

土壤中汞的固定与释放的初步研究

杨国治 夏家琪 戎捷

(中国科学院南京土壤研究所)

由于水俣病的出现,在全世界引起了人们对汞污染环境问题的重视,有关环境中汞的研究也日益增多。汞来自地壳中的矿藏,通过种种途径进入土壤乃至植物,再以食物的形式经由人体,动物最后又回到地壳中去,在环境中形成循环。土壤-植物体系在这个循环中具有节制作用,所以研究土壤中汞的固定(环境厅水质保全局土壤农业课,1973)和释放及其与粮食中汞含量的关系,对于控制土壤中汞进入作物有重要的意义。

一、土壤对汞的固定

由于人类的工农业生产活动,有意或无意地使汞进入环境,污染大气、水体及土壤。水溶性汞进入土壤之后,是否以易被作物吸收的形态存在,或转化成难溶态,固定和积累于土壤中,对植物呈不可给态。从而这些情况与粮食中汞的含量有密切的关系。

为了研究土壤对汞的固定,挑选我国几种主要类型土壤(表1),风干、磨细,过60目筛。各称取60目风干土2克于50毫升离心管中,加不同浓度的氯化汞溶液10毫升,加塞振荡30分钟,以使汞溶液与土充分作用,再加0.2N HCl 10毫升,使离心管中溶液的总体积达20毫升,HCl浓度为0.1N,再振荡30分钟,用离心机分离,吸取一定量清液,用KMnO₄冷消化,以590型测汞仪测定。把不能被0.1N HCl提取的汞,作为被土壤固定的汞,换算成占加入汞的百分数,即为土壤对汞的固定率。

表1 供试土样的pH和有机质含量

土壤类型	采集地点	pH(H ₂ O)	有机质%
黑土	黑龙江	6.1	6.60
红壤	浙江	5.2	2.81
黄土	陕西	8.6	1.07
黄棕壤	江苏	6.2	1.60
潮土	天津	8.8	1.47

一般认为0.1N HCl的提取能力大于作物根系的吸收力,所以把0.1N HCl提取土壤中的元素称为易溶态或可给态,而不能被0.1N HCl提取的,称为难溶态或不可给态。在本试验中,取0.1N HCl 50毫升,加入装有10克风干土的磨口三角瓶中,振荡30分钟,取适量滤液,冷消化后测汞,即得可给态汞含量。

据初步的研究结果,无论是石灰性土壤(黄土)还是酸性土壤(红壤)或是中性土壤(黄棕壤)都有固定汞的能力(表2),在本试验中,当每克土加汞量为1微克时,汞的固定率为

表 2 土壤对汞的固定率

每克土加汞量 (微克)	加汞后振荡时间 (分)	固 定 率 (%)				
		黑 土	红 壤	黄 土	黄棕壤	潮 土
1	5	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9
1	10	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9
1	20	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9
1	30	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9
1	60	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9
1	30	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9
2	30	99.8	99.4	99.1	98.5	98.1
5	30	99.6	98.4	97.7	94.2	93.2
10	30	93.9	91.6	74.6	81.0	57.5
20	30	68.6	82.1	—	—	—

99.9%。但随着加汞量的增加,固定率都有下降的趋势,当加入量在5微克以下时,几种土壤对汞的固定率都在90%以上,差别不显著。而当加汞量超过10微克时,固定率的差别就逐渐明显起来,例如加汞量为10微克时,黑土、红壤的固定率仍达90%,而潮土只有57.5%,当加汞量达20微克时,黑土和红壤的固定率则有了明显的差别。造成这种差别的原因还有待于研究。另外在加汞量为1微克的情况下,振荡5,10,20,30,60分钟所得的固定率都在99.9%以上,这表明汞在土壤中的固定反应速度是很快的,因此,我们认为这一反应是属于化学固定而非生物固定。如果将加入量与固定量的关系画在坐标纸上,大体上可得一抛物线,其通式为:

$$m = ac^n$$

m -----土壤固定的汞量(微克/1克土)

c -----加入汞的浓度(微克/1克土)

a -----常数,即当加入汞浓度为1时1克土样所能固定的汞量。

n -----土壤固定汞的能力的一个特征指数,当 c 在适当的范围内, n 在0—1之间,与土壤类型有关,影响 n 值的因子,就是影响汞固定的因素。

当加汞量大于10微克时,各类型土壤固定汞的能力有显著的差别。据报道(園田洋次,1975; Lagerwerff, 1972),土壤有机质与汞有明显的络合作用,園田洋次等(1975)证明,土壤腐殖质与汞的络合能力相当强,不低于 $Hg(CN)_2$ 和 $EDTA-Hg$ 的络合能力,它们的络合不稳定常数分别为 4×10^{-42} 和 7.1×10^{-21} 。为了研究有机质固定汞的能力,我们用 H_2O_2 反复处理供试土壤以去除其有机质,再按上述方法测定汞的固定率。试验结果(表3)表明,土壤去除有机质后,对汞的固定能力明显下降,下降的顺序与土壤中有机质含量的顺序是一致的,即黑土>红壤>黄棕壤>潮土>黄土。这表明,有机质在土壤对汞的固定方面有其特殊的贡献。为进一步阐明有机质的贡献,我们取含有有机质0.52%的黄棕壤拌入红花草粉5%,经近一年的淹水培育之后,测定有机质的含量和对汞的固定能力,结果如表4所示。经一年培育后土壤中有机质增加约为1%,即1克土中只增加10毫克有机质,而在汞的固定方面贡献确很大,如每克土加汞10微克时所增加的1%有机质可使土壤对汞的固定率增加30%以上。

表 3 土壤去除有机质前后汞的固定率(%)

处 理	每克土加汞量 (微克)	黑 土	红 壤	黄 土	黄棕壤	潮 土
去有机质前	2	99.8	99.4	99.1	98.5	98.1
去有机质后	2	48.5	51.0	86.0	55.0	66.0

表 4 黄棕壤的有机质含量和汞的固定率

处 理	有机质(%)	固 定 率 (%)	
		每克土加汞 5 微克	每克土加汞 10 微克
培 育 前	0.52	85.0	61.5
培 育 后	1.55	99.9	99.0

为了了解 pH 值对汞固定的影响。我们取有机质含量很少的红壤,用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 调成不同的 pH 值之后,进行汞的固定试验,结果(表 5)表明土壤 pH 值对汞的固定率似无影响。

表 5 土壤 pH 值对汞固定率的影响

pH	4.6	5.4	6.7	8.2
每克土加汞 6 微克的固定率 (%)	92.2	89.7	94.0	94.3

影响汞固定的因素不止上述几点,而与土壤中游离的铁、铝三氧化物和氧化还原状况等都可能有关系,还有待于研究。至于以什么形态被固定在土壤中也是值得重视的。

上述的土壤固定汞的室内模拟试验结果,给了我们一些启示,即含汞废水灌入农田之后,其中的绝大部分汞可能转化成难溶态,对植物呈不可给态。这一推论,已被我们在各地的调查研究所证实。以汞污染的石灰性土壤为例,污染土壤的总汞含量比对照的高出数倍乃至 10—20 倍(表 6)。但旱作粮食的含汞量多数样品未检出,少数检出的也是含量极微,只有几个 ppb,都远低于我国食品卫生标准(20ppb)。污染区与对照区的粮食含汞量相比无明显差异,与土壤总汞含量也没有明显的相关性。土壤中可给态汞也未检出。这表明:当含汞废水进入该地区农田后,汞在土壤中已转化成难溶性化合物,不易被农作物吸收,因此,小麦、高粱、玉米等籽实中累积的汞量极微。另外,我们还采集了汞污染的黄土及其所生产的小麦籽粒,并分析土壤中总汞量,可给态汞量和麦粒中的汞量,结果是土壤中总汞量多在 1ppm 以上,高者近 20ppm。但是,尽管总汞含量异常的高,多数样品中也没有检出可给态汞,总汞量超过 10ppm 的土样,其可给态汞也只是痕迹,麦粒含汞也未检出或只几个 ppb。这个结果也同样说明汞随废水进入土壤后也是绝大部分转化成难溶态。这一点从我们的盆栽试验也得到证实,供试土壤为南京郊区的黄棕壤水稻土(pH6.2),拌入不同量的二氯化汞,栽种水稻,收获后又种小麦。种麦前取土测定可给态汞含量,麦收时测定麦粒含汞量,结果(表 7)是除加汞 5 毫克/公斤土处理的土样含可给态汞 2ppb,麦粒含汞 23ppb 外,其余处理的土样都未检出可给态汞,麦粒含汞仍未检出或只几个 ppb。总之,上述几个例子都说明,进入土壤中的汞绝大部分都能转化成难溶态,不易被作物吸

表 6 汞污染石灰性土壤和作物中含汞量 (ppb)

样品号	耕层土壤		作物籽实		
	总汞	0.1N HCl 溶汞	小麦	高粱	玉米
101	191	未检出	4	—	—
102	583	未检出	4	—	—
103	239	未检出	未检出	—	—
104	545	未检出	未检出	—	—
105	414	未检出	未检出	未检出	—
106	834	未检出	未检出	未检出	—
107	382	未检出	未检出	未检出	—
108	458	未检出	未检出	—	—
201	61	未检出	8	—	未检出
202	137	未检出	8	—	5
203	183	未检出	未检出	—	未检出
205	246	未检出	6	—	未检出
206	203	未检出	—	未检出	未检出
207	162	未检出	未检出	未检出	未检出
208	347	未检出	未检出	未检出	—
209	328	未检出	4	5	未检出
对照	30	未检出	8	—	未检出

表 7 盆栽麦粒及土壤中酸溶性汞含量

加汞量(毫克/公斤土)	麦粒含汞 (ppb)	0.1N HCl 溶汞 (ppb)
0	未检出	未检出
0.1	未检出	—
0.3	未检出	—
0.5	未检出	未检出
0.7	痕迹	—
1.0	痕迹	未检出
2.0	8	—
3.0	8	—
5.0	23	2

收,从而积累固定在土壤中。所以即使土壤受到汞的严重污染,旱作粮食含汞量也只有几个 ppb。多数不超过 20ppb 的食品卫生标准。综上所述,土壤对汞有固定贮存作用,也可以说土壤是汞的固存库,如果土壤固定汞的能力按 1ppm 计算(实际上不止 1ppm),则每亩耕地 30 万斤表土可固存 150 克汞,可见当汞通过土壤再进入作物就会受到很大的节制作用。上述我国几种主要类型土壤固定汞的试验结果和各地土壤,粮食含汞量的普查数据,都一致表明土壤对汞的固存能力和节制作用似有一定的普遍性。但是,各种土壤的固存能力和节制作用不完全一致,而且往往会受到农业技术措施的制约。

二、土壤中固定态汞的释放

污染土壤中的固定态汞,是否还会释放出来,变成易被作物吸收的可给态汞,从而使

粮食中的含汞量超过食品卫生标准。为此我们用汞污染的黄土(总汞 18.5ppm) 和拌过二氯化汞作过水稻盆栽试验的黄棕壤(总汞 4.6ppm) 进行研究。

每种土壤各称风干土 5 克分别加入 13 支离心管内,加水 5 毫升,使土壤淹水还原,置于 25—28℃ 的恒温室中培育不同时间,按时各取两支离心管,每管加 0.125N HCl 20 毫升(此时离心管中溶液总体积为 25 毫升, HCl 浓度为 0.1N),以提取可给态汞,取适量离心清液,冷消化,测汞,并计算出固定态汞在还原条件下不同时间所释放出的可给态汞量。另一离心管作为测定 Eh 之用。

在淹水培育过程中,黄土中的可给态汞随着土壤氧化还原电位的下降有明显的变化(表 8)。开始时,可给态汞仅 3.0ppb,但随着氧化还原电位的下降,显著地增多,以后又逐渐地减少,呈现一个明显地峰值,而黄棕壤水稻土,则没有什么明显地变化。可见,在淹水还原条件下,黄土中的固定态汞有一部分还会释放出来,变成可给态汞,而黄棕壤则没有

表 8 土壤中汞的释放

土 壤	测定项目	培 育 天 数					
		0	3	7	15	26	45
黄土(总汞 18.5ppm)	Eh (mV)	500	380	327	252	115	62
	可给态汞 (ppb)	3.0	27.0	53.0	16.5	11.3	9.5
黄棕壤(总汞 4.6ppm)	Eh (mV)	555	415	327	132	81	57
	可给态汞 (ppb)	6.8	5.3	5.0	2.8	6.6	6.1

出现这种现象。说明固定态汞的释放与土壤类型或土壤中固定态汞化合物的种类和数量有关。由于不是无菌培育,黄土中的汞出现的释放峰,看来这个过程不是单纯的化学反应,可能是一个复杂的生物化学反应过程。至于影响污染土壤中汞释放的因素,目前还不清楚,尚待研究。

既然在淹水还原条件下,有的土壤中的部分固定态汞能变成可给态,就有可能使糙米含汞量超过食品卫生标准。为此,我们又用上述在淹水还原条件下固定态汞可转化成可给态汞的黄土,作水稻和小麦的盆栽试验。在水稻生长发育期间,对土壤的可给态汞含量进行了几次测定,结果证明各生育期土壤都含一定量的可给态汞,拔节期可达 14.4ppb,齐穗期还有 6ppb,最后测得糙米含汞量 205ppb,远远超过食品卫生标准,说明糙米已受到汞的污染,但盆栽的小麦籽粒和该土壤在当地所生产的小麦籽粒,含汞仅几个 ppb,没有受到汞的污染。

汞污染土壤所生产的粮食是否受到污染,密切受汞的固定和释放的影响,汞的固定与释放是相互对立而又相互联系的两个方面,在一定的条件下又可以相互转化。从污染土壤中清除汞或用客土和换土等办法来改良都有相当的困难,但是,土壤中固定态和可给态汞可以相互转化,找出其转化条件,便可设法调节和控制土壤中可给态汞的含量,以减轻或免除汞对粮食的污染。主要办法是通过适当的农业技术措施促使土壤中可给态汞转化成难溶性的汞化合物,从而固定在土壤中变成作物难以吸收利用的形态。

施用磷肥也可与可给态汞相作用而形成难溶态的磷酸汞,对于防止汞污染粮食也有

好的作用。施加含硫的有机肥料或硫酸铵在还原条件下能与汞形成很难溶解的硫化汞, 从而可能免除汞对粮食的污染。对于汞污染的酸性土壤还可以施用石灰, 既能中和土壤酸度, 又有助于难溶性氧化汞的形成, 当土壤酸度中和至 pH6.5 以上时, 可使某些作物对汞的吸收减少至最低限度。土壤受汞污染后要控制土壤中汞对粮食的污染, 必须因土壤类型和作物种类而采取相应的农业技术措施。

参 考 文 献

- 圃田洋次等, 1975: 土壤・作物系における重金属の挙動について。岐阜大学農学部研究報告, 第 38 号, 143—149 页。
- 環境庁水質保全局土壤農薬課, 1973: 公害と防止対策。土壤汚染, 213—219 页, 白亜書房。
- Lagerwerff, J.V., 1972: Micronutrients in Agriculture. 612—616, Soil Science Society of America, Inc. Madison, Wisconsin USA.

A PRELIMINARY STUDY ON THE FIXATION AND RELEASE OF MERCURY IN SOILS

Yang Guo-zhi, Xia Jia-qi and Rong Jie

(Nanjing Institute of Soil Science, Academia Sinica)

Summary

Investigations of mercury fixation were carried out on the samples of red soils, black soils, yellow brown soils, loessial soils and cultivated fluviogenic soils collected from different parts of China. The relationship between the content of mercury added to soil and fixed in soil might be expressed by the following equation: $m = ac^n$, where "m" denotes the amount of Hg fixed ($\mu\text{g}/\text{lg soil}$), "c" denotes concentration of added Hg ($\mu\text{g}/\text{lg soil}$); "a" is a constant; "n" is the exponential.

We attributed this reaction to chemical fixation rather than biological, because of the greater reaction speed of its fixation.

Owing to the capability of mercury fixation in soil, even in the soil severely polluted by the mercury, the content of mercury in upland crops grown on the polluted soil only ranged in a few ppb, much lower than the critical level of present sanitary regulation. But under the waterlogged condition, the fixed mercury of the paddy field is reduced into the available form and the brown rice appears mercury pollution.

The fixation and release of mercury in soils were correlated to the types of soil. The factors influenced fixation and release of mercury are to be further studied.