

DOI: 10.5846/stxb201501300250

刘志彦, 杨俊兴, 周炎武, 李韶山, 彭逸生, 陈桂珠. 模拟酸雨对红树林底泥中营养元素及 Cu、Zn 分布的影响. 生态学报, 2016, 36(19): 6209-6217.
Liu Z Y, Yang J X, Zhou Y W, Li S S, Peng Y S, Chen G Z. Influence of simulated acid rain on the spatial distribution of nutrients, Cu, and Zn in mangrove sediments. Acta Ecologica Sinica, 2016, 36(19): 6209-6217.

模拟酸雨对红树林底泥中营养元素及 Cu、Zn 分布的影响

刘志彦^{1,2}, 杨俊兴³, 周炎武⁴, 李韶山², 彭逸生^{1,*}, 陈桂珠¹

1 中山大学环境科学与工程学院, 广东省环境污染与控制重点实验室, 广州 510275

2 华南师范大学生命科学学院, 广州 510631

3 中国科学院地理科学与资源研究所环境修复中心, 北京 100101

4 中国科学院南海海洋研究所, 广州 510301

摘要: 采用柱状试验, 研究不同 pH 值酸雨对红树林底泥中营养元素(N、P 及有机碳)和重金属(Cu、Zn)空间分布的影响。结果表明, 不同 pH 值的酸雨对底泥化学性状指标 Eh、pH 及盐度影响不显著($P>0.05$), 对底泥不同层次 TN、TOC 及 Cu 的分布具有极显著影响($P<0.01$)。酸雨对底泥上层的氮及有机碳的淋溶具有显著促进作用($P<0.05$)。在酸雨作用下, 营养元素及 Cu、Zn 含量分布具有随底泥深度增加而减小的趋势。TN、TOC 与 Cu、Zn 的分布均呈极显著正相关关系($P<0.01$), TP 与 Cu、Zn 的分布均呈正相关关系($P<0.05$), 表明营养元素 N、P 和有机碳对重金属的淋溶、沉积具有显著促进作用。底泥中的 TN 是影响营养元素及重金属特别是 Cu 分布最重要因子。

关键词: 模拟酸雨; 红树林; 营养元素; 重金属; 分布

Influence of simulated acid rain on the spatial distribution of nutrients, Cu, and Zn in mangrove sediments

LIU Zhiyan^{1,2}, YANG Junxing³, ZHOU Yanwu⁴, LI Shaoshan², PENG Yisheng^{1,*}, CHEN Guizhu¹

1 School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat-Sen University/Guangdong Provincial Key Laboratory of Environmental Pollution Control and Remediation Technology, Guangzhou 510275, China

2 School of Life Sciences, South China Normal University, Guangzhou 510631, China

3 Center for Environmental Remediation, Institute of Geographical Sciences and Natural Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China

4 Marine Environmental Engineering Center, South China Sea Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510301, China

Abstract: Mangrove ecosystems are important for providing habitat, primary productivity, and protection against coastal erosion. The Futian mangrove wetland (22°32'N, 114°03'E) is located in a Nature Reserve of the Shenzhen Special Economic Zone, Guangdong Province, China. Acid rain emerged in the late 1970s as an important environmental problem in China. The average pH of precipitation in Shenzhen City and nearby suburban areas is less than 5.0, and the frequency of acid rain events has reached 82%. Acid deposition has had a wide range of harmful effects on mangroves. Sediments and plants in the Futian mangrove ecosystem are moderately contaminated by heavy metals (primarily Cu and Zn). Acid rain leads to a reduction in sediment pH and an increase in metal cation leaching intensity, and these effects are closely related

基金项目: 国家自然科学基金项目(40901278, 41371109, 31070242, 41201312); 中央高校基本科研业务费项目(38000-3161548); 广东省林业科技创新专项资金项目(2013KJCX011-05); 广东省科技计划项目(2010B030800003)

收稿日期: 2015-01-30; 网络出版日期: 2016-01-15

* 通讯作者 Corresponding author. E-mail: sonneratia@126.com

to sediment properties. Although acid rain could eventually lead to the loss of mangrove forests, the effects of acid rain on heavy metal and nutrient transport in mangrove sediments are largely unknown. In this study, a field column experiment was conducted to analyze the effects of simulated acid rain on the spatial distribution of heavy metals (Cu and Zn) and nutrients (N, P, and organic C) in mangrove sediments at different depths. The pH treatments were as follows: S1 (pH 4.0), S2 (pH 3.0), and S3 (pH 2.0); deionized water (pH 6.7) was applied in the control (CK) treatment. Sediment depths were H1 (0—10 cm), H2 (10—20 cm), H3 (20—30 cm), H4 (30—40 cm), and H5 (40—50 cm). Acid rain had no significant ($P > 0.05$) effect on overall of Eh, pH, or salinity, but it significantly ($P < 0.01$) influenced the distribution of Eh and pH among the sediment depths. Total nitrogen in H2 differed significantly ($P < 0.05$) among the simulated acid rain (SAR) treatments. The CK, S1, and S3 treatments significantly ($P < 0.01$) affected the distribution of TN among sediment depths, and CK ($P < 0.05$) and S1 ($P < 0.01$) significantly affected the distribution of TP. The CK ($P < 0.05$), S1 ($P < 0.01$), and S3 ($P < 0.05$) treatments significantly affected TOC content in the sediments, and CK ($P < 0.05$) and S1 ($P < 0.05$) significantly affected Cu concentrations. In addition, the CK treatment ($P < 0.05$) significantly affected the distribution of Zn. Acid rain significantly ($P < 0.05$) accelerated the leaching of N and organic C to upper sediment layers, and nutrient and heavy metal concentrations decreased with depth. The distribution patterns of N, P, and organic C were significantly ($P < 0.05$) positively related to patterns of Cu and Zn, implying that nutrients can influence the accumulation or leaching of heavy metals in mangrove sediments. Soil N concentration was the most significant factor affecting the distribution of the other nutrients and heavy metals, indicating that soil N level may be an effective indicator of the effects of acid deposition on sediment nutrients and heavy metals.

Key Words: simulated acid rain; mangrove; nutrient; heavy metal; distribution

酸雨是指 pH 值小于 5.6 的雨水、冻雨、雪、雹、露等大气降水^[1]。我国自 20 世纪 80 年代起已经成为继欧洲、北美之后的世界第三大酸雨区,酸雨面积已占国土面积的 40%^[2-3]。华南地区是我国的四大酸雨区之一,2001 年至 2011 年以来的 10 年间,深圳市降水 pH 值基本都低于 5.0,大部分年份酸雨频率均在 50%以上,长年属于酸雨较严重地区^[4]。福田红树林保护区位于深圳湾东北部,是广东内伶仃福田国家自然保护区的一部分,也是全国唯一位于城市内的自然保护区,总面积约 368 hm²,被称为深圳的“绿色瑰宝”^[5]。如果不加以保护,酸雨将有可能导致红树林生态系统的退化甚至消失。

福田保护区红树林紧邻深圳市区,其特殊的地理位置导致当前红树林不仅受到酸雨的危害,同时还受到人类活动排放的污水、废气及固废中重金属的严重威胁^[6-7]。目前福田红树林主要的重金属污染物质为 Cu 和 Zn^[8]。研究表明酸雨可以降低底泥(土壤)的 pH 值,加速底泥中营养元素的流失^[9-10],增强重金属的活性,减少磷元素的可利用性^[11-12],改变微生物群落的结构,进而影响植物群落的组成^[13]。到目前为止,研究野外环境条件下酸雨对红树林底泥中营养元素及重金属分布的报道仍比较少见,本文通过柱状试验,在野外环境条件下人工模拟酸雨对此进行研究,旨在揭示(1)在酸雨条件下底泥中营养元素(N, P, 有机碳)及重金属(Cu 和 Zn)的分布特征;(2)在红树林底泥中营养元素(N, P 及有机碳)、底泥化学特性与重金属的潜在联系。

1 材料和方法

1.1 样地概况

试验样地福田红树林保护区位于广东省深圳市内,东经 114°0′09.66″,北纬 22°31′43.31″。样地内滩涂淤泥深厚,潮汐属于不规则半日潮,平均潮差约为 1.5 至 1.6m。选择了潮汐、地貌状况、地化特性比较接近的区域设立样地,在试验开始前,对样地的水位、淹水时间、盐度进行了观测和测试,尽量保持了在同一重复区域的样地条件一致。由于野外试验样地范围较大,为使试验样地本底值具有较高的一致性,选择 3 块植物群落种类及树龄相似,且距离比较相近的红树林群落下的底泥进行试验。3 块样地表层底泥化学性状本底值如表 1

所示。每块样地大小为 10 m × 5 m, 每块样地作为一个平行, 共 3 个平行。3 块样地彼此间的距离约为 100 m。3 块样地优势植物种群均为秋茄 (*Kandelia candel*) 和白骨壤 (*Avicennia marina*)。平均树龄为 50a, 平均树高和胸径分别为 5.34 m, 17.51 cm。

表 1 试验样地表层底泥化学性状本底值

Table 1 The chemical properties background values of top layers sediment in sampling sites

试验样地 Sampling sites	Eh/mV	pH	盐度 Salinity	总有机碳 TOC/(g/kg)	总氮 TN/(g/kg)	总磷 TP/(g/kg)
样地 1 Site 1	-209	7.09	1.56	54.03	1.59	0.94
样地 2 Site 2	-291	7.04	1.45	58.99	1.89	0.88
样地 3 Site 3	-228	6.86	1.12	61.22	2.17	1.14

1.2 试验设计

试验共设置 3 个 pH 值酸雨处理 (pH 4.0, 3.0, 2.0), 同时采用蒸馏水 (pH 6.5) 作为对照 (CK), 共 4 个处理, 每个处理 3 次重复 (每个样地算作 1 次重复)。上述模拟酸雨的配制方法为: 按华南地区现有的酸雨类型, 用分析纯硫酸和硝酸按摩尔比 3:1 配成人工酸雨母液后, 加蒸馏水调配成 pH 4.0, 3.0, 2.0 的酸性水溶液, 用 S1 (pH 4.0), S2 (pH 3.0) 和 S3 (pH 2.0) 表示^[14]。

将高度 150 cm、直径 15 cm 的 PVC 管插入底泥, 其中 50 cm 插入底泥中, 100 cm 留在底泥之上用以酸雨淋溶。PVC 管子在露出沉积物表面处 10 cm 的管壁上, 钻 4 个 1 cm 直径的小孔。根据深圳地区 1980 年至 2012 年 30 年间的平均月降雨量 156.4 mL, 于每月大潮日 (农历十五至十八) 低潮时实施淋溶试验: 将 150 mL 处理液通过漏斗和玻璃管注入管底沉积物表面, 使其逐渐下渗。按照样地滩涂高程位置, 在下一个涨潮时间前, 酸溶液淹没、下渗时间大于 3 h, 一个月内每次潮汐进入 PVC 管的平均海水深度为 45 cm 左右。酸雨淋溶试验于 2012 年 4 月至 2012 年 11 月进行。

1.3 样品采集和处理

底泥经过半年酸雨淋溶试验后, 于 2012 年 11 月进行样品的采集并带回实验室进行测定。PVC 管中的底泥按照距离样地表面 10 cm, 20 cm, 30 cm, 40 cm 和 50 cm 的距离平均分成 5 份, 即 H1 (0—10 cm), H2 (10—20 cm), H3 (20—30 cm), H4 (30—40 cm), H5 (40—50 cm)。底泥样品带回实验室进行风干, 过 100 目筛测定其总氮 (TN)、总磷 (TP)^[15] 和总有机碳 (TOC)^[16] 的含量。底泥样品 pH 值用玻璃电极进行测定, Eh 值用 Eh 计进行测定, 土水比为 1:5^[17]。底泥中 Cu、Zn 总量采用浓硝酸在 160°C 消化后, 用原子吸收分光光度计进行测定。为了进行质量控制, 测试样品中包含空白和标准物质 GBW(0763) (地矿部物化探研究所)。

1.4 数据处理及分析

试验数据采用 SAS 8.0 及 Excel 进行统计分析。

2 结果与分析

2.1 底泥 Eh、pH 和盐度的变化

不同酸雨处理条件下底泥 Eh、pH 和盐度的变化如表 2 所示。红树林底泥 H1 至 H5 层化学性状指标 Eh、pH 和盐度在 CK、S1、S2 和 S3 处理条件下差异均不显著 ($P>0.05$)。表明在 CK 及酸雨处理下, 底泥 Eh、pH 和盐度的变化分布格局差异不大。本试验中, 虽然底泥 Eh、pH 和盐度的变化主要受到酸雨影响, 但同时还受到红树林湿地的潮汐、地貌状况、地化特性及底泥中微生物等的影响, 因此是一个较为复杂的相互关联的变化, 其更深层次的原因仍待探讨。

2.2 底泥中 TOC、TN、TP 的分布

不同酸雨处理条件下底泥中营养元素 TN、TP 和 TOC 含量如表 3 所示。由表 3 可知, 在 H1 层 CK 处理的 TN 值均高于酸雨处理 ($P>0.05$), TN 值含量大小排序为 CK>S3>S1>S2; 在 H2 层, CK 处理的 TN 含量均高于

酸雨处理 ($P < 0.05$), TN 值含量大小排序与 H1 层相同, 即 $CK > S3 > S1 > S2$, 说明酸雨对底泥上层氮素的淋溶具有显著促进作用。如表 5 双因素多元方差分析结果表明底泥不同层次 TN 含量差异极显著 ($F = 10.95, P < 0.01$), 表明酸雨对不同层次的 TN 分布产生较大影响; CK、S1 和 S3 处理条件下, 在底泥 H1 层至 H5 层, 酸雨对不同层次底泥中氮素含量影响极显著 ($P < 0.01$), TN 含量随底泥深度增加均不断减小。

表 2 不同 pH 值酸雨处理条件下底泥各层 Eh、pH 和盐度的变化

Table 2 The Eh, pH and salinity levels in different depth of mangrove sediment under the SAR treatments

化学特性 Chemical properties	深度 Depth/cm	CK	S1 (pH4.0)	S2 (pH3.0)	S3 (pH2.0)
Eh/mV	0—10	-269.33±28.62 aA	-203.78±57.66 aA	-224.11±41.75 aA	-253.89±48.81 aA
	10—20	-130.00±68.09 aA	-205.44±34.77 aA	-191.33±11.14 aA	-180.78±55.38 aA
	20—30	-212.11±44.18 aA	-225.56±11.18 aA	-168.89±28.86 aA	-168.22±24.18 aA
	30—40	-153.11±58.02 aA	-196.67±45.39 aA	-244.78±25.27 aA	-176.89±23.27 aA
	40—50	-184.78±72.63 aA	-199.11±30.74 aA	-306.56±41.85 aA	-219.89±13.02 aA
pH	0—10	7.71±0.14 aA	7.70±0.32 aA	7.90±0.48 aA	8.06±0.28 aA
	10—20	7.68±0.18 aA	8.11±0.13 aA	7.99±0.32 aA	7.59±0.04 aA
	20—30	7.71±0.22 aA	8.04±0.09 aA	7.89±0.25 aA	8.02±0.21 aA
	30—40	7.33±0.63 aA	8.42±0.20 aA	8.05±0.17 aA	8.14±0.26 aA
	40—50	8.00±0.40 aA	8.53±0.26 aA	7.75±0.22 aA	8.24±0.19 aA
盐度 Salinity	0—10	1.34±0.43 aA	0.38±0.18 aA	1.12±0.52 aA	1.74±0.53 aA
	10—20	0.47±0.20 aA	1.51±0.54 aA	1.77±0.69 aA	1.45±0.56 aA
	20—30	1.19±0.71 aA	1.34±0.60 aA	1.22±0.40 aA	1.17±0.43 aA
	30—40	0.62±0.13 aA	1.53±0.44 aA	1.80±0.41 aA	0.87±0.30 aA
	40—50	0.91±0.25 aA	1.75±0.15 aA	2.32±1.01 aA	1.25±0.56 aA

表中数据为平均值±标准误; 数字后字母为邓肯多重比较结果, 小写字母 abc 表示相同 pH 值 SAR 处理不同底泥深度各指标差异性, 大写字母 ABC 表示相同底泥深度不同 pH 酸雨处理各指标差异性, 字母相同者表示差异性不显著 ($P > 0.05$), 字母不同者表示差异性显著 ($P < 0.05$)

表 3 不同 pH 值酸雨处理条件下底泥各层 TN, TP, TOC 含量

Table 3 The concentrations of TN, TP, TOC in different depth of mangrove sediment under the SAR treatments

营养元素 Nutrients/(g/kg)	深度 Depth/cm	CK	S1 (pH4.0)	S2 (pH3.0)	S3 (pH2.0)
总氮 TN	0—10	1.90±0.11 aA	1.60±0.04 aA	1.36±0.33 aA	1.62±0.11 aA
	10—20	1.81±0.05 abA	1.43±0.06 abB	1.33±0.13 aB	1.55±0.13 aAB
	20—30	1.31±0.19 bcA	1.30±0.08 bcA	1.36±0.18 aA	1.27±0.08 abA
	30—40	1.06±0.25 cA	1.13±0.13 cA	1.33±0.21 aA	1.15±0.09 bcA
	40—50	0.82±0.18 cA	0.81±0.07 dA	1.46±0.23 aA	0.88±0.11 cA
总磷 TP	0—10	0.87±0.03 abA	0.85±0.02 aA	0.87±0.07 aA	0.98±0.02 aA
	10—20	0.89±0.01 aA	0.84±0.02 aA	1.14±0.31 aA	0.93±0.07 aA
	20—30	0.71±0.07 abcA	0.84±0.03 aA	0.80±0.07 aA	0.89±0.10 aA
	30—40	0.66±0.10 bcA	0.83±0.02 aA	0.85±0.16 aA	0.87±0.11 aA
	40—50	0.60±0.07 cA	0.72±0.01 bA	1.07±0.34 aA	0.76±0.08 aA
总有机碳 TOC	0—10	62.64±4.25 abA	55.39±2.78 aA	44.77±11.23 aA	53.73±4.13 aA
	10—20	68.14±8.46 aA	48.35±1.85 abA	45.89±3.31 aA	54.37±7.10 aA
	20—30	51.02±7.05 abcA	44.70±3.79 bcA	48.25±5.66 aA	44.08±3.58 abA
	30—40	40.15±10.29 bcA	36.75±2.93 cA	48.86±5.46 aA	39.14±3.94 abA
	40—50	28.78±8.18 cA	25.56±3.31 dA	50.29±8.97 aA	29.58±5.79 bA

底泥中 TP 含量在 CK 处理, S1、S2 和 S3 处理条件下差异均不显著 ($P > 0.05$), 表明不同 pH 值酸雨未对底泥中磷素含量变化产生显著影响。CK 处理中不同层次的 TP 含量差异显著 ($P < 0.05$); S1 处理中不同层次的

TP 含量差异极显著 ($P < 0.01$), TP 含量随底泥深度加深不断减小。

底泥中 TOC 含量在 H1 至 H5 层, 大部分 CK 处理的 TOC 值均高于酸雨处理; 在 H1 及 H2 层 TOC 含量大小排序均为 $CK > S3 > S1 > S2$ ($P > 0.05$), 在 H3 层 TOC 含量 $CK > S2 > S1 > S3$ ($P > 0.05$), 说明酸雨具有加速底泥上层有机碳的淋溶的作用。如表 5 所示底泥不同层次 TOC 含量差异极显著 ($F = 8.14, P < 0.01$), 表明酸雨对不同层次的 TOC 分布产生较大影响; CK 和 S3 处理条件下, 底泥不同层次的 TOC 含量差异显著 ($P < 0.05$), S1 处理中底泥不同层次的 TOC 含量差异极显著 ($P < 0.01$); 在 S1 和 S3 处理中, TOC 含量随深度增加不断减小。

2.3 底泥中 Cu 和 Zn 的分布

不同酸雨处理条件下底泥中 Cu 和 Zn 的含量分布如表 4 所示。由表 4 可以看出, 红树林底泥 H1 至 H5 层重金属 Cu 及 Zn 含量在 CK、S1、S2 和 S3 处理条件下, 差异均不显著 ($P > 0.05$), 表明不同 pH 值的酸雨处理对底泥中 Cu 和 Zn 的含量变化并未产生显著影响。双因素多元方差分析结果 (表 5) 表明, 底泥不同层次 Cu 含量差异极显著 ($F = 6.88, P < 0.01$); 在 CK 及 S1 处理中, 底泥的 H1 至 H5 层中 Cu 含量随深度增加均显著降低 ($P < 0.05$)。底泥中 Zn 含量在 CK 处理条件下差异显著 ($P < 0.05$), 从 H1 至 H5 层 Zn 含量随深度增加逐渐降低; 在 S1 处理中的 H1 至 H4 层底泥中 Zn 含量随深度增加也基本呈降低趋势。

表 4 不同 pH 值酸雨处理条件下底泥各层 Cu 和 Zn 含量

Table 4 The concentrations of Cu and Zn in different depth of mangrove sediment under the SAR treatments

重金属/(mg/kg) Heavy metal	深度 Depth/cm	CK	S1 (pH4.0)	S2 (pH3.0)	S3 (pH2.0)
铜 Cu	0—10	15.20±1.78 aA	15.41±1.66 aA	10.96±2.41 aA	13.24±1.30 aA
	10—20	11.99±1.03 abA	12.21±0.91 abA	11.56±1.65 aA	13.46±2.46 aA
	20—30	10.63±1.60 abcA	11.72±2.38 abA	10.74±1.56 aA	10.20±1.28 aA
	30—40	7.48±1.13 bcA	10.36±1.18 abA	10.63±0.06 aA	8.84±1.60 aA
	40—50	7.05±1.34 cA	7.26±1.22 bA	9.76±2.55 aA	8.89±1.04 aA
锌 Zn	0—10	41.54±4.55 aA	43.37±3.28 aA	31.12±5.00 aA	37.02±0.65 aA
	10—20	33.16±1.77 abA	36.16±0.36 aA	36.26±3.90 aA	37.42±5.24 aA
	20—30	35.30±4.34 abA	36.37±4.86 aA	31.92±3.57 aA	28.87±6.23 aA
	30—40	24.95±2.68 bA	32.84±2.27 aA	33.88±1.62 aA	30.09±6.56 aA
	40—50	24.28±3.61 bA	33.79±10.35 aA	32.41±8.68 aA	30.35±4.43 aA

表 5 底泥中各指标双因素(不同 pH 值酸雨及不同深度底泥)方差分析

Table 5 Double factors of SAR pH and sediment depth analysis of variance of Eh, pH, salinity, TN, TP, TOC, Cu and Zn

底泥测试指标 Parameters detected in sediments	模拟酸雨 pH SAR pH		底泥深度 Sediment depth		模拟酸雨 pH×底泥深度 SAR pH×Sediment depth	
	F	P	F	P	F	P
氧化还原电位 Eh	0.70	0.56	1.49	0.22	0.85	0.60
酸碱度 pH	2.48	0.08	0.74	0.57	0.76	0.68
盐度 Salinity	1.83	0.16	0.42	0.80	0.89	0.57
总氮 TN	0.75	0.53	10.95	<0.01	1.90	0.06
总磷 TP	2.45	0.08	1.29	0.29	0.64	0.80
总有机碳 TOC	1.65	0.19	8.14	<0.01	1.67	0.11
铜 Cu	0.39	0.76	6.88	<0.01	0.81	0.63
锌 Zn	0.88	0.46	2.04	0.11	0.61	0.82

2.4 底泥化学特性、营养元素与 Cu 和 Zn 的相关性分析

底泥的化学特性指标(Eh、pH、盐度)与营养元素(TN、TP、TOC)、Cu 和 Zn 的相关性分析结果如表 6 所示: 盐度的分布格局与 Eh 值呈负相关关系 ($P < 0.01$); TN 的分布格局与底泥的 pH 值具有负相关关系 ($P < 0.05$), 然而 TOC 的分布格局与 pH 值具有极显著正相关性关系 ($P < 0.01$)。TP ($P < 0.05$)、TOC ($P < 0.01$)、

Cu ($P < 0.01$)、Zn ($P < 0.01$) 的分布格局与 TN 均呈正相关关系; Cu 和 Zn 的分布格局均与 TOC 含量呈正相关关系 ($P < 0.01$); Cu 与 Zn 具有极显著正相关性 ($P < 0.01$), 表明 Cu 和 Zn 的分布格局具有协同作用。

表 6 底泥中 Eh, pH, 盐度, TN, TP, TOC, Cu, Zn 的泊松积矩相关系数 ($n = 20$)

Table 6 Person product-moment correlation matrix for Eh, pH, salinity, TN, TP, TOC, Cu, Zn in sediment ($n = 20$)

底泥测试指标 Parameters detected in sediments	pH	盐度 salinity	总氮 TN	总磷 TP	总有机碳 TOC	铜 Cu	锌 Zn
Eh	-0.107	-0.673 **	-0.218	-0.346	-0.106	-0.251	-0.379
pH		0.399	-0.506 *	-0.041	0.610 **	-0.313	-0.065
盐度 Salinity			-0.040	0.485	-0.128	-0.045	0.154
总氮 TN				0.559 *	0.973 **	0.875 **	0.680 **
总磷 TP					0.480 *	0.495 *	0.449 *
总有机碳 TOC						0.802 **	0.597 **
铜 Cu							0.878 **

* 在 0.05 水平上相关性显著; ** 在 0.01 水平上相关性显著

典型相关性分析 (canonical correlation analysis) 可以用来研究两组随机变量的相关关系, 即利用综合变量对之间的相关关系来反映两组指标之间的整体相关性的多元统计分析方法。本试验中, 选取两个综合变量——底泥 (Sediments) 和重金属 (Heavy metal), 其中 Sediments 代表底泥化学性状指标 (Eh、pH、salinity) 及营养元素指标 (TN、TP 和 TOC) 的综合环境因子变量, Heavy metal 是代表 Cu 和 Zn 的综合重金属因子变量, 利用综合环境因子变量 (Sediments) 和综合重金属因子变量 (Heavy metal) 的相关关系反应两组指标之间的整体相关性。本研究典型相关性分析结果表明, 综合环境因子变量 (Sediments) 对综合重金属因子变量 (Heavy metal) 影响显著 ($F = 4.22, P < 0.01$)。两个综合变量标准化的典型变量如下:

$$\text{Sediments} = 0.0034\text{Eh} - 0.0004\text{pH} - 0.2145\text{salinity} + 2.0137\text{TN} + 0.0182\text{TP} - 1.0957\text{TOC} \quad (1)$$

$$\text{Heavymetal} = 1.3944\text{Cu} - 0.4797\text{Zn} \quad (2)$$

从公式 (1) 可看出在酸雨处理条件下, 底泥综合环境因子变量中各指标受影响程度为 $\text{TN} > \text{TOC} > \text{salinity} > \text{TP} > \text{Eh} > \text{pH}$, 即 TN 对综合环境因子变量 sediments 的影响最大。公式 (2) 表明本试验中 Cu 受到的影响比 Zn 大。综合公式 (1) 和 (2) 可知, 在酸雨影响下, TN 含量可能是影响 Cu 分布的重要因子。其更深层次的机理需要进一步的验证和探讨。

3 讨论

3.1 酸雨对福田红树林系统营养元素的影响

本文结果表明酸雨可以加速底泥上层氮元素及有机碳的淋溶, 此结论与 Makarov 和 Kiseleva^[10] 的研究结果一致, 即酸雨可以加速营养元素的流失。磷元素对水生生态系统中生物生产力的形成具有重要作用。全球范围红树林底泥中 TP 的含量范围为 (0.1—16 mg/g)^[18], 本文测得福田红树林保护区底泥 CK 处理中 TP 的含量为 0.60—0.89 mg/g, 从底泥表层至底层, CK 处理中 TP 含量呈逐渐下降的趋势。由于受到多种因素的影响, 磷元素在底泥中的分布情况较为复杂, 磷元素在底泥中的分布趋势结果不尽相同, 如 Prasad 等人^[19] 测定的印度东海岸 Pichavaram 红树林底泥中 TP 含量 (0.46—0.92 mg/g) 分布趋势正好相反。

本文结果表明 S1 及 S3 处理对底泥不同层次的 TN 和 TOC 含量影响显著 ($P < 0.05$), TN 及 TOC 含量均随底泥深度增加而减少; S1 处理中 TP 含量随底泥深度增加也呈降低趋势 ($P < 0.05$)。本文中的对照 (CK), 即没有酸雨的情况下, 表层的 TN、TP 及 TOC 含量较高, 随着底泥深度的加深, 氮、磷及有机碳元素含量也呈逐渐降低趋势。表层底泥较深层底泥更容易受到外界环境如光照、潮汐、微生物等的影响, 其上的枯枝落叶腐烂后导致表层底泥 N、P 及 TOC 含量较高; 在酸雨处理条件下, 由于酸雨对植物具有较强的腐蚀性, 加速了底泥表层枯枝落叶的腐烂与分解^[20], 使得其中的氮、磷及有机碳等物质沉积于底泥表层, 从而导致酸雨处理中底

泥表层的 TN、TP 及 TOC 含量也较高。

3.2 底泥营养元素、理化特性与重金属相关关系

3.2.1 有机碳与重金属

研究表明由于底泥中的水和底泥以及悬浮物间存在密切的化学交换,底泥中的营养元素与重金属及底泥理化特性之间存在密切的联系^[21],营养元素中的有机碳是众多学者关注的热点,这不仅由于土壤中的有机碳是营养元素的“库”^[22],同时有机碳对重金属具有较高的亲和力,可以吸附大量的重金属^[23]。Marchand 等人^[24]研究南太平洋的新喀里多尼亚(New Caledonia)红树林底泥中重金属分布与有机物质循环的试验也表明,在死去的白骨壤(*Avicennia marina*)红树林地底泥和无植被覆盖的底泥中,有机质含量越高重金属含量越高。Wang 等^[25]认为在亚热带森林系统中,长期持续的酸雨条件可以增加有机碳的累积,从而改变生态系统中碳流、腐殖质的构成以及营养元素的循环^[24],这种变化会对重金属的淋溶、累积造成较大影响,进而对整个红树林生态系统造成多方位、多层次的影响。本文结论中 TOC 与 N、Cu 和 Zn 均具有显著正相关关系,支持以上观点。

3.2.2 底泥理化特性与重金属

先前的研究表明重金属的移动性及可利用性主要由土壤的吸附、解吸特性决定^[26];土壤对重金属吸附解吸与土壤特性,包括 pH 值、有机质含量、阳离子交换量(CEC)、氧化还原状况(Eh 值),黏土矿物的含量、碳酸钙、Fe、Mn 氧化物等有密切的联系^[27]。有学者研究发现在土壤特别是在土壤溶液,众多土壤特性中,pH 值对重金属的溶解性及形态变化具有较强的作用,因此 pH 值被认为是决定重金属形态、溶解性、移动性以及生物可利用性的最重要因素^[28]。然而情况也不尽然,也有研究发现 pH 值与重金属的移动性及植物可利用性之间也可能存在负的相关关系。例如,Sukreeyapongse 等人^[29]研究表明随着 pH 的降低,土壤组分及土壤溶液对重金属 Cd、Pb 和 Zn 解吸作用均增加,即重金属在土壤中的可溶性随着 pH 值的降低反而逐渐减弱。由此可见,影响土壤中重金属溶解性、迁移性及生物可利用性的因素是复杂的、多方面的,正如本文结果所示,酸雨影响下,TN 是影响重金属分布的最重要因子,pH 值对重金属分布格局的影响反而较小。土壤中重金属的活性、移动性以及生物可利用性受到酸沉降的严重影响,这是由于土壤中的阳离子可以与酸沉降带来的 H^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 和 NH_4^+ 等进行交换,从而导致土壤中重金属离子的释放^[30]。众多研究表明底泥中的重金属可以显著影响海洋生态系统的健康^[31-32],本文结果显示底泥中重金属 Cu 和 Zn 含量随底泥深度增加呈逐渐降低趋势,因此重金属在底泥上层的分布转化状况更应受到专家学者的关注。

由于酸雨特别是 pH 浓度较低的酸雨向土壤中带来大量的酸性阳离子(H^+)、酸性阴离子(SO_4^{2-} , NO_3^-)以及碱性阳离子(Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+),会导致土壤发生复杂的化学变化,土壤中重金属的存在形态有可交换态、有机质结合态、碳酸盐结合态、铁、锰氧化物结合态以及包含于矿物晶格中的残渣态等。可交换态就是不稳定态,是土壤中活动性最强的部分,对环境 pH 值的微小变化非常敏感,也是植物最容易吸收的部分^[33]。土壤中的重金属在淋溶过程中,会从其他形态向可交换态转变^[34]。基于本文的研究结果,我们建议以后可以进行野外环境条件下酸雨对底泥中重金属的不同化学形态,特别是可交换态分布格局影响的研究测定。

综上,根据底泥的化学特性、营养元素水平及 Cu、Zn 的分布相关性分析,氮、磷及有机碳对于重金属 Cu 和 Zn 的淋溶、沉积具有重要作用。有研究显示底泥可以累积大量重金属,可以作为水生环境的指示器^[7]。本文的研究结果显示酸雨环境下,在红树林生态系统中,底泥中的 TN 是影响营养元素及重金属特别是 Cu 分布最重要因子,因此底泥中的 N 素水平可以作为评价 Cu 分布的有效指示剂。

4 结论

本文结论可以总结为(1)酸雨对底泥化学性状指标影响不显著($P>0.05$);底泥中不同层次 TN、TOC 及 Cu 的含量差异极显著($P<0.01$),说明酸雨对不同层次 TN、TOC 及 Cu 的分布影响较大,酸雨对底泥上层 TN 及 TOC 的淋溶具有显著促进作用。(2)氮、磷及有机碳之间均具有显著的正相关性($P<0.05$),表明三者的淋

溶、沉积均具有协同作用,同时氮、磷及有机碳与重金属 Cu 和 Zn 的淋溶、沉积具有显著的正相关关系 ($P < 0.05$)。(3)底泥中的 N 素水平可以作为评价 Cu 分布的有效指示剂。

参考文献 (References):

- [1] 单运峰. 酸雨、大气污染与植物. 北京: 中国环境科学出版社, 1993: 1-2.
- [2] 吴丹, 王式功, 尚可政. 中国酸雨研究综述. 干旱气象, 2006, 24(2): 70-77.
- [3] Zhang J E, Ouyang Y, Ling D J. Impacts of simulated acid rain on cation leaching from the Latosol in south China. *Chemosphere*, 2007, 67(11): 2131-2137.
- [4] 颜敏, 喻本德, 郑卓云, 李焕承, 麦有全, 林楚雄. 深圳市酸雨变化特征及形成原因分析. *生态环境学报*, 2013, 22(11): 1814-1818.
- [5] 张倬纶, 侯霄霖, 梁文钊, 章莹颖, 黄腾龙, 彭逸生. 深圳现存红树林群落的生境及保护对策. *湿地科学与管理*, 2012, 8(4): 49-52.
- [6] 王裕东, 罗华铭. 深圳市酸雨污染现状与发展分析. *城市环境与城市生态*, 2007, 20(4): 38-41.
- [7] Wang X Q, Liu Z, Niu L, Fu B. Long-term effects of simulated acid rain stress on a staple forest plant, *Pinus massoniana* Lamb; a proteomic analysis. *Tress*, 2013, 27(1): 297-309.
- [8] Wang Y T, Qiu Q, Xin G R, Yang Z Y, Zheng J, Ye Z H, Li S S. Heavy metal contamination in a vulnerable mangrove swamp in South China. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2013, 185(7): 5775-5787.
- [9] Reddy G B, Reinert R A, Eason G. Enzymatic changes in the rhizosphere of loblolly pine exposed to ozone and acid rain. *Soil Biology and Biochemistry*, 1991, 23(12): 1115-1119.
- [10] Makarov M I, Kiseleva V V. Acidification and nutrient imbalance in forest soils subjected to nitrogen deposition. *Water Air and Soil Pollution*, 1995, 85(3): 1137-1142.
- [11] Derome J, Lindroos A J. Effects of heavy metal contamination on macronutrient availability and acidification parameters in forest soil in the vicinity of the Harjavalta Cu-Ni smelter, SW Finland. *Environmental Pollution*, 1998, 99(2): 225-232.
- [12] Menz F C, Seip H M. Acid rain in Europe and the United States: an update. *Environmental Science & Policy*, 2004, 7(4): 253-265.
- [13] Schaberg P G, DeHayes D H, Hawley G J. Anthropogenic calcium depletion: a unique threat to forest ecosystem health?. *Ecosystem Health*, 2001, 7(4): 214-228.
- [14] 林琳, 章家恩, 徐华勤, 白文娟, 刘文. 模拟酸雨淋溶对赤红壤团聚体稳定性的影响. *土壤通报*, 2013, 44(4): 799-806.
- [15] Wang Y T, Qiu Q, Yang Z T, Hu Z J, Tam N F Y, Xin G R. Arbuscular mycorrhizal fungi in two mangroves in South China. *Plant and Soil*, 2010, 331(1/2): 181-191.
- [16] Walkley A, Black I A. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter, and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Science*, 1934, 37(1): 29-38.
- [17] Tam N F Y, Li S H, Lan C Y, Chen G Z, Li M S, Wong Y S. Nutrients and heavy metal contamination of plants and sediments in Futian mangrove forest. *Hydrobiologia*, 1995, 295(1/3): 149-158.
- [18] Alongi D M, Boto K G, Robertson A I. Nitrogen and phosphorus cycles // Robertson A I, Alongi D M, eds. *Tropical Mangrove Ecosystems*. Washington D C: American Geophysical Union, 1992.
- [19] Prasad M B K, Ramanathan A L. Sedimentary nutrient dynamics in a tropical estuarine mangrove ecosystem. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2008, 80(1): 60-66.
- [20] Percy K E, Baker E A. Effects of simulated acid rain on epicuticular wax production, morphology, chemical composition and on cuticular membrane thickness in two clones of Sitka spruce [*Picea sitchensis* (Bong.) Carr.]. *New Phytologist*, 1990, 116(1): 79-87.
- [21] Fu J, Zhao C P, Luo Y P, Liu C S, Kyzas G Z, Luo Y, Zhao D Y, An S Q, Zhu H L. Heavy metals in surface sediments of the Jialu River, China: Their relations to environmental factors. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 270: 102-109.
- [22] Liu L, Song C Y, Yang Z G, Li F S. Characterizing the release of different composition of dissolved organic matter in soil under acid rain leaching using three-dimensional excitation-emission matrix spectroscopy. *Chemosphere*, 2009, 77(1): 15-21.
- [23] Tam N F Y, Wong Y S. Retention and distribution of heavy metals in mangrove soils receiving wastewater. *Environmental Pollution*, 1996, 94(3): 283-291.
- [24] Marchand C, Allenbach M, Lallier-Vergès E. Relationships between heavy metals distribution and organic matter cycling in mangrove sediments (Conception Bay, New Caledonia). *Geoderma*, 2011, 160(3/4): 444-456.
- [25] Wang C Y, Guo P, Han G M, Feng X G, Zhang P, Tian X J. Effect of simulated acid rain on the litter decomposition of *Quercus acutissima* and *Pinus massoniana* in forest soil microcosms and the relationship with soil enzyme activities. *Science of the Total Environment*, 2010, 408(13): 2706-2713.

- [26] Krishnamurti T N, Kishtawa C M, LaRow T E, Bachioch D R, Zhang Z, Williford C E, Gadgil S, Surendran S. Improved Weather and Seasonal Climate Forecasts from Multimodel Superensemble. *Science*, 1999, 285(5433): 1548-1550.
- [27] Usman H, Osuji J C. Phytochemical and *in vitro* antimicrobial assay of the leaf extract of *Newbouldia laevis*. *African Journal of Traditional, Complementary and Alternative Medicines*, 2007, 4(4): 476-480
- [28] Mühlbachová G, Šimon T, Pechová M. The availability of Cd, Pb and Zn and their relationships with soil pH and microbial biomass in soils amended by natural clinoptilolite. *Plant and Soil Environment*, 2005, 51(1): 26-33.
- [29] Sukreeyapongse O, Holm P E, Strobel B W, Panichsakpatana S, Magid J, Hansen H C B. pH-Dependent release of cadmium, copper, and lead from natural and sludge-amended soils. *Journal of Environmental Quality*, 2002, 31(6): 1901-1909.
- [30] Hernandez L, Probst A, Probst J L, Erwin U. Heavy metal distribution in some French forest soils: evidence for atmospheric contamination. *Science of the Total Environment*, 2003, 312(1/3): 195-219.
- [31] Zhang X Y, Jiang H, Jin J X, Xu X H, Zhang Q X. Analysis of acid rain patterns in northeastern China using a decision tree method. *Atmospheric Environment*, 2012, 46: 590-596.
- [32] Rahman M A, Ishiga H. Trace metal concentrations in tidal flat coastal sediments, Yamaguchi Prefecture, southwest Japan. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2012, 184(9): 5755-5771.
- [33] 孟范平, 李桂芳. 酸雨对土壤元素化学行为的影响. *中南林学院学报*, 1998, 18(1): 27-34.
- [34] 王新, 吴燕玉. 改性措施对复合污染土壤重金属行为影响的研究. *应用生态学报*, 1995, 6(4): 440-444.