

腐殖酸对矿物结合汞环境迁移性的影响及其机制研究

姚爱军¹, 青长乐², 牟树森²

(1. 中山大学地理科学与规划学院, 广州 510275; 2. 西南农业大学资环学院, 400716)

摘要:腐殖酸对矿物结合汞环境迁移活性(挥发性, 植物迁移活性及水迁移活性)兼具抑制与活化的双重效应。富里酸对铁锰氧化物结合汞无论是挥发活性还是植物迁移活性及水迁移活性均表现极显著的促进效应, 而酸性淋溶将加速富里酸对硅酸盐粘土矿物结合汞的环境迁移的活化进程; 灰色胡敏酸对矿物结合汞的活化效应较弱, 并更易于对矿物汞环境活性表现抑制作用。棕色胡敏酸性质与影响介于富里酸与灰色胡敏酸之间。腐殖酸作用下, 矿物结合汞的环境迁移形态发生了改变: 元素态汞、游离的有机结合态汞和溶解态无机汞依次成为其发生大气环境迁移、土壤垂直水迁移和植物迁移最有效的形态。

关键词:腐殖酸; 矿物结合汞; 环境迁移性

Effects of humus on environmental mobility of mineral bound mercury

YAO Ai-Jun¹, QING Chang-Le², MOU Shu-Sen² (1. The Institute of Geographic Sciences and Planning, Zhongshan University 510275, China; 2. The Institute of Resources and Environment, Southwest Agricultural University 400716, China). *Acta Ecologica Sinica*, 2004, 24(2): 274~277.

Abstract: Humus including fulvic acid, brown humic acid and grey humic acid had either suppressing or activating effects on the environmental mobility such as atmospheric volatilization, soil vertical transport and plant uptake of five types of mineral bound Hg ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Hg}$, $\text{MnO}_2\text{-Hg}$, $\text{CaCO}_3\text{-Hg}$, kaolinite-Hg and bentonite-Hg). Fulvic acid could dramatically promote the environmental mobility of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Hg}$ and $\text{MnO}_2\text{-Hg}$, while acid leaching could accelerate such activating processes of fulvic acid acted on silicate mineral bound Hg. The activating effects of grey humic acid on the mineral bound Hg was the modest, furthermore, it was prone to suppress or retard the environmental mobilization of mineral bound Hg. The effect of brown humic acid was moderate. Under the influence of the humus, the environmental transferring forms of the mineral bound Hg were changed: Elemental Hg, mobile humus bound Hg and soluble inorganic Hg became the most environmental mobile forms for mineral bound Hg in atmospheric volatilization, soil vertical transport and plant uptake respectively.

Key words: environmental mobility; humus; mineral bound Hg

文章编号: 1000-0933(2004)02-0274-04 中图分类号: S154.1, X173 文献标识码: A

在酸沉降区, 农田生态系统中的汞污染问题日益突出。其中农田蔬菜可食部分含汞量出现超标, 已引起人们的关注^[1]。农田蔬菜的汞源, 主要有气汞与土汞两种形式, 除大气传输的汞, 土壤库, 这一陆生生态系统中最大的汞库是否在受到不断的启动或活化, 并通过气态、液态与固体吸附态源源不断向大气、陆生以及水生生态系统迁移? 业已证明, 农业土壤中的汞绝大多数为矿质固定态, 活性极低, 要启动它们的活性, 必须增进其溶解, 而土壤中大量且稳定存在的增溶剂主要是腐殖酸。此外, 许多外源腐殖酸如污水、污泥以及有机物料在农田生态系统中的不断投放, 其对土壤汞及其它重金属环境迁移活性的潜在影响已不容忽视。有关腐殖酸对土壤汞向大气迁移、土壤垂直水迁移以及植物迁移综合影响效应研究国内外尚不多见。本研究通过对不同形态腐殖酸对土壤矿质固定态汞环境迁移性的影响进行探讨, 旨在探明腐殖酸对各类型土壤中重金属环境活性的影响效应, 从而

基金项目: 国家教委博士点基金资助项目(970601); 中山大学青年教师科研启动基金资助项目

收稿日期: 2002-11-24; 修订日期: 2003-07-19

作者简介: 姚爱军(1970~), 女, 山东邹平人, 博士, 副教授, 主要从事环境土壤化学、土壤电化学研究与教学。E-mail: ajyao@126.com

Foundation item: the Doctorate Foundation of State Education Commission (No. 970601) and Research Initiate Foundation of Zhongshan University

Received date 万方数据 Accepted date: 2003-07-19

Biography: YAO Ai-Jun, Ph. D., Associate professor, Major research field are environmental soil chemistry and soil electrochemistry.

为抑制陆生生态系统中土壤重金属库向陆生和水生食物链迁移提供新的依据。

1 材料与方法

1.1 矿物结合态汞的制备 分别在 CaCO_3 (A. R), Fe_2O_3 (A. R), MnO_2 (A. R), 高岭土和膨润土中投加 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液,混匀,使其含 Hg 量达 $8\mu\text{g Hg}^{2+}/\text{g}$ 矿物。室温下陈化 7 周,风干,磨细,过 0.25mm 筛,备用。

1.2 3 种腐殖酸的制备方法 对腐殖酸钠,基于其各组分溶解特性的不同,按 Stevenson^[2]方法进行分离,获得富里酸(Fulvic Acid),棕色胡敏酸(Brown Humic Acid)和灰色胡敏酸(Grey Humic Acid)。具体方法:将腐殖酸钠溶于碱,加酸酸化(调 pH 至 2)后静置,不能沉淀者为富里酸,沉淀者为胡敏酸。离心,将二者分离。进一步将胡敏酸溶于碱,投加电解质 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$,静置,离心,不能沉淀者为棕色胡敏酸,沉淀者为灰色胡敏酸。3 种腐殖酸组分的纯化处理见文献^[3]。

1.3 试验方法

(1)试验设置 在各矿物结合汞以及离子态 Hg^{2+} 中分别投加 3 种腐殖酸,同时设置不加腐殖酸的对照处理。进行汞的挥发扩散与吸收试验、植物吸收活性试验及土柱水迁移活性试验。

(2)腐殖酸对矿物结合汞挥发活性影响试验方法 扩散吸收法,参见文献^[3]。

(3)腐殖酸对矿物结合汞植物可吸收活性影响试验 供试作物为地葵(*Basella* sp.),以石英沙培匀苗 4 周后,选择均匀一致,生长健壮者供试。水培试验方法及分析方法参见文献^[4]。

(4)腐殖酸对矿物结合汞土柱水迁移活性影响试验 土柱淋洗方法及分析方法,参见文献^[5]

2 结果与讨论

2.1 腐殖酸对矿物结合态汞环境挥发性的影响

在 5 种矿物结合汞中分别投加 3 种腐殖酸后,汞的挥发率出现不同程度的变化,见图 1。富里酸对矿物结合汞挥发性的影响因矿物类型而异,对铁、锰氧化物结合汞的挥发表现极显著的促进作用,使其挥发率由 5.22% 和 3.18% 增长到 49.8% 和 60.5%;高岭土结合汞的挥发率也因富里酸的存在而上升了 8.7%。相对地,富里酸对膨润土结合汞和碳酸钙结合汞的挥发表现抑制作用。推测这可能由于二者所含丰富的盐基离子如 Ca^{2+} 一方面占据富里酸的活性位点,使其活性钝化,另一方面盐基离子的桥键作用也促进富里酸与矿物间的结合或覆盖^[6],造成富里酸对二者所结合汞挥发的一种屏蔽效应。

棕色胡敏酸对各矿物结合汞的挥发一般表现促进作用,但其促进能力远较富里酸弱。与对照相比,各矿物汞挥发率分别增长 4.65%~20.72%。棕色胡敏酸对氧化铁结合汞的挥发略有抑制,其挥发量仅为对照的 94.8%。灰色胡敏酸对 $\text{CaCO}_3\text{-Hg}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Hg}$ 和 $\text{MnO}_2\text{-Hg}$ 的挥发表现抑制,使其挥发量分别为对照的 91.7%, 87.9% 和 40.9%;对高岭土结合汞和膨润土结合汞的挥发则表现一定促进作用,二者挥发量分别为对照的 2.0 倍和 1.2 倍。可见,腐殖酸对矿物结合态汞挥发性的影响兼具抑制与活化的双重效应,并因腐殖酸及矿物类型不同而异;富里酸对铁锰氧化物结合汞和高岭土挥发活性具明显的活化效应;而灰色胡敏酸对矿物汞挥发活性影响较弱,且不论抑制还是活化,均未根本改变矿物汞本身活性。棕色胡敏酸活性与灰色胡敏酸接近,但活性相对更高。

2.2 腐殖酸对矿物结合态汞植物可吸收性的影响

在短短的 14d 时间内,3 种腐殖酸对 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Hg}$ 和 $\text{MnO}_2\text{-Hg}$ 的生物活性均表现明显的促进作用(图 2),且促进能力为富里酸>棕色胡敏酸>灰色胡敏酸,其中富里酸使氧化铁结合汞的植物活性增长 1.6 倍,更使氧化锰结合汞的植物活性猛增 3.8 倍,

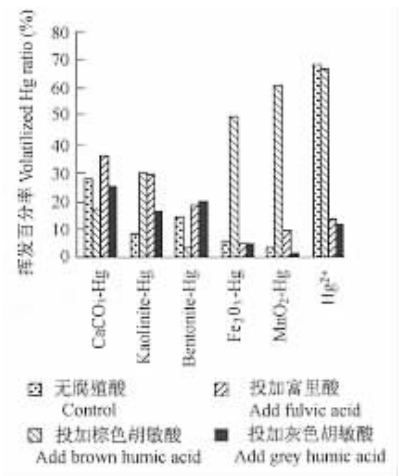


图 1 腐殖酸对矿物结合态汞挥发率的影响

Fig. 1 Effects of humus on the volatility of mineral bound Hg

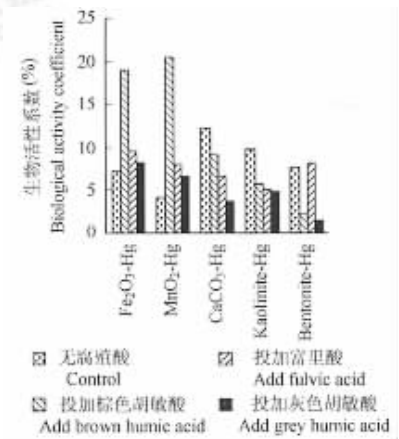


图 2 腐殖酸对矿物汞生物活性的影响

Fig. 2 Effects of humus on the biological activity of mineral bound Hg

生物活性系数:以离子态汞的植物活性为 100,各处理植株吸汞量与离子态汞的植物吸收量之百分比即为该处理汞的生物活性系数

表明富里酸是铁锰氧化物结合汞强有力的活化剂,它们相互作用释放的汞将是土壤活性汞的重要来源。灰色胡敏酸与棕色胡敏酸对铁锰氧化物结合汞的活化效应相对和缓,但仍使其植物活性提高 11%~86.1%。棕色胡敏酸对膨润土结合汞表现了微弱的活化效应;3 种腐殖酸对其它矿物结合态汞的活性则表现抑制,其抑制能力为灰色胡敏酸>棕色胡敏酸>富里酸。

分别就各处理培养液中汞存在形态与其植物活性进行相关分析。结果发现:培养液中溶解性总汞对植株汞的贡献最大。其中,又以无机汞的植物活性为最高($r=0.560^{**}$),溶解性有机态汞虽具一定的植物活性($r=0.213$),但未达显著水平。因此,溶解态无机汞是最有效的植物可吸收形态。腐殖酸对矿物结合汞生物活性的影响,则与其对矿物汞的络合溶解能力以及所形成的有机络合汞解离为无机汞的能力密切相关^[4]。

2.3 腐殖酸对矿物结合态汞垂直迁移性的影响

酸性淋洗条件下,因腐殖酸的添加,各矿物结合汞在土柱系统中的分布随之发生改变,见图 3。富里酸能促进各矿物结合汞的迁移,使其在土柱中的驻留比例下降,淋出汞和挥发损失汞增加。 Fe_2O_3 -Hg, MnO_2 -Hg 的水迁移性与气迁移(挥发损失部分)一样,均因富里酸的投加而增强。富里酸对膨润土汞和碳酸钙结合汞的水迁移与气迁移亦起促进作用。但在挥发试验中,富里酸对二者挥发性则表现抑制作用。可见,酸性淋洗过程是加速富里酸活化膨润土结合汞和碳酸钙结合汞的重要条件。

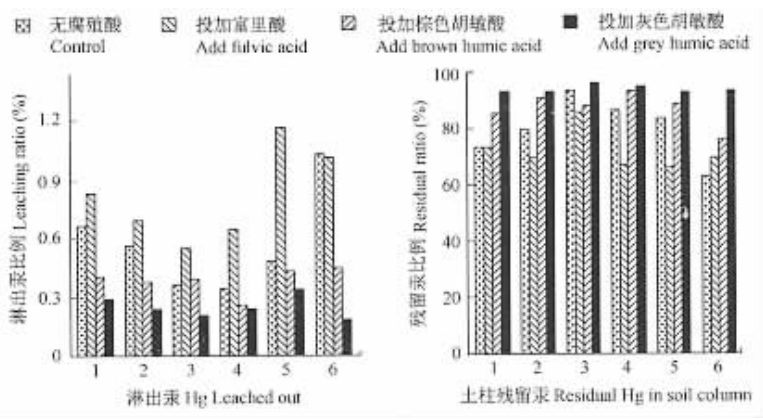


图 3 腐殖酸对矿物结合汞在土柱系统中分布的影响

Fig. 3 Effects of humus on the distribution of mineral bound Hg in the soil column system

1. $CaCO_3$ -Hg; 2. Kaolinite-Hg; 3. Bentonite-Hg; 4. Fe_2O_3 -Hg; 5. MnO_2 -Hg; 6. Hg^{2+}

在富里酸作用下,各矿物结合汞的土柱迁出率,即富里酸促进各矿物结合态汞发生迁移的大小(力度)顺序为 Fe_2O_3 -Hg (19.7%)> MnO_2 -Hg(17.2%)>高岭土-Hg(10.0%)> 膨润土-Hg(7.73%)> $CaCO_3$ -Hg (0.46%),进一步证明富里酸对氧化物结合汞的水迁移活化能力超过对硅酸盐结合汞的活化。

除膨润土汞外,棕色胡敏酸使其它矿物结合汞在土柱中的驻留与对照相比显著增加,迁出量大大降低,无论是挥发迁移还是水迁移都受到抑制。各矿物汞在土柱中的驻留率增长幅度依次为 $CaCO_3$ -Hg (11.8%)>高岭土汞 (11.5%)> Fe_2O_3 -Hg (6.7%)> MnO_2 -Hg(5.30%)> 膨润土汞 (-11.9%)。与其它矿物结合态汞相比,棕色胡敏酸对 2:1 型粘土矿物结合态汞迁移活性的促进表现突出。

尽管棕色胡敏酸能使矿物结合汞在土柱中的驻留增多,淋出总量下降,各矿物汞的淋出却均随淋洗的进行而呈增长势头(图 4)。表明棕色胡敏酸对矿物结合态汞的水迁移的抑制实质上是延缓其迁移速度而已,随着淋洗的进行,矿物汞仍有继续淋出的可能。

灰色胡敏酸能够显著抑制各矿物汞的垂直迁移。它使各矿物结合汞土柱残留率增长 2.95%~19.7%,挥发损失率下降 2.78%~29.62%,淋出汞量则为原矿物结合汞淋出量的 39.1%~84.7%。与富里酸和棕色胡敏酸相比,灰色胡敏酸能够显著增强矿物汞驻留于土柱的能力,抑制其水迁移。

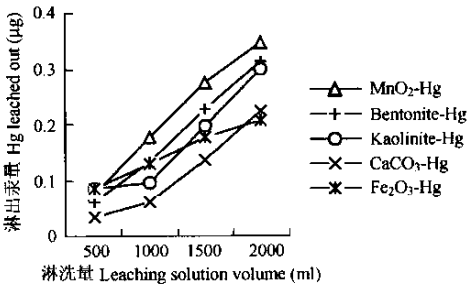


图 4 棕色胡敏酸作用下各矿物汞的淋出随淋洗量的变化

Fig. 4 Hg leached out with the effluent under the influence of brown humic acid

各处理淋出汞中,86.2%~94.7%是游离有机结合态,表明游离态有机结合汞是土壤中最主要也是最有效的水迁移形态。在淋洗过程中,发生了矿物汞由无机态向有机态的转变,推断腐殖酸在这其中起了促进矿物结合汞向有机结合汞转化的作用,而不同腐殖酸对矿物汞水迁移性的影响差异,则与其夺取矿物汞形成有机结合汞的能力,以及所形成的有机结合汞的水迁移性密切相关^[5]。

References:

[1] Qing C L, and Mou S S. Depression of soil mercury entering terrestrial food chain. *Acta Scientiae Circumstantiae*,1995, **15**(2):148~155.

[2] Stevenson F J. *Humus Chemistry*. John Wiley & Sons,1982.

[3] Yao A J, Qing C L and Mou S S,Effects of humus on the volatility of mineral bound Hg. *Acta Pedologica Sinica*,1999, **36**(4):477~483.

[4] Yao A J, Qing C L and Mou S S,Effect of humus on the plant activity of mineral bound Hg. *China Environmental Science*,2000, **20**(2): 215~219.

[5] Yao A J, Qing C L, Mou S S. Effect of humus on activity of mineral-bound Hg* Ⅲ. Effect on leachability and transfer of mineral-bound Hg under acid leaching condition. *Pedosphere*, 2000, **10**(1):. 53~60.

[6] Chandrika Varadachari. Some aspects of clay-humus complexation: effect of exchangeable cations and lattice charge. *Soil Science*,1991, **151**(3):220~227.

[7] Lucotte M, *et al.* Anthropogenic mercury Enrichment in remote lakes of Northern Quebec (Canada). *Water, Air and Soil Pollution*, 1995, **80**:67~76.

参考文献:

[1] 青长乐,牟树森. 抑制土壤汞进入陆生食物链. *环境科学学报*,1995, **15**(2):148~155.

[3] 姚爱军,青长乐,牟树森. 腐殖酸对矿物结合汞挥发活性的影响. *土壤学报*,1999, **36**(4):477~483.

[4] 姚爱军,青长乐,牟树森. 腐殖酸对矿物结合汞植物有效性的影响. *中国环境科学*,2000, **20**(2):215~219.