

DOI: 10.5846/stxb202002240322

牛安逸, 高一飞, 徐颂军. 重金属污染对珠江口红树林表层沉积物碳含量的影响. 生态学报, 2020, 40(23): 8549-8558.

Niu A Y, Gao Y F, Xu S J. Effects of heavy metal pollution on the carbon content of surface sediments of mangroves in the Pearl River Estuary. Acta Ecologica Sinica, 2020, 40(23): 8549-8558.

重金属污染对珠江口红树林表层沉积物碳含量的影响

牛安逸¹, 高一飞², 徐颂军^{1,*}

¹ 华南师范大学地理科学学院, 广州 510631

² 洲际环境科学研究院, 广州 510631

摘要: 湿地沉积物是红树林生态系统中重要的组成部分, 其总有机碳储量的变化对红树林生态系统的固碳能力有着重要影响。现有对红树林湿地重金属的研究多集中于污染评价, 鲜有涉及重金属含量对沉积物总有机碳 (TOC) 含量影响的研究。于 2018—2019 年期间 4 次前往珠江口典型红树林湿地, 采集了 0—30 cm 表层土壤沉积物的样品, 并测定其重金属含量和 TOC 含量, 以探讨重金属含量变化对 TOC 的影响。结果表明, 与广东地区的背景值相比, 研究区沉积物重金属含量超标较为严重, 重金属来源应是人类活动; 沉积物的重金属含量能够显著影响 TOC 含量 ($P < 0.01$, $R^2 = 0.39$), 间接对红树林湿地的固碳能力、甚至全球变暖产生一定影响; Cd、As、Zn 含量高的沉积物环境有利于 TOC 的积累, Cu、Cr、Ni、Hg 含量低的沉积物环境则不利于 TOC 的积累。沉积物的重金属对 TOC 的影响的机制是非常复杂的, 它们可以通过影响土壤结构、土壤化学组分、土壤内微生物、上部植被群落的生长以及凋落物归还等一系列过程, 导致沉积物 TOC 和固碳能力的变化。

关键词: 重金属; 总有机碳; 沉积物; 红树林; 珠江口

Effects of heavy metal pollution on the carbon content of surface sediments of mangroves in the Pearl River Estuary

NIU Anyi¹, GAO Yifei², XU Songjun^{1,*}

¹ School of Geography, South China Normal University, Guangzhou 510631, China

² Institute of Environmental, International Envirotech Limited, Guangzhou 510631, China

Abstract: Compared to most terrestrial forest ecosystems, mangrove forests have the higher carbon reserves as well as higher carbon emissions potential when they exposed to pollution. Mangroves have suffered heavy metal pollution to varying degrees in many regions and countries so far. Wetland sediments are an important part of mangrove ecosystems. The changes of total organic carbon in wetland sediments have a significant impact on the carbon sequestration capacity of mangrove ecosystem. Few studies have focused on the effects of heavy metals on the total organic carbon content (TOC) of sediments in mangrove wetlands compared to the assessment of heavy metal pollution in mangrove wetlands. The samples in this study were collected by 4 times from 0—30 cm of surface soil sediment in a typical mangrove wetland in the Pearl River Estuary during 2018—2019. The heavy metal content and TOC content in the samples were measured to explore the effect of the change in heavy metal content on TOC. The results showed that the study area has suffered heavy metal pollution, and the average value of heavy metals far exceeded the background value of soil elements in Guangdong Province. Through the principal component analysis (PCA) and related analysis, heavy metal pollution was confirmed to be mainly derived from human activities such as industrial production, mineral development, pesticide use, automobile exhaust emissions and aquaculture. The content of heavy metals in the mangrove wetlands would affect the carbon sequestration capacity of the mangrove

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41877411)

收稿日期: 2020-02-24; 网络出版日期: 2020-10-29

* 通讯作者 Corresponding author. E-mail: xusj@sncu.edu.cn

wetlands and global warming because it could significantly affect the TOC content ($P < 0.01$, $R^2 = 0.39$). The environment with high Cd, As, and Zn content was favorable for the accumulation of TOC in the sediment, while the environment with high Cu, Cr, Ni, and Hg content had the opposite performance. The mechanism of the effects of heavy metals in sediments on TOC was very complex. The heavy metals in the sediment could cause changes in the TOC and carbon sequestration capacity of the sediment through a series of processes including affecting soil structure, soil chemical composition, soil microorganisms, growth of upper vegetation communities and litter return. This study analyzed the change of heavy metal element content in mangrove sediments and explored the relationship between heavy metal content and organic carbon content in the sediments, which plays an important role in assessing the environmental risks and carbon sequestration capacity of mangrove ecosystems. It will help to guide the ecological restoration and pollution control of the Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area, promote the formation of green and low-carbon production and lifestyle and urban construction and operation models as well.

Key Words: heavy metal; total organic carbon content; sediment; mangrove; Pearl River Estuary

红树林生态系统是一个重要的碳汇,其面积仅占全球热带森林的约 0.7%^[1],却储存了约高达 20 Pg 的碳^[2],相当于全球二氧化碳(CO₂)排放量的约 2.5 倍^[3]。它们的碳排放潜力也很高,微弱的环境变化可能引起红树林碳释放的增加,加快全球变暖的进程。红树林湿地因其自身的物理特性和化学环境,可以有效地截流和吸收重金属,成为了重金属随河流注入海洋时重要的“汇”^[4-7]。但是,沉积物中过高含量的重金属会对红树林的生长、水生生物和微生物的活动产生不利影响^[8-11]。主要表现为红树林生物量的减少和幼苗的死亡。另外,重金属的浓度对微生物的活动有较大影响^[12],而微生物扮演着沉积物有机碳固定和释放环节中的重要角色,这种影响则加剧了沉积物温室气体排放规律的复杂程度。目前对 pH 值、盐度、水温和容重等以受自然背景影响为主的沉积物理化性质与总有机碳(TOC)相互作用关系已有较多的研究^[13-15],但对以受人类活动影响为主的沉积物重金属与 TOC 相互关系的研究较为少见。特别是在人类活动强烈的地区,重金属污染能否直接对红树林沉积物的储碳能力产生影响,两者之间的相互作用有何种规律,红树林生态系统在减缓温室效应上的作用是否会受到重金属污染的干扰,是一个值得研究的科学问题。

珠江三角洲是我国城市化水平最高的地区之一,也是电子、电镀、纺织、石化等工业集聚的地区,每年有大量工业废水经珠江口排放入海^[16-17]。2019 年 2 月 18 日,中共中央、国务院印发《粤港澳大湾区发展规划纲要》,明确了将“生态优先,绿色发展”作为合作原则。以重金属污染的视角探索沉积物重金属含量与有机碳含量之间的关系,对于评估人类活动对红树林生态系统固碳能力的扰动机制有着相当重要的作用,对指导粤港澳大湾区的生态修复和污染排放控制,推动形成绿色低碳的生产生活方式和城市建设运营模式也有一定意义。

1 材料与方法

1.1 研究区域

该区典型的红树林湿地主要分布在三个片区:淇澳岛-担杆岛省级自然保护区、深圳福田国家级自然保护区和广州南沙湿地公园。其中,广州南沙湿地公园是一个在原有泥质滩涂的基础上开始人工种植红树林。公园两侧建有大坝,形成了一个封闭的自然环境,水体的交换完全取决于人工的控制。因此,能够受到明显的沿海工业污染的红树林湿地主要以淇澳岛和深圳福田两处为主。

淇澳岛位于珠海市最北部,居于 113°36′41″E—113°39′16″E,22°23′41″N—22°27′39″N 之间,总面积 23.8 km²。年平均气温 23.5℃、年降雨量 1948.9 mm、年日照时数 1910.1 h。淇澳岛历史上曾经大量分布着红树林,建国前仍有 755 hm²,但随着人类活动的影响(毁林造田、围海造田、伐木取薪等),红树林面积在 1999 年时仅剩近陆生长的 32 hm²的秋茄-桐花树群落。1999 年后成立自然保护区,进行红树林的恢复种植,现已经成为

中国红树林人工种植恢复面积最大的区域。保护区现拥有红树植物有 10 科 13 属 15 种,主要植被群落有无瓣海桑(*Sonneratia apetala* Buch.-Ham.)、海桑(*Sonneratia caseolaris*(Linn.)Engl.)、秋茄(*Kandelia candel*(Linn.)Druce)、银叶树(*Heritiera littoralis* Dryand.)、桐花树(*Parmentiera cerifera* Seem.)、杨叶肖槿(*Thespesia populnea*(Linn.)Soland. ex Corr.)、老鼠簕(*Acanthus ilicifolius* Linn. Sp.)等^[18,19]。

深圳福田红树林位于深圳湾的东北部,毗邻香港米埔红树林,居于 113°56′0″—114°3′12″E,22°30′4″—22°32′33″N,总面积 367.65 hm²。是中国面积最小的,唯一位于城市腹地的国家级自然保护区。年平均气温 22.4℃,年平均降雨量 1700—1900 mm,年日照时数近 2000 h。保护区内自然和人工红树植物 15 科 17 属 22 种,如海漆(*Excoecaria agallocha* Linn.)、秋茄(*Kandelia candel*(Linn.)Druce)、桐花树(*Parmentiera cerifera* Seem.)、白骨壤(*Avicennia marina*(Forsk.)Vierh.)、老鼠勒(*Acanthus ilicifolius* Linn. Sp.)等^[20,21]。

1.2 样点的设置

按照湿地采样典型性、代表性原则、可操作性原则和安全性原则^[22]在淇澳岛、深圳福田国家级自然保护区设置采样点 34 个,其中淇澳岛 21 个,深圳福田 13 个(图 1)。红树林湿地生态系统的环境非常复杂,野外实验能够最大程度的还原真实自然条件下研究对象之间关系,但难以进行严格的控制实验,只能尽量去减少其他影响因子的差异造成的干扰。本研究采集的样品的 pH 为 6.27±0.51,容重为 0.69±0.12 mg/cm³。先后于 2018 年 4 月、2018 年 7 月、2018 年 11 月、2019 年 1 月进行了 4 次采样。为保证土温尽量一致,采样时间均为当天的 10:00—14:00。使用的土钻为不锈钢材质,长 1 m,口径 5 cm,每 10 cm 标有刻度。每个样点采用系统布点法间隔 2 m 设置 3 个小样点作为重复,将土钻垂直插入土壤后旋转 3 圈,轻缓拔出置于干净处,取 30 cm 深度的样品,充分混合后装入密封的样品袋,并记录编号、时间点,同时用 GPS 记录位置。土壤样品在室内进行风干、清除杂质、磨碎处理后通过 0.149 mm 塑料筛,编号备测。本次研究共采集 34 个样点的土壤样本 408 个,即每个土壤样品在时间和空间上共有 12 个重复。



图 1 样点设置示意图

Fig.1 Schematic diagram of sample point setting

S1—S34 代表每一个采样点的地理位置,其中 S1—S31 位于珠海淇澳岛,S22—S34 位于深圳福田

1.3 实验方法

将完成预处理后的样品进行微波消解。称取 0.130 g 土样放入聚四氟乙烯消解管中,加入 8 mL 浓 HNO₃ 溶液(优级纯)、2 mL HF 溶液(优级纯),采用 Mars⁶™ 型微波加速反应系统消解,冷却至室温后用超纯水定容 25 mL,制成待测液。待测液通过电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定 Cr、Cd、Ni、Cu、Zn、As、Hg、Pb 等 8 种元素。

选用 Thermo electron EL 元素分析仪进行测定 TOC。由于红树林湿地沉积物中可能含有以碳酸盐形式存在的无机碳(即碳酸钙,CaCO₃),它们的来源大多是贝壳或珊瑚碎片。以这些形式存在的无机碳并不是由红树林湿地本身所产生的,但它会在测试中影响 TOC 的结果,因此在测量样品之前首先需要矫正样品中的无机碳。本实验采取酸化的方式矫正,为了避免样品中的有机碳被强酸反应而影响实验结果,故选取稀盐酸对土壤样品进行浸泡约 48 h 后烘干处理。测试时,用精确天平将锡舟称重后去皮,用镊子夹至干净的玻璃盘中,

再用刮刀将样品刮入锡舟。重新放置精确天平称重后输入系统,将锡舟取出捏紧封实后,用压缩锤压实,逐一投入元素分析仪中。

1.4 统计方法

重金属间的显著相关性造成了数据的共线性,直接多重进行线性回归将得到不准确的结果。但若为了得到独立的因变量而进行逐步线性回归分析,得到的结果会与实际不符。自然条件下,环境中的各个因子都在相互影响的,不太可能存在某个因子独立于自然界中且对其他物质的发展变化造成显著影响。主成分回归分析在本研究中就显得十分科学和必要。提取各重金属的特征根作为相互独立的自变量,再将特征根与 TOC 进行回归得到相关关系。这一方法即考虑到各重金属元素之间的相互影响、共同作用的复杂关系,又满足了进行回归分析的基本条件,消除了自变量之间的共线性。本研究利用 SQL 2018 进行数据库的管理,利用 SAS 9.4 进行相关分析、主成分分析和回归分析,利用 Origin 2019 进行绘图。

2 结果

2.1 重金属和有机碳含量的描述性统计

根据“七五”期间的调查统计结果^[23],广东省土壤元素背景值为:Cr 50.5 mg/kg, Ni 14.4 mg/kg, Cu 17 mg/kg, Zn 47.3 mg/kg, Cd 0.056 mg/kg, As 8.9 mg/kg, Hg 0.078 mg/kg, Pb 36 mg/kg。研究区沉积物重金属含量如图 2:Cr 含量在 38.60—125.04 mg/kg 之间,平均值为 80.66 mg/kg;85.29%的样点超过了土壤背景值,最大超标倍数为 2.47 倍。Ni 含量在 7.4—34.39 mg/kg 之间,平均值为 22.05 mg/kg;67.65%的样点超过了土壤背景值,最大超标倍数为 2.39 倍。Cu 含量在 8.25—63.62 mg/kg 之间,平均值为 31.16 mg/kg;85.29%的样点超过了土壤背景值,最大超标倍数为 3.74 倍。Zn 含量在 38.55—915.05 mg/kg 之间,平均值为 149.16 mg/kg;97.05%的样点超过了土壤背景值,最大超标倍数为 19.35 倍。As 含量在 10.05—420.17 mg/kg 之间,平均值为 52.08 mg/kg;100%的样点超过了土壤背景值,最大超标倍数 47.21 倍。Cd 含量在 0.41—5.51 mg/kg 之间,平均值为 1.54 mg/kg;100%的样点超过了土壤背景值,最大超标倍数 98.39。Hg 含量在 0.07—11.56 mg/kg 之

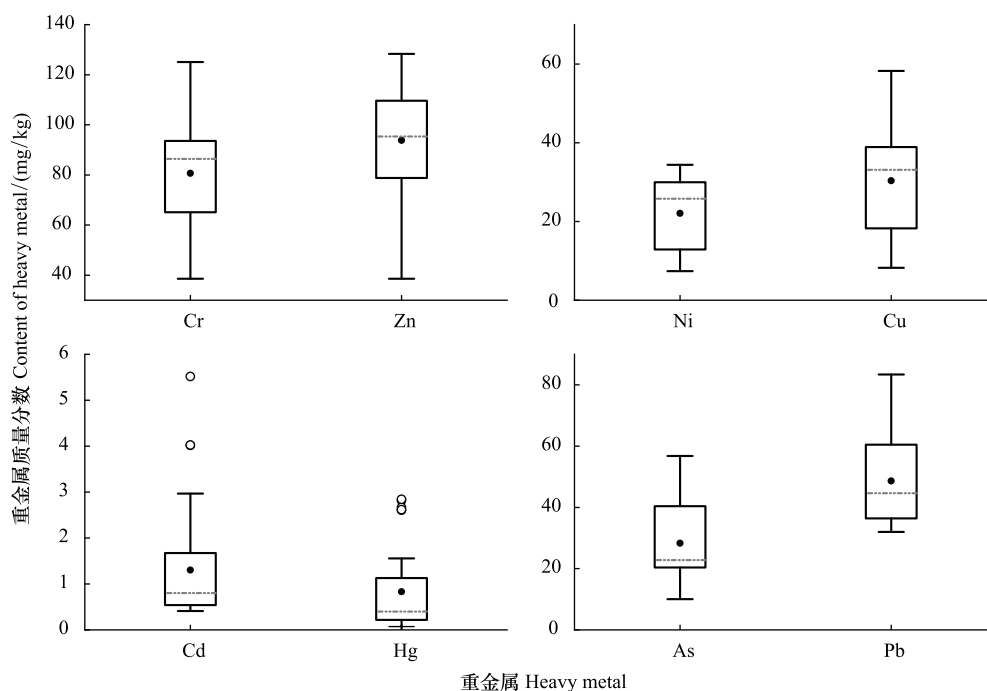


图2 研究区沉积物的重金属含量

Fig.2 Content of heavy metals in the study area

间,平均值为 1.09 mg/kg;100%的样点超过了土壤背景值,最大超标倍数 148.21 倍。Pb 含量在 31.97—91.42 mg/kg 之间,平均值为 49.59 mg/kg;82.35%的样点超过了土壤背景值,最大超标倍数为 2.54 倍。总有机碳含量在 (18.54 ± 2.11) — (91.78 ± 6.49) g/kg 之间(图 3),平均值为 41.38 g/kg。

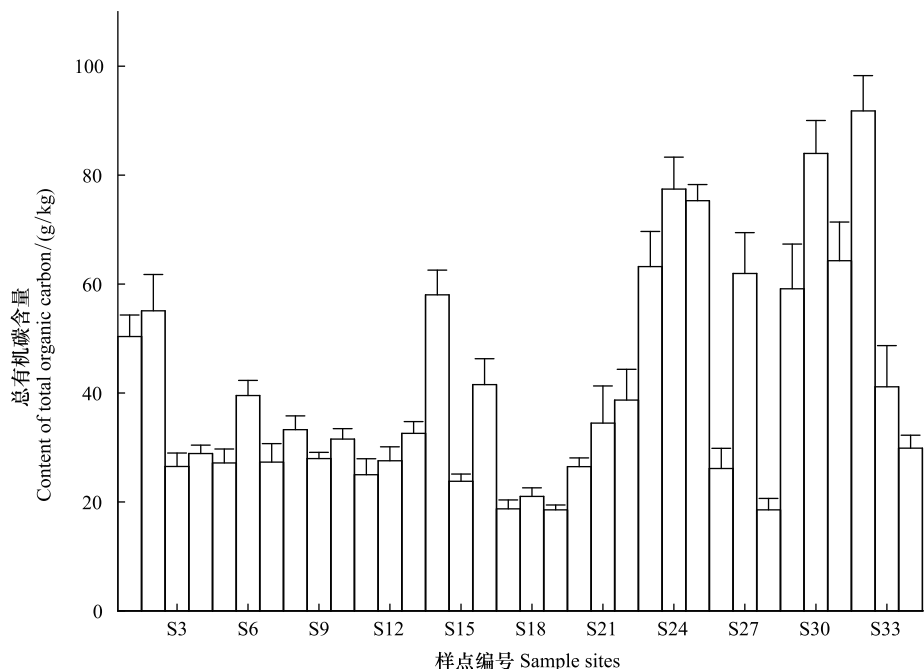


图 3 研究区各样点沉积物的有机碳含量

Fig.3 Total organic carbon content of sediments at various points in the study area

2.2 相关分析及主成分回归分析

各重金属及有机碳之间的相关分析结果如表 1 所示。Cr 与 Ni、Cu、Zn 互为极显著正相关,与 Pb 互为极显著负相关,与 Cd、Hg 互为显著负相关。Ni 与 Cu、Zn 互为极显著正相关,与 Hg、Pb 互为极显著负相关,与 Cd 互为显著负相关。Cu 与 Zn 互为极显著正相关,与 Hg、Pb 互为极显著负相关。Zn 与 Pb、TC 互为显著负相关。As 与 Cd、Pb 互为极显著正相关。Cd 与 Hg、Pb、TC 互为极显著正相关。Hg 与 Pb 互为显著正相关,Pb 与 TC 互为极显著正相关。

表 1 各重金属及有机碳之间的相关分析结果

Table 1 Correlation analysis results between heavy metals and organic carbon

	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Hg	Pb	TOC
Cr	1								
Ni	0.84 **	1							
Cu	0.69 **	0.78 **	1						
Zn	0.71 **	0.82 **	0.79 **	1					
As	0.13	0.16	0.20	0.22	1				
Cd	-0.43 *	-0.37 *	-0.34	-0.29	0.59 **	1			
Hg	-0.43 *	-0.49 **	-0.45 **	-0.25	0.03	0.47 **	1		
Pb	-0.51 **	-0.51 **	-0.48 **	-0.41 *	0.52 **	0.90 **	0.39 *	1	
TC	-0.33	-0.32	-0.35	-0.44 *	0.09	0.46 **	0.31	0.52 **	1

* * $P < 0.01$, 代表两元素之间呈极显著相关; * $P < 0.05$, 代表两元素之间呈显著相关

表 2 是对各重金属元素的含量进行主成分分析后的结果,前三个特征值的累积贡献已经达到 88.63%,对

结果有较好的解释度,因此仅选取前三个特征值进行分析。图 4 中,左图的横轴表示主成分的第一个特征(PC1),解释了数据特征的 44.7%,纵轴表示主成分的第二个特征(PC2),解释了数据特征的 33.1%;右图的纵轴表示主成分的第三个特征(PC3),解释了数据特征的 10.8%。箭头联线的长短表示该重金属在特征中贡献的大小,箭头联线与排序轴夹角表示与特征相关性的大小(夹角越小,关系越大)。

表 2 重金属元素的主成分特征根累计值

Table 2 Cumulative value of principal component eigenvalues of heavy metals

相关矩阵的特征值 Eigenvalues of the correlation matrix	特征值 Characteristic value	差分 Difference	比例 Proportion	累积贡献 Accumulate contribution
PC1	3.5739	0.9238	0.4467	0.4467
PC2	2.6501	1.7836	0.3313	0.778
PC3	0.8667	0.4695	0.1083	0.8863
PC4	0.3971	0.1466	0.0496	0.936

表 3 各重金属元素的特征向量

Table 3 Characteristic Vectors of Heavy Metal Elements

重金属 Heavy metal	特征向量 Feature vector							
	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6	PC7	PC8
Cr	0.4719	-0.1193	0.0459	0.5083	0.3456	-0.2622	-0.5311	0.1799
Ni	0.4900	-0.1400	0.1397	0.2658	0.0525	-0.1400	0.7505	-0.2542
Cu	0.4890	0.0389	0.0753	0.0246	-0.3723	0.7680	-0.1517	0.0406
Zn	0.3340	0.4338	-0.1271	-0.3982	0.2133	-0.0980	0.2149	0.6514
As	0.2884	0.4870	-0.1051	-0.3189	0.1751	-0.1122	-0.2304	-0.6859
Cd	-0.0449	0.5502	0.0940	0.3839	-0.6459	-0.3407	-0.0146	0.0747
Hg	-0.1725	0.2639	0.8877	0.0168	0.2975	0.1531	0.0052	0.0202
Pb	-0.2675	0.4086	-0.3860	0.5122	0.3968	0.4002	0.1794	-0.0259

Cu(0.4890)、Cr(0.4719)、Ni(0.4900)在 PC1 上的载荷较大,表现为正相关,代表了沉积物中高 Cu、Cr、Ni 含量的特征信息。Cd(0.5502)、As(0.4870)、Zn(0.4338)在 PC2 上的载荷较大,表现为正相关,代表了沉积物中高 Cd、As、Zn 含量的特征信息。Hg(0.8877)在 PC3 上的载荷较大,表现为正相关,代表了沉积物中高 Hg 含量的特征信息。对沉积物重金属数据的主成分提取,可将 8 种重金属降维成 3 种类型,即高 Cu、Cr、Ni 的沉积物、高 Cd、As、Zn 的沉积物和高 Hg 的沉积物,并以此为基础进行回归分析。

回归结果的模型参数估计见表 4。TOC 与重金属含量呈极显著关系($P < 0.01$),且相关性较高($R^2 = 0.39$),具有较强的生态学意义。其中 PC1、PC3 每个因子的 P 值也表现出显著相关($P < 0.05$)。公式为 $Y = 4.13794 - 0.47239PC1 + 0.35799PC2 - 0.74842PC3$ 。从特征向量前的系数可以看出,土壤 TOC 的含量与 Cu、Cr、Ni 呈负相关,与 Cd、As、Zn 呈正相关,与 Hg 呈负相关。

表 4 主成分提取后的重金属与 TOC 回归的模型参数估计

Table 4 Model Parameter Estimation of Heavy Metal and TOC Regression after PCA

变量 Variable	自由度 Degree of freedom	参数估计 Parameter estimation	Pr > t
Intercept	1	4.1379	<0.0001
PC 1	1	-0.4724	0.0044
PC 2	1	0.3580	0.0534
PC 3	1	-0.7484	0.0226

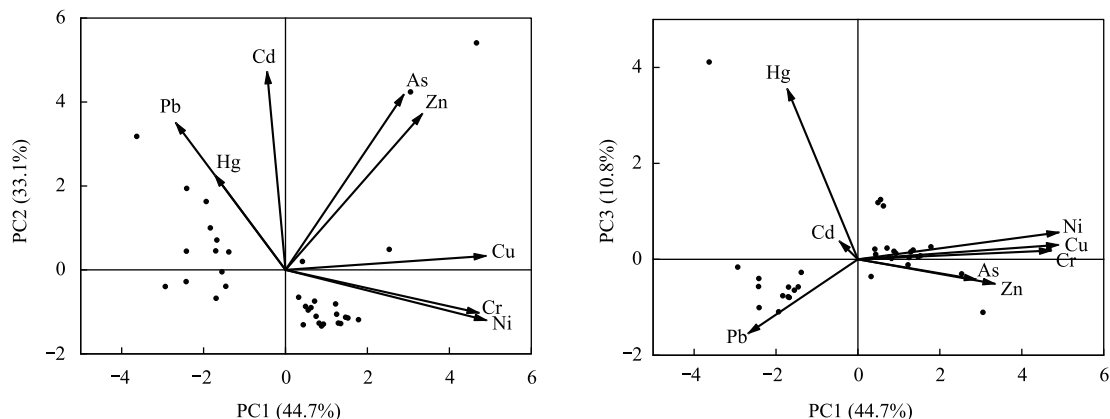


图 4 土壤重金属含量的 PCA 双序图

Fig.4 PCA double sequence diagram of soil heavy metal content

3 讨论

3.1 红树林沉积物重金属的污染水平和来源

自然界中岩石和成土母质的特点会影响上层土壤的元素组成,在一定程度上,各元素的含量存在显著的相关性是合理的,但相比土壤元素背景值不应该出现较大幅度的波动。可以认为,研究区已经受到了较为强烈的重金属污染,表层沉积物的重金属含量超出背景值较多。与世界其他地区相比(表 5),研究区沉积物的重金属含量也处于较高的水平。重金属互相呈现此消彼长的显著负相关关系更多的可能是受到自然条件下土壤中的拮抗作用、潮汐作用、海水 pH 影响而导致,而同步增长的正相关关系则更可能与人类活动的影响有关。研究区承受着来自珠江口上游的工业废水和城市生活污水的直接冲击,红树林湿地本身恰好拥有着截流污染,净化水质,固定重金属的能力,这使得来自于同一污染类型的重金属被截流和储存。当污染物排放增加时,相应的重金属也同步增加。

表 5 部分主要红树林分布区的沉积物重金属含量

Table 5 Content of Heavy metals in sediments from other mangrove distribution areas

研究区域 Study Area	Cr/ (mg/kg)	Ni/ (mg/kg)	Cu/ (mg/kg)	Zn/ (mg/kg)	As/ (mg/kg)	Cd/ (mg/kg)	Hg/ (mg/kg)	Pb/ (mg/kg)
Sunderban, 印度[24] Sunderban, India	41.8	47.4	60.06	88.3	—	0.48	0.24	52.9
瓜纳巴拉湾, 巴西[25] Guanabara Bay, Brazil	42.4	—	98.6	483	1.32	1.32	—	160
Kottuli, 印度[26] Kottuli, India	0.26	0.38	69.3	384	—	0.03	—	6.91
香港, 中国[27] Hongkong, China	40.0	3.00	240	40.0	—	3.00	—	80
Pichavaram, 印度[28] Pichavaram, India	530	253	150	108	—	34.5	—	133
布里斯班河, 澳大利亚[29] Brisbane River, Australia	7.6—116	2.4—57.6	3.1—34.1	40—144	0—13.0	0—2.0	—	7.7—84.7
本研究 This Study	80.66	22.05	31.15	149.16	52.08	1.54	1.09	49.59

相关分析的结果和主成分分析的结果具有一致性,与研究区所在地区的人类活动类型也基本吻合,是人类活动导致研究区沉积物受到污染的有力证据。PC1、PC2 和 PC3 分别指示了不同类型的人类活动对研究区沉积物重金属含量的影响。Cr、Ni、Cu 相互之间的极显著正相关在主成分分析中同样被归入到了 PC1 中,成

为对整个模型贡献度最高的主成分,这可能与珠江口地区的工业活动有关。有研究表明,电子和电镀工业、皮革鞣制和纺织工业在生产过程中会释放 Cr、Ni、Cu,这些重金属随工业废水经由珠江入海,又被研究区的红树林所拦截,逐渐沉积于此^[30-36];对 PC2 贡献最大的 Cd、As、Zn 与农业活动密切相关,农药中的六六六、除草剂、杀虫剂在生产过程中通常会加入一些金属催化剂,在使用甚至滥用的时候就会造成相应的污染^[37, 38]。Hg 对 PC3 的贡献最大,它是农业和工业生产活动的常见原料,在养殖、农药、喷涂、电镀、防腐等领域广泛应用^[39-41]。

3.2 重金属含量对有机碳含量影响机制

沉积物的重金属含量能够显著影响土壤的 TOC 含量($P < 0.01$, $R^2 = 0.39$),间接对红树林湿地的固碳潜力,甚至对全球变暖产生影响。结果表明,Cd、As、Zn 含量与 TOC 正相关,而 Cu、Cr、Ni、Hg 含量与 TOC 含量负相关。重金属对沉积物 TOC 的影响机制非常复杂^[12],它们可以通过影响上部植被群落的生长及凋落物归还、土壤内微生物活动、土壤结构等一系列过程,导致土壤 TOC 和固碳能力的变化。

首先,过高的重金属含量会影响红树林生物本体的生长发育和新陈代谢^[42]。红树林凋落物是沉积物 TOC 最重要的来源,是决定沉积物 TOC 高低的基础^[43]。红树林植物有氧化沉积物的能力,使重金属转化为可以利用的形态。植物根部吸收重金属后,向上运送到植物的地上部分,再以凋落物的形式排放,使腐殖质中也产生重金属的积累。红树林湿地能够净化重金属的量是有限的,在污染水平超过一定限度时,湿地生态系统本身会受到损害^[44],通过影响植物的新陈代谢过程,限制植物体的生长发育。Cd、Cu 联合胁迫会抑制植物蛋白质的合成,并且使植物的幼苗呈现叶绿素含量下降^[45];低分子有机酸会增加 Cd 的毒性^[46]。有研究证实,灰红树林生长的土壤中 Zn 质量分数如果达到 100 mg/kg 时,幼苗高度、叶面积指数会减少,如果达到 400 mg/kg 时,总生物量会减少,如果达到 1000 mg/kg 时,所有的幼苗会死亡^[47]。因此,过量的重金属会损害红树林植物的生长发育和新陈代谢,间接影响凋落物的产量和碳归还的能力,最终导致沉积物 TOC 含量的降低。

其次,重金属通过影响微生物的活动来影响沉积物有机碳的含量。微生物的分解能够破坏沉积物 TOC 的储存状态,将有机碳再一次的释放到大气中去。但微生物对重金属的响应机制较为复杂,重金属浓度的差异和微生物的种类都对结果造成较大影响^[48]。导致沉积物 TOC 减少的机制可能有以下几个方面:第一,某些轻微的重金属污染可能迫使微生物更快的分解有机质来补充自己生理代谢的能力,使土壤 CO₂ 或 CH₄ 的排放量增加。第二,某些重金属会破坏土壤团聚体,为微生物分解有机质提供便利。通常情况下,土壤团聚体会帮助土壤有机碳抵御微生物的分解,它们将土壤单粒连接在一起形成更大的整体,使其他矿物元素与有机碳紧密地结合,缩小土壤孔隙度^[49]。当土壤孔隙度小于微生物能够通过的最小限度时,有机碳分解就只能靠胞外酶向基质扩散。对于微生物来说,这一过程是其耗能的过程,会导致有机碳分解的速率降低^[50]。受到重金属污染后,土壤团聚体的形成受到影响,土壤团聚体被破坏为更小的粒径,使土壤团聚体无法保护土壤中的有机碳,造成有机碳被微生物分解后归还至大气层。Cu、Cr、Ni、Hg 含量高的沉积物类型可能受该机制影响。导致沉积物 TOC 增加的因素可能有以下几个方面:第一,当重金属污染程度较高时,其对微生物机体造成损害,破坏微生物细胞结构和功能,使微生物死亡,此时沉积物有机碳的分解进程被减缓^[51]。第二,重金属通过螯合作用及络合作用,吸附和固定土壤中的营养物质,使微生物不能有效利用土壤基质,减少有机碳的分解^[42]。Cd、As、Zn 含量高的沉积物类型可能受该机制影响。

再次,土壤结构对 TOC 的含量也有一定影响。土壤团聚体与重金属相互影响和制约,与 TOC 含量之间存在相互关系^[52]。TOC 是土壤团聚体形成的重要胶结物质,土壤团聚体也是有机质分解、腐殖质形成的重要场所^[53],过大或过小粒径的团聚体都不利于 TOC 的积累。重金属与 TOC、土壤团聚体之间存在同步关系^[54-55],这可能与重金属在团聚体中与 TOC 结合,生成重金属—有机螯合物形态的物质有关。

4 结论

与广东地区的背景值相比,研究区重金属含量超标较为严重。沉积物的重金属含量能够显著影响 TOC

含量, Cd、As、Zn 含量与 TOC 含量正相关,而 Cu、Cr、Ni、Hg 含量与 TOC 含量负相关。重金属对 TOC 的影响机制非常复杂,主要以影响上部植被群落的生长、凋落物归还、土壤结构、土壤微生物活动等一系列过程,使红树林沉积物 TOC 和固碳能力发生变化,间接对区域气候乃至全球变暖的进程产生一定影响。

参考文献 (References):

- [1] Giri C, Ochieng E, Tieszen L L, Zhu Z, Singh A, Loveland T, Masek J, Duke N. Status and distribution of mangrove forests of the world using earth observation satellite data. *Global Ecology and Biogeography*, 2011, 20(1): 154-159.
- [2] Kauffman J B, Heider C, Cole T G, Dwire K A, Donato D C. Ecosystem carbon stocks of Micronesian mangrove forests. *Wetlands*, 2011, 31(2): 343-352.
- [3] Siikamäki J, Sanchirico J N, Jardine S L. Global economic potential for reducing carbon dioxide emissions from mangrove loss. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2012, 109(36): 14369-14374.
- [4] Bayen S. Occurrence, bioavailability and toxic effects of trace metals and organic contaminants in mangrove ecosystems: a review. *Environment International*, 2012, 48: 84-101.
- [5] Kumar A, Ramanathan A L, Prasad M B K, Datta D, Kumar M, Sappal S M. Distribution, enrichment, and potential toxicity of trace metals in the surface sediments of Sundarban mangrove ecosystem, Bangladesh: a baseline study before Sundarban oil spill of December, 2014. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(9): 8985-8999.
- [6] Machado W, Silva-Filho E V, Oliveira R R, Lacerda L D. Trace metal retention in mangrove ecosystems in Guanabara Bay, SE Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 2002, 44(11): 1277-1280.
- [7] Soto-Jiménez M F, Pérez-Osuna F. Distribution and normalization of heavy metal concentrations in mangrove and lagoonal sediments from Mazatlan Harbor (SE Gulf of California). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2001, 53(3): 259-274.
- [8] Ahmed A, Ohlson M, Hoque S, Moula G. Chemical composition of leaves of a mangrove tree (*Sonneratia apetala* buch.-ham.) and their correlation with some soil variables. *Bangladesh Journal of Botany*, 2010, 39(1): 61-69.
- [9] Naidoo G, Hiralal T, Naidoo Y. Ecophysiological responses of the mangrove *Avicennia marina* to trace metal contamination. *Flora-Morphology, Distribution, Functional Ecology of Plants*, 2014, 209(1): 63-72.
- [10] He B, Li R L, Chai M W, Qiu G Y. Threat of heavy metal contamination in eight mangrove plants from the Futian mangrove forest, China. *Environmental Geochemistry and Health*, 2014, 36(3): 467-476.
- [11] Liu Y, Tam N F Y, Yang J X, Pi N, Wong M H, Ye Z H. Mixed heavy metals tolerance and radial oxygen loss in mangrove seedlings. *Marine Pollution Bulletin*, 2009, 58(12): 1843-1849.
- [12] Guo X P, Lu D P, Niu Z S, Feng J N, Chen Y R, Tou F Y, Liu M, Yang Y. Bacterial community structure in response to environmental impacts in the intertidal sediments along the Yangtze Estuary, China. *Marine Pollution Bulletin*, 2018, 126: 141-149.
- [13] Andersson S, Nilsson S I, Saetre P. Leaching of dissolved organic carbon (DOC) and dissolved organic nitrogen (DON) in mor humus as affected by temperature and pH. *Soil Biology and Biochemistry*, 2000, 32(1): 1-10.
- [14] Dlamini P, Chivenge P, Chaplot V. Overgrazing decreases soil organic carbon stocks the most under dry climates and low soil pH: a meta-analysis shows. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2016, 221: 258-269.
- [15] Tu C L, He T B, Lu X H, Luo Y, Smith P. Extent to which pH and topographic factors control soil organic carbon level in dry farming cropland soils of the mountainous region of southwest china. *CATENA*, 2018, 163: 204-209.
- [16] 胡振宇. 珠江三角洲重金属排放及空间分布规律研究[D]. 广州: 中国科学院研究生院(广州地球化学研究所), 2004.
- [17] 国家环境部. 中国环境状况公报. 北京: 国家环境部, 2011.
- [18] 管伟, 廖宝文, 邱凤英, 谷兴华, 韩静, 田广红, 杨雄邦. 利用无瓣海桑控制入侵种互花米草的初步研究. *林业科学研究*, 2009, 22(4): 603-607.
- [19] 田广红, 丁明艳, 杨雄邦, 孙延军, 廖文波, 李贞, 甘加俊. 珠海市淇澳岛肉实树群落及其物种多样性特征. *植物科学学报*, 2013, 31(5): 461-466.
- [20] 毛子龙, 杨小毛, 赵振业, 赖梅东, 杨道运, 吴纯玲, 徐华林. 深圳福田秋茄红树林生态系统碳循环的初步研究. *生态环境学报*, 2012, 21(7): 1189-1199.
- [21] 李真, 李瑜, 咎启杰, 余世孝. 深圳福田与香港米埔红树林群落分布与景观格局比较. *中山大学学报: 自然科学版*, 2017, 56(5): 12-19.
- [22] 吕宪国. 湿地生态系统观测方法. 北京: 中国环境科学出版社, 2005.
- [23] 张山岭, 杨国义, 罗薇, 郭书海. 广东省土壤无机元素背景值的变化趋势研究. *土壤*, 2012, 44(6): 1009-1014.
- [24] Chowdhury R, Favas P J C, Jonathan M P, Venkatachalam P, Raja P, Sarkar S K. Bioremoval of trace metals from rhizosediment by mangrove plants in Indian Sundarban Wetland. *Marine Pollution Bulletin*, 2017, 124(2): 1078-1088.
- [25] Kehrig H A, Pinto F N, Moreira I, Malm O. Heavy metals and methylmercury in a tropical coastal estuary and a mangrove in Brazil. *Organic Geochemistry*, 2003, 34(5): 661-669.
- [26] Harikumar P S, Jisha T S. Distribution pattern of trace metal pollutants in the sediments of an urban wetland in the southwest coast of India. *International Journal of Engineering Science and Technology*, 2010, 2(5): 840-850.

- [27] Tam N F Y, Wong Y S. Spatial variation of heavy metals in surface sediments of Hong Kong mangrove swamps. *Environmental Pollution*, 2000, 110(2): 195-205.
- [28] Balakrishnan B, Sahu B K, Ranishree J K, Lourduraj A V, Nithyanandam M, Packiriswamy N, Panchatcharam P. Assessment of heavy metal concentrations and associated resistant bacterial communities in bulk and rhizosphere soil of *Avicennia marina* of Pichavaram mangrove, India. *Environmental Earth Sciences*, 2017, 76(1): 58.
- [29] Mackey A P, Hodgkinson M C. Concentrations and spatial distribution of trace metals in mangrove sediments from the Brisbane River, Australia. *Environmental Pollution*, 1995, 90(2): 181-186.
- [30] Hashem M A, Nur-A-Tomal M S, Mondal N R, Rahman M A. Hair burning and liming in tanneries is a source of pollution by arsenic, lead, zinc, manganese and iron. *Environmental Chemistry Letters*, 2017, 15(3): 501-506.
- [31] 徐晨, 王沛芳, 陈娟, 袁秋生, 胡斌. 望虞河西岸河网重金属污染特征及生态风险评价. *环境科学*, 2019, 40(11): 4914-4923.
- [32] 孙慧, 毕如田, 郭颖, 袁宇志, 柴敏, 郭治兴. 广东省土壤重金属溯源及污染源解析. *环境科学学报*, 2018, 38(2): 704-714.
- [33] Avudainayagam S, Megharaj M, Owens G, Kookana R S, Chittleborough D, Naidu R. Chemistry of chromium in soils with emphasis on tannery waste sites//Ware G W, ed. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. New York: Springer, 2003: 53-91.
- [34] 赵彦锋, 郭恒亮, 孙志英, 史学正, 吴克宁. 基于土壤学知识的主成分分析判断土壤重金属来源. *地理科学*, 2008, 28(1): 45-50.
- [35] Zhang H H, Chen J J, Zhu L, Yang G Y, Li D Q. Anthropogenic mercury enrichment factors and contributions in soils of guangdong province, South China. *Journal of Geochemical Exploration*, 2014, 144: 312-319.
- [36] Streets D G, Hao J M, Wu Y, Jiang J K, Chan M, Tian H Z, Feng X B. Anthropogenic mercury emissions in China. *Atmospheric Environment*, 2005, 39(40): 7789-7806.
- [37] Zhang X S, Pirajno F, Qin D X, Fan Z G, Liu G L, Nian H. Baimazhai, Yunnan Province, China; a hydrothermally modified magmatic nickel-copper-PGE sulfide deposit. *International Geology Review*, 2006, 48(8): 725-741.
- [38] Hutchinson T C, Whitby L M. Heavy-metal pollution in the sudbury mining and smelting region of canada, I. soil and vegetation contamination by nickel, copper, and other metals. *Environmental Conservation*, 1974, 1(2): 123-132.
- [39] 张起源, 刘谓承, 赵建刚, 刘香华. 广东沿海沉积物重金属含量及风险评价. *中国环境科学*, 2018, 38(12): 4653-4660.
- [40] Niu A Y, Zhou T, Yang X, Gao Y F, Xu S J, Lin C X. Evaluating litter yield and decomposition for Re-vegetated mangroves in a subtropical mudflat. *Applied Sciences*, 2019, 9(16): 3340.
- [41] 王美娥, 周启星. 重金属 Cd、Cu 对小麦 (*Triticum aestivum*) 幼苗生理生化过程的影响及其毒性机理研究. *环境科学学报*, 2006, 26(12): 2033-2038.
- [42] Sandilyan S, Kathiresan K. Decline of mangroves; a threat of heavy metal poisoning in Asia. *Ocean & Coastal Management*, 2014, 102: 161-168.
- [43] 廖敏, 黄昌勇. 黑麦草生长过程中有机酸对镉毒性的影响. *应用生态学报*, 2002, 13(1): 109-112.
- [44] Joseph P, Nandan S B, Adarsh K J, Anu P R, Varghese R, Sreelekshmi S, Preethy C M, Jayachandran P R, Joseph K J. Heavy metal contamination in representative surface sediments of mangrove habitats of Cochin, southern India. *Environmental Earth Sciences*, 2019, 78(15): 490.
- [45] MacFarlane G R, Burchett M D. Toxicity, growth and accumulation relationships of copper, lead and zinc in the grey mangrove *Avicennia marina* (Forsk.) Vierh. *Marine Environmental Research*, 2002, 54(1): 65-84.
- [46] 张玉娇. 重金属污染对水稻土有机碳稳定性的影响机制研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2016.
- [47] Baldrian P, Gabriel J. Intraspecific variability in growth response to cadmium of the wood-rotting fungus *Piptoporus betulinus*. *Mycologia*, 2002, 94(2): 428-436.
- [48] Kumar G, Ramanathan A L. Biogeochemistry of methane emission in mangrove ecosystem-Review. *Indian Journal of Geo-Marine Sciences*, 2014, 43(6): 995-1003.
- [49] 龚仓, 徐殿斗, 成杭新, 任雅阁, 刘志明, 刘应汉, 刘飞, 聂海峰, 郑祥, 马玲玲. 典型热带林地土壤团聚体颗粒中重金属的分布特征及其环境意义. *环境科学*, 2013, 34(3): 1094-1100.
- [50] Gavrilescu M. Removal of heavy metals from the environment by biosorption. *Engineering in Life Sciences*, 2004, 4(3): 219-232.
- [51] 丁苏丽, 张祁灵, 董俊, 陈总威, 陈思. 深港红树林沉积物微生物群落多样性及其与重金属的关系. *生态学杂志*, 2018, 37(10): 3018-3030.
- [52] Ahmadi A, Neyshabouri M R, Rouhipour H, Asadi H. Fractal dimension of soil aggregates as an index of soil erodibility. *Journal of Hydrology*, 2011, 400(3/4): 305-311.
- [53] 王润珑, 徐应明, 王农, 孙约兵. 天津污灌区菜地土壤团聚体中有机碳和重金属含量特征. *环境科学学报*, 2018, 38(11): 4490-4496.
- [54] McGrath S, Zhao F J, Dunham S, Crosland A, Coleman K. Long-term changes in the extractability and bioavailability of Zinc and Cadmium after sludge application. *Journal of Environmental Quality*, 2000, 29(3): 875-883.
- [55] 李恋卿, 潘根兴, 张平究, 张旭辉, 褚秋华, 邱多生. 植被恢复对退化红壤表层土壤颗粒中有机碳和 Pb、Cd 分布的影响. *生态学报*, 2001, 21(11): 1769-1774.