

# 小兴安岭泥炭藓沼泽生态系统中的汞

刘汝海,王起超,吕宪国,麻壮伟,方凤满(中国科学院长春地理研究所,长春 130021)

摘要:研究了小兴安岭汤旺河流域中的泥炭、土壤和植物样品的汞,泥炭地总汞的平均含量为 65.8~186.6ng/g;高于黑龙江土壤 A 层平均含量,也高于美国佛罗里达大沼泽国家公园和瑞典 Birkeness 湿地的含量。甲基汞平均含量为 0.16~1.86ng/g;约占总汞的 0.2%~1.4%,泥炭地总汞最高浓度出现在 5~10cm 深处,为 186.6ng/g,甲基汞最高浓度出现在 10~15cm 处,为 1.86ng/g,均随深度增加而减少。甲基汞含量与总汞没有很强的相关性( $p=0.05$ ,  $r=0.28$ )。森林坡地土壤总汞含量低于泥炭,泥炭地疏干后总汞浓度明显升高,而甲基汞浓度则降低。植物中总汞浓度苔藓>草本>灌木>乔木,苔藓总汞浓度为 119ng/g,区域汞的来源为大气传输,并明显富集,其环境效应值得重视。

关键词:汞;甲基汞;泥炭沼泽;土壤;苔藓

中图分类号:X171 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2002)04-05-0102

## Mercury in the Peat Bog Ecosystem in Xiaoxing'an Mountain in China

Liu Ruhai, Wang Qichao, Lü Xianguo, Ma Zhuangwei, Fang Fengman, (Changchun Institute of Geography, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021, China)

**Abstract:** The mercury content in Tangwang River forested catchment of Xiaoxingan Mountain in Northeast of China was studied. The average total mercury (THg) in peat profile ranged from 65.8ng/g to 186.6ng/g with the highest in the depth of 5~10m. THg in the peat surface was higher than the background in Heilongjiang province, and higher than the Florida Evergrade in America and Birkeness in Sweden. MeHg ranged from 0.16ng/g to 1.86ng/g with the highest in the depth of 10~15cm. MeHg was 0.2~1.2% of THg. They all decreased with the depth. There was no strong significant correlation between the THg and MeHg ( $p=0.05$ ,  $r=0.28$ ). THg in upland mor layer of soil (0~20cm) was comparable to the peat surface (0~20cm), but in deeper layer THg in peat was much higher than the forested mineral soil. THg in the peat bog increased, but MeHg decreased after it was drained 30 years ago. THg in plant was different, THg in the moss (119ng/g,  $n=12$ ) was much larger than the herbage, the arbor and the shrub. The peat bog was contaminated by mercury coming from the atmosphere to some degree.

**Keywords:** mercury; methylmercury; peat bog; soil; moss

人类活动使大量的汞释放到大气中,汞以蒸发-冷凝的机制在寒冷地区积聚,大气汞的传输与沉降是无直接汞污染源的偏远湖泊中鱼汞浓度升高的主要原因<sup>[1,2]</sup>。沼泽湿地是汞的大气沉降的汇,它在地区汞的迁移和循环中扮演重要的角色<sup>[3,4]</sup>。研究发现湿地是湖泊中甲基汞的重要来源<sup>[5]</sup>,水体中的甲基汞会在生态系统中积累。1989年美国佛罗里达大沼泽曾发生美洲豹甲基汞中毒死亡事件,并且该地鱼汞浓度超过了食用标准,促进了湿地中汞的来源、通量及其迁移转化的研究<sup>[6~9]</sup>。小兴安岭地区发育高位泥炭沼泽多为河流的发源地,同时高位泥炭沼泽记录了汞的历史性积累信息<sup>[10,11]</sup>。国内

有关沼泽湿地中汞的研究迄今未见报道,本文初步研究小兴安岭沼泽湿地生态系统中的汞和甲基汞,以及沼泽湿地排水对湿地中汞和甲基汞含量的影响。研究表明泥炭藓沼泽湿地中汞明显富集。

### 1 材料和方法

#### 1.1 样品采集

在 1999-10 月,样品采自小兴安岭红星林业局汤洪岭、汤北、共青林场,这些地方发育了

基金项目:国家自然科学基金项目(40071072);中国科学院重大项目(KZCX2-302)

作者简介:刘汝海(1975~),男,博士生,主要从事污染物环境行为及其控制的研究。

收稿日期:2001-04-20;修订日期:2001-08-30

贫营养型高位山地沼泽. 所选择的主要生态类型有落叶松-狭叶杜香-泥炭藓沼泽、落叶松-笃斯越桔-藓类沼泽、泥炭藓沼泽等. 这些泥炭地藓丘高 0.5 m, 水分和营养主要来自大气降水, 共采集 5 个泥炭剖面 and 2 个森林土壤剖面, 按 5 cm 采样, 剖面最深到达永冻层, 并采集采样地生长的优势植物.

## 1.2 样品的测定

(1) 总汞的测定 样品采集后密封回实验室, 在室温下自然风干, 粉碎至通过 80 目筛, 样品用  $V_2O_5-H_2SO_4-HNO_3$  法消解, 冷却后加入 5% 高锰酸钾溶液, 放置 2 h 保持高锰酸钾的紫色不褪去为止, 滴加 10% 盐酸羟胺使紫色刚好褪去, 转移至 50 mL 容量瓶, 定溶, 以  $SnCl_2$  作还原剂, 用 F732-V 智能型冷原子吸收测汞仪测定汞含量. 用同样的方法测定空白. 测定精确度用土壤标准样品进行检验, 结果满意.

(2) 甲基汞的提取和测定 准确称取 5 g 泥炭样品, 放入离心石英瓶中, 加入 30 mL 1 mol/L 的盐酸和 1 mL 0.5% 硫酸铜溶液, 摇匀, 离心分离 10 min. 重复上述操作 1 次, 合并上清液. 用 10 mol/L、2 mol/L 氢氧化钠溶液和 2 mol/L 的盐酸溶液调节溶液的  $pH = 3.0 \sim 3.5$ . 放置片刻, 有絮状沉淀析出, 用中速定量滤纸过滤, 滤液收集在 125 mL 分液漏斗中. 分液漏斗下端用乳胶管与巯基棉管相连接, 管中装入 0.1 g 巯基棉. 让溶液以 5 mL/min 的流速通过巯基棉管. 待溶液流尽后, 用洗耳球将巯基棉上残存溶液吹尽. 用 2 mol/L 的盐酸溶液 3 mL, 分 3 次加入巯基棉管中, 洗脱有机汞. 往洗脱液加入 1 mL 苯, 震荡萃取约 1 min, 静止分层. 吸取有机相, 放入具塞刻度试管中, 用少许无水硫酸钠除去残留水分, 用微量进样器取 1~5  $\mu$ L 苯层用 100 型气相色谱仪进行分析测定.

实验使用仪器依据痕量金属的操作规范进行, 所用玻璃器皿使用前用 3 mol/L 的硝酸溶液浸泡 24 h, 实验药品均为优级纯或高纯. 有机质用重铬酸钾法测定,  $pH$  值用水提法, 由 PHB-4 $pH$  计测定.

## 2 结果与讨论

### 2.1 基质情况

小兴安岭泥炭有机质含量在 0~50 cm 范围内变化不大, 其范围为 46%~64%, 在 10~20 cm 深稍微低于 50%.  $pH$  值在表层较低, 随深度增加而增加, 其范围在 3.9~5.5 之间, 为酸性森林土壤, 土壤  $pH$  值高于泥炭. 泥炭比重约为 1.6 g/cm<sup>3</sup>, 土壤比重为 2.2 g/cm<sup>3</sup>.

### 2.2 泥炭剖面总汞和甲基汞含量

泥炭表层(0~5 cm)总汞浓度范围为 126.0~275.0 ng/g, 平均为 184.8 ng/g (见表 1), 远高于黑龙江省土壤环境背景值<sup>[12]</sup>的平均浓度 37 ng/g; 与梵净山土壤浓度<sup>[13]</sup>相比较. 泥炭剖面平均最大浓度值为 186.6 ng/g, 出现在深 5~10 cm 处, 然后随深度的增加, 总汞浓度逐渐下降. 在 30~50 cm 深范围内总汞含量变化较小, 说明在最近沉积形成的泥炭层汞的含量较高, 而在早期形成的泥炭中汞的含量较低并且变化较小, 反映了近代人类活动的影响的加强. 该地泥炭剖面各层总汞含量高于 Anders Jensen<sup>[14]</sup>所研究的斯堪的那维亚半岛西南部 Birkeness 的含量(范围为 64~170 ng/g) 以及佛罗里达大沼泽国家公园(范围为 1~140 ng/g)<sup>[15]</sup>, 但是低于 D. Schwesig 所研究的德国巴伐利亚州的 2 个森林流域<sup>[16,17]</sup>.

甲基汞的浓度范围在整个剖面为: 0.16~1.86 ng/g, 在 15~20 cm 处达到最大值, 为 1.86 ng/g, 其最大值所在深度比总汞的最大浓度值所在深度深 5 cm, 这个深度处于半氧化环境中, 有利于甲基化细菌的活动, 并且该深度有机质含量较高, 可以为汞的生物甲基化提供足够的甲基. 20 cm 以下, 甲基汞含量随深度增加不断下降, 可能是由于低温导致细菌活性降低. 泥炭剖面不同深度的总汞和甲基汞浓度没有很强的相关性 ( $p = 0.05, r = 0.28$ ), 因此在泥炭地中总汞不是影响甲基汞含量的决定性因素.

### 2.3 湿地排水对汞和甲基汞含量的影响

排水湿地的泥炭剖面总汞浓度随深度呈指数降低, 而未排水泥炭湿地总汞浓度随深度的

表 1 泥炭剖面各层总汞、甲基汞和有机质的含量/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$

Table 1 THg and MeHg in the profile of peat

深度 / cm	总汞	浓度范围	标准差	甲基汞浓度	甲基汞浓度范围	标准差	甲基汞/总汞 / %	有机质 / %
5	184.8	126.0 ~ 275.0	58.1	0.72	0.40 ~ 1.06	0.27	0.4	64
10	186.6	117.7 ~ 259.7	53.5	1.56	0.97 ~ 2.10	0.42	0.8	61
15	156.6	137.0 ~ 180.9	18.1	1.86	0.60 ~ 3.33	1.20	1.2	48
20	114.5	73.0 ~ 159.5	35.2	1.66	0.30 ~ 3.39	1.12	1.4	46
25	106.3	72.2 ~ 153.0	39.5	1.08	0.26 ~ 2.29	0.75	1.0	54
30	79.2	45.8 ~ 98.9	20.2	1.21	0.50 ~ 2.85	0.94	1.5	53
35	70.5	48.9 ~ 91.0	20.2	0.91	0.12 ~ 2.01	0.79	1.3	54
40	65.8	49.3 ~ 84.8	15.7	0.95	0.11 ~ 2.29	0.91	1.4	57
45	69.4	37.1 ~ 102.4	23.8	0.77	0.20 ~ 1.91	0.80	1.1	57
50	72.5	54.3 ~ 84.9	13.3	0.43	0.14 ~ 0.97	0.37	0.6	59
55	66.0	55.5 ~ 75.8	14.1	0.16	0.14 ~ 0.32	0.43	0.2	61

增加呈线性降低(见图 1),并且未排水地总汞浓度在 0 ~ 40cm 深度范围内都明显低于排水地;泥炭地排水后,土壤通气性改善,促进了有机质的分解,有机质的含量明显减少,表明泥炭地排水对总汞含量有很大的影响。O. Westling 研究了瑞典排水泥炭地和原始泥炭地径流水中的汞和甲基汞<sup>[18]</sup>,发现两者没有明显差别,但是没有对 2 种类型泥炭中汞和甲基汞的含量进行比较,因此,总汞浓度增加说明排水后,汞随

有机质的分解减少而被浓缩。甲基汞在 0 ~ 10cm 深的表层含量较低,并且排水地和未排水地甲基汞的含量差别不大,由于采样时间为 10 月,处于平水期,地表水位差别不大,排水地和未排水地表层泥炭表层都处于偏氧化环境中,不利于汞的甲基化。甲基汞含量在 10 ~ 15cm 深达到最大值,随后逐渐降低,在 15cm 深以下未排水地几乎全年处于还原环境中,有利于甲基化细菌生长,未排水地甲基汞含量逐渐高于排

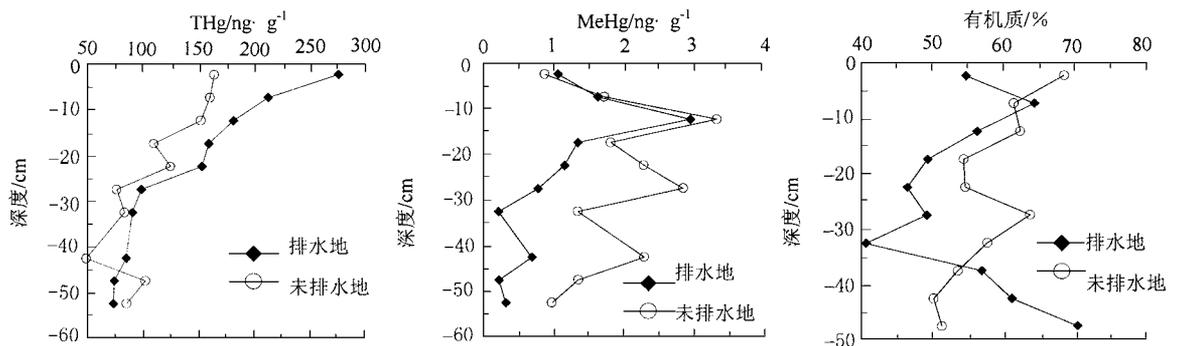


图 1 原始泥炭地与排水地总汞、甲基汞和有机质含量

Fig. 1 THg, MeHg and Organic matter in drained and undrained bog

水地。

### 2.4 森林坡地土壤与泥炭剖面总汞和甲基汞含量

小兴安岭坡地森林土壤总汞浓度与泥炭地都具有随深度增加总汞浓度不断下降的特点

(见图 2)。在坡地土壤中,0 ~ 20cm 深为枯枝落叶和腐殖质层,有机质含量较高,其总汞含量稍低于泥炭,汞主要吸附在腐殖质上,总汞与有机质含量具有较好的相关性( $r = 0.89, p = 0.01$ ),随深度增加总汞浓度降低,由于森林坡

地土壤下层有机质含量下降,总汞浓度明显低于同一层的泥炭,泥炭湿地是一个重要的汞的汇.森林坡地土壤在表层甲基汞含量较低,在 5 ~ 20cm 之间达到最高,随后降低.在 30 ~ 45cm

之间出现第二高峰,随后下降,但是各层含量均大于泥炭,森林坡地土壤的这种梯度特征与德国巴伐利亚州高地土壤的梯度相似<sup>[16]</sup>,表明森林坡地土壤具有富集甲基汞的能力.

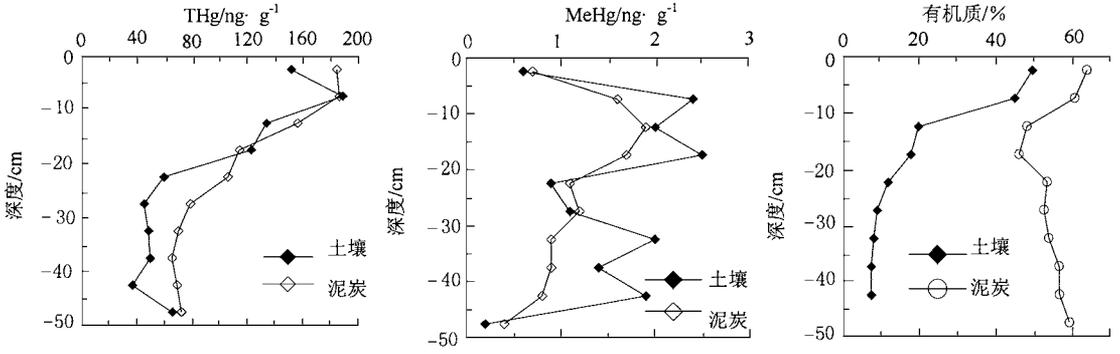


图 2 泥炭地和土壤总汞,甲基汞和有机质含量

Fig. 2 THg, MeHg and Organic Matter in the profile of peat land and upland soil

2.5 苔藓和植物中汞的含量

小兴安岭植物中汞的含量较高(见表 2),高于梵净山植物中总汞的浓度<sup>[13]</sup>,超过了 Pat E. Ras mussen 等人<sup>[19]</sup>研究的 Ontario 地区植物总汞浓度 5 ~ 15ng/g 的范围,苔藓 > 草本植物 > 灌木 > 乔木,各种植物中总汞的含量差异明显,特别是苔藓植物汞的含量很高,平均浓度 119ng/g,最高达到 212ng/g,由于苔藓植物没有维管束,水和营养物质主要来源于大气,并且

本区没有直接的污染源,因此汞主要来源于远距离大气迁移.苔藓植物对汞很强的吸附和保持能力也是造成本地汞累积的一个因素.草本植物中的总汞浓度范围在 28 ~ 41 ng/g,平均为 34ng/g,高于北方草地草原植物(23ng/g)<sup>[20]</sup>,甚至与黑龙江省煤炭的总汞含量相当<sup>[21]</sup>.在乔木和灌木中叶的总汞浓度要高于当年生树枝,由于树叶的表面积大,更有利于吸附空气中的汞,乔木总汞浓度略大于灌木;植物中总汞含量

表 2 植物总汞含量/ng·g<sup>-1</sup>

Table 2 THg concentration in the plants

类别	乔木				灌木		草本	苔藓
	红松 ( <i>Pinus koraiensis</i> )	落叶松 ( <i>Larix dahurica</i> )	云杉 ( <i>Picea</i> )	白桦 ( <i>Berula platyphylla</i> )	笃斯越桔 ( <i>Vaccinium uliginosum</i> )	越桔 ( <i>Vaccinium vitis-idaea</i> )	毛果苔草 ( <i>Carex lasiocarpa</i> )	白齿泥炭藓 ( <i>Sphagnum</i> sp.)
叶	31		34		45		34	119
茎	19	17	24	19	37	20		

远低于所生长的土壤.

3 结论

(1) 小兴安岭泥炭湿地(184.8ng/g)和森林土壤表层总汞(152ng/g)含量较高,表明受到一定的汞污染,污染源为大气干湿沉降.

(2) 泥炭地记录了汞的沉降历史,表层汞

的浓度较高,并随深度的降低而下降,表明最近汞的沉积大于历史时期的汞沉降.

(3) 泥炭沼泽湿地排水后,总汞含量升高,甲基汞含量下降.

(4) 森林坡地土壤剖面各层总汞小于泥炭,甲基汞的含量则大于泥炭,表明泥炭湿地是

汞的汇,而森林坡地土壤是甲基汞的一个汇.有机质对坡地土壤中汞的浓度的影响比对泥炭的影响要大的多.

(5) 植物总汞含量苔藓 > 草本植物 > 灌木 > 乔木,树叶 > 树枝,并且差别明显,苔藓植物(119 ng/g)中总汞浓度远高于其它类型的植物,苔藓植物具有很强的富集汞的能力.

#### 参考文献:

- Niragu J O. In Control and Fate of Atmospheric Trace Metals. Pacyna J. M. and Ottar B.(eds.)[C]. 1989,3~13.
- Watras C J, Bloom N S, Hudson R J M et al. Sources and fates of mercury and methylmercury in Wisconsin Lakes. In Watras C J and Huckabee J W (eds.). Mercury Pollution: Integration and Synthesis[C], Florida: CRC Press Inc., 1994. 153~180.
- 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: 136A~143A.
- Driscoll C T, Blette V, Yan C et al. The role of dissolved carbon in the chemistry and bioavailability of mercury in remote Adirondack lakes[J]. Water Air and Soil Pollut., 1995, 80: 499~508.
- Louis S T V L, Rudd J W M, Kelly C A et al. Production and loss of Methylmercury and loss of Total mercury from boreal forest catchments containig different types of wetlands[J]. Environ. Sci. Technol., 1996, 30: 2719~2729.
- Dvonch J T, Graney J R, Keeler G J et al. Use of Elemental Tracers to Source Apportion Mercury in South Florida Precipitation[J]. Environ. Sci. Technol., 1999, 33(24): 4522~4527.
- Kang Woo-Jun, Trefry J H, Nelsen T A et al. Direct Atmospheric Inputs versus Runoff Fluxes of Mercury to the Lower Everglades and Florida Bay[J]. Environ. Sci. Technol., 2000, 34(19): 4058~4063.
- Stober Q J, Jones E, Scheid D J. Ultra trace level mercury in the everglades ecosustem, a multi-media canal pilot study[J]. Water Air and Soil Pollut., 1995, 80: 991~1001.
- Guentzelk J L, Landing W M, Gill G A et al. Atmospheric deposition of mercury in Florida: the FAMS project(1992~1994)[J]. Water Air and Soil Pollut., 1995, 80: 393~402.
- Madsen P P. Peat bog records of atmospheric mercury deposition[J]. Nature., 1981, 293: 127~128.
- Benoit J M, Fitzgerald W F, Damman A W H. Biogeochemistry of an Ombrotrophic Bog: Evaluation of Use as an Archive of Atmospheric Mercury Deposition[J]. Environmental Research., 1998, 78(2): 118~133.
- 国家环境保护局, 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990. 354~356.
- 何锦林, 谭红, 赵亚林. 贵州梵净山自然保护区大气汞的沉降[J]. 环境科学学报, 1999, 19(2): 164~169.
- Jensen Anders, Jensen Arne. Historical Deposition Rates if Mercury in Scandinavia Estimated by Dating and Measurement of Mercury in Cores of Peat Bogs[J]. Water Air and Soil Pollut., 1991, 56: 770~777.
- Rood B E, Gottgens J F, Delfino J J et al. Mercury accumulation trends and savannas marsh flooded soils[J]. Water Air and Soil Pollut., 1995, 80: 981~990.
- Schwesig D, Ilgen G, Matzner E. Mercury and methylmercury in upland and wetland acid forest soils of a watershed in Me-Bavaria, Germany[J]. Water, Air and Soil Pollu., 1998, 105: 141~154.
- Schwesig D, Matzner E. Pools and fluxes of mercury and methylmercury in two forested catchments in Germany[J]. The Science of the Total Environment., 2000, 260(1~3): 213~223.
- Westling O. Mercury in runoff from drained and undrained peatland in Sweden[J]. Water Air and Soil Pollut., 1991, 56: 419~426.
- Rasmussen P E, Mierle G, Nriagu J O. The analysis of vegetation for total mercury[J]. Water Air and Soil Pollut., 1991, 56: 379~390.
- [苏] B B 多布罗沃利斯基, 朱颜明译. 微量元素地理学[C]. 北京: 科学技术出版社, 1987. 153~154.
- Qichao Wang, Wenguo Shen, and Zhuangwei Ma. Estimation of Mercury Emission from Coal Combustion in China[J]. Environ. Sci. Technol., 2000, 34(13): 2711~2713.