

·综述与进展·

土壤/沉积物中汞污染地球化学及污染防治措施研究

王荔娟 胡恭任

(华侨大学 环境科学与工程系, 福建 泉州 362021)

摘要: 本文综述了汞的来源, 介绍了汞的形态及形态分析方法的研究进展, 讨论了影响汞吸附和解吸的主要因素, 比较了对土壤/沉积物中汞污染进行风险评价的方法, 提出了生物修复、减少汞污染的排放等治理我国汞污染的有效措施。最后对汞在土壤/沉积物中的地球化学行为等研究方面进行了展望。

关键词: 汞; 土壤/沉积物; 污染地球化学; 污染防治措施

中图分类号: P595 ;X142

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2007)05-0453-09

A study of pollution geochemistry and pollution prevention measures of mercury in soil/sediment

WANG Li-juan and HU Gong-ren

(Department of Environmental Science and Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362021, China)

Abstract: In this paper, the origins of mercury and the advances in the study of morphology and morphological analysis of mercury are reviewed, and the main factors that affect the adsorption and desorption of mercury are discussed. Some measures to control mercury pollution in soil/sediment, such as bioremediation, reducing mercury pollution from emissions, are put forward. The advantages and shortcomings of several risk assessment methods of mercury pollution in soil/sediment are compared with each other, and the prospects of the study of geochemical behaviors of mercury in soil/sediment are also dealt with.

Key words: mercury; soil/sediment; pollution geochemistry; pollution prevention measures

自1956年日本水俣事件及此后的伊拉克种子汞污染和不少地区出现汞污染对婴儿发育影响事件以来,汞污染日益受到人们的关注。近年来,随着人口的不断增长和人类活动的日益集中,城市化进程的不断加快,工农业生产的迅速发展以及物质和能量流动强度的增大,人类的生产和生活活动使土壤/沉积物的污染状况日益严重。由于汞与沉积物的相互作用决定了汞的生物有效性与毒性(Berto *et al.*, 2006),且土壤环境汞污染具有多源性、持续性、隐蔽性、不可逆转性、难治理性和污染后果的严重性,因

此,了解和认识汞在土壤/沉积物中的地球化学行为特征,对研究汞在土壤/沉积物中的迁移转化规律、提出防治汞污染的措施以及保护和改良土壤/沉积物均具有重要意义。

1 汞污染的来源

沉积物中的汞污染是一个世界范围的重要环境问题。一旦水体环境发生变化,汞会被重新释放出来进入水体,直接或间接对底栖生物或水体中的

收稿日期: 2007-02-07; 修订日期: 2007-05-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40673061)、福建省自然科学基金资助项目(D0310017)

作者简介: 王荔娟(1985-)女, 硕士研究生, 环境工程专业, E-mail: wlj625@hqu.edu.cn 通讯作者: 胡恭任, E-mail: grhu@hqu.edu.cn

生物产生致毒致害作用,并通过生物富集、食物链放大等过程,进一步影响陆地生物和人类健康。汞污染源包括天然源和人为源。天然源主要有:①土壤母质中的汞是最基本的天然源;②大气沉降是汞污染的重要来源(戴前进等,2002);③火山活动;④森林火灾(Wang *et al.*, 2004)等。这种自然环境变迁所引起的汞污染非人力所能左右,通常占到汞排放总量的1/4(方凤满等,2001;李永华等,2004)。人为源主要有:①采矿、运输和加工含汞的矿石;②排放工业废水进入江河湖海;③燃料、纸和固体废弃物的燃烧;④农业耕作中不合理地施用含汞肥料和农药,以及污水灌溉;⑤熔炉的排放(Wang *et al.*, 2004; Choong and Kwang, 2005)等。

2 汞的形态分析方法

与其他金属不同,汞在正常的 Eh 和 pH 值范围内能以零价存在于土壤/沉积物中。土壤/沉积物中汞按化学形态可分为金属汞、无机结合态汞和有机结合态汞,化学形态不同毒性也不同,其毒性顺序按金属汞→无机汞→有机汞递增。文献(刘国珍等,2000;邓小红,2003;余海洋等,2006)综述了汞的形态分析方法,如吸光光度法、原子光谱法、中子活化分析法等,但由于这些方法都存在一定的缺陷,现在一般采用联用技术来弥补这些缺陷,本节主要介绍测定汞的联用技术。

电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)是目前重金属分析灵敏度最高、检测限最低的方法,具有灵敏度高、线性范围宽和多元素同时测定等优点,近年来也用于汞的形态分析,在测定环境中痕量汞样品时具有检出限低、干扰少、分析精度高、分析速度快等优点,近年来发展非常迅速。Louise 等(1999)以气相色谱-等离子-质谱法测定了水产品中的甲基汞,最低检测限为 0.9 pg Hg。

气相色谱-原子吸收联用技术利用气相色谱的高分辨率和原子吸收的高灵敏度及高选择性,具有灵敏、特效的优点,是汞形态分析的有力工具之一。AAS 仪器十分普遍,和气相色谱连接比较容易,缺点是灵敏度较低,因此普及还有一定难度。He Bin 等(1998)采用 SPME-GC-MS 测定生物样品和沉积物中的甲基汞,该方法准确、灵敏度高。

原子荧光光谱法(AFS)是一种灵敏度高、操作简单、仪器成本低的分析方法,适合于 $10^{-9} \sim 10^{-12}$

g/g 级痕量汞的分析,是一种很有推广价值的测汞方法。Lambertsson 等(2001)用 GC-ICP-MS 方法测定沉积物中有机汞中的甲基汞和去甲基汞的含量,该方法精确度高,已被证实可用于研究环境样品中汞的形态转变。

高效液相色谱法(HPLC)与气相色谱法相比,汞化合物的分离可在室温下和在水溶液中进行,避免了气相色谱方法中化合物分解引起的溶剂挥发对人体的危害,并可分离低挥发性或非挥发性的汞化合物,因此高效液相色谱与多种检测器(如原子吸收、原子荧光、原子发射和等离子体)联用技术可以测定环境样品和生物样品中的汞化合物,以满足不同程度的测定要求(Westoo, 1966)。陈登云等(2005)应用 HPLC-ICP-MS 联用技术进行汞的形态分析研究,证明该方法能快速的测定 10^{-12} g/g 级的痕量汞,具有极低的检出限。

3 汞在土壤/沉积物中的吸附与解吸

沉积物是复杂的天然混合交换体系,含有粘土矿物、有机质、活性金属氧化物和碳酸盐等成分。大量研究表明,粘土矿物、铁锰铝的水合氧化物、有机质是具有吸附活性的成分(Zhang, 1993)。被水底沉积物吸附的汞不是固定不变的,它可以通过一系列物理、化学和生物过程被释放出来,造成水环境的“二次污染”(Vale, 1998)。吸附是污染物在沉积物/水界面的物质传输过程之一,无论是水和悬浮沉积物之间或是底部沉积物和间隙水之间,都涉及到污染物在沉积物颗粒物相和水相之间的分配平衡过程,即吸附-解吸(Papelis *et al.*, 1995; Kaplan *et al.*, 2000),尤其在低浓度时,吸附是汞在固液两相间交换的主要途径之一。研究汞在沉积物上的吸附-解吸行为,对于了解汞的生物有效性及生态影响评价非常重要,将为揭示沉积物结合汞的生物活性机理提供有益证据。

3.1 吸附

影响汞在沉积物上吸附的因素很多,如 pH 值、有机质、氯离子、温度、时间、离子强度、粒度等,而主要影响因素为 pH 值、有机质、氯离子和温度。

3.1.1 pH 值

pH 值是影响汞吸附有效性的最重要的因素。pH 值对汞吸附的影响主要表现在:①影响汞的存在形态;②制约汞的溶解度等许多重要性质;③影响固

体颗粒物中自然胶体表面的吸附特征 ;④控制固体颗粒物表面的各种吸着反应(孙卫玲等,2002);⑤影响汞在土壤中分配系数的大小(Wu and Lorreta, 1998)。一般而言,吸附量随 pH 值的升高而增大。Hg 在低 pH 值时易于解吸释放,在高 pH 值时易于吸附。在 pH 值 3~5 范围内,汞的溶解度增加,同时 H^+ 的增加使沉积物表面的负电荷减少,从而使吸附量减少。随着 pH 值的升高,沉积物表面的负电荷增加, Hg 的氢氧化物 $[HgOH^+、Hg(OH)Cl、Hg(OH)_2]$ 的浓度呈指数提高(Yin *et al.*, 1996)。由于汞的氢氧化物形式比 Hg-Cl 形式更易吸附,因此土壤中吸附的 Hg^{2+} 含量增高。在中性土壤($pH > 6$)中 $Hg(OH)Cl$ 和 $Hg(OH)_2$ 为主要形态,与 Fe 氧化物的相关性较有机质强。当达到一定 pH 值后,随 pH 值升高,土壤对汞的吸附作用不但没有增强,反而略有下降,原因可能是 pH 值过高会造成 $Hg(OH)Cl$ 的活性大于 $Hg(OH)_2$,使土壤对 Hg^{2+} 的吸附量降低(王亚平等,2003)。在 pH 值较高的情况下,对 Hg^{2+} 吸附起最重要作用的因素可能是可溶性有机质(SOM)(丁疆华等,2001)。

3.1.2 可溶性有机质(SOM)

SOM 可能是影响土壤对 Hg^{2+} 吸附量的主要因素。SOM 对汞的吸附一方面可能是由于土壤 SOM 有较大的亲和力;另一方面是由于 SOM 是沉积物表层重要的组成部分(Sanei *et al.*, 2005),且有较大表面积(Sanei and Goodarzi, 2006)。Andersson (1979)认为在酸性土壤($pH < 4.5 \sim 5$)中吸附无机汞离子的有效物质是有机物质,而在中性土壤中氧化铁和粘土矿物的吸附作用则更显著。在碱性土壤中, SOM 与 Hg^{2+} 形成化合物是土壤吸附 Hg^{2+} 减少的主要原因。pH 值升高,土壤中 SOM 量增多,可能会导致土壤有机质表面吸附位减少,致使土壤减少对 Hg^{2+} 的吸收(丁疆华等,2001)。腐殖质是土壤中常见的有机质,它通过非生物作用与 Hg^{2+} 形成大量稳定化合物来影响 Hg^{2+} 在环境中的化学行为,汞与腐殖质有极大的亲合力,和硫的配位基可降低金属的活动性和毒性(Hintelmann *et al.*, 1995; Wallschläger *et al.*, 1996)。Benoit 等(2001)和 Ravichandran 等(1998)认为当沉积物处于厌氧情况下,硫化物吸附汞占主导地位;而在好氧环境下,有机碳吸附汞更明显。但腐殖质可以作为环境中汞活性的抑制剂,抑制土壤汞活性和生物吸收汞(牟树森,1997)。腐殖质对汞不仅络合容量大,而且络合

物具有一定的稳定性。腐殖质有螯合金属的能力,从而改变金属的可溶性、可移动性,并使金属被生物吸收等。腐殖酸对金属的螯合作用受 pH 值影响较大(余贵芬等,2000),在酸性条件下, pH 值越高,土壤吸附的汞越多。

3.1.3 氯离子

对 Hg^{2+} 而言, Cl^- 是最易移动和最常见结合剂,对 Hg^{2+} 有很强的亲和力,因此 Cl^- 也是影响土壤/沉积物中 Hg^{2+} 被吸附的一个重要因素。在中性和碱性条件下,只有极少量的 Hg-Cl 化合物能形成,此时土壤吸附的 Hg^{2+} 量决定于土壤表面其他形态的汞和有机态汞化合物之间的平衡。在酸性条件下, Cl^- 对 Hg^{2+} 吸附量的影响程度取决于土壤有机质含量。如果土壤有机质含量较低, Cl^- 会显著减少土壤对 Hg^{2+} 的吸附量,土壤中占优势的吸附点位是无机化合物,土壤溶液中无机化合物($HgCl_2$)吸附能力弱;如果土壤有机质丰富, Cl^- 对土壤吸附 Hg^{2+} 可能没有影响,因为有机质比 Cl^- 对 Hg^{2+} 有更强的结合力,导致 Hg^{2+} 与有机质结合多或土壤有机质直接与溶液中占主导的 $HgCl_2$ 结合,此时 Cl^- 浓度变化对其没什么影响。

3.1.4 温度

温度影响吸附的机理主要包括:①温度升高使颗粒物对重金属的吸附速率增大,吸附量也随之增加;②表面上的化学反应其反应热可正可负,温度升高反应产物的量可能增加也可能减少;而物理吸附总是伴随有能量的释放,因此温度升高物理吸附量减少;③离子交换吸附是吸热反应,非离子交换吸附是放热反应,因此温度的升高有利于离子交换吸附,不利于非离子交换吸附(Yin Yujun, 1996);④因羟基络合离子的形成,不同的 pH 值下温度对吸附的影响不同。罗志刚等(1996)研究红壤吸附汞的特征时发现,温度低于 $25^\circ C$ 时,吸附量随温度升高而减少;当温度高于 $25^\circ C$ 时,温度升高而吸附量不再减少。

3.2 解吸

水环境化学条件是影响汞结合形态的一个重要因素。水环境化学条件主要包括盐度、pH 值、氧化还原条件和温度等,它们对汞的结合形态和汞的释放存在不同程度的影响:①根据离子交换和竞争吸附理论,水中存在的阳离子可以和汞离子产生竞争,从而使汞从固体颗粒上解吸下来;②沉积物吸附汞的释放研究表明,随着 pH 值增大汞的解吸量减小。这是可变电荷胶体的吸附共性,此现象可归因

于介质中 H^+ 与 Hg^{2+} 竞争吸附点位的结果 (Veeresh *et al.*, 2003); ③底泥中 Fe/Mn 氧化物在还原条件下能释放出 Fe、Mn 且绝大部分重金属进入间隙水, 但由于氧化性沉积层的氧化作用, 释放出来的重金属无法向上扩散而滞留于底部还原层。但在水底层及底泥表面均为厌氧的条件下, 情形可能会大有不同, 特别是对于有机污染严重的河流, 整个系统都处于强还原状态, 底泥中还原释放出的 Fe、Mn 及重金属完全迁移至上层水体, 迁移释放强度随水流紊动程度的提高进一步得到加强; ④对于汞在固体颗粒上的吸附和解吸过程, 温度升高一般有利于汞的物理解吸, 对于离子交换吸附, 由于表面电荷几乎不随温度变化, 所以离子交换吸附产生的汞释放作用基本不受温度的影响。一般的, 生物吸附的金属离子容易被解吸和浓缩在酸中。在不同的溶剂中, 汞离子通过多级反应能被有效的、选择性地回收 (Volesky, 1990)。对于大部分土壤, 汞解吸量随汞吸附量的增加而增加, 并呈指数变化 (解吸曲线向上弯曲)。这表明, 随着汞吸附量的增加, 土壤汞的饱和度 (吸附量与最大潜在吸附量的比值) 增加, 土壤对汞的吸附减弱, 被土壤吸附的汞稳定性降低, 因而, 土壤汞的释放潜力和解吸比率也随之增加。在低吸附量时, 汞的可解吸比例相对较低, 但吸附量增加到一定程度后, 吸附汞的可解吸程度显著增加, 对环境的影响也明显增强。

3.3 吸附-解吸动力学方程

汤红亮 (2006) 针对沉积物对汞的吸附-解吸过程, 假设了其吸附-解吸动力学方程如下 (以烧杯为一单元体):

烧杯内汞质量守恒:

$$S \cdot C_s + V \cdot C = Q \quad (1)$$

吸附解吸方程:

$$V \frac{dc}{dt} = k_1 SC - k_2 VC \quad (2)$$

通过公式 (1) 及 (2) 可得:

$$C = \frac{k_1 Q}{V(k_1 + k_2)} + \left[C_0 - \frac{k_1 Q}{V(k_1 + k_2)} \right] e^{-(k_1 + k_2)t} \quad (3)$$

或者

$$C = C_0 e^{-(k_1 + k_2)t} + \left[1 - e^{-(k_1 + k_2)t} \right] \frac{k_1 Q}{V(k_1 + k_2)} \quad (4)$$

其中 S 为沉积物的干质量 (kg), V 为海水的体积 (mL), C_s 为沉积物中汞的质量浓度 (mg/kg), C 为海水中汞的质量浓度 (mg/L), Q 为烧杯中汞的总含

量 (mg), k_1 为沉积物的释放速率 (t^{-1}), k_2 为沉积物的吸附速率 (t^{-1})。

公式 (3) (4) 没有考虑 pH 值、温度等对吸附-解吸的影响, 今后应加强 pH 值、温度等因素对沉积物中汞的吸附-解吸的影响的动力学研究。

4 土壤/沉积物中汞污染评价方法

国内外评价土壤/沉积物中汞污染的方法很多, 包括地质累积指数法、潜在生态危害指数法、综合指数法、尼梅罗综合指数法、污染负荷指数法、沉积物富集系数法和次生相富集系数法等。目前评价土壤/沉积物中汞污染采用的方法主要有地质累积指数法 (贾振邦等, 2000b; 陈翠华等, 2005)、潜在生态危害指数法 (尚英男等, 2005; 文军等, 2006)、单因子评价法 (苏秋克等, 2006; 郑海龙等, 2006)、沉积物富集系数法 (张丽旭等, 2005)、生物指示法 (郭军娜等, 2003) 和次生相富集系数法 (PEF) (霍文毅等, 1997; 贾振邦等, 2000a)。

上述各种评价方法均有其优缺点。地质累积指数法要求有颗粒物汞总含量的数据, 综合考虑了人为活动对环境的影响和环境地球化学背景值, 而且还考虑到由于自然成岩作用可能会引起背景值变动的因素 (即常数 k), 侧重于沉积物重金属含量的对比评价, 但不能反映汞来源、化学活性和生物可利用性。潜在生态危害指数法以含量条件、数量条件、毒性条件、敏感条件 4 个基本条件为原则, 通过综合考虑汞毒性、汞在沉积物中普遍的迁移转化规律, 以及评价区域对汞污染的敏感性, 与区域背景值进行比较, 消除了区域差异及异源污染影响, 可综合反映沉积物中汞对生态环境的影响潜力 (冯慕华等, 2003), 侧重于考虑不同重金属离子的毒性差异, 同时对比考虑沉积物重金属的含量, 是国内外汞质量评价中应用最为广泛的方法之一 (Fernandes, 1997; 甘居利等, 2000), 但该方法不能反映汞来源, 没有充分考虑沉积物的地质特征、上覆水的化学特征、水动力条件等决定汞地球化学特征及赋存形态因素的作用 (刘文新等, 1999)。次生相富集系数法 (PEF) 从汞来源、化学活性和生物可利用性考虑沉积物中汞污染程度, 消除了区域条件差异的影响, 扣除了母岩对汞浓度的控制, 侧重于汞的生物可利用部分和人为污染的影响, 但是采用该方法时应有当地清洁区的次生相和原生相分布的比值作参比, 因而降低了方法的

可使用程度(霍文毅等,1997)。生物指示法实施较简便、投资较少并且对环境扰动少,可利用某些生物对汞具有高度的富集系数、很容易从它们体内检测出来的优点,来解决因汞含量低、用其他方法无法检出的困难,但由于不同种类生物对汞的富集能力有所差异,或同种生物的指示效果可能与其生长周期有关,此法不能准确地指示沉积物中汞的污染程度,且治理效率低,不能治理重污染土壤,并且被植物摄取的汞因大多集中在根部而易重返土壤等。单因子评价法采用了国家标准,仅限于计算单项污染指数,筛选污染控制因子,对多指标信息综合程度不高,忽略了生物对不同底质条件下汞的毒性响应特性和汞毒性差别,不能揭示汞的生态危害效应,没有突出对生物有很强毒性的汞的作用。

上述5种评价方法均未考虑沉积物的粒度效应,而沉积物富集系数法(SEF)由于采用各自清洁对照区Al或Ti实测值作参比,实际上对区域条件差异进行了校正,消除了不同区域条件的影响,有效地进行了有关沉积物粒度的校正,回避了由于粘土含量的不同造成沉积物汞浓度的差别,适用于对不同区域的河流沉积物进行评价比较。SEF法对资料需求较高,不仅需污染区的资料,还需清洁区的资料,不仅需重金属数据,还需Al或Ti的测定值数据。但它难以区分沉积物中重金属的自然来源和人为来源,难以反映沉积物中重金属的化学活性和生物可利用性。以上方法均能对研究区是否受到汞污染做出判断,但并未给出人类对污染的接受程度大小的评价,亦即它并未用国家标准来度量,回答污染程度是否超出人类所能接受的浓度水平的问题。

因上述评价方法都有其优势和不足之处,在评价土壤/沉积物中汞污染时应按不同的目的和需求来合理选择评价方法,也可多种评价方法相结合,取长补短,达到更好的效果。

5 汞污染防治措施探讨

汞能以零价态存在于大气、土壤和天然水中,且易挥发,它可通过呼吸系统、消化系统和皮肤进入人体,汞蒸汽经呼吸道进入肺泡后可完全被吸收。由于人类无法通过自身的代谢将其排泄,通过食物和其他途径累积的微量汞以及经肺泡和消化道吸收的汞进入血液运送至全身后,可通过血脑屏障造成脑损害。微量汞累积还将直接导致心脏、甲状腺、肝、

肾等发生病变,甚至导致神经系统紊乱及慢性汞中毒。汞中毒的病象为口腔炎、齿龈炎、神经过敏、头疼、发抖、腹泻、作呕和贫血等(北京师范大学,1992)。因此,防治汞污染已成为倍受关注的问题。

汞在土壤/沉积物中形态的多样性大大增加了治理汞污染的难度。覆盖法、挖掘法和疏浚法工程量太大,因此在实际操作中使用较少。结合我国实际情况,目前汞污染防治工作应从以下几方面考虑:

5.1 调整能源结构,提高能源效率

在我国能源结构中,煤炭一直占据主导地位,而燃煤是我国汞污染的一个重要来源,因此调整能源结构,引进和发展清洁能源,将目前以原煤为主的污染型能源结构逐步转变为以天然气、电力等优质能源为主的清洁型能源结构,是减少汞污染排放的重要措施。目前能源浪费仍然比较严重,主要表现为煤的燃烧效率比较低,建筑采暖浪费严重等。因此,加强高新技术的开发和应用、提高能源的利用率,可进一步减少汞污染的排放。

5.2 加强燃烧前后的脱汞力度

我国现用的传统洗煤方式只能洗去原煤中30%左右的汞,而国外有关研究表明,采用一种新的洗煤技术,能同时去除矿物相汞和有机相汞,去除率为40%~82%(US Environmental Protection Agency,2002),因此,增加用煤洗选比例可降低燃煤中的汞含量。燃烧后用布袋除尘器对烟气中汞的脱除率可达58%(US Environmental Protection Agency,1997)。

5.3 生物修复

凤眼莲、芦苇、加拿大杨、纸皮桦、红树等生物对土壤中汞的吸收及储存能力强,如加拿大杨体内汞的耐受阈值约为 $95 \times 10^{-6} \sim 100 \times 10^{-6}$,每株加拿大杨体内最大汞吸收积累量约为7000 μg 。通过这些植物吸收汞污染到植物体中,并在植物体中转移、积累,而积累污染物质的植物体也能得到有效的利用或贮存,可降低土壤中的汞污染。利用微生物对某些汞的吸收、沉积、氧化和还原等作用,减少植物摄取,从而降低汞的毒性。因此,该方法不仅治理了污染,还可美化环境,并且还能带来一定的经济效益,是当前治理土壤汞污染的最具有发展前景的一种方法。

5.4 施用调节剂

土壤中可给态汞可以被作物吸收利用,而固定态汞则不能被作物吸收,但两者在一定条件下可互

相转化,因此可以对土壤中可给态汞含量进行调节和控制,使其转化成难溶性的汞化合物固定于土壤中而不易被作物吸收。通常的调节方法是增加抑制剂,如有机肥料和过磷酸钙(陈怀满,1996)。最近 Meng 和 Hua(1998)报道了用旧轮胎橡胶可固化污染土壤中的 Hg^{2+} ,用乙酸浸提经旧轮胎橡胶固化的土壤,沥滤液中汞的浓度可从未处理的 3 500 $\mu g/kg$,降至 34 $\mu g/kg$,这样可以抑制土壤汞进入植物。

5.5 制定完善的汞管理法律、法规

制定完善的汞管理法律、法规,建立全面的汞环境标准,包括排放标准和各种环境质量标准。加大环保执法力度,严格限制含汞三废的排放。制定优惠的政策,鼓励涉汞企业回收含汞废弃物循环生产,最大程度地减少汞污染。

5.6 加大宣传教育,提高全体公民的环保意识

污染的防治有赖于每个社会成员的积极支持和参与,因此,应使人们认识到解决汞污染问题的必要性及紧迫性,引导消费者自觉购买绿色无汞产品,分类投弃垃圾,节约能源,科学消费,通过自身日常行为减少对环境的负面影响(张磊等,2004;党民团等,2005)。

6 研究展望

在对土壤/沉积物中汞的地球化学行为研究中,今后应注意以下几个方面:

(1) 理解和量化影响汞在土壤/沉积物中的自然机制(环境中汞的活化、迁移、吸附和解吸等机制),并进一步研究食物链中汞的甲基化过程、生物放大作用过程和交互作用等。

(2) 研究共存重金属对汞毒性的抑制或协同作用,以降低汞的毒性,或避免汞与某些重金属共存。如锌能抑制汞的毒性,硒对甲基汞有拮抗作用,而铅或锰的存在可加重汞的毒性(廖自基,1989)。

(3) 生物修复是目前研究汞污染土壤/沉积物修复的热点之一。可应用基因工程技术选育出超富集植物和微生物,用来富集土壤中的汞。同时加强对植物-微生物联合原位修复技术的开发研究,植物与微生物联合应用能够促进污染物的降解,是一种投资少、安全(无二次污染)、高效的修复治理技术,具有十分广阔的发展前景。

(4) 加强土壤/沉积物中汞的背景值调查研究,为土壤/沉积物中汞及生态风险等相关研究提供可

靠的基础数据,以保证更准确地指导相关研究并符合区域特征。

(5) 汞是有毒重金属,因此在对其土壤/沉积物样品进行预处理时有一定危险性,可考虑改进预处理方法,提高预处理的操作性,减少对人体的危害。Collasiol 等(2004)利用超声波辅助 30% HNO_3 提取法,使沉积物中的汞在超声波作用下溶出,可较好地代替经典消解法,尤其对海洋沉积物,重复多次试验结果相近。

(6) 甲基汞对人类的危害最大,因此应注意引起汞向甲基汞转化的因素。Kim 等(2006)发现沉积物的再悬浮在汞向甲基汞转化过程中起重要作用。

(7) 进一步研究土壤/沉积物中汞的形态及其生物有效性。生物对汞的吸收利用主要与其形态有关,且沉积物中酸可挥发硫(AVS)在汞毒性方面起重要作用,因为 AVS 可与汞形成硫化物影响沉积物中汞的形态,还可决定沉积物中汞生物富集的重要分配相(Pesch *et al.*, 1995)。

(8) 研究汞的矿物态形式与土壤/沉积物中汞之间的内在关系。王之峰等(2004)研究发现辰砂是汞异常土壤中汞的一种主要存在形式。土壤汞含量高的地段(或层位)辰砂的含量就高,反之辰砂的含量就低,说明土壤中汞的含量与辰砂之间存在着某种内在的必然联系。

(9) 在研究解吸时也要注意吸附过程,因为解吸也受 pH 值、AVS 和温度等的影响,如 pH 值减小和氧化还原电位的变化等,都会使沉积物中的汞释放出来;由于 AVS 可氧化的特性,氧化还原条件的改变会影响与之结合的汞的吸附与解吸;解吸为吸热过程,温度升高一般有利于重金属的物理解吸。

References

- Andersson A. 1979. Mercury in soil[A]. The Biogeochemistry of Mercury in the Environment[C]. Amsterdam: Elsevier, 79~112.
- Beijing Normal University. 1992. Inorganic Chemistry(Third Edition)[M]. Beijing: Higher Education Press, 814(in Chinese).
- Benoit J M, Mason R P, Gilmour C C, *et al.* 2001. Constants for mercury binding by dissolved organic carbon isolates from the Florida Everglades[J]. Geochim. Cosmochim. 65: 4445~4451.
- Berto D, Gianini M, Covelli S *et al.* 2006. Mercury in sediment and *Nassarius reticulatus* (Gastropoda: Prosobranchia) in the southern Venice Lagoon[J]. Science of the Total Environment, 368: 298~305.
- Chen Cuihua, Ni Shijun, He Binbin, *et al.* 2005. An assessment of mine environmental geochemistry quality by GIS methods in Dex-

- ing, Jiangxi, China[J]. Journal of Chengdu University of Technology(SCI-Technol ED), 32(6):633~639(in Chinese).
- Chen Dengyun, Liu Na and Zhang Lanying. 2005. Study on speciation analysis of mercury by high-performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Environmental Chemistry, 24(1):110~113(in Chinese).
- Chen Huaiman. 1996. Mercury Pollution in Soil-Plant System[M]. Beijing: Science Press 206(in Chinese).
- Choong Jeon and Kwang Ha Park. 2005. Adsorption and desorption characteristics of mercury(II) ions using aminated chitosan bead [J]. Water Research, 39: 938~944.
- Collasiol A, Pozebon D and Maia S M. 2004. Ultrasound assisted mercury extraction from soil and sediment[J]. Analytica Chimica Acta, 518: 157~164.
- Dai Qianjin, Feng Xinbin and Tang Guiping. 2002. The geochemical behavior of mercury in soil and its pollution control[J]. Geology Geochemistry, 30(4):75(in Chinese).
- Dang Mintuan and Liu Juan. 2005. Current situation and solutions to Chinese mercury pollution[J]. Applied Chemical Industry, 34(7): 395~396(in Chinese).
- Deng Xiaohong. 2003. On speciation analysis of mercury in the environment[J]. Journal of Western Chongqing University(Nature Science Edition), 23(3):42~45(in Chinese).
- Ding Jianghua, Wen Yanmao and Shu Qiang. 2001. Study on adsorption and methylation of mercury in soil[J]. Agro-environment and Development, 1: 34(in Chinese).
- Fang Fengman, Wang Qichao and Hao Qingju. 2001. Atmospheric mercury—an overview of its sources, specification, and environment processes[J]. Environment Herald (2): 28~29(in Chinese).
- Feng Muhua, Long Jiangping, Yu Long, *et al.* 2003. Ecological risk evaluation of heavy metals of marine sediment in Liaodong Bays shallow waters[J]. Marine Sciences, 27(3):52~56(in Chinese).
- Fernandes H M. 1997. Heavy metal distribution in sediment sand ecological risk assessment: the role of diagenetic processes in reducing metal toxicity in bottom sediments[J]. Environmental Pollution, 97(3):317~325.
- Gan Juli, Jia Xiaoping, Lin Qin, *et al.* 2000. A primary study on ecological risk caused by the heavy metals in coastal sediments[J]. Journal of Fisheries of China, 24(6):533~538(in Chinese).
- Guo Junna and Zhang Longjun. 2003. Study of distribution of the heavy metals from the intertidal sediments and pollution assessment of the metals from the intertidal zone in Jiaozhou Bay[D]. Ocean University of China, 55(in Chinese).
- He Bin, Jiang Guibin and Ni Zheming. 1998. Determination of methylmercury in biological samples and sediments by capillary gas chromatography coupled with atomic absorption spectrometry after hydride derivatization and solid phase microextraction[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 13(10):141~144.
- Hintelmann H, Welbourn P M and Evans R D. 1995. Binding of methylmercury compounds by humic and fulvic acid[J]. Water Air Soil Pollut, 80: 363~370.
- Huo Wenyi, Huang Fengru, Chen Jingsheng, *et al.* 1997. Comparative study on the assessment method for river particulate mercury pollution[J]. Scientia Geographica Sinica, 17(1):81~86(in Chinese).
- Jia Zhenbang, Huo Wenyi, Zhao Zhijie, *et al.* 2000a. Secondary phase enrichment factor for evaluation of heavy metal pollution of sediment in the Chai River[J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis, 36(6):808~812(in Chinese).
- Jia Zhenbang, Zhou Hua, Zhao Zhijie, *et al.* 2000b. The application of the index of geoaccumulation to evaluate heavy metal pollution in sediments in the benxi section of the Taizi River[J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis, 36(4):525~530(in Chinese).
- Kaplan D I, Serne R T, Parker K E, *et al.* 2000. Iodide sorption to subsurface sediments and illitic minerals[J]. Environ. Sci. Technol., 34: 399~405.
- Kim E H, Mason R P, Porter E T, *et al.* 2006. The impact of resuspension on sediment mercury dynamics and methylmercury production and fate: A mesocosm study[J]. Marine Chemistry, 102(3~4):300~315.
- Lambertsson L, Lundberg E, Nilsson M, *et al.* 2001. Applications of enriched stable isotope tracers in combination with isotope dilution GC-ICP-MS to study mercury species transformation in sea sediments during in situ ethylation and determination[J]. Journal of Analytical Spectrometry, 16(11):296~301.
- Liao Ziji. 1989. Pollution Harm, Migration and Transformation of Trace Hg Element in the Environment[M]. Beijing: Science Press 63(in Chinese).
- Li Yonghua, Wang Wuyi and Yang Linsheng. 2004. A review of mercury in environment biogeochemistry[J]. Progress in Geography, 23(6):33~39(in Chinese).
- Liu Guozhen and Jin Zexiang. 2000. Recent development on the speciation analysis of mercury[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (PART B: Chemical Analysis), 36(1):38~41(in Chinese).
- Liu Wenxin and Tang Hongxiao. 1999. Sediment quality criteria for heavy metal pollution in the Lean River(I) sediment quality triad approach[J]. Acta Science Circumstantiae, 19(2):120~126(in Chinese).
- Louise A H E, Corns W T, Peter B, *et al.* 1999. Comparison of AFS and ICP-MS detection coupled with gas chromatography for the determination of methylmercury in marine samples[J]. Anal. Chim. Acta, 390: 245~253.
- Luo Zhigang and You Zhiping. 1996. Studies on the characteristics of mercury adsorption to red soils[J]. Agro-environmental Protect, 15(5):228~230(in Chinese).
- Meng X G and Hua Z. 1998. Immobilization of mercury(II) in contaminated soil with used fire rubber[J]. Journal of Hazardous Material, 57: 231~241.
- Mou Shusen. 1997. Crops accumulating Hg and its influencing factors in acid precipitation area[J]. Chongqing Environmental Science, 19(1):5~11(in Chinese).
- Papelis C, Roberts P V and Leckie J O. 1995. Modeling the rate of cad-

- mium and selenite adsorption on micro and mesoporous transition alumina[J]. Environ. Sci. Technol., 29(4):1099~1108.
- Pesch C E, Hansen D J, Boothman W S, *et al.* 1995. The role of acid-volatile sulfide and interstitial water metal concentrations in determining bioavailability of cadmium and nickel from contaminated sediment to the marine Polychaete *Neanthes Arenaceodentata*[J]. Environ. Toxicol. Chem., 14(1):129~141.
- Ravichandran M, Aiken G R and Reddy M M. 1998. Enhanced dissolution of cinnabar (mercuric sulfide) by dissolved organic matter isolated from the Florida Everglades[J]. Environ. Sci. Technol., 32:3305~3311.
- Sanei H and Goodarzi F. 2006. Relationship between organic matter and mercury in recent lake sediment: The physical-geochemical aspect[J]. Geochemistry, 11(22):1900~1912.
- Sanei H, Stasiuk L D and Goodarzi F. 2005. Petrological changes occurring in organic matter from recent lacustrine sediments during thermal alteration by Rock-Eval pyrolysis[J]. Org. Geochem., 36:1190~1203.
- Shang Yingnan, Ni Shijun, Zhang Chengjiang, *et al.* 2005. Pollution of heavy metals in the surface sediments from rivers in Chengdu and their potential ecological risk[J]. Ecology and Environment, 24(6):827~829 (in Chinese).
- Su Qiuke, Qi Shihua, Jiang Jingye, *et al.* 2006. Environmental geochemistry assessment of mercury from lakes in Wuhan City, Hubei Province, China[J]. Geochimical, 35(3):221~226 (in Chinese).
- Sun Weiling and Ni Jinren. 2002. Key issues in heavy-metal sorption by sediment[J]. Journal of Sediment Research, 12(6):54~55 (in Chinese).
- Tang Hongliang. 2006. Experimental study on the heavy metals release from the sediments in the Liyun river[D]. Nanjing: Hehai University, 52~53 (in Chinese).
- US Environmental Protection Agency. 1997. Mercury study report to congress[R]. Washington D C: USEPA.
- US Environmental Protection Agency. 2002. Control of mercury emissions from coal-fired electric utility boilers: interim report[R]. Washington D C: USEPA.
- Vale C. 1998. Mobility of contaminants in relation to dredging operation in a mesotidal estuary (Tagus estuary Portugal)[J]. Water Sci. Technol., 37(6~7):1~8.
- Veeresh H, Tripathy S, Chaudhuri D, *et al.* 2003. Sorption and distribution of absorbed metals in three soils of India[J]. Applied Geochemistry, 18:1723~1731.
- Volesky B. 1990. Biosorption of Heavy Metals: Environmental Impact of Heavy Metal[M]. CRC Press, Inc, Boca Raton FL.
- Wallschlagler D, Desai M V M and Wilken R D. 1996. The role of humic substances in the aqueous mobilization of mercury from contaminated floodplain soil[J]. Water Air Soil Pollut, 27:1034~1044.
- Wang Qianrui, Kim D, Dionysios D D, *et al.* 2004. Sources and remediation for mercury contamination in aquatic systems—a literature review[J]. Environmental Pollution, 131:324.
- Wang Yaping, Pan Xiaofei and Cen Kuang. 2003. A review of the study on adsorption and migration of cadmium and mercury in soils[J]. Rock and Mineral Analysis, 22(4):277~283 (in Chinese).
- Wang Zhifeng, Ma Shengming and Zhu Lixin. 2004. The discovery of cinnabar in Hg-anomaly soil of cities and outskirts in plain areas and its characteristics[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 23(4):365~369 (in Chinese with English abstract).
- Wen Jun, Luo Dongqi, Luo Xianbao, *et al.* 2006. Ecological risk assessment on heavy metals in the bottom mud of the Qiandao Lake[J]. Research of Soil and Water Conservation, 13(1):13 (in Chinese).
- Westoo G. 1966. Methylmercury compounds in fish, identification and determination[J]. Acta Chemica Scandinavica, 20(8):2131~2137.
- Wu Guangxi and Li L Y. 1998. Modeling of heavy metal migration in sand/bentonite and the leach are pH effect[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 33:313~316.
- Yin Yujun. 1996. Adsorption of mercury(II) by soil: Effects of pH, Chloride and organic matter[J]. J. Environ. Qual., 25:837~844.
- Yu Guifen, Qing Changle and Mou Shusen. 2000. Review on status quo of humic acids-bound mercury[J]. Agro-environmental Protection, 19(4):255~256 (in Chinese).
- Yu Haiyang, Liao Mengxia and Deng Tianlong. 2006. Progress on speciation analysis techniques of trace and ultra trace mercury in aquatic environment[J]. World Sci. Tech. R&D, 28(2):52~56 (in Chinese).
- Zhang Lei, Wang Qichao, Li Zhibo, *et al.* 2004. Mercury contamination in cities of China and countermeasure[J]. Ecology and Environment, 13(3):413 (in Chinese).
- Zhang Lixu, Ren Song and Cai Jian. 2005. Enrichment of heavy metals in the surface sediments from the three regions of random dumping in East China Sea and assessment of their potential ecological risk[J]. Marine Science Bulletin, 24(2):92~96 (in Chinese).
- Zhang Zhengbin. 1993. Estuarine and Marine Chemistry of Huanghe Estuary[M]. Beijing: China Ocean Press, 457.
- Zheng Hailong, Chen Jie, Deng Wenjing, *et al.* 2006. Spatial analysis and pollution assessment of soil heavy metals in the steel industry areas of Nanjing periurban zone[J]. Acta Pedologica Sinica, 43(1):42 (in Chinese).

附中文参考文献

- 北京师范大学. 1992. 无机化学[M]. 北京: 高等教育出版社(第三版) 814.
- 陈翠华, 倪树军, 何彬彬, 等. 2005. GIS技术支持下的江西德兴地区矿山环境地球化学质量评价[J]. 成都理工大学学报(自然科学版), 32(6):633~639.
- 陈登云, 刘娜, 张兰英. 2005. 应用 HPLC-ICP-MS 联用技术进行 Hg 的形态分析研究[J]. 环境化学, 24(1):110~113.
- 陈怀满. 1996. 土壤-植物系统中的汞污染[M]. 北京: 科学出版社, 206.
- 戴前进, 冯新斌, 唐桂平. 2002. 土壤汞的地球化学行为及其污染的防

- 治对策[J].地质地球化学,30(4):75.
- 党民团,刘娟.2005.中国汞污染的现状与防治对策[J].应用化工,34(7):395~396.
- 邓小红.2003.环境中汞的形态分析[J].渝西学院学报(自然科学版),23(3):42~45.
- 丁疆华,温琰茂,舒强.2001.土壤汞吸附和甲基化探讨[J].农业环境与发展,1:34.
- 方凤满,王起超,郝庆菊.2001.大气汞的来源、形态及环境过程研究现状[J].环境导报(2):28~29.
- 冯慕华,龙江平,喻龙,等.2003.辽东湾东部浅水区沉积物中汞潜在生态评价[J].海洋科学,27(3):52~56.
- 甘居利,贾晓平,林钦,等.2000.近岸海域底质汞生态风险评价初步研究[J].水产学报,24(6):533~538.
- 郭军娜,张龙军.2003.胶州湾潮间带沉积物重金属分布研究与污染评价[D].青岛:中国海洋大学,55.
- 霍文毅,黄风茹,陈静生,等.1997.河流颗粒物汞污染评价方法比较研究[J].地理科学,17(1):81~86.
- 贾振邦,霍文毅,赵智杰,等.2000a.应用次生相富集系数评价柴河沉积物重金属污染[J].北京大学学报(自然科学版),36(6):808~812.
- 贾振邦,周华,赵智杰,等.2000b.应用地积累指数法评价太子河沉积物中重金属污染[J].北京大学学报(自然科学版),36(4):525~530.
- 廖自基.1989.环境中微量汞元素的污染危害与迁移转化[M].北京:科学出版社,63.
- 李永华,王五一,杨林生.2004.汞的环境生物地球化学研究进展[J].地理科学进展,23(6):33~39.
- 刘国珍,金泽祥.2000.汞的形态分析进展[J].理化检验(化学分册),36(1):38~41.
- 刘文新,汤鸿霄.1999.河流沉积物重金属污染质量控制基准的研究(Ⅰ)C-B-T质量三合一方法(Triad I J].环境科学学报,19(2):120~126.
- 罗志刚,游植萍.1996.红壤对汞的吸附特性研究[J].农业环境保护,15(5):228~230.
- 牟树森.1997.酸沉降地区作物对汞的积累及其影响因素的研究[J].重庆环境科学,19(1):5~11.
- 尚英男,倪师军,张成江,等.2005.成都市河流表层沉积物汞污染及潜在生态风险评价[J].生态环境,24(6):827~829.
- 苏秋克,靳士华,蒋敬业,等.2006.武汉城市湖泊汞的环境地球化学评价[J].地球化学,35(3):221~226.
- 孙卫玲,倪晋仁.2002.泥沙吸附汞研究中的若干关键问题[J].泥沙研究,12(6):54~55.
- 汤红亮.2006.里运河底泥重金属释放实验研究[D].南京:河海大学,52~53.
- 王亚平,潘小菲,岑况.2003.汞和镉在土壤中的吸附和运移研究进展[J].岩矿测试,22(4):277~283.
- 王之峰,马生明,朱立新.2004.平原区城市及周边Hg异常土壤中辰砂的发现及其特征[J].岩石矿物学杂志,23(4):365~369.
- 文军,骆东奇,罗献宝,等.2006.千岛湖底泥汞污染的生态风险评价[J].水土保持研究,13(1):13.
- 余贵芬,青长乐,牟树森.2000.腐殖酸结合汞的研究现状[J].农业环境保护,19(4):255~256.
- 余海洋,廖梦霞,邓天龙.2006.水环境中痕量、超痕量元素汞的形态分析技术进展[J].世界科技研究与发展,28(2):52~56.
- 张磊,王起超,李志博,等.2004.中国城市汞污染及防治对策[J].生态环境,13(3):412.
- 张丽旭,任松,蔡健.2005.东海三个倾倒区表层沉积物汞富集特征及其潜在生态风险评价[J].海洋通报,24(2):92~96.
- 郑海龙,陈杰,邓文婧,等.2006.城市边缘带土壤汞空间变异及其污染评价[J].土壤学报,43(1):42.