重金属元素在湿地生态系统中的迁移与分配

陈雪龙1,齐艳萍1,2

(1. 黑龙江八一农垦大学 动物科技学院, 黑龙江 大庆 163319;

2. 农业部农产加工品质量监督检验测试中心(大庆), 黑龙江 大庆 163319)

摘 要:为了解重金属元素在湿地生态系统中的迁移和分配特征,于 2011 年夏季采集了大庆市龙凤湿地土壤、水、芦苇、鱼等 4 种样品,采用原子吸收分光光度法测定其中 Cu,Cd,Zn,Pb,As 和 Hg 这 6 种重金属元素的含量水平,应用统计学方法分析了彼此之间的相关关系。结果显示,龙凤湿地环境质量状况良好,土壤重金属含量低于松嫩平原的平均值,水体环境质量低于地表水环境质量 II 级标准;湿地中生存的动、植物对重金属的累积情况各不相同,鱼体重金属的富集情况为:Zn>Cd>Cu>As>Hg>Pb,而芦苇重金属的富集情况则为:Cd>Hg>Zn>Cu>As>Pb。分析表明,土壤重金属含量与植物、鱼体重金属含量之间均存在明显的正相关关系,而水、植物、鱼三者之间虽然也存在一定的正相关关系,但均未达到显著水平。

关键词:重金属元素;湿地生态系统;原子吸收分光光度法;富集;浓缩

文献标识码: A 文章编号: 1000-288X(2013)04-0279-05

中图分类号: S151.9, X131.3

Migration and Distribution of Heavy Metals in Wetland Ecosystem

CHEN Xue-long¹, QI Yan-ping^{1,2}

(1. College of Animal Science and Technology, Heilongjiang Bayi Agricultural University, Daqing, Heilongjiang 163319, China; 2. Agricultural Product Testing Centre (Daqing), Ministry of Agriculture Department, Daqing, Heilongjiang 163319, China)

Abstract: In order to understand the characteristics of migration and distribution of heavy metals in the wet-land ecosystem, four types of samples were collected from soil, water, reeds and fish in Longfeng wetland of Daqing City in summer 2011, the content of Cu, Cd, Zn, Pb, As and Hg were measured by atomic absorption spectrophotometry (AAS) and the correlation was analyzed statistically. The results demonstrated that the environment in Longfeng wetland was in a good quality with the heavy metal content below the average of the Songnen Plain and the quality of the water body better than the class [] standard surface water. The heavy metal enrichment was different between animals and plants, of which the metal content in fish is in the order of Zn>Cd>Cu>As>Hg>Pb, and in reeds Cd>Hg>Zn>Cu>As>Pb. The results indicated that there were significant positive correlation of heavy metal content between plants, fish while there was some positive correlation but not significant among water bodies, plants and fishes.

Keywords: heavy metal; wetland ecosystem; atomic absorption spectrophotometry(AAS); enrichment; concentrate

近年来,随着经济的迅猛发展,重金属污染随着人类的活动及工业的发展而日益加剧,目前已经成为国际上普遍面临的严峻的环境污染问题之一[1]。由于重金属污染物一旦进入土壤就很难被排除,因此重金属在生态系统中的行为和归宿引起了人们的广泛关注[2]。湿地生态系统作为地球上水陆交互作用而形成的独特生态系统,在调节气候、水土保持、消除污染等方面有着其它生态系统难以替代的作用[3]。如果重金属元素汇集于湿地内并逐渐累积,在某些条件下能转变为金属有机化合物,使得毒性增加,同时还

可通过食物链的传递,对动植物产生毒害并逐渐向上积累,直至威胁人体的健康[4]。

大庆龙凤湿地(简称龙凤湿地)是大庆市生物多样性最为丰富的地区,也是亚洲最大的城中湿地,因此重金属累积情况不仅对湿地生态系统有显著的影响,而且对城市的影响同样比较显著,但目前尚未有人对龙凤湿地重金属在生态系统中的累积、迁移与分配进行过系统研究,为此,以龙凤湿地生态系统为研究对象,对重金属 Cu,Cd,Zn,Pb,As 和 Hg 等在湿地生态系统中的含量和富集特征进行分析,以期为龙

凤湿地生态系统服务功能的开发及生物多样性保护 提供基础资料和决策依据。

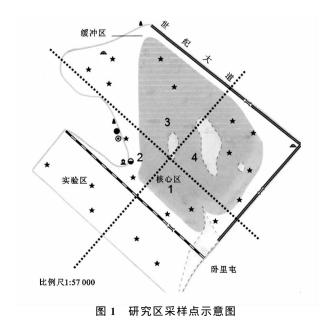
1 研究区概况

龙凤湿地位于黑龙江省大庆市龙凤区境内东南,是亚洲最大的城中湿地,距离市中心仅 8 km,属于扎龙湿地边缘地区。地理坐标为东经 125° 07'— $125^{\circ}15'$,北纬 $46^{\circ}28'$ — $46^{\circ}32'$,总面积 5 050.39 hm²,地处中纬度地带,属温带大陆性季风气候区,四季明显,温差较大。年平均气温 4.5° C,极端最高气温39.8°,极端最低气温—39.2°。年均 4 月中下旬解冻开泡,11 月上旬结冰,无霜期 149 d,结冰期176 d。年平均降水量为 435 mm。保护区内地势低洼平坦,泡沼相间,自然坡降小于 1%。植物以芦苇为主,土壤以沼泽土为主要的土壤类型,分布面积约占自然保护区总面积的 80%。

2 研究方法

2.1 样品采集与处理

2.1.1 土壤样品的采集与处理 2011年夏季于龙凤湿地采集土壤样品,采样过程中土壤样品采用塑料小铲作为工具,避免使用金属器具带来的交叉污染。采样时,将龙凤湿地划分为4个采样区(编号为1—4),如图1所示,每个样区随机选择5个采样点。为了避免因土样采集深度对重金属含量的影响,每个样点均按照0—10 cm,10—20 cm,20—40 cm,40—60 cm 采集土样,并将不同深度土样混合成一个土壤样品。将土壤样品自然风吹干、磨碎、过筛,保存待测。



注:★代表具体采样地点,其中 1—4 为采样区编号,虚线为各个 样区的大致分界。

2.1.2 植物样品的采集与处理 在土壤采样点选取 龙凤湿地优势物种(芦苇)作为植物样品,由于芦苇具 有横走的根状茎,因此只采集地下 10 cm 以上的植物 全株,每个样点 5 株。样品采集后,洗净,烘干,用植物碎样机研碎后过筛,保存待测。

2.1.3 动物样品的采集与处理 以龙凤湿地草鱼作 为研究对象,在相应土壤与芦苇采样点处,应用标记 重捕法捕捞成年草鱼 5 尾,用蒸馏水冲洗后,擦干表面,解剖,取肌肉,用湿法消解后待测。

2.2 重金属含量的测定

取 $0.6 \sim 0.8$ g 样品,加入 HNO_3 — $HCIO_4$ —HF 混合酸进行高温($180 \sim 220$ °C)消解后,采用原子吸收分光光度法测定 Cu,Cd,Zn,Pb,As 重金属元素的含量^[5],另取一份样品,微波消解法进行预处理,采用冷原子吸收分光光度法(GB7468—87)测定 Hg 含量^[6]。

2.3 统计方法

实验数据采用 Excel 和 SPSS 18.0 统计分析软件进行统计分析与处理。

3 结果与分析

3.1 土壤重金属含量测定结果分析

由表 1 可知,龙凤湿地不同样地重金属累积情况 差别很大,其中样区 2 和样区 3 的 Cd 和 Zn 富集较 多,超过了研究区背景值,主要是由于样区2和样区 3 距离人类活动地点较近,人为干扰导致 Cd, Zn 的大 量富集。以松嫩平原重金属平均值作为背景值来 看[7], 龙凤湿地 Cu 平均含量为 13.74 mg/kg, 是背景 值的 0.77 倍; Cd 平均含量为 0.067 mg/kg, 是背景 值的 0.92 倍; Zn 平均含量为 55.39 mg/kg, 是背景 值的 1.06 倍; Pb 平均含量为 15.44 mg/kg, 是背景 值的 0.76 倍; As 平均含量为 7.34 mg/kg, 是背景值 的 0.80 倍; Hg 平均含量为 0.009 mg/kg, 是背景值 的 0.29 倍。通过与背景值比较,可以看出龙凤湿地 土壤重金属的富集程度依次是:Zn>Cd>As>Cu> Pb>Hg,其中只有 Zn 略有超标,其余各重金属含量 均在背景值以下,说明龙凤湿地重金属的富集对湿地 生态环境、动植物及人类不会造成污染和损害。

	表 1	龙凤湿	龙凤湿地土壤重金属含量			
样区编号	Cu	Cd	Zn	Pb	As	Hg
1	16.41	0.053	47.22	13.53	6.02	0.008
2	14.17	0.077	60.87	17.17	8.11	0.008
3	12.82	0.074	60.06	15.64	7.36	0.009
4	11.55	0.062	53.39	15.40	7.88	0.010
均 值	13.74	0.067	55.39	15.44	7.34	0.009
松嫩平原	17.78	0.073	52.05	20.23	9.14	0.031

3.2 水体重金属的测定结果与分析

由表 2 可知, 龙凤湿地水体 Cu 含量 0.011 mg/L, Cd 含量 0.003 mg/L, Zn 含量 0.048 mg/L, Pb 含量 0.013 mg/L, As 含量 0.003 mg/L, Hg 含量 0.000 9 mg/L。根据国家环境保护总局发布的地表水环境质量标准(GB3838-2002)规定, 龙凤湿地 Zn 和 As 低于地表水环境质量 I 级标准, Cu, Pb 和 Cd 能够满足地表水环境质量 I 级标准, m Hg 的累积量最大, 仅能满足地表水环境质量 I 数标准, m Hg 的累积量

(≤0,001 mg/L)。从整体看,龙凤湿地水体 Hg 污染较重,其余各重金属含量均低于地表水环境质量 Ⅱ级标准规定的限制,由此可见龙凤湿地水体环境健康状况较好,受重金属污染情况较轻,水体环境状况能够达到国家 Ⅱ级标准。

在 4 个不同样区中,样区 2 和 3 重金属累积量较多,这与样区 2 和 3 周边人为活动较多,且有工业企业分布有关,说明龙凤湿地水体环境的重金属累积量与工业活动有直接关系^[8]。

表 2 龙凤湿地水体重金属含量

mg/kg

样区编号	Cu	Cd	Zn	Pb	As	Hg
1	0.009	0.001	0.02	0.011	0.001	0.000 9
2	0.007	0.006	0.04	0.016	0.005	0.0010
3	0.016	0.005	0.10	0.013	0.004	0.000 9
4	0.011	0.001	0.03	0.010	0.002	0.000 8
	0.011	0.003	0.05	0.013	0.003	0.000 9
水环境质量Ⅰ级标准	0.010	0.001	0.05	0.010	0.050	0.000 05
水环境质量Ⅱ级标准	1.000	0.005	1.00	0.010	0.050	0.000 05

3.3 植物重金属的测定结果与分析

植物累积化学元素的情况有两种,一种是由干某 区域环境中元素含量高,使得该区域所有植物体内该 化学元素的含量高;另一种是某种植物能特别聚集某 种化学元素,即在同一土壤中有的植物能选择性吸收 富集这些元素,而有的植物能选择吸收另外一些元 素。由表3可知,不同样地植物重金属含量差别很 大,其中样区 2 重金属累积较多,Cd,Zn,Pb 和 Hg 含 量都高干其他样区,这与该样区土壤重金属含量高有 直接关系。即使是同一水生植物,对不同重金属的富 集作用也不相同,由表4可以发现,虽然芦苇对土壤 的富集系数与对水的富集系数相差十分悬殊,但均表 现为对 Cd 的富集作用最强,富集系数分别为 27.30 和 609.67, 而对土壤来说富集作用最弱的是 Pb, 其富 集系数只有 0.008,对水富集作用最弱的则为 Hg,其 富集系数只有 5.56,这一结果也初步证实了前人的 相关报道[9]。将本调查区域各重金属含量与鄱阳湖 湿地进行对比发现^[10],龙凤湿地 Cu 含量 4.32 mg/kg,相当于鄱阳湖湿地的 0.55 倍;Zn 含量 20.64 mg/kg,是鄱阳湖的 0.39 倍;Pb 含量 0.12 mg/kg,是鄱阳湖的 0.02 倍;Cd 含量 1.829 mg/kg,是鄱阳湖湿地的 5.63 倍。除 Cd 外,重金属累积量均低于鄱阳湖湿地,由于植物从土壤中吸收重金属的量和土壤中重金属的总含量有一定关系,因而可以间接推断龙凤湿地环境状况优于鄱阳湖湿地。如果以微山湖湿地作为对照 [11],可以发现龙凤湿地芦苇各重金属中只有 Zn 和 Cd 含量高,其中 Zn 含量是微山湖湿地的 4.20 倍,Cd 含量是微山湖湿地的 2.73 倍。这也进一步说明,在不同的环境下,即使是同一种植物对不同重金属的富集能力也是不同的。

	表 3	龙凤湿地植物重金属含量				mg/kg
样区编号	Cu	Cd	Zn	Pb	As	Hg
1	7.49	1.627	23.92	0.11	0.09	0.003
2	3.52	2.285	25.87	0.15	0.23	0.008
3	2.97	1.911	13.21	0.12	0.24	0.004
4	3.28	1.493	19.54	0.09	0.08	0.003
均值	4.32	1.829	20.64	0.12	0.16	0.005

表 4 龙凤湿地植物重金属的富集系数

样区编号	Cu	Cd	Zn	Pb	As	Hg
1	0.46/832.22	30.69/1627.00	0.51/1 196.00	0.008/10.00	0.02/90.00	0.38/3.33
2	0.25/502.86	29.68/380.83	0.43/646.75	0.008/9.38	0.03/46.00	1.00/8.00
3	0.23/185.63	25.82/382.20	0.22/132.10	0.007/9.23	0.03/60.00	0.44/4.44
4	0.28/298.18	24.08/1 493.00	0.37/651.33	0.006/9.00	0.01/40.00	0.30/3.75
均值	0.31/392.73	27.30/609.67	0.37/430.00	0.008/9.23	0.02/53.33	0.56/5.56

注:表中斜线左侧为芦苇对土壤的富集系数,右侧为芦苇对水的富集系数。

3.4 动物重金属的测定结果分析

重金属元素在鱼体内的累积过程是个复杂的物理、化学、生物学过程,它不仅与鱼的生活环境有关,还与其食物组成有关[12]。重金属经沉积作用进入土壤,经积累进入植物和鱼体,部分随植物死亡重新沉积至土壤,鱼体内的重金属还可以由其排泄物进入土壤,这就构成了重金属在鱼与生态系统之间的迁移转化。鱼体对重金属的累积情况可以用生物浓缩系数,即通过生物体内某种物质的浓度和水体环境中该物质浓度的比值来判断,其计算公式为:生物浓缩系数 = 鱼体内某重金属含量(mg/kg)/水中该重金属浓度 (mg/L)。

由表 5 可知,Zn 在鱼体内的生物浓缩系数最大, 平均可达 413.5,说明 Zn 极易在鱼体内累积;而 Pb 的生物浓缩系数最小,平均只有 0.5,说明 Pb 不易累积,极易被鱼体代谢。这一现象充分说明鱼体对各种重金属的累积能力并不相同。从整体看,鱼体对重金属的累积能力的排序为: Zn>Cd>Cu>As>Hg>Pb,这与 Zyadah 等[13]的研究结果并不完全一致,说明不同地域、不同的环境条件下,水生动物对重金属的富集情况也会有所不同。鱼体对重金属的累积情况,即生物浓缩系数的大小不仅与物质本身的性质、生物对某种元素的累积能力有关,而且与环境等因素直接相关。环境重金属含量高,则在鱼体内累积量就会较大,反之结果亦相反。这一观点可以通过不同样区鱼体重金属含量的差异得到直接的判断,如人为干扰较多、污染相对严重的样区 2 的鱼体内重金属的累积量相对较多,富集系数相对较大。

表 5 龙凤湿地鱼重金属含量及生物浓缩系数

样区编号	Cu	Cd	Zn	Pb	As	Hg
1	0.33(36.7)	0.325(325.0)	9.23(461.5)	0.004(0.4)	0.05(50.0)	0.007(7.8)
2	0.55(78.6)	0.585(97.5)	23.77(594.3)	0.009(0.6)	0.07(14.0)	0.012(12.0)
3	0.40(25.0)	0.472(94.4)	18.64(186.4)	0.007(0.5)	0.08(20.0)	0.009(10.0)
4	0.37(33.6)	0.298(298.0)	12.36(412.0)	0.005(0.5)	0.04(20.0)	0.008(10.0)
均值	0.41(43.5)	0.420(203.7)	16.00(413.5)	0.006(0.5)	0.06(26.0)	0.009(9.9)

注:括号内数字为该元素的生物浓缩系数(即生物体内某重金属的浓度和水环境中该重金属浓度的比值)。

3.5 重金属含量分配特征与关系

植物重金属含量一般取决于地质环境,即环境重 金属含量,一般来讲,重金属大量累积的土壤上生长 的植物富集重金属的能力也强。植物在吸收土壤中 的养分和水分的同时,将重金属元素吸收至体内,并 逐渐在植物体内累积,并通过食物链的传递与转移而 产生对动物和人的蓄积与损害[14],因此,土壤、水体、 植物、动物之间构成了重金属的累积、迁移系统。由 表 6 可知,在湿地生态系统中,各组分间存在一定的 相关关系,其中土壤重金属含量与植物重金属含量之 间存在明显的正相关关系(r=0.639, p<0.01),由 此推测植物重金属主要来源于土壤[15]。鱼体重金属 含量与土壤之间存在明显的正相关关系(r=0.597,р<0.01),进一步证实了鱼体中的重金属含量与土壤 中的累积量有一定的直接关系[16],而鱼体与水和植物 之间虽然也存在一定的正相关关系,但尚未达到显著 水平(r=0.097, p>0.05; r=0.102, p>0.05),这说 明尽管草鱼生存环境离不开水,且以淹没在水中的芦 苇茎叶为食物,水、植物一动物之间通过食物链可以 导致重金属的累积,但鱼体重金属的主要来源仍然是 土壤。因此可以推断,在湿地生态系统中,重金属可 通过沉积、释放、累积、排泄等复杂过程完成其在生态

系统内的迁移转化^[17],而且动、植物体内蓄积的重金属最终来源皆为土壤,土壤的受污染情况将直接影响其上生活的所有生物物种的健康状况。

目前,对于各类生态系统的研究,已经突破了以往对单一要素的研究,而是随着研究的深入,逐渐将环境一植物一动物作为一个整体来考虑,使得研究更加准确、全面。由于龙凤湿地位于松嫩平原中部,是一处位于城市中的湿地,其环境状况极易因周边人类活动而发生污染。尽管目前湿地尚未受到重金属污染,但保护湿地生态环境,促进湿地健康发展依然重要,因此,有必要依据土壤一植物一动物系统重金属的迁移、分配特点,制定保护计划,采取有效、合理的措施,避免湿地生态系统重金属污染,从而保障人和动物的安全。

表 6 土壤、植物及鱼重金属含量之间的相关关系

 项目	土壤	水	植物	<u>鱼</u>
土壤	1			
水	0.105	1		
植物	0.639**	0.159	1	
鱼	0.597**	0.097	0.102	1

注: * * 表示极显著相关,即 p<0.01; * 表示显著相关,即 p<0.05。

4 结论

对龙凤湿地土壤、水体、植被(芦苇)以及鱼体内 共计6种重金属元素检测结果表明,除了个别元素 (如土壤中的 Zn,水体中的 Hg)外,大多数重金属元 素含量均在规定限值下,因此,龙凤湿地面临的重金 属污染压力较小。

在湿地生态系统中,生物(芦苇、鱼)体内重金属含量与环境(土壤、水)中的重金属含量均呈正相关关系,因此,湿地生态系统中的生物对环境重金属有明显的富集与浓缩,也就是说环境中的重金属元素趋向于生物体内累积,随着湿地产品(主要是芦苇和鱼类)被人类利用,其富集的重金属会转移进入人体,并进一步累积,从而对人类产生一定程度的威胁,并且随着城镇化的速度加快,湿地周边人类活动逐渐增强,对湿地产品(主要是鱼类)的需求也进一步增强,因此有必要对湿地重金属元素的污染进行提前管控。

[参考文献]

- [1] Lottermoser B G. Natural enrichment of topsoils with chromium and other heavy metals, Port Macquarie, New South Wales, Australia [J]. Australian Journal of Soil Research, 1997, 35(5):1165-1176.
- [2] Green I D, Jeffries C, Diaz A, et al. Contrasting behaveiour of cadmium and zinc in a soil-plant-arthropod system[J]. Chemosphere, 2006, 64(7):1115-1121.
- [3] Pennings S C. Ecology: The big picture of marsh loss [J]. Nature, 2012, 490(7420):352-353.
- [4] Speelmans M, Vanthuyne DR, Lock K, et al. Influence of flooding, salinity and inundation time on the bioavailability of metals in wetlands[J]. Sci. Total Environ., 2007,380(1/3):144-153.
- [5] 邢光熹,朱建国. 土壤微量元素和稀土元素化学[M]. 北京:科学出版社,2003.
- [6] 石朝晖. 微波消解—冷原子吸收法测定食品中的汞含量 [J]. 华夏医学,2001,14(4):528-529.

- [7] 于万辉,王俊杰,臧淑英. 松嫩平原湖泊底泥重金属空间 变异特征及其风险评价[J]. 地理科学,2012,32(8): 1000-1005.
- [8] Vega F A, Covelo E F, Cerqueira B, et al. Enrichment of marsh soils with heavy metals by effect of anthropic pollution [J]. J. Hazard Mater, 2009, 170(2/3):1056-1063.
- [9] 简敏菲,弓晓峰,游海,等. 水生植物对铜、铅、锌等重金属元素富集作用的评价研究[J]. 南昌大学学报:工科版,2004,26(1):85.
- [10] 黄志中. 鄱阳湖湿地重金属形态分布及植物富集研究 [D]. 江西 南昌:南昌大学,2005.
- [11] 宋春霞,彭元成. 六种微山湖湿地植物重金属富集能力分析[J]. 广东微量元素科学,2008,15(11):29-32.
- [12] Saeedi S, Karami B, Karami S, et al. Evaluation of metal pollution in fish and water collected from Gorgan coast of the Caspian Sea, Iran[J]. Bull Environ Contam Toxicol, 2012, 89(2):419-23.
- [13] Zyadah M, Chouikhi A. Heavy metal accumulation in *Mullus barbatus*, *Merluccius merluccius* and Boops boops fish from the Aegean Sea, Turkey[J]. International Journal of Food Science and Nutrition, 1999, 50 (6):429-434.
- [14] Rai P K. An eco-sustainable green approach for heavy metals management: Two case studies of developing industrial region [J]. Environ. Monit. Assess., 2012, 184(1):421-48.
- [15] 邱喜阳,许中坚,史红文,等. 重金属在土壤—空心菜系统中的迁移分配[J]. 环境科学研究,2008,21(6):187-
- [16] Allnatoly L, Vladimi, Nikolay, et al. Assessment of copper-niekel industry impact on a subarctic lake ecosystem [J]. The Science of the Total Environment, 2003, 306(1/3):73-83.
- [17] Rawson C A, Lim R P, Tremblay L A, et al. Benthic macroinvertebrate assemblages in remediated wetlands around Sydney, Australia [J]. Ecotoxicology, 2010, 19(8);1589-1600.