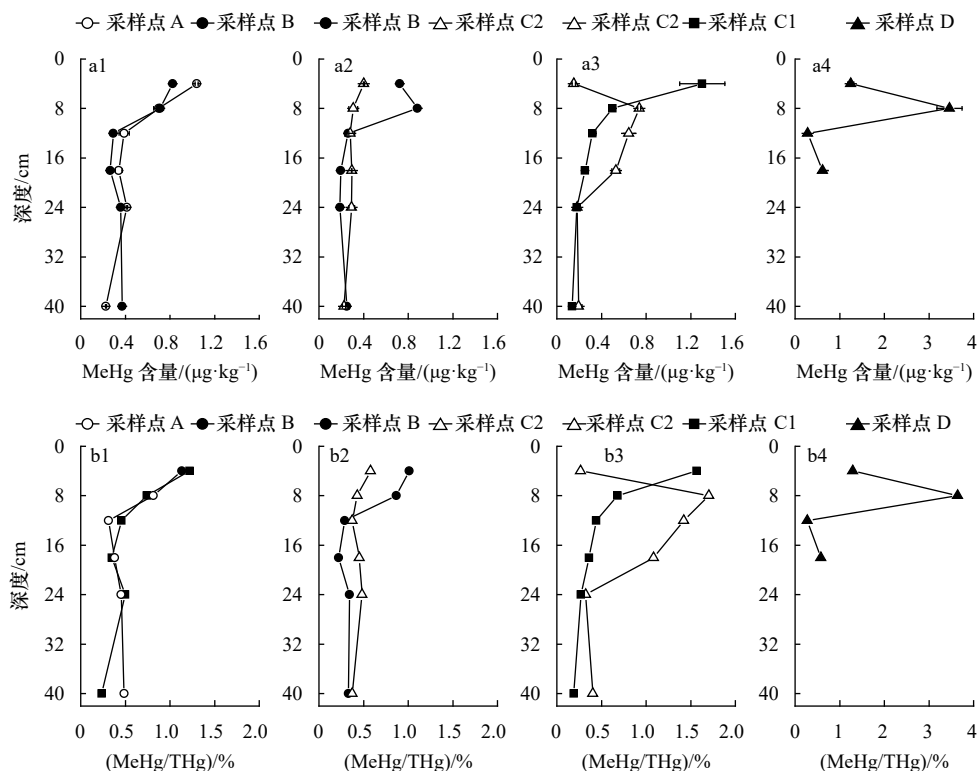


图3 长江河口湿地不同植物根际柱状沉积物中 MeHg 含量与 MeHg/THg 特征

Fig. 3 MeHg concentrations and MeHg/THg in vegetated sediments in different wetlands, Changjiang River Estuary

a1, b1. 互花米草; a2, b2. 芦苇; a3, b3. 海三棱藨草; a4, b4. 水葱

a1, b1. *Spartina alterniflora*; a2, b2. *Phragmites australis*; a3, b3. *Scirpus mariqueter*; a4, b4. *Scirpus tabernaemontani*

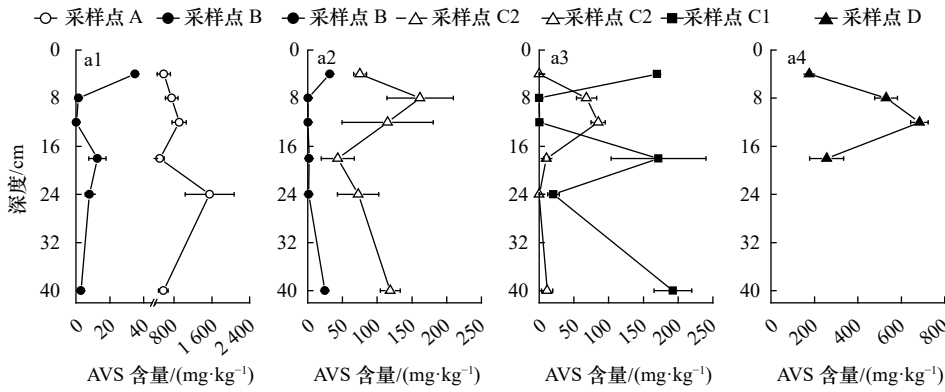


图 4 长江河口湿地不同植物根际柱状沉积物中酸挥发性硫(AVS)含量

Fig. 4 Concentrations of acid volatile sulphides in vegetated sediments in different wetlands, Changjiang River Estuary

a1. 互花米草; a2. 芦苇; a3. 海三棱藨草; a4. 水葱

a1. *Spartina alterniflora*; a2. *Phragmites australis*; a3. *Scirpus mariqueter*; a4. *Scirpus tabernaemontani*

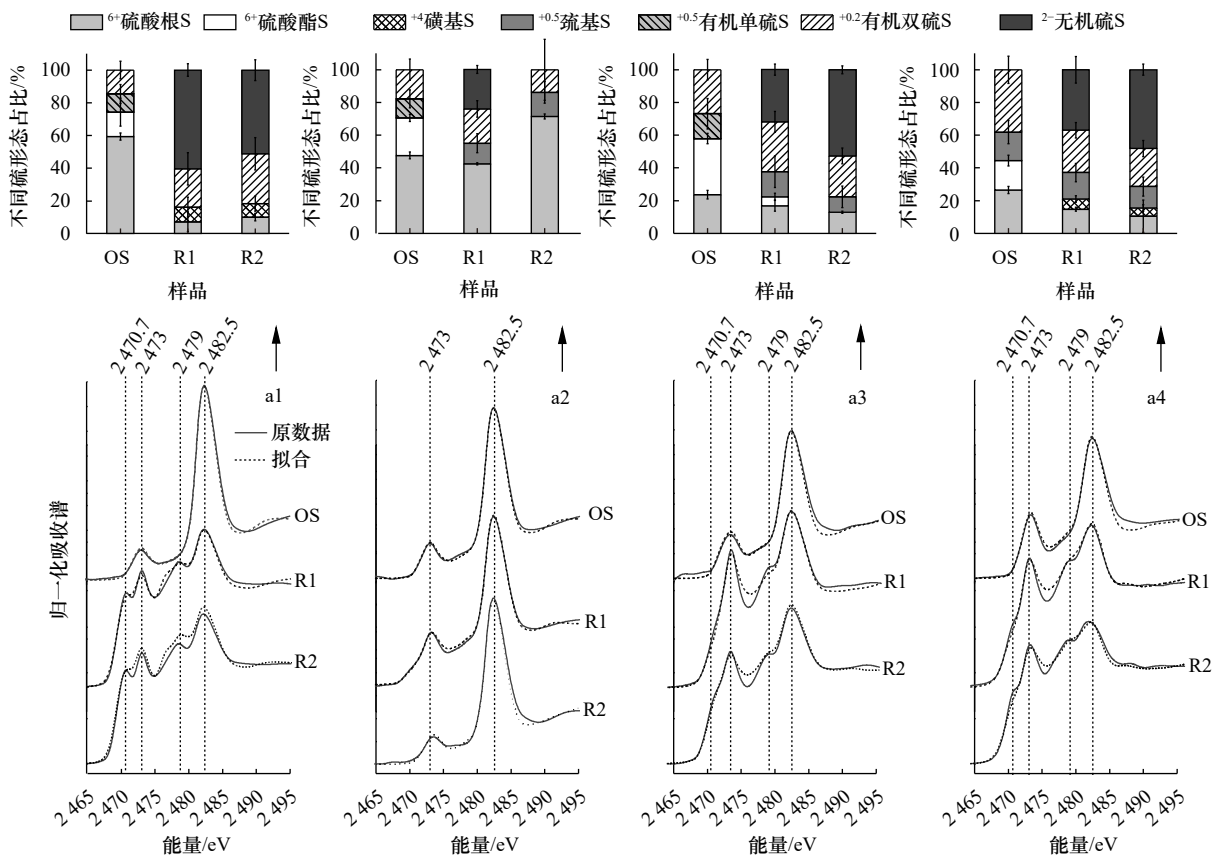


图 5 不同植物根际沉积物中硫的 X 射线吸收近边结构谱线及拟合结果

Fig. 5 S-K edge XANES spectra of samples taken from different vegetated sediments

a1. 互花米草; a2. 芦苇; a3. 海三棱藨草; a4. 水葱

a1. *Spartina alterniflora*; a2. *Phragmites australis*; a3. *Scirpus mariqueter*; a4. *Scirpus tabernaemontani*

约 12% 和 24%; 海三棱根际巯基硫和  $S^{2-}$  增加分别约 15% 和 30%; 水葱根际仅  $S^{2-}$  增加约 37%。在 R2 样品, 除了芦苇根际  $S^{2-}$  转化为氧化态硫外(图 5a2), R2 样品中还原态有机硫和无机硫相对于样品 R1 有略增加或变化不大(图 5)。对比分析 R1 和 R2 样品中  $S^{2-}$

的 XANES 拟合结果与实测 AVS 值, 发现 XANES 拟合结果较实测值高约 20%, 这可能与巯基易于  $Fe^{2+}$  结合干扰有关<sup>[18]</sup>, 因此根际 R1 和 R2 样品中的还原态有机硫被低估了。

## 6 讨论

### 6.1 根际沉积物中 THg 含量变化的影响因素分析

在河口湿地环境中,除极少部分汞以溶解态存在外,绝大部分汞与沉积物或悬浮颗粒物(如黏土、有机质附着或包裹的细颗粒、有机碎屑、细菌和浮游植物等)结合形成颗粒态汞<sup>[1,19-21]</sup>。Pearson 相关分析表明,总汞含量与粒径小于 16  $\mu\text{m}$  细粉砂组分体积百分比( $r^2=0.85, p<0.01$ )和 TOC 含量( $r^2=0.58, p<0.01$ , 不包括 D 点 4~8 cm 深度)之间分别存在极显著的正相关关系(图 6a),而且 TOC 含量与粒径小于 16  $\mu\text{m}$  的细粉砂组分体积百分比之间也存在极显著的正相关关系( $r^2=0.75, p<0.01$ ),这些结果表明了长江口湿地沉积物中的矿物-有机物复合体细颗粒物的空间分异决定着沉积物中汞含量的空间分布。主要原因是:一方面细颗粒沉积物具有较大比表面,其直接可以吸附收汞<sup>[20]</sup>。

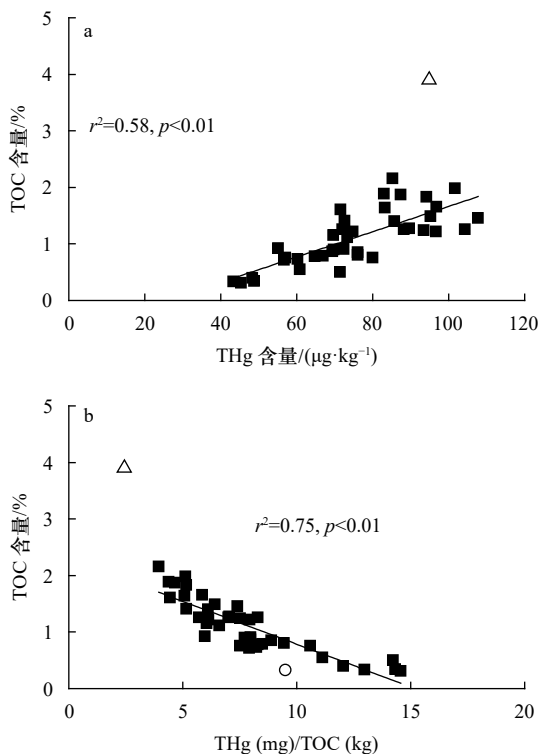


图 6 不同植物根际沉积物 TOC 与 THg(a) 及 THg/TOC(b) 关系

Fig. 6 Relationships between TOC and THg (a) and THg/TOC (b) in vegetated sediments

拟合不包含三角和圆圈数据;三角是 D 点 4~8 cm 深度样品;圆圈是文献 [26] 的研究结果

The fitting does not contain the date of triangular and circle; the triangular indicates the sample from the depths of 4~8 cm in site D; the open circle indicates the data from reference[26]

另一方面细颗粒物往往易与有机质结合形成无机-有机质复合体<sup>[20-21]</sup>,其对汞吸附可能十分重要。因此,不同采样点根际沉积物中汞含量在剖面上的波动可能缘于水动力影响下的沉积物中细颗粒物组分的变化。就细粉砂(粒径小于 16  $\mu\text{m}$ )组分体积百分比的均值而言,从采样点 A 到 C2,其逐渐减小(表 1),这与前人的研究结果一致,是潮汐水动力和植物相互耦合作用的结果<sup>[22]</sup>。有研究表明,崇明东滩潮间带互花米草促进了对悬浮颗粒物黏附和细颗粒物的沉积,并阻止细粒沉积物的再悬浮,因而导致其根际沉积物变细<sup>[22]</sup>。本研究进一步证实了前人的研究结论,采样点 A 和 B 均为中潮滩,但是 A 点柱样中粒径小于 16  $\mu\text{m}$  细粉砂组分体积百分比均值明显大于 B 点(表 1),这主要是因为 A 点互花米草的种群密度较大。在采样点 B,互花米草与芦苇均有分布,虽然两者的根际粒径小于 16  $\mu\text{m}$  细粉砂组分体积百分比均值十分接近,但互花米草根际细粉砂组分的变异系数小于芦苇根际,以上结果表明了互花米草促进了细粒沉积物在其根际累积,基于细颗粒与汞的正相关关系,这意味着互花米草入侵间接促进了长江河口湿地沉积物中汞的累积。

相关分析表明,沉积物中 THg 含量与 TOC 含量存在显著的正相关关系,这可能与汞极易与有机质中的还原态硫(如巯基)结合形成络合物有关<sup>[1,23-25]</sup>。同步辐射结果表明了根际沉积物中含有较高比例的还原态硫(图 5),支持了这一推测。不同植物根际沉积物中 THg/TOC 值进一步揭示了总汞与有机质的关系,沉积物 THg/TOC 均值与已有研究报道接近<sup>[26]</sup>。Pearson 相关分析表明,TOC 含量与 THg/TOC 值呈负相关关系( $r^2=0.75, p<0.01$ ; 图 6b),可能指示了随着有机质的降解,单位碳中 THg 的含量增大<sup>[23]</sup>。由此推测,海三棱蔗草根际 THg/TOC 均值较高,可能是由于其根际有机碳的分解作用较强所致<sup>[27]</sup>。除水葱根际外,其他植物在不同采样点其根际沉积物 THg/TOC 值随深度增加,总体上呈逐渐增加趋势,并在 12~24 cm 出现最大峰值(图 2b1 至图 2b3),这可能受以下两个过程的影响:(1) 先前沉积的有机质不断降解,单位碳中的 THg 的含量增大<sup>[23]</sup>;(2) 汞的输入不断减少,因此后期沉积物中 THg/TOC 值减小。采样点 D 水葱根际 4~8 cm 深度,沉积物有机碳含量在图 6a 中远离了拟合线,其异常高值是由于水葱衰亡后被泥沙掩埋,大量有机质输入形成了有机质富集层,这导致 THg/TOC 值异常低。同理,当汞的输入增加时,THg/TOC 值增大,这种现象已在地质历史时期的沉积相和现代环境

的沉积物中被发现<sup>[28]</sup>。Xue等<sup>[29]</sup>研究发现,我国不同环境下的表层土壤或沉积物中 THg/TOC 值逐渐变大与人为活动干扰强度增大之间存在很好的对应关系。因此,不同植物根际沉积物中 THg/TOC 值的变化可能是上述两个过程共同作用下的结果,这需要进一步的研究。

## 6.2 根际沉积物中 MeHg 含量变化的影响因素分析

沉积物中甲基汞的累积是汞的甲基化和去甲基化综合作用的结果,是受诸多因素影响的复杂过程,如:盐度、温度、pH、氧化还原电位、有机质、微生物和硫化物等,这些因素最终通过影响无机汞的生物可利用性和参与汞甲基化微生物的活性调控甲基汞的生成过程<sup>[1,30]</sup>。结果显示,不同采样点上覆水盐度差别很大,但是沉积物中甲基汞含量无显著差异,这表明研究区域内盐度对甲基汞的生成影响有限。根际沉积物中 MeHg 含量与 THg 含量之间不存在显著的正相关关系,但是其与 MeHg/THg 值在剖面垂向上的变化规律类似(图 3),表明了总汞对汞甲基化的影响可能有限。根际沉积物中 MeHg 含量(或 MeHg/THg 值)与 TOC 含量之间也不存在显著的正相关关系,这表明有机质的总量不是影响汞甲基化速率的主要因素<sup>[31]</sup>。AVS 是还原条件下 SRB 异化还原硫酸盐的产物之一<sup>[32]</sup>,SRB 又是参与汞甲基化的一类主要细菌<sup>[2,30]</sup>,因此,有研究表明沉积物中 AVS 含量与 MeHg 含量(或 MeHg/THg 值)之间存在显著正相关关系<sup>[33]</sup>,但是本研究中根际沉积物中 MeHg 含量(或 MeHg/THg 值)与 AVS 含量之间并不存在显著的正相关关系。对比分析可知,同样的植物,其根际沉积物中 MeHg/THg 值具有类似的变化规律(图 3),但 AVS 含量变化迥异,且无规律可循(图 4),这表明了长江河口湿地沉积物中 SRB 作用下的硫酸盐还原过程对汞甲基化的影响是十分复杂的。同步辐射结果进一步表明,根际沉积物在硫酸盐还原过程中,一部分硫酸盐转化为还原态无机硫(23%~60%),一部分转化为还原态有机硫(10%~15%),而且表层和根际深层中两者占总硫的百分比变化较大(图 5),但对应的 MeHg/THg 值是一致的减小趋势(图 3),这表明了还原态硫对无机汞的微生物可利用性的影响可能有限。沉积物还原过程中,一方面在 SRB 作用下无机汞转化为甲基汞;

另一方面硫酸盐还可原生成还原态的无机硫和有机硫,其可以与汞络合形成有机结合态(OM-Hg)、铁硫化物结合态(FeS-Hg)和硫化物结合态汞(HgS),这些不同形态的汞通常对沉积物中汞的甲基化贡献较小<sup>[34]</sup>,因此汞的净甲基化生成量降低;再则,厌氧条件下 SRB 和产甲烷菌等微生物的氧化去甲基化作用发生,导致沉积物中甲基汞含量降低<sup>[35]</sup>,上述两个过程可能是导致根际深部甲基汞含量较少的原因。沉积物表层(0~8 cm)MeHg/THg 高值特征反映了表层沉积物中汞的甲基化潜势大于底层,这可能缘于表层有新鲜的有机质(如藻类和植物凋落物)的不断供给和降解,导致汞的甲基化速率较大<sup>[36-37]</sup>,因而甲基汞含量高(图 3)。此外,表层沉积物受温度的影响,如夏秋季温度较高,这必然增强微生物活性,进而促进甲基汞的生成。总之,3种植物根际沉积物中 MeHg 含量,无论是均值,还是表层含量,并无显著性差异,这表明了互花米草入侵对长江河口湿地沉积物中甲基汞的生成影响可能有限。

## 7 结论

(1)长江河口湿地不同的植物根际沉积物中 THg 与矿物-有机物复合体细颗粒物(粒径小于 16 μm)存在正相关关系,这意味着互花米草入侵促进了细粒沉积物在其根际累积,间接促进了湿地沉积物中汞的累积。

(2)不同植物根际沉积物中 MeHg 含量及 MeHg/THg 值均表现为表层大于底层,表层新鲜的有机质(如藻类和植物凋落物)的降解过程可能对汞的甲基化速率的影响较大,需要进一步研究。

(3)入侵物种互花米草虽然在一定程度上改变了长江河口潮滩湿地沉积物中 TOC 含量和原有的硫酸盐还原循环过程,但对汞甲基化过程的影响可能有限。

**致谢:** 感谢中国科学院高能物理研究所北京同步辐射装置(BSRF)光束线 4B7A 中能站的科研人员在样品中硫同步辐射数据采集和数据处理上给予的大力帮助,感谢上海崇明东滩鸟类国家级自然保护区的工作人员在采样方面的协助。

## 参考文献:

- [1] Hsu-Kim H, Kucharzyk K H, Zhang Tong, et al. Mechanisms regulating mercury bioavailability for methylating microorganisms in the aquatic environment: a critical review[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(6): 2441-2456.
- [2] 冯新斌, 史建波, 李平, 等. 我国汞污染研究与履约进展[J]. *中国科学院院刊*, 2020, 35(11): 1344-1350.  
Feng Xinbin, Shi Jianbo, Li Ping, et al. Progress of mercury pollution research and implementation of minamata convention in China[J].



- Bulletin of Chinese Academy of Sciences, 2020, 35(11): 1344–1350.
- [3] 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(8): 2210–2215.  
Ding Zhenhua, Liu Jinling, Li Liuqiang, et al. Distribution of mercury in surficial sediments from main mangrove wetlands of China[J]. *Environmental Science*, 2009, 30(8): 2210–2215.
- [4] 王起超, 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.  
Wang Qichao, Liu Ruhai, Lü Xianguo, et al. Progress of study on the mercury process in the wetland environment[J]. *Advance in Earth Sciences*, 2002, 17(6): 881–885.
- [5] Krabbenhoft D P, Sunderland E M. Global change and mercury[J]. *Science*, 2013, 341(6153): 1457–1458.
- [6] United Nations Environment Programme (UNEP). Global mercury assessment 2018[EB/OL]. (2019-03-04)[ 2020-03-04]. <https://www.unep.org/resources/publication/global-mercury-assessment-2018>.
- [7] Jonsson S, Skjellberg U, Nilsson M B, et al. Differentiated availability of geochemical mercury pools controls methylmercury levels in estuarine sediment and biota[J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 4624.
- [8] 宋连环, 郑祥民, 周立旻, 等. 崇明东滩湿地沉积物中汞累积特征及其影响因素研究[J]. 环境科学研究, 2009, 22(12): 1426–1432.  
Song Lianhuan, Zheng Xiangmin, Zhou Limin, et al. Cumulation characteristics and influencing factors of mercury in sediments from Chongming wetland[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2009, 22(12): 1426–1432.
- [9] Deng Huanguang, Wang Dongqi, Chen Zhenlou, et al. A comprehensive investigation and assessment of mercury in intertidal sediment in continental coast of Shanghai[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, 20(9): 6297–6305.
- [10] Li Bo, Liao Chengzhang, Zhang Xiaodong, et al. *Spartina alterniflora* invasions in the Yangtze River estuary, China: an overview of current status and ecosystem effects[J]. *Ecological Engineering*, 2009, 35(4): 511–520.
- [11] Nie Ming, Wang Meng, Li Bo. Effects of salt marsh invasion by *Spartina alterniflora* on sulfate-reducing bacteria in the Yangtze River estuary, China[J]. *Ecological Engineering*, 2009, 35(12): 1804–1808.
- [12] Zeleke J, Sheng Qiang, Wang Jiangong, et al. Effects of *Spartina alterniflora* invasion on the communities of methanogens and sulfate-reducing bacteria in estuarine marsh sediments[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2013, 4: 243.
- [13] 汤臣栋. 上海崇明东滩互花米草生态控制与鸟类栖息地优化工程[J]. 湿地科学与管理, 2016, 12(3): 4–8.  
Tang Chendong. Ecological control of *Spartina alterniflora* and improvement of birds habitats in Chongming Dongtan wetland, Shanghai[J]. *Wetland Science & Management*, 2016, 12(3): 4–8.
- [14] Liang Lian, Horvat M, Feng Xinbin, et al. Re-evaluation of distillation and comparison with HNO<sub>3</sub> leaching/solvent extraction for isolation of methylmercury compounds from sediment/soil samples[J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2004, 18(6): 264–270.
- [15] DeWild J F, Olund S D, Olson M L, et al. Methods for the Preparation and Analysis of Solids and Suspended Solids for Methylmercury, Chapter 7 of Book 5, Laboratory Analysis Section A, Water Analysis[M]. Reston, Virginia: U. S. Geological Survey, 2004: 1–12.
- [16] Burton E D, Sullivan L A, Bush R T, et al. A simple and inexpensive chromium-reducible sulfur method for acid-sulfate soils[J]. *Applied Geochemistry*, 2008, 23(9): 2759–2766.
- [17] Sunderland E M, Gobas F A P C, Heyes A, et al. Speciation and bioavailability of mercury in well-mixed estuarine sediments[J]. *Marine Chemistry*, 2004, 90(1/4): 91–105.
- [18] Prietzel J, Tyufekchieva N, Eusterhues K, et al. Anoxic versus oxic sample pretreatment: effects on the speciation of sulfur and iron in well-aerated and wetland soils as assessed by x-ray absorption near-edge spectroscopy (XANES)[J]. *Geoderma*, 2009, 153(3/4): 318–330.
- [19] Mason R P, Choi A L, Fitzgerald W F, et al. Mercury biogeochemical cycling in the ocean and policy implications[J]. *Environmental Research*, 2012, 119: 101–117.
- [20] Jang J, Kim H, Han S. Influence of microorganism content in suspended particles on the particle-water partitioning of mercury in semi-enclosed coastal waters[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 470–471: 1558–1564.
- [21] Zhang Lijie, Wu Shan, Zhao Linduo, et al. Mercury sorption and desorption on organo-mineral particulates as a source for microbial methylation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(5): 2426–2433.
- [22] Yang S L, Li H, Ysebaert T, et al. Spatial and temporal variations in sediment grain size in tidal wetlands, Yangtze Delta: on the role of physical and biotic controls[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2008, 77(4): 657–671.
- [23] Obrist D, Johnson D W, Lindberg S E, et al. Mercury distribution across 14 U. S. forests. Part I: spatial patterns of concentrations in biomass, litter, and soils[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(9): 3974–3981.
- [24] Chakraborty P, Sarkar A, Vudamala K, et al. Organic matter—a key factor in controlling mercury distribution in estuarine sediment[J]. *Marine Chemistry*, 2015, 173: 302–309.
- [25] Skjellberg U, Bloom P R, Qian Jian, et al. Complexation of mercury(II) in soil organic matter: EXAFS evidence for linear two-coordination with reduced sulfur groups[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(13): 4174–4180.
- [26] Chen Hongzhe, Wang Jigang, Chen Jinmin, et al. Assessment of heavy metal contamination in the surface sediments: a reexamination into the offshore environment in China[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2016, 113(1/2): 132–140.
- [27] 顿佳耀, 王初, 姚东京, 等. 崇明东滩盐沼表层沉积物有机碳空间分布特征及其来源示踪研究[J]. 长江流域资源与环境, 2019, 28(1): 157–165.  
Dun Jiayao, Wang Chu, Yao Dongjing, et al. Spatial distribution characteristics and source tracing of organic carbon in surface sediments of salt marsh in Dongtan of Chongming[J]. *Resources and Environment in the Yangtze Basin*, 2019, 28(1): 157–165.
- [28] Grasby S E, Them T R II, Chen Zhuoheng, et al. Mercury as a proxy for volcanic emissions in the geologic record[J]. *Earth-Science Re-*

- views, 2019, 196: 102880.
- [29] Xue Wen, Kwon S Y, Grasby S E, et al. Anthropogenic influences on mercury in Chinese soil and sediment revealed by relationships with total organic carbon[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 255: 113186.
- [30] Schartup A T, Mason R P, Balcom P H, et al. Methylmercury production in estuarine sediments: role of organic matter[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(2): 695–700.
- [31] Noh S, Choi M, Kim E, et al. Influence of salinity intrusion on the speciation and partitioning of mercury in the Mekong River Delta[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 106: 379–390.
- [32] Rickard D, Morse J W. Acid volatile sulfide (AVS)[J]. *Marine Chemistry*, 2005, 97(3/4): 141–197.
- [33] 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]. *Applied Geochemistry*, 2008, 23(4): 618–631.
- [34] Jonsson S, Skyllberg U, Nilsson M B, et al. Mercury methylation rates for geochemically relevant Hg<sup>II</sup> species in sediments[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(21): 11653–11659.
- [35] Marvin-DiPasquale M, Agee J, McGowan C, et al. Methyl-mercury degradation pathways: a comparison among three mercury-impacted ecosystems[J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(23): 4908–4916.
- [36] Kim M, Han S, Gieskes J, et al. Importance of organic matter lability for monomethylmercury production in sulfate-rich marine sediments[J]. *Science of the Total Environment*, 2011, 409(4): 778–784.
- [37] Bravo A G, Bouchet S, Tolu J, et al. Molecular composition of organic matter controls methylmercury formation in boreal lakes[J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 14255.

## Effects of *Spartina alterniflora* invasion on mercury speciation in vegetated sediments of the wetland in Changjiang River Estuary, China

Wang Zhigang<sup>1</sup>, Zhou Limin<sup>1,2</sup>, Zheng Xiangmin<sup>1</sup>, Wang Yongjie<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory of Geographic Information Science, Ministry of Education, East China Normal University, Shanghai 200241, China; 2. Institute of Eco-Chongming, East China Normal University, Shanghai 200241, China)

**Abstract:** To investigate the changes in mercury (Hg) speciation in vegetated sediments of the wetlands in Changjiang River Estuary, China, following the invasion of *Spartina alterniflora*, we determined total mercury (THg), methylmercury (MeHg), total organic carbon (TOC), reduced sulfur (S) and grain size in core sediments (0–40 cm) vegetated with different plants in wetlands. The results showed that: (1) the mean concentrations of THg were 49.9–100.9 μg/kg in sediments vegetated by *S. alterniflora*, *Phragmites communis*, *Scirpus mariqueter* and *Scirpus tabernaemontani* had a significant positive correlation with the fraction of fine particles (<16 μm) and TOC content ( $r^2=0.85, p<0.01$ ;  $r^2=0.58, p<0.01$ ), indicating that the distribution of Hg levels in sediments could be dominated by the spatial differentiation of the mineral-organic complexes in fine particles. The invasion of *S. alterniflora* promoted the deposition of fine particles, and thus could facilitate Hg storage indirectly in wetland sediments. (2) The mean concentrations MeHg and average values of MeHg/THg (%) in vegetated sediments were 0.3–1.4 μg/kg and 0.4%–1.4%, respectively. The profiles of MeHg and MeHg/THg exhibited decrease with increasing depth across all sites. There was no significant difference in the content of MeHg and the values of MeHg/THg in vegetated sediments dominated by *S. alterniflora*, *P. australis* and *S. mariqueter*, indicating that the impact of *S. alterniflora* invasion on Hg methylation may be limited. In addition, there was no significant positive correlation between MeHg/THg and THg, TOC and acid volatile sulfur (AVS). S-K edge XANES further revealed that the reduced sulfur (S) (e. g., thiol and sulfide) changed greatly in depth profiles. These results suggested that the changes in reduced sulfur could have limited impacts on MeHg production. The values of MeHg/THg was higher in surface horizon (0~8 cm) than in deeper horizon, indicating that the higher rates of Hg methylation in surface sediments and the degradation of fresh organic matter (e. g., algae and plant litter) could be the key biogeochemical process on controlling MeHg production in surface sediments of wetland in Changjiang River Estuary.

**Key words:** sediment; mercury; acid volatile sulfur; *spartina alterniflora*; Changjiang River Estuary; wetland