

窦韦强, 安毅, 秦莉, 等. 土壤pH对汞迁移转化的影响研究进展[J]. 农业资源与环境学报, 2019, 36(1): 1-8.

DOU Wei-qiang, AN Yi, QIN Li, et al. Research progress on effects of soil pH on migration and transformation of mercury[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2019, 36(1): 1-8.

土壤pH对汞迁移转化的影响研究进展

窦韦强, 安毅, 秦莉*, 林大松, 曾庆楠, 夏晴

(农业农村部环境保护科研监测所, 天津 300191)

摘要:近年来土壤重金属污染已经成为全球性的环境问题。而汞作为五大毒性重金属元素之一,其在土壤中的迁移转化不仅会影响作物的正常生长,还会对农产品质量和安全造成严重威胁。土壤pH是影响汞迁移转化的重要因素之一,对其作用机理的不断探索已经成为近年来的研究热点。本文在前人的研究基础上,概述了土壤中汞的来源、危害及存在形态,并从汞的生物有效性及迁移转化过程两个方面详细阐述了土壤pH对汞迁移转化的影响机制。研究表明,酸性条件可能会使土壤中有效态汞的含量增加,进而导致其生物有效性提高,迁移能力增强;土壤pH对汞迁移转化过程中吸附-解吸的影响较大;土壤pH对汞迁移转化过程中络合-螯合、氧化-还原及甲基化反应的影响机理分别体现在离子竞争吸附、价态变化及甲基化促使因子的合成等方面。最后对今后的研究方向作出展望,旨在为汞污染土壤的修复与治理及汞污染扩散模型的建立提供参考依据。

关键词:土壤;pH;汞;迁移;转化

中图分类号:X53

文献标志码:A

文章编号:2095-6819(2019)01-0001-08

doi: 10.13254/j.jare.2018.0231

Research progress on effects of soil pH on migration and transformation of mercury

DOU Wei-qiang, AN Yi, QIN Li*, LIN Da-song, ZENG Qing-nan, XIA Qing

(Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Tianjin 300191, China)

Abstract: With the rapid development of industrialization, soil heavy metal pollution has become a global environmental problem. Mercury, as one of the five most toxic environment pollutants, not only affects the normal growth of crops, but also poses a serious threat to the quality and safety of agricultural products. Soil pH is one of the most important factors affecting mercury migration and transformation. The mechanism of interaction between soil pH and mercury has become a focus of environmental science research in recent years. Therefore, this paper summarized the source, hazard and forms of mercury in soil, and the mechanism of the effect of soil pH on mercury migration and transformation was elaborated from the aspects of mercury bioavailability and migration and transformation process. Several conclusions were drawn based on these analyses. Acidic conditions might increase the amount of available mercury, resulting in increase of mercury bioavailability and migration capacity. Adsorption-desorption of mercury was greatly affected by the soil pH. The effects of soil pH on complexation-chelation reaction, redox reactions and methylation reaction in mercury migration and transformation were reflected in ion competitive adsorption, valence change and methylation-promoting factor synthesis, respectively. In addition, the further research of mercury was proposed, which could provide reference for the remediation of mercury contaminated soil and the establishment of mercury pollution diffusion model.

Keywords: soil; pH; mercury; migration; transformation

收稿日期:2018-09-09 录用日期:2018-11-15

作者简介:窦韦强(1994—),男,甘肃天水人,硕士研究生,从事农产品产地质量安全与重金属迁移转化研究。E-mail:1186763678@qq.com

*通信作者:秦莉 E-mail:ql-tj@163.com

基金项目:国家自然科学基金项目(41877403);公益性行业(农业)科研专项(201403014);中国农业科学院创新工程项目(2017-exgc-lyj)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China(41877403); The Special Scientific Research Fund of Agriculture Public Welfare Profession of China(201403014); Chinese Academy of Agricultural Sciences Innovation Project(2017-exgc-lyj)

土壤是农业生产的重要基础,土壤环境质量直接影响粮食的安全生产及土地资源的合理利用。近年来随着工业化的快速发展,土壤重金属污染已经成为世界范围内十分严峻的环境问题。据统计,我国每年因重金属污染造成的粮食减产约有1000多万t,直接经济损失达200多亿元^[1]。汞作为一种挥发性极强的重金属,已被联合国环境规划署(UNEP)列为除温室气体外唯一一种对全球产生影响的化学物质。据报道,我国土壤中汞的含量为0.001~45.9 mg·kg⁻¹,几何平均值为0.04 mg·kg⁻¹,已经超过全球土壤汞自然含量的平均值^[2]。2006年UNEP发布的《全球汞状况评估》指出,自工业革命以来,全球大气、水和土壤中的汞含量已增加3倍左右,工业区附近汞的含量更高^[3]。土壤作为汞最主要的源和汇,是食物链和大气中汞的重要来源,也是汞在自然环境中迁移转化的重要环节。土壤中汞的迁移转化不仅能影响土壤微生物的生命活动、改变土壤理化性质、降低土壤肥力,造成农产品产量和质量下降,而且还能与某些土壤微生物产生的代谢物质发生甲基化反应,生成毒性更强的甲基汞或二甲基汞,迁移至地表水或地下水中,进而对水生生物及人体健康造成巨大威胁^[4]。因此,土壤中汞及其化合物的累积、迁移转化及控制已经成为目前国内外的研究热点。

pH是土壤重要的理化性质之一,土壤pH的变化不仅会影响土壤肥力及养分,还会影响土壤中汞的有效性及迁移转化过程。何熙等^[5]研究三峡库区消落带土壤pH对汞迁移转化的影响发现,pH可通过影响汞的存在形态及其在黏土矿物和有机质上的吸附量来影响汞的迁移转化;杨燕娜等^[6]研究土壤pH变化对重金属汞生物有效性的影响发现,随着土壤pH的升高,汞的生物有效态含量下降,生物有效性降低,在土壤中的迁移能力下降。可见,土壤pH是影响汞迁移转化的重要因素。因此,本文以重金属汞为研究对象,概述了土壤中汞的主要来源、危害及存在形态,重点阐述了土壤pH对汞迁移转化的影响机制,以期对土壤汞污染风险评价及土壤汞扩散模型的建立提供参考依据。

1 土壤中汞的来源、存在形态及危害

1.1 土壤中汞的来源

土壤作为汞最主要的受体,土壤中的汞主要来源于天然释放和人为活动两方面。土壤环境中汞的天然释放较人为因素复杂,主要包括火山与地热活

动、大气干湿沉降、森林火灾、土壤母质及自然水体和植物表面的蒸腾作用等。Nezhad等^[7]研究了伊朗Babagorogor流域表层土中汞的分布与土壤特征关系,由于汞的亲疏性和易形成络合离子等特性,汞常以硫化物等形式存在于岩石中,地表岩石经过风化作用形成土壤母质,岩石中的部分汞残留在土壤母质中,是土壤汞的最基本来源。此外,汞及其化合物具有挥发性,与气态单质汞相比,活性气态汞与颗粒态汞具有更高的水溶性和沉降速率,挥发至大气中可通过干湿沉降进入土壤表面,被有机质吸附,从而富集在土壤表层,是土壤汞的重要来源。Lynam等^[8]对美国伊利诺伊州中部大气汞沉降进行研究,发现大气汞的干湿沉降是土壤汞的重要来源,且湿沉降量是干沉降量的3.4倍,说明湿沉降占大气汞沉降的主体部分。汞的湿沉降在夏季表现更为显著,这是因为夏季大气中的Hg⁰更易被氧化成Hg²⁺,而且夏季雨量较大,汞更易于进入地表部分,这与Fu等^[9]的研究结果相似。而土壤汞的人为来源主要集中在采矿及工农业生产方面。大规模的矿山开采和金属冶炼会产生大量含汞废矿渣和冶炼炉渣,侵占周边耕地,进而对矿区土壤造成污染。王远炜等^[10]对广西玉兰汞矿区及周围土壤汞含量分布的研究中得出,汞矿区土壤汞含量明显高于周围土壤。城市产生的大量含汞废弃物,如温度计、血压计、电池、荧光灯泡以及一些废弃电子产品等,也是土壤中汞的重要来源。这些废弃物大多进入垃圾填埋场进行处理,从而导致填埋场周围土壤遭受汞污染。Mukherjee等^[11]研究得出欧盟废弃物土壤中汞的浓度为0.17~46.22 mg·kg⁻¹,平均值为0.57 mg·kg⁻¹,明显高于全球土壤汞自然含量的平均值,说明人类在进行工农业生产的同时确实造成了周围土壤的汞污染。可见,虽然土壤环境中汞的天然释放较人为因素复杂,但人类活动是土壤中汞的最主要来源。

1.2 土壤中汞的存在形态及危害

因土壤环境的复杂性,重金属汞在土壤中会以不同的价态及化学形态存在,而不同的价态及化学形态其危害性也存在显著差异。汞作为常温下唯一以液态形式存在的特殊重金属元素,在土壤中以0、+1、+2价存在。相比于其他重金属,汞能在正常的pH值范围内以单质零价存在于土壤中。而土壤中汞的化学形态可分为金属汞、无机化合态汞和有机结合态汞;还可分为以自由离子或可溶化合物存在的可溶态汞、由静电力结合和共价键结合形成的非专性吸附态及专性吸附态汞,以及被有机质固定的螯合态汞和以硫

化物、碳酸盐、氢氧化物、磷酸盐等形式存在的沉淀态汞^[12]。其中金属汞主要来自于化合态汞的转化和金属汞的大气沉降,其含量约占土壤总汞的1%左右,但其生物有效性极高,对生物体的危害也最大^[13]。如Dong等^[14]对美国田纳西州橡树岭汞污染土壤中汞形态的独立测定表明,该土壤中汞约有6%是以金属汞的形态存在,金属汞在人类活动影响下极易向大气迁移,经沉降后进入人体会直接导致心脏、甲状腺、肝、肾等器官发生病变,甚至会导致神经系统紊乱及慢性中毒,是对生物体造成危害的主要形态^[15-16]。无机化合态汞主要包括 HgS 、 HgCl_2 、 HgCl_4^{2-} 、 HgCO_3 、 HgHCO_3^- 、 HgNO_3^+ 、 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 、 HgSO_4 、 HgO 和 HgHPO_4 等,在土壤中的含量最高,且在不同的土壤类型中各形态含量有所差异。Dong等^[14]发现土壤中的汞约有91%是以无机难溶态存在,其中85%又以 HgS 形态存在。Šípková等^[17]研究表明盐碱土中无机化合态汞主要以 HgCl_2 、 HgCl_4^{2-} 等形态存在,硫酸盐土中以 HgS 、 HgSO_4 等形态为主,而在肥沃水稻土中则以 HgNO_3^+ 、 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 及 HgHPO_4 等形态存在。无机化合态汞进入人体后可通过胃肠道吸收,对消化道和肾脏产生危害^[18]。汞进入植物体后能破坏植物叶片的叶绿素结构,导致光合作用减弱,进而抑制植物生长^[19-20]。王静等^[21]研究认为盐碱土遭受汞污染后,汞离子与氯离子结合形成对生物具有高度有效性的 HgCl_2 和 HgCl_4^{2-} , HgCl_2 不仅能被植物叶片吸收,破坏叶绿素结构,而且还能被植物根系直接吸收,抑制植物的生长。但也有研究表明并不是所有的无机化合态汞都具有生物有效性,如 HgS 就是一种很难被植物吸收利用的无机化合物^[22]。土壤中的有机结合态汞主要包括 CH_3HgS^- 、 CH_3HgCN 、 $\text{CH}_3\text{HgSO}_3^-$ 、 $\text{CH}_3\text{HgNH}_3^+$ 和腐殖质结合汞等,其含量较低,通常只占土壤中总汞的2%左右。在各种有机结合态汞中,以甲基形式存在的汞生物有效性较高,毒性较大,易被植物吸收并通过食物链在生物体内富集。当甲基汞侵入人体后,会破坏脑血管组织,引起中枢神经中毒,还可破坏细胞的基本代谢与功能,损害肝脏合成蛋白质的功能,引起肾功能衰竭。此外,甲基汞还可造成遗传性损害,可导致流产、死产、畸胎或出现先天性痴呆儿等^[23-24]。而腐殖质结合汞的生物有效性及毒性较低,不易被作物直接吸收利用^[25]。由此可知,土壤中的汞主要以无机化合态汞的形式存在,金属汞与有机结合态汞的含量相对较低,但金属汞与有机结合态汞的有效性及毒性却高于无机化合态汞。

2 土壤pH对汞迁移转化的影响机制

2.1 土壤pH对汞生物有效性的影响

重金属的生物有效性是影响其在土壤中迁移转化的重要因素,而土壤pH又是影响重金属生物有效性的重要因素之一。因此,土壤pH可通过影响重金属生物有效性进而对其在土壤中的迁移转化行为产生影响。土壤pH对汞生物有效性的影响主要体现在对其存在形态的影响。Park等^[26]研究美国路易斯安那海湾湿地土壤在不同pH条件下汞的生物有效性时得出,酸性条件下氢氧化物形态汞的含量较低,生物有效性高,而随着pH的逐渐升高,汞氢氧化物形态的浓度则呈指数增加,这是由于汞氢氧化物形态比 HgCl_2 形态更易被吸附。因此,随着土壤pH的升高,土壤胶体对氢氧化物形态汞的吸附量增加,汞的生物有效性降低,在土壤-植物体系中的迁移能力下降。但当pH升高到一定值后,汞的生物有效性又开始上升,可能是因为pH的持续升高使得 OH^- 浓度不断增加,从而使生成的 $\text{Hg}(\text{OH})\text{Cl}$ 含量增加,而 $\text{Hg}(\text{OH})\text{Cl}$ 的活性高于 $\text{Hg}(\text{OH})_2$,同时土壤中的其他矿物(如矿物高岭石、斑脱石、含水铁氧化物、二氧化硅)对汞离子的吸附量也开始下降,致使汞生物有效性又开始升高^[27]。还有研究认为土壤中各形态汞不是独立存在的,在一定pH条件下内部存在着相互转化关系,可对汞的生物有效性及迁移能力产生影响。Meng等^[28]研究认为酸性条件下铁锰氧化态、残渣态的汞可以转化成碳酸盐结合态汞,碳酸盐结合态汞又可以向可交换态汞转化,进而使汞的有效性提高,迁移能力增强;GarcãA-Sãn等^[29]也得到了类似的结果,认为随着酸度的增加,碳酸盐结合态的汞可能会转变成离子态的汞而重新进入土壤环境,使汞的生物有效性提高,迁移能力增强。此外,有机结合态汞也是较易被植物吸收利用的有效态汞。Zheng等^[30]研究认为有机结合态汞对植物的直接影响最大,植物主要以吸收小分子有机质结合态汞为主。这可能是由于植物根系密集,能与土壤进行充分接触,而植物根系排放的小分子有机酸会使根际土壤的pH下降,导致部分残渣态汞发生溶解,并与土壤中存在的有机质发生络合反应,进而形成有机结合态汞,致使汞的生物有效性提高,在土壤-植物体系中的迁移能力增强。综上所述,土壤pH的增加会导致可交换态汞、碳酸盐结合态汞及有机结合态汞的含量降低,生物有效性下降,迁移能力减弱。因此,在高汞污染的土壤中可通过撒石灰、添加碱性

修复剂等措施降低汞的生物有效性,抑制其在土壤中的迁移转化能力,减小其对作物和人体的危害。

2.2 土壤pH对汞迁移转化过程的影响

2.2.1 吸附-解吸

吸附-解吸行为是重金属在土壤中迁移转化的重要过程之一。pH可通过影响汞在土壤黏土矿物及有机质表面的吸附-解吸过程进而对土壤中汞的迁移转化产生影响。土壤pH直接控制着土壤中黏粒表面电荷的可变性、土壤胶体与重金属的专性吸附、腐殖质与重金属的络合及螯合作用等。Wu等^[31]研究认为,土壤pH越高的环境中黏土矿物、水合氧化物及有机质表面所携带的负电荷就越多,有利于汞-羟基复合物的形成,从而使土壤黏土矿物、水合氧化物及有机质对汞离子的吸附由结合力较弱的静电吸附变为结合力更强的专性吸附。朱溪桥等^[32]研究果园、菜地、旱地及水田4种不同农用地利用方式下土壤中汞的含量变化时也发现了类似的规律,即4种不同农用地利用方式下水田的pH最高,而其他均呈酸性及弱酸性,但不同土地利用方式下土壤汞的含量表现为果园>菜地>旱地>水田,与土壤pH进行显著性分析发现,土壤汞含量与pH呈显著负相关。可能是因为果园与菜地的利用强度大,化肥投入远高于粮田,致使土壤酸化加剧,pH降低,而低pH条件下土壤对汞离子的吸附主要体现为结合力较弱的静电吸附,稳定性较差,使得大量的汞离子游离在土壤中,迁移能力增加。此外,王静等^[21]研究pH对苏打盐碱土中汞的吸附行为时也得到了类似的结果。另外,缪鑫等^[33]研究得出当红壤pH>7时,进一步增加pH会使土壤OH⁻的浓度增加,H⁺的浓度降低,与汞离子在土壤胶体表面的竞争吸附能力减弱,导致土壤胶体对汞离子的吸附点位增加,迁移性降低。还有学者提出低pH条件可能会促使土壤有机质发生溶解,致使可溶性有机质与汞的络合物稳定性减弱^[34-35],有机质的溶出使较多的汞保留在土壤溶液中,减少了土壤对汞的吸附。

土壤重金属的解吸会对其在环境中的迁移及归宿产生影响。大量研究认为土壤中吸附态汞的解吸过程主要与pH有关。其实际解吸量会随pH值的升高呈先上升后下降的趋势^[36]。Gabriel等^[37]研究表明土壤pH变化对汞的解吸影响显著,当体系处于酸性环境时,随pH的升高土壤对汞的解吸量迅速增加,这可能是由于酸性条件下土壤胶体表面的负电荷较少,对汞离子的吸附力为结合能力较弱的静电吸附,此外酸性条件不利于汞离子水解反应及羟基络合物的形

成,有利于解吸反应的进行,导致汞的解吸量迅速增加;而当体系处于碱性环境时,土壤中汞的解吸量随体系pH的升高开始下降,这可能是因为pH的升高导致土壤胶体表面的负电荷开始增加,专性吸附的能力增强。另外pH的升高还会使土壤有机质与汞的络合能力增加,稳定性升高,不利于解吸反应的进行,进而导致土壤中汞的解吸量下降。王磊等^[38]也认为土壤pH越低,被解吸的汞离子含量越多,其活性也越强,向生物体迁移的数量就会增多。熊丹等^[39]对北部湾潮间带沉积物中汞解吸量的研究也证明上述观点。

2.2.2 络合-螯合

重金属与土壤有机质的络合及螯合反应也是其在土壤中迁移转化的一个重要过程。土壤pH的变化会促使质子与汞离子在配位体吸附点位的竞争效应发生变化,进而影响有机质-汞络合物及螯合物的稳定性,最终影响其在土壤中的迁移转化能力。郑顺安等^[40]模拟降雨过程对22种典型土壤中汞迁移转化的影响时发现,降水过程会伴随CO₂的溶解,使得土壤H⁺浓度升高,增加H⁺和汞离子的竞争吸附力,降低有机质-汞络合物的稳定性,致使土壤中汞的迁移能力增强。Xu等^[41]也认为随着土壤溶液体系pH的升高,土壤溶液中OH⁻的浓度会迅速增加,进而削弱了H⁺竞争汞离子吸附点位的能力,提高了有机质-汞络合物的稳定性,进一步增强了土壤对汞的吸附能力。此外,Li等^[42]认为土壤pH对富里酸与汞离子的络合反应有较大影响。当土壤pH从4.5上升至9.5时,富里酸与重金属汞的络合率也逐渐增加,这可能是因为低pH条件下,质子和汞离子对富里酸分子中的氮、氧官能团络合点位形成了竞争效应,同时由于富里酸分子结合质子,致使其表面负电荷的数量大幅减少,富里酸-汞络合物的稳定性降低,最终导致汞离子的结合能力减弱;而当pH值较高时,质子与汞离子的竞争效应开始降低,富里酸-汞的络合物稳定性增强,同时土壤中部分汞离子还会与OH⁻形成络合物,进一步增加土壤中有有机络合态汞的浓度,从而使土壤对汞的络合能力增加,汞的迁移性下降。此外,还有研究认为高pH条件下土壤中的有机结合态汞主要以腐殖质结合态汞为主,且在土壤环境中稳定存在,不易发生迁移,最主要的原因是腐植酸中存在一种硫蛋白,在高pH条件下能与汞离子发生强有力的结合,致使其稳定存在于环境中^[43]。因此,高pH条件可促使汞离子与有机质络合反应的发生,降低土壤中汞的迁移转化能力。

2.2.3 氧化-还原

氧化还原电位(Eh)是影响重金属元素在土壤中迁移转化的一个关键因子。土壤pH的变化会导致土壤Eh的改变,而Eh的变化又会引起土壤中重金属形态的变化,最终影响其迁移性。Randall等^[44]研究认为随着pH逐渐降低,土壤Eh开始升高,致使土壤处在氧化环境下,土壤中的 Hg^0 被氧化成 Hg^{2+} ,而由于硫酸盐还原菌的存在, Hg^{2+} 又可以与 S^{2-} 迅速结合形成 HgS ,甚至 Hg^{2+} 还可以夺取土壤中 FeS 或 CaS 中的 S^{2-} 生成 HgS 。但 HgS 是一种很难被植物吸收利用的无机化合物,因此其迁移性减弱。Virtanen等^[45]也得出了类似的结果。但也有学者认为上述研究中生成的 HgS 不稳定,易和过量的 S^{2-} 发生反应,生成可溶性的 HgS_2^{2-} ,也可缓慢氧化成 HgSO_3 或进一步氧化成 HgSO_4 ,使 HgS 迁移转化能力增强^[46]。此外,土壤pH还可通过影响Eh进而对汞的价态产生影响。如Nam等^[47]发现在中性或碱性的土壤环境条件下,土壤中Eh相对较低,土壤处在还原条件下,二价汞和有机汞可以被还原为零价的金属汞。而土壤中的金属汞由于其活性较高,可挥发进入大气环境或被植物的根系吸收,致使其迁移性增强。因此,高pH条件下土壤处于还原环境,有利于汞的迁移;而低pH条件下则与之相反。

2.2.4 甲基化

土壤中任何形式的汞都可以在一定条件下转化为剧毒的甲基汞或二甲基汞^[48]。土壤pH作为影响汞甲基化的重要因素,不仅能影响汞的溶解度,而且能影响土壤有机质分子的合成,进而对汞的甲基化进程产生影响。一般认为土壤酸度增加,汞离子的有效性增强,甲基化程度会提高。在酸性或中性条件下汞的甲基化产物是一甲基汞,而在碱性条件下的产物则是挥发性更高的二甲基汞^[49]。Lee等^[50]研究表明当土壤 $\text{pH}>4.5$ 时,随着pH的升高汞的甲基化进程会受到抑制,甲基汞的浓度减小;而当 $\text{pH}<4.5$ 时,甲基汞的浓度会迅速增加。这可能是因为低pH条件有利于土壤中腐植酸及富里酸等低分子有机酸的大量合成,腐植酸会显著提高汞的有效性,促进甲基化因子的甲基化反应,而低分子的富里酸则是影响汞甲基化过程中最活泼的甲基化试剂。因此,腐植酸及富里酸含量迅速增加会加剧汞甲基化反应的进行,致使酸性条件下甲基汞的浓度迅速增加。Beutel等^[51]也认为酸性条件会刺激沉积物中汞的甲基化进程,土壤具有与沉积物相似的生态条件,所以土壤环境中汞的甲基化作用可能

与沉积物中表现出一定的相似性。但Steffan等^[52]认为酸性条件下沉积物中汞的甲基化进程会受到抑制。可能是由于酸性条件下硅胶形成的硅胶可吸附带正电荷的汞离子,致使汞的甲基化进程受到抑制。甚至还有观点认为土壤pH并不能影响汞的甲基化进程^[53]。因此,土壤pH对汞甲基化过程的影响机制还有待进一步研究。

3 结论及展望

(1)汞在土壤中主要以无机化合态的形式存在,但金属汞与有机结合态汞的有效性及危害性显著高于无机化合态汞。

(2)土壤pH通过影响土壤汞的存在形态影响其生物有效性,进而影响汞在土壤中的迁移转化能力。酸性条件可能会使土壤中汞的有效态含量增加,生物有效性提高,迁移能力增强;碱性条件则与之相反。

(3)土壤pH对汞的吸附-解吸过程影响较大,pH的增加通常会使黏土矿物或有机质表面的负电荷增加,致使静电吸附变为结合力更强的专性吸附,有机质-汞络合物的稳定性增强,迁移能力减弱。

(4)土壤pH对汞的络合-整合、氧化-还原及甲基化反应的影响机理分别体现在离子竞争吸附、价态变化以及甲基化促使因子的合成等方面,低pH条件下 H^+ 与 Hg^{2+} 的竞争吸附加剧, Hg^{2+} 被还原成 Hg^0 ,低分子有机酸大量合成,导致汞的迁移能力增强,反之汞的迁移能力减弱。

目前学界对重金属Hg在土壤中的迁移转化行为进行了大量研究,并取得了显著成果,但仍有一些问题需要深入研究。

(1)土壤环境的复杂性和多样性使得土壤中汞的各形态含量处在一种动态变化中,难以定量分析。因此,后续研究应进一步量化分析土壤汞的各形态含量,确定其生物有效性,并探索不同土壤环境下汞形态的转化机理,从而为控制土壤中汞的迁移转化提供理论支撑。

(2)甲基汞从土壤向植物体内的传输、转移以及基因表达等过程和机理目前尚未有统一的结论或解释,可考虑联合分子生物学中的同位素示踪技术对甲基汞的迁移转化过程进行验证,并剖析其在微观条件下的迁移转化机制。

(3)目前关于重金属汞在土壤中迁移转化的影响因素主要集中在单因子方面的研究,但单因子难以表达土壤的真实环境。对共存重金属及其他阴、阳离子

等联合影响的研究较少,因此今后应加强多因子的联合影响研究。

(4)重金属汞在土壤中迁移转化的定量模型目前研究较少,且多集中于单一介质环境,很少考虑多介质的影响,比如土-水介质、土-气介质等。因此,为更加准确地阐述重金属汞在土壤中的迁移转化行为,今后应建立汞在多介质中迁移转化的联合数学模型。

参考文献:

- [1] 徐建明, 孟俊, 刘杏梅, 等. 我国农田土壤重金属污染防治与粮食安全保障[J]. 中国科学院院刊, 2018, 33(2):153-159.
XU Jian-ming, MENG Jun, LIU Xing-mei, et al. Control of heavy metal pollution in farmland of China in terms of food security[J]. *Bulletin of Chinese Academy of Sciences*, 2018, 33(2): 153-159.
- [2] 文雪琴, 迟清华. 中国汞的地球化学空间分布特征[J]. 地球化学, 2007, 36(6):621-627.
WEN Xue-qin, CHI Qing-hua. Geochemical spatial distribution of mercury in China[J]. *Geochimica*, 2007, 36(6):621-627.
- [3] 荆延德, 赵石萍, 何振立. 土壤中汞的吸附-解吸行为研究进展[J]. 土壤通报, 2010, 41(5):1270-1274.
JING Yan-de, ZHAO Shi-ping, HE Zhen-li. A review on the studies on mercury adsorption-desorption behavior in the soil[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2010, 41(5):1270-1274.
- [4] Ghasemidehkordi B, Malekiran A A, Nazem H, et al. Concentration of lead and mercury in collected vegetables and herbs from Markazi Province, Iran: Non-carcinogenic risk assessment[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2018, 113:204-210.
- [5] 何熙, 蔡叶茂, 刘志祥. 三峡库区消落带土壤汞的研究现状[J]. 三峡环境与生态, 2012, 34(4):15-19.
HE Xi, CAI Ye-mao, LIU Zhi-xiang. Status quo of researches on soil mercury at the water-level-fluctuating zone in the Three Gorges Reservoir area[J]. *Environment and Ecology in the Three Gorges*, 2012, 34(4):15-19.
- [6] 杨燕娜, 温小乐. 土壤汞污染及其治理措施的研究综述[J]. 能源与环境, 2006(3):9-11.
YANG Yan-na, WEN Xiao-le. Review of soil mercury pollution and its control measures[J]. *Energy and Environment*, 2006(3):9-11.
- [7] Nezhad M T K, Mohammadi K, Gholami A, et al. Cadmium and mercury in topsoils of Babagorogor watershed, western Iran: Distribution, relationship with soil characteristics and multivariate analysis of contamination sources[J]. *Geoderma*, 2014, 219/220:177-185.
- [8] Lynam M M, Dvonch J T, Hall N L, et al. Spatial patterns in wet and dry deposition of atmospheric mercury and trace elements in central Illinois, USA[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, 21(6): 4032-4043.
- [9] Fu X W, Zhang H, Yu B, et al. Observations of atmospheric mercury in China: A critical review[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 2015, 15(16):11925-11983.
- [10] 王远炜, 钱建平, 莫福金. 广西南丹玉兰汞矿周边土壤-霸王草系汞含量分布及污染研究[J]. 地球与环境, 2016, 44(6):605-612.
WANG Yuan-wei, QIAN Jian-ping, MO Fu-jin. Mercury content distribution and pollution research on overlod grass system in mercury surrounding soil of Nandan Yulan area, Guangxi, China[J]. *Earth and Environment*, 2016, 44(6):605-612.
- [11] Mukherjee A B, Zevenhoven R, Brodersen J, et al. Mercury in waste in the European Union: Sources, disposal methods and risks[J]. *Resources Conservation and Recycling*, 2004, 42(2):155-182.
- [12] Száková J, Havlíčková J, Šípková A, et al. Effects of the soil microbial community on mobile proportions and speciation of mercury (Hg) in contaminated soil[J]. *Environmental Letters*, 2016, 51(4):364-370.
- [13] Yin R S, Feng X B, Wang J X, et al. Mercury isotope variations between bioavailable mercury fractions and total mercury in mercury contaminated soil in Wanshan mercury mine, SW China[J]. *Chemical Geology*, 2013, 336(16):80-86.
- [14] Dong W M, Liang L Y, Brooks S, et al. Roles of dissolved organic matter in the speciation of mercury and methylmercury in a contaminated ecosystem in Oak Ridge, Tennessee[J]. *Environmental Chemistry*, 2010, 7(1):94-102.
- [15] 曾昭婵, 李本云. 万山汞矿区土壤汞污染及其防治研究[J]. 环境科学与管理, 2016, 41(5):115-118.
ZENG Zhao-chan, LI Ben-yun. Preliminary study on soil mercury pollution and its prevention and control in Wanshan mercury mine area[J]. *Environmental Science and Management*, 2016, 41(5): 115-118.
- [16] Sathish R, Amuthan A. Preparation, chemical analysis and sub-acute toxicity evaluation of linga pathangam (a mercury based Siddha herb-metallic drug) in rats[J]. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, 2014, 6(5): 649.
- [17] Šípková A, Száková J, Hanč A, et al. Mobility of mercury in soil as affected by soil physicochemical properties[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2015, 16(9):1-8.
- [18] Fuchsman P C, Brown L E, Henning M H, et al. Toxicity reference values for methylmercury effects on avian reproduction: Critical review and analysis[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2017, 36(2):294-319.
- [19] Boatti L, Rapallo F, Viarengo A, et al. Toxic effects of mercury on the cell nucleus of *Dictyostelium discoideum*[J]. *Environmental Toxicology*, 2017, 32(2):417-425.
- [20] Xu X H, Meng B, Zhang C, et al. The local impact of a coal-fired power plant on inorganic mercury and methyl-mercury distribution in rice (*Oryza sativa* L.)[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 223:11-18.
- [21] 王静, 肖国举, 毕江涛, 等. pH对宁夏引黄灌区盐碱化土壤重金属吸附-解吸过程的影响[J]. 生态环境学报, 2017, 26(10):1782-1787.
WANG Jing, XIAO Guo-ju, BI Jiang-tao, et al. Effect of high pH value on heavy metal adsorption and desorption process in saline-alkali land of Ningxia Yellow River irrigation region[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2017, 26(10): 1782-1787.
- [22] 郭娜, 董杰, 张菊, 等. 城区交通干道绿化带土壤-植物系统汞、砷污染研究[J]. 生态环境学报, 2017, 26(1):166-170.

- GUO Na, DONG Jie, ZHANG Ju, et al. Study on mercury and arsenic pollution of soil-plant system in urban main road green belt[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2017, 26(1): 166-170.
- [23] Liu N, Miao Y J, Zhou X X, et al. Roles of rhizospheric organic acids and microorganisms in mercury accumulation and translocation to different winter wheat cultivars[J]. *Agriculture Ecosystems and Environment*, 2018, 258:104-112.
- [24] Carvalho C M L, Chew E H, Hashemy S I, et al. Inhibition of the human thioredoxin system: A molecular mechanism of mercury toxicity[J]. *Journal of Biological Chemistry*, 2008, 283(18):11913-11923.
- [25] Monteiro R J, Rodrigues S M, Cruz N, et al. Advantages and limitations of chemical extraction tests to predict mercury soil-plant transfer in soil risk evaluations[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(14):14327-14337.
- [26] Park J H, Wang J J, Xiao R, et al. Mercury adsorption in the Mississippi River deltaic plain freshwater marsh soil of Louisiana Gulf coastal wetlands[J]. *Chemosphere*, 2018, 195:455-462.
- [27] 赵杰, 李程程, 杨周生, 等. 万山矿区土壤汞对蚯蚓的生物有效性研究[J]. *生态与农村环境学报*, 2016, 32(1):120-125.
ZHAO Jie, LI Cheng-cheng, YANG Zhou-sheng, et al. Bioavailability of mercury to earthworm (*Pheretima guillemi*) in soil of the Wanshan mining district[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2016, 32(1): 120-125.
- [28] Meng M Z, Jia L, Cheng Y T, et al. Effect of pH, temperature, and the role of ionic strength on the adsorption of mercury(Ⅱ) by typical Chinese soils[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2012, 43(11):1599-1613.
- [29] Garc a-S n M, Klouza M, Hole  Kov  Z, et al. Organic and inorganic amendment application on mercury-polluted soils: Effects on soil chemical and biochemical properties[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(14):14254-14268.
- [30] Zheng Y, Luo X, Zhang W, et al. Transport mechanisms of soil-bound mercury in the erosion process during rainfall-runoff events[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 215:10-17.
- [31] Wu F, Liu H, Zhang M, et al. Adsorption characteristics and the effect of dissolved organic matter on mercury(Ⅱ) adsorption of various soils in China[J]. *Journal of Soil Contamination*, 2017, 26(2):157-170.
- [32] 朱溪桥, 高雪松, 唐世超, 等. 不同农地利用方式土壤砷、汞累积特征分析及评价研究[J]. *农业现代化研究*, 2014, 35(2): 253-256.
ZHU Xi-qiao, GAO Xue-song, TANG Shi-chao, et al. Accumulation and evaluation of arsenic and mercury in soils under different land use[J]. *Research of Agricultural Modernization*, 2014, 35(2): 253-256.
- [33] 缪鑫, 李兆君, 龙健, 等. 不同类型土壤对汞和砷的吸附解吸特征研究[J]. *核农学报*, 2012, 26(3):552-557.
MIAO Xin, LI Zhao-jun, LONG Jian, et al. Mercury and arsenic adsorption-desorption behaviors in the different soils[J]. *Journal of Nuclear Agricultural Sciences*, 2012, 26(3): 552-557.
- [34] 王斐, 王敏, 唐景春, 等. Hg在玲珑金矿区典型农田土壤中的吸附特征研究[J]. *环境科学*, 2011, 32(9):2669-2675.
WANG Fei, WANG Min, TANG Jing-chun, et al. Absorption of Hg in typical farmland soils in the Linglong gold mining area[J]. *Environmental Science*, 2011, 32(9): 2669-2675.
- [35] 张霞忠, 袁烈梅. 汞吸附研究进展[J]. *环境污染与防治*, 2017, 39(5):563-568.
ZHANG Xia-zhong, YUAN Lie-mei. Research progress of mercury adsorption[J]. *Environmental Pollution and Control*, 2017, 39(5): 563-568.
- [36] Chen S, Wang L, Wang H, et al. Characteristics of mercury adsorption and desorption in soil and sediment around the mercury ore area[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, 11(3):1913-1919.
- [37] Gabriel M C, Williamson D G. Principal biogeochemical factors affecting the speciation and transport of mercury through the terrestrial environment[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2004, 26(3/4): 421-434.
- [38] 王磊, 胡超超, 李一夫, 等. 重金属汞在土壤中的吸附解吸特性研究[J]. *四川环境*, 2017, 36(6):1-7.
WANG Lei, HU Chao-chao, LI Yi-fu, et al. Research on adsorption and desorption characteristics of mercury in soil[J]. *Sichuan Environment*, 2017, 36(6): 1-7.
- [39] 熊丹, 林清, 赵银军, 等. 北部湾潮间带沉积物总Hg含量分布特征研究[J]. *环境科学与技术*, 2017, 40(2):195-199.
XIONG Dan, LIN Qing, ZHAO Yin-jun, et al. Distribution characteristics of total mercury content in topsoils of intertidal zone of the Beibu Gulf in Guangxi[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 40(2):195-199.
- [40] 郑顺安, 周玮, 薛颖昊, 等. 模拟降雨条件下典型土壤汞淋溶风险研究[J]. *中国环境科学*, 2017, 37(9):3489-3496.
ZHENG Shun-an, ZHOU Wei, XUE Ying-hao, et al. Effect of simulated rain on leaching behavior of mercury from 22 typical soils and key influence factors identification[J]. *China Environmental Science*, 2017, 37(9): 3489-3496.
- [41] Xu J, Kleja D B, Biester H, et al. Influence of particle size distribution, organic carbon, pH and chlorides on washing of mercury contaminated soil[J]. *Chemosphere*, 2014, 109: 99-105.
- [42] Li H L, Zhu L, Wang J, et al. Effect of nitrogen oxides on elemental mercury removal by nanosized mineral sulfide[J]. *Environmental Science and Technology*, 2017, 51(15):8530-8536.
- [43] Vudamala K, Chakraborty P. Kinetic speciation of mercury-humic acid complexes in aqueous solutions by using competing ligand exchange method[J]. *Microchemical Journal*, 2016, 126:551-557.
- [44] Randall P, Chattopadhyay S. Influence of pH and oxidation-reduction potential (Eh) on the dissolution of mercury-containing mine wastes from the sulphur bank mercury mine[J]. *Minerals and Metallurgical Processing*, 2004, 21(2):93-98.
- [45] Virtanen S, Puustinen M, Yli-Halla M. Oxidation of iron sulfides in subsoils of cultivated boreal acid sulfate soil fields-based on soil redox potential and pH measurements[J]. *Geoderma*, 2017, 308: 252-259.
- [46] Száková J, Bure ov  A, Praus L, et al. The response of mercury (Hg) transformation in soil to sulfur compounds and sulfur-rich biowaste application[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2016, 75(7):1-12.

- [47] Nam G U, Han S, Hong Y. Kinetics of divalent mercury reduction by zero-valent iron: The effects of pH, chloride, and dissolved organic carbon[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2017, 71:182-190.
- [48] Yin D L, He T R, Yin R S, et al. Effects of soil properties on production and bioaccumulation of methylmercury in rice paddies at a mercury mining area, China[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018, 68(6):194-205.
- [49] Zhao L, Anderson C W N, Qiu G, et al. Mercury methylation in paddy soil: Source and distribution of mercury species at a Hg mining area, Guizhou Province, China[J]. *Biogeosciences*, 2016, 13(8):1-31.
- [50] Lee Y H, Hultberg H, Andersson I. Catalytic effect of various metal ions on the methylation of mercury in the presence of humic substances[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1985, 25(4):391-400.
- [51] Beutel M W, Cox S E, Gebremariam S. Effects of chironomid density and dissolved oxygen on mercury efflux from profundal lake sediment [J]. *Lake and Reservoir Management*, 2016, 32(2):158-167.
- [52] Steffan R J, Korthals E T, Winfrey M R. Effects of acidification on mercury methylation, demethylation, and volatilization in sediments from an acid-susceptible lake[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1988, 54(8):2003-2009.
- [53] 郑顺安, 周 玮, 薛颖昊, 等. 污灌区盐分累积对外源汞在土壤中甲基化的影响[J]. *中国环境科学*, 2017, 37(11):4195-4201.
- ZHENG Shun-an, ZHOU Wei, XUE Ying-hao, et al. Investigating effect of salinity on methylation of exogenous mercury of soil in wastewater-irrigated area by labeling with stable isotopically enriched tracers [J]. *China Environmental Science*, 2017, 37(11): 4195-4201.

《保鲜与加工》杂志2019年征订征稿启事

中文核心期刊

中国科技核心期刊

RCCSE中国核心学术期刊

中国农业核心期刊

中国北方优秀期刊

中国学术期刊(光盘版)收录期刊

美国《化学文摘》(CA)收录期刊

英国《国际农业与生物科学研究中心》(CABI)收录期刊

英国《食品科技文摘》(FSTA)收录期刊

主管:天津市农业科学院

主办:国家农产品保鲜工程技术研究中心(天津)

国际标准连续出版物号:ISSN 1009-6221

国内统一连续出版物号:CN 12-1330/S

邮发代号:6-146 双月刊,逢单月10日出版,单价18元,全年108元。

《保鲜与加工》杂志是我国农产品采后技术研究领域的中文核心期刊,据中国知网的最新统计结果,5年复合影响因子为1.354。本刊主要报道农产品保鲜与加工相关领域基础理论、新技术、新工艺、新设备、新材料的研究成果及国内外相关行业的动态与信息。主要设置专家论坛、保鲜研究、加工研究、检测分析、信息与物流、专题论述、食品安全、技术指南、行业资讯、科普沙龙、科技前沿、政策法规等栏目。适于科技人员、农业技术推广人员、相关企业管理和技术人员、大专院校师生及广大从事保鲜与加工技术研发领域的人士参阅。

欢迎在全国各地邮局(所)或本编辑部订阅,欢迎广大读者踊跃投稿,并诚邀刊登各类相关广告。

通讯地址:天津市西青区津静公路17公里处,国家农产品保鲜工程技术研究中心(天津)《保鲜与加工》编辑部,邮编:300384

电话:022-27948711,联系邮箱:bxyjg@163.com,投稿平台:www.bxyjg.com