

# 土壤汞形态及其影响因素的研究

朱小翠 青长乐 皮广洁

(西南农业大学, 重庆 630700)

## 摘 要

室内模拟实验与盆栽试验的结果表明, 外源  $HgCl_2$  进入土壤后的形态分布为残留态 > 酸溶态 > 碱溶态与活性态。它们的稳定性依次下降, 且随着时间的延长, 后三种形态的汞逐渐向残留态汞转化。添加  $CaCO_3$  只能在一定的时间和用量范围内影响土壤汞形态分布。

**关键词** 土壤汞, 形态分布, 时间范围, 用量范围,  $CaCO_3$

已有的研究表明, 施用相同浓度的外源汞时, 植物吸汞能在  $CaCO_3$  作用下降低<sup>[7]</sup>, 或随时间而减少<sup>[9]</sup>, 此种情况下, 以单一浸提剂提取的有效汞来解释其生物有效性的尝试并不成功, 这是因为进入土壤的汞易与土壤组分发生吸附、络合、沉淀反应, 形成稳定性不同的形态<sup>[8]</sup>, 它们都能为植物吸收, 只是有效性不同<sup>[5]</sup>。因此, 要想深入了解土壤汞的迁移、转化规律, 有必要进行土壤汞形态及其影响因素的研究。本文采用汞形态分级的连续浸提法<sup>[1, 6]</sup>, 将土壤汞分为活性汞、酸溶汞、碱溶汞、残留汞并研究土壤汞形态受时间及添加  $CaCO_3$  的影响, 以期为人工调控土壤汞活性, 避免或减少汞在陆生食物链中的迁移提供理论依据。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料

供试土壤为紫色土、黄壤, 其基本性质见表 1。盆栽植物为莴笋 (*Lactuca sativa* L.)

表 1 供试土壤基本性质

Table 1 Properties of the soils tested

土壤 Soil	pH 1:1 H <sub>2</sub> O	有机质 O.M. (g/kg)	粘粒含量 Clay (g/kg)	CEC (cmol/kg)	全铁 Total Fe (mg/kg)	全锰 Total Mn (mg/kg)
紫色土	5.7	12.5	170	14.8	167	354.0
黄壤	5.2	6.3	284	8.3	24.40	20.0

### 1.2 方法

在 20cm × 20cm 的塑料盆钵中, 装入已过 3mm 筛的风干土样 5kg, 其中均匀混入 5mgHg ( $HgCl_2$ )

/kg, 添加  $\text{CaCO}_3$ , 使其浓度达 0—22.5g/kg (表 2)。加入等量的化学基肥, 2 天后, 播下 10 粒玉米种子, 重复四次, 按大田要求湿润管理, 32 天后收获测定。然后补充化学基肥, 再连续种植二季莴笋 (每钵定苗 3 株), 生长期为 60—65 天, 试验各处理重复 3—4 次。三季盆栽收获期的离汞施入期间隔分别为 35 天、320 天、610 天。

室内模拟试验在 5cm × 10cm 的小钵内装入土样 200g, 与盆栽实验处理相同, 在第 5、14、30 天分别取土样测定。

土壤 pH 值、 $\text{CaCO}_3$  含量、CEC、盐基饱和度、交换性盐基组成等, 参照土壤农业化学常规分析方法<sup>[4]</sup>。

土壤全汞含量采用浓  $\text{HNO}_3$ —浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$ — $\text{KMnO}_4$  法消化, 用冷原子吸收法测定汞浓度<sup>[3]</sup>; 汞形态分级采用连续浸提法测定<sup>[1,6]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 土壤汞的形态分布

供试土壤在投加  $\text{HgCl}_2$  后, 无论是室内模拟实验, 还是盆栽试验, 土壤汞的形态分布都是残留汞 > 酸溶汞 > 碱溶汞与活性汞 (表 2)。

### 2.2 土壤汞形态的变化

$\text{HCl}_2$  进入土壤后, 随着时间的积累, 活性汞、酸溶汞、碱溶汞均有向残留汞转化的趋势。只是各形态的稳定性不同, 其随时间变化的模式存在着差别, 以活性态的时间变化效应最为明显。现仅以无  $\text{CaCO}_3$  的原土加汞处理为例进行讨论。

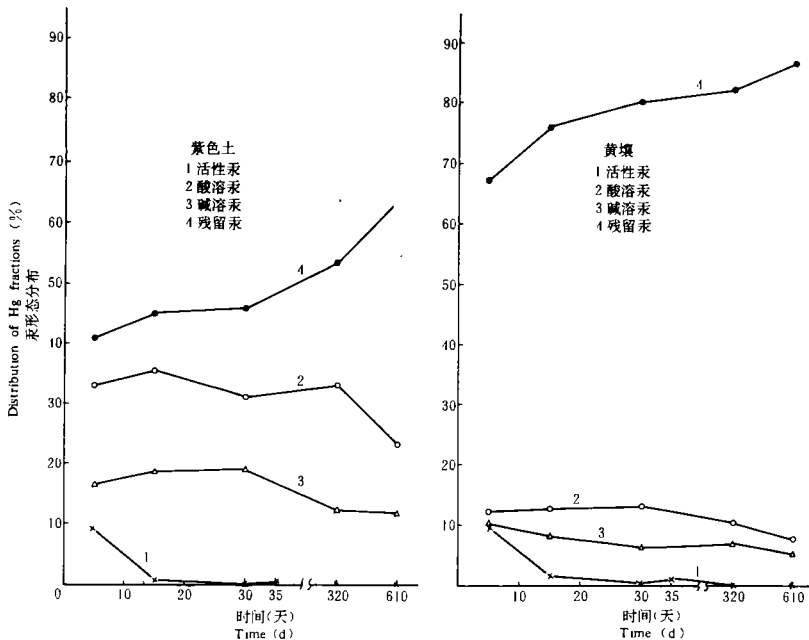


图 1 汞形态分布随时间的变化

Fig.1 Changes in the distribution of Hg fractions with time

活性汞有随时间延长迅速降低的特点, 初期锐减, 然后是在较低水平下的缓慢下降

(图 1)。在室内模拟试验中, 14 天内由初始状态的 100% 降至 2% 左右, 14 天以后的降低速度较缓。盆栽试验中只可观测到活性汞在较底水平下的慢速衰减。

表 2 土壤汞形态分布(%)

Table 2 Distribution of soil mercury fractions(%)

CaCO <sub>3</sub> (g/kg)	第 5 天 The 5th day				第 610 天 The 610th day			
	活性态 Active	酸溶态 Acid soluble	碱溶态 Alkaline soluble	残留态 Residual	活性态 Active	酸溶态 Acid soluble	碱溶态 Alkaline soluble	残留态 Residual
紫 色 土								
0	9.33	33.0	16.7	41.0	—	23.4	12.3	64.2
2.5	14.88	33.1	13.6	40.0	—	33.2	12.8	54.0
5.0	15.40	36.3	15.8	33.4	—	35.8	12.6	51.5
7.5	16.28	37.0	14.4	33.5	—	36.6	11.9	51.5
10.0	14.50	36.6	16.3	32.5	—	38.2	11.9	49.9
15.0	12.30	35.2	16.8	36.8	—	37.4	11.4	51.2
28.8	13.28	37.8	14.6	36.4	—	39.6	12.4	48.0
22.5	9.31	39.1	16.3	35.4	—	39.8	11.4	48.8
黄 壤								
0	9.82	12.6	10.2	67.4	—	7.71	5.26	87.0
2.5	14.10	14.8	8.4	62.7	—	7.18	7.42	87.5
5.0	16.40	17.6	6.7	57.3	—	7.92	3.37	88.7
7.5	17.30	17.8	8.8	56.1	—	7.15	4.22	88.6
10.0	12.88	16.1	7.8	63.3	—	7.04	3.88	88.8
12.5	11.40	16.5	6.9	65.2	—	7.28	5.00	87.7
15.0	18.80	18.0	7.3	54.8	—	7.26	3.55	89.2
20.0	14.86	18.1	7.6	59.5	—	6.43	4.65	88.9
22.5	14.70	17.6	6.4	61.3	—	7.85	5.84	87.9

注: — 为未测出。

从室内模拟试验的数据来看, 活性汞(y)随时间(x)的增加而呈幂函数规律下降, 且在两种土壤上拟合均达到极显著水平, 其方程分别为:

$$\text{紫色土 } y_1 = 95.14x^{-1.410} - 0.802 \quad r = 0.9974^{**}$$

$$\text{黄 壤 } y_2 = 96.79x^{-1.375} - 0.555 \quad r = 0.9989^{**}$$

掌握活性汞下降的动态规律, 对含汞废弃物的合理处置具有重要的实践意义。

酸溶汞按庞叔薇等人的概念包括碳酸汞、氧化汞和与矿物表面络合的汞化合物等。它们在本试验中表现为前期能保持相对稳定, 但随时间延长, 仍能发生改变(图 1), 本次试验条件下的相对稳定期大致不超过一年。黄壤和紫色土上, 酸溶汞分别在 30 天到第二季盆栽间以及二、三季间发生了较大的损失或转化, 下降约 20% 左右。

碱溶汞也有类似的动态, 但比前者更快地发生衰减现象, 稳定性介于活性汞与酸溶汞

之间。以黄壤为例,碱溶汞在室内模拟期间即表现出下降趋势,以 14 天的 9.6% 下降到 30 天的 6.5%, 下降约 22%; 盆栽试验中,这类汞继续下降,第二季到第三季下降 25% (图 1)。紫色土的碱溶汞在 30 天到第二季盆栽期间有所减少。碱溶汞逐步下降的事实说明,外源活性汞进入土壤后所形成有机结合汞是逐渐缓慢转化的。

残留汞在室内模拟及盆栽期间,却呈不同幅度的上升趋势(图 1)。表明残留汞的稳定性要高于其它几种形态的汞,而且活性汞、酸溶汞和碱溶汞等不具长期稳定性的汞形态都可能向残留汞转化。

汞形态随时间变化的情况表明,活性汞是最不稳定的汞形态,易在短时间内向较稳定的形态转化;酸溶态汞及碱溶态汞虽可保持短期的稳定,但随着时间的延长,仍可向更稳定的残留态汞转化。此间,时间效应是影响汞形态分布的重要因素。

### 2.3 土壤添加 $\text{CaCO}_3$ 对汞形态的影响

从模拟试验的结果看,  $\text{CaCO}_3$  添加最明显的效果就是增加了酸溶汞,两种土壤上,添

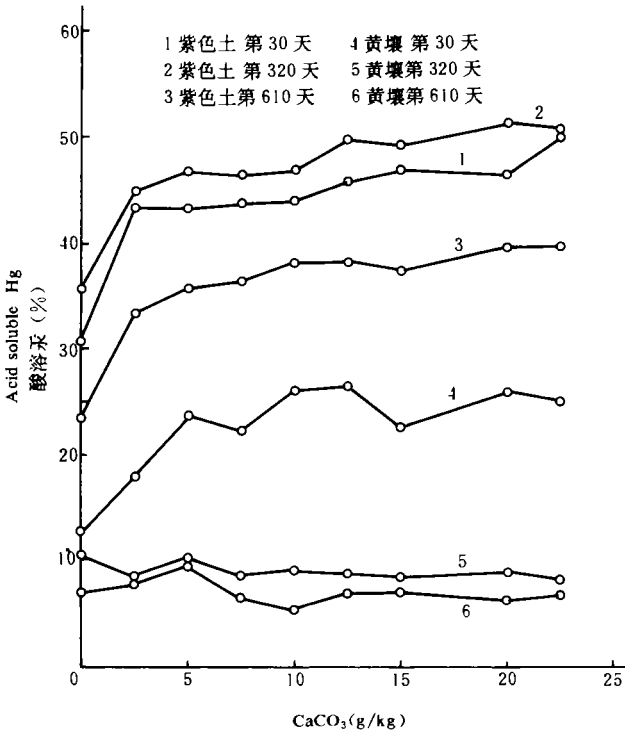


图 2 酸溶汞与石灰施用量的关系

Fig.2 Acid soluble Hg and  $\text{CaCO}_3$  dose

加  $\text{CaCO}_3$  的各处理的酸溶汞均高于对照;但盆栽试验表明,紫色土上各处理虽然能保持与模拟试验相同的趋势,黄壤上的酸溶汞却不再随  $\text{CaCO}_3$  增加而上升(图 2)。这是因为酸溶汞在发生大幅转化时(紫色土 320—610 天;黄壤 30—320 天),紫色土的各处理酸溶汞下降幅度(8.2—11.0%)均相似,而黄壤添加了  $\text{CaCO}_3$  的各处理的降幅(7.6—10.0%)却大大高于未加  $\text{CaCO}_3$  者(2.7%),且有随  $\text{CaCO}_3$  添加量增多,降幅增大的趋势。可见,酸溶汞中,因  $\text{CaCO}_3$  而增加的部分是较不稳定的一种,它能在一定时间后向其他形态转

化,且稳定性还与土壤种类相关。在黄壤中酸溶汞的稳定性低于紫色土中的稳定性。

表3 土性指标对酸溶汞影响的通径系数(紫色土第二季)

Table 3 Path coefficients between soil properties and acid soluble Hg

	pH-酸溶汞 pH-acid soluble Hg	CaCO <sub>3</sub> -酸溶汞 CaCO <sub>3</sub> -acid soluble Hg	Ca-SP-酸溶汞 Ca-SP-acid soluble Hg	CEC-酸溶汞 CEC-acid soluble Hg
pH	1.234	0.238	0.571	-1.153
CaCO <sub>3</sub>	0.809	0.364	0.394	-0.892
Ca-SP	1.221	0.249	0.577	-1.151
CEC	1.160	0.264	0.541	-1.227

注:Ca-SP; Ca 饱和度; CEC; 阳离子交换量。

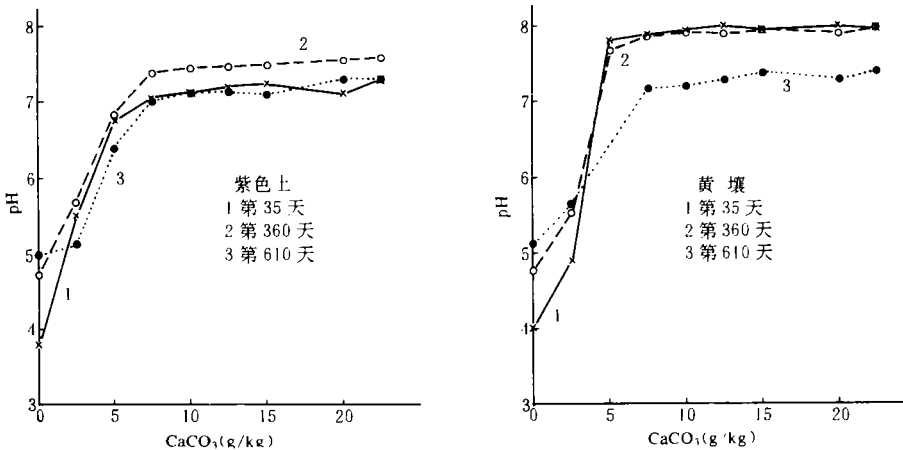


图3 pH随CaCO<sub>3</sub>的变迁

Fig.3 pH change with CaCO<sub>3</sub>

为了进一步研究CaCO<sub>3</sub>影响酸溶汞分布的原因,以尚未观察到酸溶汞下降的第二季盆栽紫色土为例,分析CaCO<sub>3</sub>添加引起变化的一些主要土性指标与酸溶汞的相关关系,结果表明,pH、CaCO<sub>3</sub>含量、Ca-SP、CEC均与酸溶汞呈正相关,相关系数分别为0.8903<sup>\*\*</sup>、0.6752<sup>\*</sup>、0.8964<sup>\*\*</sup>、0.7381<sup>\*\*</sup>,可见,各因素与酸溶汞的联系均比CaCO<sub>3</sub>要密切。用通径分析<sup>[2]</sup>(表3)确定主要影响因素表明,经pH值对酸溶汞作用的通径系数要大于经其他指标对酸溶汞作用的通径系数。可见,CaCO<sub>3</sub>主要是通过提高土壤pH值来增加酸溶汞,从而改变土壤汞形态的分布,其机制可能是pH升高促进了Hg<sup>2+</sup>的水解,水解产物与土壤矿物表面结合,形成一种暂时稳定的酸溶汞。而CaCO<sub>3</sub>与土壤溶液反应平衡的pH值,就是CaCO<sub>3</sub>抑制汞活性的上限。在本试验中,CaCO<sub>3</sub>用量在7.5—10.0g/kg时,土壤pH值达相对极限且稳定(图3)。本试验的结果正是CaCO<sub>3</sub>用量达7.5g—10.0g/kg时,活性汞下降,超过此限,则无更佳效果(图4),亦证明了CaCO<sub>3</sub>是通过pH值改变所发生的效果。经CEC对酸溶汞的通径系数均是负数,表明CEC增加并不能直接导致酸溶汞的增多,它意味着酸溶汞的形成

不是交换吸附机制。

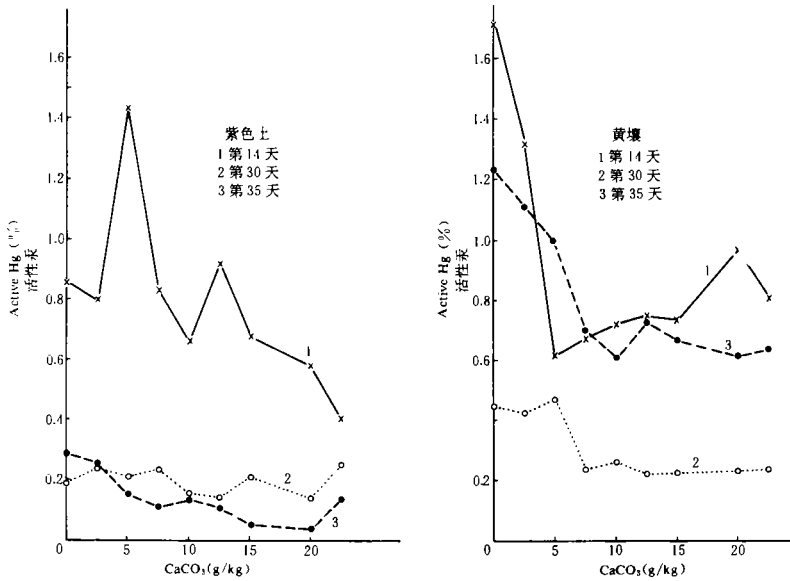


图 4 活性汞随  $\text{CaCO}_3$  变化

Fig.4 Active Hg changes with  $\text{CaCO}_3$  added

值得一提的是,  $\text{HgCl}_2$  进入土壤 5 天后, 加  $\text{CaCO}_3$  的各处理活性汞均高于未加  $\text{CaCO}_3$  的原土(表 2), 这是由于  $\text{CaCO}_3$  进入土壤后, 首先中和土壤酸度, 大量  $\text{Ca}^{2+}$  占据了矿物表面的吸附点, 使  $\text{Hg}^{2+}$  的吸附点减少, 同时进入土壤的大量  $\text{HgCl}_2$  未能迅速发生固定反应, 因而短时期内活性汞呈上升状态。随着时间的延长,  $\text{CaCO}_3$  才通过提高 pH 值, 发挥抑制汞活性的作用。盆栽土壤中, 活性汞与 pH 值呈显著负相关关系, 紫色土第一、二季的  $r$  值分别为  $-0.8162^{**}$ 、 $-0.7443^*$ ; 黄壤分别为  $-0.8617^{**}$ 、 $-0.9968^{**}$ 。

$\text{CaCO}_3$  添加初期, 伴随土壤 pH 值的提高, 酸溶汞的增多, 其他两种固定形态的汞——碱溶汞和残留汞会随之减少。但随着时间的延长, 尤其是到第三季盆栽末,  $\text{CaCO}_3$  对汞形态造成的上述影响趋于减小, 添加  $\text{CaCO}_3$  与否的各处理, 汞形态分布渐趋一致, 以黄壤较为明显(表 2)。可见,  $\text{CaCO}_3$  的作用主要是能将更多的活性汞暂时固定为酸溶汞, 降低了活性汞水平, 减轻  $\text{HgCl}_2$  进入土壤后的急性危害。但随着时间的延长,  $\text{CaCO}_3$  的作用逐渐消失, 表明土壤性质对外源汞形态转化的决定性影响。

### 3 结论

1. 外源汞( $\text{HgCl}_2$ )进入土壤后的形态分布: 残留态 > 酸溶态 > 碱溶态与活性态, 但有随时间延长向残留汞分布发展的趋势。

2. 土壤活性汞随时间呈幂函数下降, 其速度随时间减缓; 酸溶汞在数月内可保持相对稳定, 但在一定的陈化时间后(本试验为 320 天)仍可降低; 碱溶汞的稳定性介于活性汞与酸溶汞之间; 残留汞随时间持续上升, 活性汞、酸溶汞、碱溶汞均向其转化。

3.  $\text{CaCO}_3$  在添加初期,能增加外源活性汞在土壤酸溶汞一级的固定,相应地降低活性汞的水平,同时残留汞亦明显相对减少。但随着时间的延长, $\text{CaCO}_3$  对土壤汞形态分布的影响将逐渐消失。 $\text{CaCO}_3$  主要是通过改变土壤 pH 值影响土壤汞形态的分布。 $\text{CaCO}_3$  与土壤溶液反应达平衡时的 pH 值是  $\text{CaCO}_3$  影响汞形态分布的极限,过多则无更佳效果。同时, $\text{CaCO}_3$  抑制土壤汞活性具有一定的时间限度与用量限度。

### 参 考 文 献

1. 朱寿衍,1987:土壤中汞的形态研究。北京农业大学学报,第13卷1期,59—63页。
2. 莫惠栋,1983:农业试验统计方法。上海科学技术出版社,537—545页。
3. 城乡建设环境保护部环境保护局,1983:环境监测分析方法。中国环境科学出版社,288—291页,349页。
4. 中国土壤学会农业化学专业委员会编,1983:土壤农业化学常规分析方法。科学出版社。
5. 王庆敏,1982:汞的形态与水稻吸收的关系研究。环境科学,3(5):23—27页。
6. 庞叔薇等,1981:连续化学浸提法测定底泥中不同形态汞的探讨。环境科学学报,1(3):234—240页。
7. Qing Changle, 1992: Lime amendment to prevent mercury from entering into soil-plant system. *Pedosphere*, 3(1): 67—74.
8. Revis, E., 1989: Distribution of mercury species in soil from a mercury-contaminated site, water, air and Soil Pollution, 45: 105—113.
9. Hogg, T. J., *et al.*, 1978: The uptake of  $\text{Hg}^{203}$ -labeled mercury by bromegrass from irrigated understurbed soil columns, *J. Envir. Qual.* 7(3): 445—450.

## STUDY ON SOIL MERCURY FRACTIONS AND THEIR INFLUENCING FACTORS

Zhu Xiaocui, Qing Changle and Pi Guangjie

(Department of Soil and Agrochemistry, Southwest Agricultural University, Chongqing 630700)

### Summary

A simulated experiment and a pot test were conducted to study the time-dependent changes of soil mercury fractions and the influence of liming on them. The acid purple soil and the yellow soil were treated on different lime levels but the same  $\text{HgCl}_2$  level. Hg fractionation was carried out by using the sequential extraction method at 5, 14 and 30 days after treatment in the simulated experiment and at 35, 320, 610 days in the pot test. The different mercury fractions were distributed in the order of residual Hg > acid soluble Hg > alkaline soluble Hg and active Hg after  $\text{HgCl}_2$  application. Their stability decreased in the same trend, and the other three fractions would gradually transform into residual Hg. The influence of liming on the distribution of mercury fractions occurred only within a certain time range and a proper dose range.

**Key words** Dose range, Time range, Distribution of fractions, Liming, Soil mercury