

汞矿区稻田土壤汞形态分布特征及对甲基化的影响

陆本琦^{1,2}, 刘江^{1*}, 吕文强³, 黎珊^{1,2}, 冯新斌¹, 孟博¹1. 中国科学院 地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室 贵阳 550081;
2. 中国科学院大学 北京 100049; 3. 贵州师范学院 地理与资源学院 贵阳 550018

摘要: 汞污染区稻米甲基汞超标现象普遍存在。汞在土壤中的形态分布被认为是影响甲基化过程的重要因素之一。本研究选取贵州省万山废弃汞矿区和土法炼汞区为研究区域,在水稻生长期对稻田土壤剖面中总汞、甲基汞及形态汞进行测定,结合土壤环境因子指标,讨论土壤汞形态分布特征对甲基化的影响。研究表明,汞矿区稻田土壤中总汞和甲基汞均表现出随土壤深度加深而逐渐降低的趋势,且主要以有机结合态和残渣态形式存在,占总汞的98%以上。在废弃汞矿区,不同形态汞可能会转化为生物难以利用的形态:溶解态与可交换态、特殊吸附态与氧化态汞可能先转变为有机结合态,再转变为残渣态汞。在土法炼汞区表现为硫酸盐还原与铁还原过程驱动的汞甲基化过程,并且有机结合态汞可能也参与了甲基化过程。

关键词: 汞; 甲基汞; 稻田土壤; 汞形态

中图分类号: P595 文章编号: 1007-2802(2021)03-0690-09 doi: 10.19658/j.issn.1007-2802.2021.40.015

Distribution Characteristics of Mercury Occurrences in the Paddy Soil of Hg Mining Area and its Effect on Mercury Methylation

LU Ben-qi^{1,2}, LIU Jiang^{1*}, LYU Wen-qiang³, LI Shan^{1,2}, FENG Xin-bin¹, MENG Bo¹1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;
3. School of Geography and Resources, Guizhou Education University, Guiyang 550018, China

Abstract: The concentration of methylmercury (MeHg) in rice is usually high in mercury (Hg) contaminated areas. The Hg occurrence in soil is considered as an important factor influences methylation processes. This study analyzed total Hg (THg), MeHg, Hg occurrences and environmental factors in the rice paddy soil profiles from an abandoned mercury mining area and an artisanal mining area in Wanshan, Guizhou, and discussed effects of soil's Hg occurrences on methylation. Results showed that concentrations of THg and MeHg in paddy soils decreased gradually along the soil profiles. Organic-bound and residual Hg forms were predominated forms, accounting for more than 98% of THg in soils. In the abandoned Hg mining area, Hg immobilized by transforming processes of from soluble, exchangeable, specifically sorbed, or/and oxide-bound Hg forms to the organic-bound Hg form and even to the residual Hg form. In the artisanal mining area, the Hg methylation were mediated by sulfate reduction and iron reduction, and the organic-bound Hg might have been involved in the methylation process.

Key words: mercury; methylmercury; rice paddy soil; mercury fractions

0 引言

2020) ,由此导致的人群甲基汞暴露风险不容忽视 (Qiu et al. ,2008; Feng et al. ,2008; Zhang et al. , 汞污染区稻米普遍富含甲基汞 (Zhao et al. , 2010; Li et al. ,2015) 。稻米中的甲基汞主要来源

收稿编号: 2020-174 2020-10-19 收到 2020-10-26 改回

基金项目: 国家自然科学基金项目(U1612442, 42022024, 41931297); 中国科学院西部青年学者 A 类项目

第一作者简介: 陆本琦(1995-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 稻田土壤汞形态转化。E-mail: lubenqi@mail.gyig.ac.cn.

* 通信作者简介: 刘江(1989-), 男, 博士后, 研究方向: 汞生物地球化学循环。E-mail: liujiang@mail.gyig.ac.cn.

于土壤(Meng et al., 2010, 2011, 2012, 2014),而土壤中的甲基汞主要由无机汞的原位甲基化作用产生(Zhao et al., 2016a, 2016b, 2020),使得稻田生态系统中汞的甲基化作用成为研究的重点(Zhao et al., 2020)。然而,通过对贵州万山汞矿区稻田土壤中总汞与甲基汞的含量分析发现,总汞与甲基汞含量之间并不具有相关性(Zhao et al., 2016a, 2016b; 高令健等, 2020),说明单纯的总汞含量并不能够反映稻田土壤中甲基汞的污染程度,而取决于不同形态汞的生物有效性(Graham et al., 2012; Zhao et al., 2016a, 2016b, 2020; 冯新斌等, 2013; 孟博等, 2020; 高令健等, 2020)。

一般认为,土壤中的溶解与可交换态汞的活性很高,并容易形成硫化物络合态汞(Hg-S) [如 $\text{Hg}(\text{SH})_2^0$ 、 HgSHOH^0 和 $\text{Hg}(\text{SR})_2^0$]及天然有机质结合态汞(NOM-Hg^{2+})。这些汞形态可以通过被动扩散或者主动运输等途径进入微生物体内参与甲基化反应(Schaefer et al., 2011; Zhang et al., 2012; Hsu-Kim et al., 2013)。有研究者将同位素示踪技术应用用于河口沉积物培养试验和微生物纯培养体系,发现游离态汞、天然有机质结合态汞与硫化亚铁吸附态汞较难溶的硫化汞表现出较高的甲基化速率(Jonsson et al., 2012)。纳米颗粒态硫化汞由于其较小的粒径,也能够进入微生物体内并参与甲基化反应,且甲基化速率较高(Zhang et al., 2012)。说明除溶解与可交换态汞外,部分有机结合态汞、特殊吸附态汞以及粒径较小的硫化汞均具有一定的生物有效性。然而,目前针对稻田土壤中汞的形态分布特征及其对甲基化的影响尚不明确,这制约了我们对于汞污染区稻田土壤中汞的甲基化过程的认识。

基于此,本研究以贵州省铜仁万山废弃汞矿区和土法炼汞区稻田土壤为研究对象,在明确汞矿区稻田土壤剖面中总汞与甲基汞含量分布的前提下,探讨不同汞形态在稻田土壤剖面的分布特征及其与环境因子的关系,阐明稻田土壤中不同汞形态与甲基化反应之间的关系,从而进一步了解稻田土壤中汞的甲基化过程,为汞污染区农田土壤的修复与安全利用提供理论依据。

1 研究区与研究方法

1.1 研究区概况

本次研究选取贵州省铜仁市万山区四坑(SK: $109^\circ 11' 30'' \text{E}$, $27^\circ 33' 50'' \text{N}$)与垢溪(GX: $109^\circ 11' 52''$

E , $27^\circ 30' 50'' \text{N}$)两地水稻田为汞污染研究区,选取贵阳市花溪区(HX: $106^\circ 30' 52'' \text{E}$, $26^\circ 25' 6'' \text{N}$)广兴村水稻田为对照区。万山汞矿位于贵州万山特区,是国内最大的汞工业基地,被誉为中国“汞都”。万山境内的汞大规模开采冶炼历史长达630年。自20世纪80年代,随着汞资源的逐渐枯竭,汞矿生产规模日趋缩小,至2002年5月汞矿实施政策性关闭破产。该区域存在两种典型的汞污染区,即废弃汞矿区和土法炼汞区。其中,四坑为废弃汞矿区(大规模开采后废弃的露天矿坑重新作为稻田进行耕种),冶炼废渣为主要汞污染源,其土壤总汞含量较高(可达527 mg/kg)(Meng et al., 2010)。垢溪为土法炼汞区(采用简易设施炼汞,工艺落后、对汞的回收率较低,残渣、废弃物未经处理直接外排),冶炼废渣与大气沉降为主要汞污染源,表现为大气中的汞含量较高。花溪为背景区,距离贵阳城区约30 km,周边无汞污染源。

1.2 样品采集与预处理

本研究于2019年8月,在水稻生长期分别采集四坑(SK)、垢溪(GX)和对照区花溪稻田土壤剖面样品。前期对水稻生长周期中稻田土壤甲基汞含量的研究,发现在水稻种植的第40~60天内,表层稻田土壤甲基汞含量最高(Zhao et al., 2016a, 2016b),表明该时期土壤汞甲基化反应最为活跃,因此本研究选取该时期采集稻田土壤剖面样品。

使用经过预净化处理的机玻璃管(聚碳酸酯,直径:6 cm,长:60 cm)采集稻田土壤剖面样品。将有机玻璃管垂直插入稻田土壤中(深度20~30 cm),然后缓慢地将有机玻璃管从稻田中拔出。土壤剖面样品的切割在自制无氧手套袋中进行,袋内气体为高纯氩。以1 cm为间隔,将土壤剖面样品切割并分装至全新的50 mL聚乙烯离心管中。所有离心管使用Parafilm®膜进行现场密封,避光储存于低温采样箱中($3\sim 4^\circ \text{C}$),在24 h内转运至实验室进行土壤孔隙水的分离。土壤样品使用低温高速离心机以3000 rpm的转速低温(5°C)离心30 min。将分离孔隙水后的样品转移至厌氧手套箱(PLAS-LABS)中,采用一次性注射器采集孔隙水样品,使用0.45 μm 孔径注射器滤膜(Millipore)将孔隙水样品过滤至15 mL聚乙烯离心管中,用于分析孔隙水中总硫化物 $\text{S}(-\text{II})$ 、 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的浓度。其中用于测定 $\text{S}(-\text{II})$ 的孔隙水样品加入3 mL 6%的醋酸锌溶液待测;用于测定 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的样品,使用浓盐酸以2.5%的比例(V/V)酸化待测。离心分离孔隙水后

的土壤样品 经冷冻干燥后,使用玛瑙研钵研磨,并过 200 目孔径的尼龙筛后装入自封袋,用于土壤有机质、pH、总汞、甲基汞和形态汞的测定。

1.3 样品分析方法

1.3.1 总汞分析 准确称取 0.10 g 干燥土壤样品于经过预净化处理的 25 mL 比色管中,加入 5 mL 新配制的王水,在 95 °C 下水浴消解。使用冷原子吸收光谱法(CVAAS, F-732 型测汞仪)与冷原子荧光仪(CVAFS, Tekran 2500 型测汞仪)测定总汞含量(李仲根等, 2005)。

1.3.2 甲基汞分析 准确称取 0.20~0.30 g 土壤样品于 50 mL 聚乙烯离心管中,加入饱和 CuSO_4 溶液和 20% 优级纯 HNO_3 溶液浸提,使用色谱纯二氯甲烷振荡萃取甲基汞,并低温水浴将甲基汞反萃取至水相,用四乙基硼化钠进行乙基化衍生,然后采用气相色谱-冷原子荧光法(GC-CVAFS, 美国 Brook-srand Model III 型测汞仪)测定甲基汞含量(Liang et al., 1996; 何天容等, 2004)。

1.3.3 土壤中汞赋存形态测定 土壤中形态汞的测定采用优化的 Tessier 连续化学浸提法(Tessier et al., 1979),分别测定溶解与可交换态汞(F1)、特殊吸附态汞(F2)、氧化态汞(F3)、有机质结合态汞(F4)与残渣态汞(F5)(包正铎等, 2011),具体操作如表 1 所示(赵蕾, 2016)。由于 F1 和 F2 形态汞含量较低,使用原子荧光光谱法(CVAFS, Tekran 2500 型测汞仪)进行测定;而 F3、F4 和 F5 形态汞含量使用冷原子吸收光谱法(CVAAS, F-732 型测汞仪)测定汞浓度。

1.3.4 稻田土壤孔隙水中 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 $\text{S}(-\text{II})$ 的测定 稻田土壤孔隙水中 Fe^{2+} 浓度的测定为菲罗嗉显色法,使用紫外-可见分光光度计(北京元析 UV-5100B 型)在 562 nm 波长下,测定吸光度,并根据

标准曲线计算 Fe^{2+} 的浓度(Lovley and Phillips, 1987)。

稻田土壤孔隙水中 Fe^{3+} 的含量的测定,为使用盐酸羟胺还原待测样品,将所有 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ,并使用菲罗嗉显色法测定总铁(表示为 Fe^{2+})浓度。因此,稻田土壤孔隙水中 Fe^{3+} 的含量为总铁含量与对应的 Fe^{2+} 含量差值(Gibbs, 1979)。

土壤孔隙水中总硫化物 $\{\text{S}(-\text{II}) = [\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{S}]\}$ 浓度采用亚甲基蓝比色法,使用紫外-可见分光光度计(北京元析 UV-5100B 型),在 667 nm 波长下测定吸光度(Cline, 1969)。

1.3.5 土壤有机质和 pH 测定 稻田土壤中有机质(SOM)含量使用重铬酸钾氧化-硫酸亚铁滴定法进行测定(Walkley and Black, 1934)。土壤 pH 值使用经过 3 点式校正过的玻璃电极(PD-501, 上海三信仪表厂),以水土比 2.5:1 测定土壤悬浮液 pH。

1.4 质量控制与统计分析

实验过程通过平行样品分析、实验空白分析、标准工作曲线和标准物质对数据可靠性进行保障和控制。在测定过程中,每 10 个土壤样品中插入一组平行样,平行样品间总汞和甲基汞含量的相对标准偏差分别低于 4% 和 5%。用连续提取后的不同形态汞之和与直接测定得到的总汞含量计算汞形态提取实验回收率,花溪、垢溪、四坑地区汞赋存形态的回收率分别为 $94.1\% \pm 12.6\%$ 、 $71.8\% \pm 22.2\%$ 与 $104.5\% \pm 15.5\%$,说明本研究采用的连续提取法能够有效地提取得到所有的汞形态。土壤总汞标准物质采用国家土壤成分分析标准物质-黄红壤 GBW07405(GSS-5),参考值为 (0.29 ± 0.04) mg/kg,实测值为 (0.29 ± 0.01) mg/kg,回收率为 98%~105%。土壤甲基汞标准物质采用欧洲河口沉积物标准物质(ERM-CC580),参考值为 (75 ± 4) $\mu\text{g}/\text{kg}$,

表 1 土壤中不同形态汞的提取方法

Table 1 Extraction method for different Hg forms in soil

汞形态	提取剂	提取方法
F1: 溶解态与可交换态	1 mol/L $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 硝酸调节 pH 7.0	准确称取 1.0 g 土壤样品,加入 8 mL 提取试剂,室温下振荡 1 h,离心 20 min(3500 r/min),取上清液过 0.45 μm 微孔滤膜分析。剩余残渣用 8 mL 超纯水洗涤 2 次备用。
F2: 特殊吸附态	1 mol/L NaAc 冰醋酸调节 pH 5.0	经步骤 1 处理后的残留物中,加入 8 mL 提取试剂,室温下振荡 5 h,离心 20 min,取上清液分析。剩余残渣用 8 mL 超纯水洗涤 2 次备用。
F3: 氧化态	0.4 mol/L $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 用 20% HAc(V/V) 溶解	经步骤 2 处理后的残留物中,加 20 mL 提取试剂,96 °C 水浴 6 h,离心 20 min,取上清液分析。剩余残渣用 8 mL 超纯水洗涤 2 次备用。
F4: 有机结合态	H_2O_2 硝酸调节 pH 2.0	经步骤 3 处理后的残留物中,加入 8 mL 提取试剂,80 °C 水浴 2 h,再加入 3 mL 提取试剂,80 °C 水浴 3 h,离心 20 min,取上清液分析。剩余残渣用 8 mL 超纯水洗涤 2 次备用。
F5: 残渣态	王水($\text{HNO}_3:\text{HCl}=1:3$)	经步骤 4 处理后的残留物中,加入 10 mL 提取试剂,95 °C 水浴 10 min,加入 1.0 mL BrCl 后再次 95 °C 水浴 30 min。

测定值为 $(73 \pm 4.7) \mu\text{g}/\text{kg}$, 回收率介于 93% ~ 107%。本研究采用 SPSS 18.0 进行统计; 采用 t 检验和单因素方差检验(one-way ANOVA) 进行数据的差异性分析, 采用 Pearson 相关系数(r) 进行相关性分析, 显著水平为 $P < 0.05$ 。图的绘制采用 Origin 2018。

2 结果与讨论

2.1 稻田土壤汞含量

背景区(HX)、废弃汞矿区(SK) 与土法炼汞区(GX) 稻田土壤剖面总汞的含量如图 1a 所示, 表现为废弃汞矿区 [均值±标准偏差: $(37.98 \pm 9.49) \text{mg}/\text{kg}$, $P < 0.05$] > 土法炼汞区 [$(3.35 \pm 0.84) \text{mg}/\text{kg}$, $P < 0.05$] > 背景区 [$(0.25 \pm 0.06) \text{mg}/\text{kg}$, $P < 0.05$]。通过对比土壤环境质量标准(GB15618-2008) 发现, 废弃汞矿区和土法炼汞区稻田土壤总汞含量均远远超过国家土壤二级标准($0.5 \text{mg}/\text{kg}$)。

对比不同研究区土壤剖面中总汞的垂直分布可以看出, 表层土壤($0 \sim 5 \text{cm}$) 总汞含量较高, 且表现出随土壤剖面深度增加而降低的趋势。废弃汞矿区 $0 \sim 20 \text{cm}$ 深度土壤总汞含量差异并不明显, 可能是由于汞矿渣堆积后, 由于农业活动所产生的长期耕作使得 $0 \sim 20 \text{cm}$ 深度(耕作层) 土壤中汞含量较为均匀。土法炼汞区与废弃汞矿区总汞在剖面上的分布存在差异, 土法炼汞区总汞污染主要存在于土壤表层, 这是由于大量的土法炼汞活动增加了通过大气沉降进入稻田土壤中的汞(Zhao et al., 2016a, 2016b)。

三个采样点稻田土壤剖面甲基汞含量分布如图 1b 所示, 其中背景区稻田土壤中甲基汞含量最低

为 $(0.25 \pm 0.06) \mu\text{g}/\text{kg}$, 并且在土壤剖面上无规律性变化。土法炼汞区稻田土壤甲基汞含量最高, 显著高于废弃汞矿区稻田土壤 [废弃汞矿区甲基汞: $(2.29 \pm 0.57) \mu\text{g}/\text{kg}$; 土法炼汞区甲基汞: $(5.55 \pm 1.39) \mu\text{g}/\text{kg}$, $P < 0.05$]。这与废弃汞矿区和土法炼汞区稻田土壤中总汞含量分布截然不同, 废弃汞矿区稻田土壤中总汞含量较土法炼汞区高 1 个数量级, 然而甲基汞含量却仅有土法炼汞区的 41.2%。这表明稻田土壤中总汞的含量高低并不能够影响甲基汞的含量的高低, 这与赵蕾等人在万山地区的研究结果一致(Zhao et al., 2016a, 2016b)。这进一步说明, 汞污染区稻田土壤中不同汞形态在甲基化过程中的生物有效性存在差异, 能够参与甲基化反应的汞形态可能完全不同。甲基汞在土壤剖面上的垂直分布表现为: 表层较高, 随土壤深度增加而降低。这与前人研究结果一致, 即稻田土壤-水界面为汞甲基化最为活跃的区域(Zhao et al., 2016a, 2016b; Wu et al., 2020)。在土法炼汞区稻田土壤剖面中, $5 \sim 10 \text{cm}$ 处也表现出甲基汞的峰值(图 1b) 这可能与水稻根系根际圈作用有关, 由于根际圈内活跃的微生物活动与根系分泌物的释放, 该区域内土壤 pH 值低于非根际土壤, 可能存在一定的汞活化现象, 并间接地促进汞的甲基化作用(Yin et al., 2018)。

2.2 稻田土壤汞赋存形态

稻田土壤中汞的赋存形态直接影响着汞的生物有效性, 进而对汞在稻田土壤中的甲基化反应产生影响(Hsu-Kim et al., 2013)。通过优化 Tessier 连续化学浸提法(包正铎等, 2011; 赵蕾, 2016) 对三个采样点的稻田土壤进行研究发现, 背景区、废

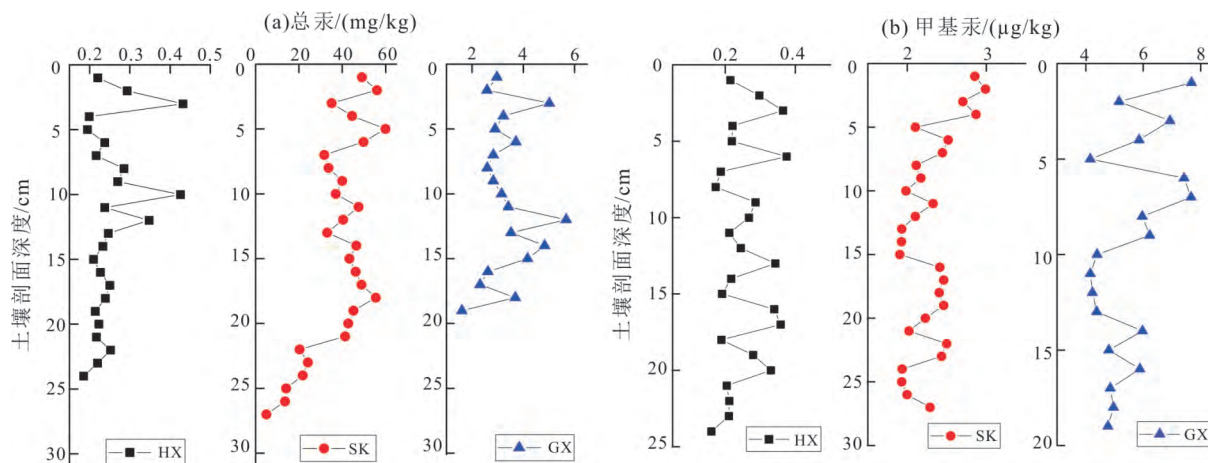


图 1 (a) 稻田土壤剖面总汞及 (b) 甲基汞含量分布特征

Fig. 1 Concentration of THg (a) and MeHg (b) in profiles of paddy soils

弃汞矿区和土法炼汞区稻田土壤剖面中的汞均以残渣态和有机结合态为主,且这两种形态汞的含量占三个采样点总汞含量的98%以上(图2)。这与课题组之前的同步辐射研究结果相近,即万山汞矿区稻田土壤中难溶态硫化汞含量可达总汞的73.4%~86.6%(Yin et al., 2016)。

除上述两种形态外,溶解与可交换态汞、特殊吸附态汞与氧化态汞在废弃汞矿区和土法炼汞区所占比例均不足1%。即使上述三种汞形态占总汞的比例非常低,但其含量依然远高于稻田土壤中甲基汞的含量,所以不可忽略。尤其是溶解与可交换态汞,其被认为是最容易被甲基化微生物利用的汞形态(Zhao et al., 2016a, 2016b, 2020)。由图2b可以看出,无论是汞污染区(包括废弃汞矿区和土法炼汞区)还是对照区,氧化态汞均明显高于特殊吸附态和溶解与可交换态汞($P < 0.05$)。值得注意的是,废弃汞矿区稻田土壤甲基汞含量显著低于土法炼汞区,然而废弃汞矿区稻田土壤中溶解与可交换态汞含量却高于土法炼汞区[废弃汞矿区溶解与可交换态汞含量为 $(1.04 \pm 0.18) \mu\text{g}/\text{kg}$;土法炼汞区溶解与可交换态汞含量为 $(0.52 \pm 0.02) \mu\text{g}/\text{kg}$]。这表明在受到汞污染的稻田土壤中,溶解态与可交换态汞并不是参与甲基反应的唯一汞形态,其他形态的汞也参与了无机汞的甲基化反应。

从土壤剖面上来看,废弃汞矿区稻田土壤的各种形态汞含量在三个研究点中最高(图3),其中特殊吸附态汞 $[(0.72 \pm 0.15) \mu\text{g}/\text{kg}] <$ 溶解态与可交换态汞 $[(1.04 \pm 0.18) \mu\text{g}/\text{kg}] <$ 氧化态汞 $[(7.17 \pm 0.86) \mu\text{g}/\text{kg}] <$ 有机结合态 $[(5.64 \pm 0.28) \text{mg}/\text{kg}] <$ 残渣态 $[(18.55 \pm 5.77) \text{mg}/\text{kg}]$ 。废弃汞矿区表层土壤中

溶解与可交换态汞在表层土壤含量最高,随后迅速下降,这可能是矿渣表面部分的汞在厌氧环境下被活化产生。已有研究发现,硫化物或者多硫化物的存在可以显著地增加难溶态硫化汞的溶解度,一部分汞会以汞-硫化物络合物或者汞-多硫化物络合物的形式进入环境中(Paquette and Helz, 1997; Jay et al., 2002)。土法炼汞区稻田土壤中各种形态(除氧化态汞)含量远远低于废弃汞矿区,且未表现出在表层土壤富集的现象。然而氧化态汞含量在土壤剖面中的分布情况与废弃汞矿区类似,可能是由于废弃汞矿区与土法炼汞区稻田土壤中的黏土矿物含量相似,土壤中与铁氧化物、锰氧化物等结合的汞含量相似,因此通过盐酸羟胺还原后测得的土壤氧化态汞含量相似。本研究通过对孔隙水中铁离子浓度的测定,发现土法炼汞区和废弃汞矿区稻田表层土壤中总铁浓度相似(表2),这也能够解释两种汞污染区稻田土壤剖面中氧化态汞含量接近。在背景区稻田,不同汞形态在土壤剖面中的分布无明显变化趋势,表现出较为均匀的垂直分布。

2.3 不同汞形态之间的转化

自然环境中不同汞形态之间会相互转化,并最终处于形态间动态平衡的状态(赵蕾, 2016)。通过对三个研究点的稻田土壤不同形态汞含量之间进行相关性分析发现(表2):废弃汞矿区残渣态汞和溶解与可交换态汞($r = 0.44, P < 0.05$)、残渣态汞和特殊吸附态汞($r = 0.46, P < 0.05$)均呈现显著正相关关系,表明二者之间存在潜在地相互转化。在还原环境中,当硫化物含量较低时,残渣态汞(主要为硫化汞)可能表现出一定的还原性溶解,转化为溶解态与可交换态汞;当稻田土壤中总铁含量较高时,

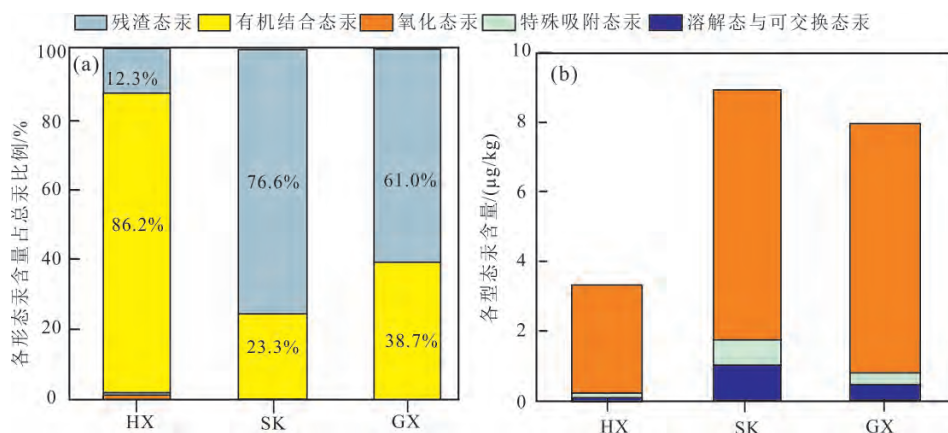


图2 (a) 稻田土壤中不同形态汞所占比例与 (b) 氧化态汞、特殊吸附态汞、溶解与可交换态汞的含量
Fig. 2 (a) Proportions of different mercury forms in paddy soils and (b) concentrations of oxide-bound mercury, specially sorbed mercury and soluble and exchangeable mercury

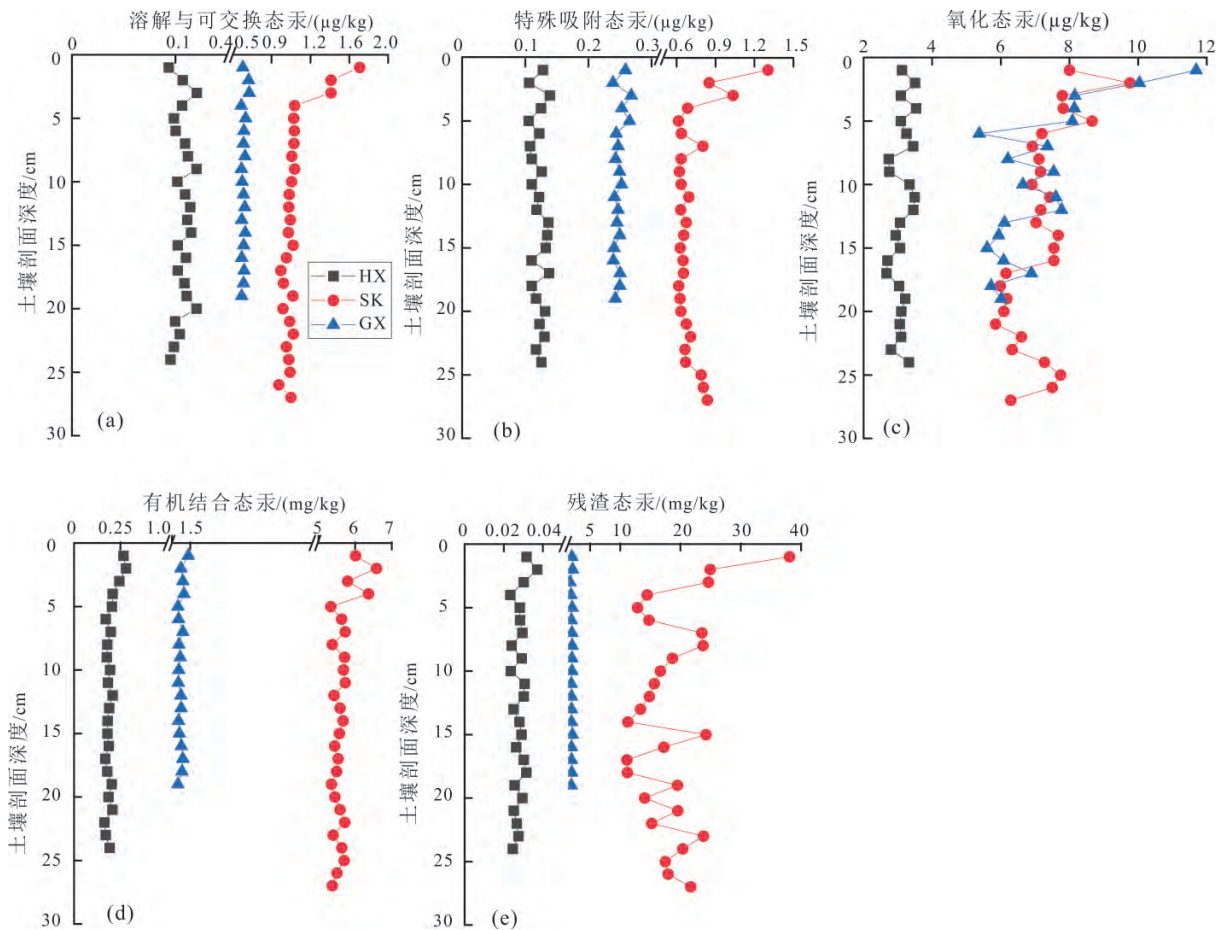


图3 稻田土壤剖面不同形态汞含量

Fig. 3 Concentrations of different Hg forms in profiles of paddy soils

表2 本研究采样点稻田土壤甲基汞及不同形态汞之间的相关性

Table 2 Correlation between MeHg and mercury forms in paddy soils from different sites

采样区		MeHg	F1	F2	F3	F4	F5
花溪(HX) n=24	MeHg	1.00	0.34	0.27	-0.04	0.08	0.16
	F1		1.00	0.19	-0.14	-0.01	0.13
	F2			1.00	-0.24	-0.21	0.08
	F3				1.00	0.56**	0.08
	F4					1.00	0.08
	F5						1.00
四坑(SK) n=27	MeHg	1.00	0.45*	0.33	0.08	0.33	0.18
	F1		1.00	0.24	0.47*	0.52**	0.44*
	F2			1.00	0.31	0.58**	0.46*
	F3				1.00	0.43*	0.22
	F4					1.00	0.22
	F5						1.00
垢溪(GX) n=19	MeHg	1.00	0.03	0.16	0.04	0.47*	-0.05
	F1		1.00	0.08	0.17	-0.14	0.22
	F2			1.00	0.40	0.33	-0.14
	F3				1.00	0.40	0.01
	F4					1.00	-0.18
	F5						1.00

注: F1 为溶解态与可交换态汞; F2 为特殊吸附态汞; F3 为氧化态汞; F4 为有机结合态汞; F5 为残渣态汞。* 和 ** 分别表示显著相关 (P<0.05) 和极显著相关 (P<0.01)。

被还原溶解的一部分汞会迅速吸附在硫铁矿物的表面,形成特殊吸附态汞(莫争等,2002)。当硫化物浓度较高时,溶解态与可交换态汞又会与硫化物结合形成难溶性的硫化汞,表现为从溶解态与可交换态向残渣态的转化(Schuster,1991)。此外,我们还发现废弃汞矿区有机结合态汞和溶解态与可交换态汞($r=0.52, P<0.01$)、特殊吸附态汞($r=0.58, P<0.01$)以及氧化态汞($r=0.43, P<0.05$)三种形态汞之间也存在显著正相关关系。说明在废弃汞矿区,土壤有机质在不同形态汞的转化过程中扮演了重要角色,有机结合态汞可能是一个重要的中间产物。这与之前的研究一致,即有机质介导了多种汞的形态转化过程,例如在溶解态汞在硫化物存在时向硫化汞转化时,有机质和硫化物表现出对汞的竞争,进而减缓了硫化汞生成的速率(Slowey,2010; Gerbig et al.,2011; Zhang et al.,2014)。在土法炼汞区的稻田土壤中,不同汞形态之间未发现显著相关关系。

2.4 环境因子与汞形态对汞甲基化的影响

土壤中的硫可与汞形成难溶的沉淀或可溶性的络合物,从而改变汞的形态,影响其迁移性进而降低汞的生物可利用性(Paquette and Helz,1997; Liu et al.,2018)。背景区、废弃汞矿区和土法炼汞区稻田土壤孔隙水中S(-II)浓度分别为(0.3 ± 0.2) $\mu\text{mol/L}$ 、(0.29 ± 0.24) $\mu\text{mol/L}$ 和(0.23 ± 0.02) mmol/L (表3),可以看出在背景区和废弃汞矿区土壤孔隙水中S(-II)浓度变化范围大,而土法炼汞区稻田土壤孔隙水中S(-II)浓度相对稳定。背景区、废弃汞矿区和土法炼汞区稻田土壤有机质含量均值分别为 $7.57\% \pm 0.22\%$ 、 $2.64\% \pm 0.48\%$ 和 $3.85\% \pm 0.35\%$,在整个土壤剖面上,垢溪的有机质含量大于四坑,这与我们发现的垢溪地区稻田土壤中有机结合态汞含量相比四坑地区要高的结果一致。铁循环对汞的迁移、转化等过程具有显著的影响,含铁矿物对 Hg^{2+} 具有良好的吸附性,从而影响 Hg^{2+} 的迁移与生物可利用性。溶解性铁或含铁矿物也可以影响汞的形态转化,如 Hg^{2+} 的还原与甲基化等(朱

爱玲等,2019)。背景区、废弃汞矿区和土法炼汞区稻田土壤孔隙水中 Fe^{2+} 浓度均值分别为(0.63 ± 0.95)、(2.77 ± 2.38)和(0.20 ± 0.40) $\mu\text{mol/L}$,可以看出废弃汞矿区 Fe^{2+} 含量最高且变化范围大,而背景区和土法炼汞区稻田土壤孔隙水中 Fe^{2+} 含量相对较低,且变化范围较小。

对三个研究点的稻田土壤甲基汞含量与不同形态汞含量之间的相关性分析发现(表1),废弃汞矿区(四坑)稻田土壤中的甲基汞含量和溶解与可交换态汞含量呈显著正相关($r=0.45, P<0.05$);而土法炼汞区稻田土壤中的甲基汞含量仅与有机结合态汞含量呈显著正相关($r=0.47, P<0.05$)。说明不同汞污染类型稻田土壤中参与甲基化作用的汞形态可能存在差异,在总汞含量高的废弃汞矿区,仍然以溶解态与可交换态为主;而在高甲基汞、高大气汞沉降的土法炼汞区,有机结合态汞可能也参与了无机汞的甲基化作用,土法炼汞区的有机结合态汞含量远大于溶解与可交换态汞的含量,可能是造成土法炼汞区总汞含量较低但甲基汞含量较高的原因。土法炼汞区的稻田土壤与废弃汞矿区稻田土壤在微生物方面存在差异(Wu et al.,2020),可能使得微生物对于土壤中的有机组分代谢存在差异(Kalbitz et al.,2003),间接地改变了有机结合态汞的生物有效性。此外,通过测定土壤环境因子指标发现,土法炼汞区和废弃汞矿区稻田土壤中的氧化还原条件存在差异(Fe^{2+} 含量及 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 的比值不同,表3),而氧化水平更高的土法炼汞区(较低的 Fe^{2+} 浓度)有可能促进了土壤有机质的氧化分解,从而有机质结合态汞在甲基化反应中更为活跃。

进一步选取0~5 cm表层稻田土壤中的环境因子、总汞、甲基汞含量,以及不同汞形态的含量进行主成分分析,得到特征根大于1的两个主成分(图4)。其中,主成分1解释了总体变量的54.3%,且总汞含量、溶解态与可交换态汞、特殊吸附态汞、有机结合态汞、残渣态汞、硫酸根浓度以及土壤pH表现出正载荷。这一主成分可能表现为稻田土壤中

表3 不同稻田表层(0~5 cm)土壤孔隙水与土壤环境因子参数

Table 3 Environmental parameters of surface soil (0~5 cm) and soil porewater in different paddy fields

采样点	S(-II) / ($\mu\text{mol/L}$)	Fe^{2+} / ($\mu\text{mol/L}$)	Fe^{3+} / ($\mu\text{mol/L}$)	SOM / %	pH
花溪(HX)	0.3 ± 0.2	0.63 ± 0.95	13.07 ± 0.93	7.57 ± 0.22	7.52
四坑(SK)	0.29 ± 0.24	2.77 ± 2.38	8.01 ± 2.02	2.64 ± 0.48	7.51
垢溪(GX)	0.23 ± 0.02	0.20 ± 0.40	6.86 ± 1.10	3.85 ± 0.35	7.53

注: S(-II)、 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 为土壤孔隙水环境因子指标; SOM和pH为土壤环境因子指标。

各形态的汞有转化为残渣态并进一步固定下来的趋势。主成分 2 解释了总体变量的 30.4% ,其中甲基汞含量、S(-II)、Fe²⁺ 浓度与氧化态 Hg 表现出正载荷,表明可能存在潜在的硫酸盐还原与铁还原驱动下汞的甲基化作用。通过样品的得分图可以看出,废弃汞矿区稻田土壤样品的得分临近第一主成分(PC1),表现为不同形态汞可能会转化为生物难以利用的汞形态,而土法炼汞区稻田土壤样品得分临近第二主成分(PC2),主要表现为较为活跃的甲基化作用,这与实际测得的稻田土壤总汞与甲基汞含量一致,即废弃汞矿区总汞含量高,但甲基汞含量偏低,而土法炼汞区总汞含量偏低,但甲基汞含量却比废弃汞矿区要高。

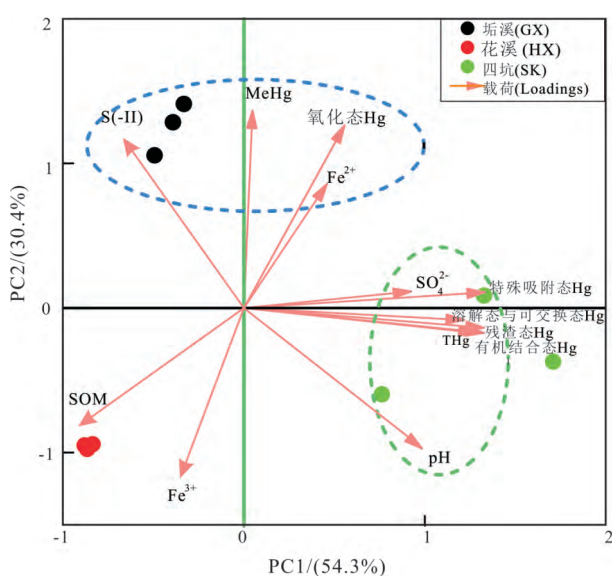


图 4 环境因子对稻田土壤汞形态影响的主成分分析
Fig. 4 Principal component analysis for the influence of environmental factors on soil Hg forms

3 结论

(1) 万山废弃汞矿区稻田土壤中总汞浓度为 (37.98±9.49) mg/kg, 甲基汞浓度为 (2.29±0.57) μg/kg; 土法炼汞区稻田土壤中总汞浓度为 (3.35±0.84) mg/kg, 甲基汞浓度为 (5.55±1.39) μg/kg。废弃汞矿区稻田土壤总汞浓度较高, 而土法炼汞区稻田土壤甲基汞浓度较高, 且总汞和甲基汞均表现出随土壤深度加深而逐渐降低的趋势。

(2) 汞矿区稻田土壤中的主要汞形态为残渣态和有机结合态, 在废弃汞矿区溶解态与可交换态汞可能为参与汞甲基化的主要汞形态; 而在土法炼汞区除了溶解态与可交换态汞, 有机结合态汞也可能参与了无机汞的甲基化过程。

(3) 环境因子对汞甲基化过程存在影响, 废弃汞矿区稻田土壤表现不同形态汞可能会转化为生物难以利用的汞形态, 因此废弃汞矿区稻田土壤中甲基汞含量更低, 而土法炼汞区汞的微生物甲基化作用更强。

参考文献(References):

Cline J D. 1969. Spectrophotometric determination of hydrogen sulfide in natural waters. *Limnology and Oceanography*, 14(3): 454-458

Feng X B, Li P, Qiu G L, Wang S F, Li G H, Shang L H, Meng B, Jiang H M, Bai W Y, Li Z G, Fu X W. 2008. Human exposure to methylmercury through rice intake in mercury mining areas, Guizhou province, China. *Environmental Science & Technology*, 42(1): 326-332

Gerbig C A, Kim C S, Stegemeier J P, Ryan J N, Aiken G R. 2011. Formation of nanocolloidal metacinnabar in mercury-DOM-sulfide systems. *Environmental Science & Technology*, 45(21): 9180-9187.

Gibbs M M. 1979. A simple method for the rapid determination of iron in natural waters. *Water Research*, 13(3): 295-297

Graham A M, Aiken G R, Gilmour C C. 2012. Dissolved organic matter enhances microbial mercury methylation under sulfidic conditions. *Environmental Science & Technology*, 46(5): 2715-2723

Hsu-Kim H, Kucharzyk K H, Zhang T, Deshusses M A. 2013. Mechanisms regulating mercury bioavailability for methylating microorganisms in the aquatic environment: A critical review. *Environmental Science & Technology*, 47(6): 2441-2456

Jay J A, Murray K J, Gilmour C C, Mason R P, Morel F M M, Roberts A L, Hemond H F. 2002. Mercury methylation by *Desulfovibrio desulfuricans* ND132 in the presence of polysulfides. *Applied and Environmental Microbiology*, 68(11): 5741-5745

Jonsson S, Skjellberg U, Nilsson M B, Westlund P O, Shchukarev A, Lundberg E, Björn E. 2012. Mercury methylation rates for geochemically relevant Hg^{II} species in sediments. *Environmental Science & Technology*, 46(21): 11653-11659

Kalbitz K, Schmerwitz J, Schwesig D, Matzner E. 2003. Biodegradation of soil-derived dissolved organic matter as related to its properties. *Geoderma*, 113(3-4): 273-291

Li P, Feng X B, Chan H M, Zhang X F, Du B Y. 2015. Human body burden and dietary methylmercury intake: The relationship in a rice-consuming population. *Environmental Science & Technology*, 49(16): 9682-9689

Liang L, Horvat M, Cernichiari E, Gelein B, Balogh S. 1996. Simple solvent extraction technique for elimination of matrix interferences in the determination of methylmercury in environmental and biological samples by ethylation-gas chromatography-cold vapor atomic fluorescence spectrometry. *Talanta*, 43(11): 1883-1888

Liu J, Jiang T, Wang F Y, Zhang J Z, Wang D Y, Huang R, Yin D L, Liu Z Y, Wang J Z. 2018. Inorganic sulfur and mercury speciation in the water level fluctuation zone of the Three Gorges Reservoir, China: The role of inorganic reduced sulfur on mercury methylation. *Environmental Pollution*, 237: 1112-1123

- Lovley D R, Phillips E J P. 1987. Rapid assay for microbially reducible ferric iron in aquatic sediments. *Applied and Environmental Microbiology*, 53(7): 1536-1540
- Meng B, Feng X B, Qiu G L, Cai Y, Wang D Y, Li P, Shang L H, Sommar J. 2010. Distribution patterns of inorganic mercury and methylmercury in tissues of rice (*Oryza sativa* L.) plants and possible bioaccumulation pathways. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58(8): 4951-4958
- Meng B, Feng X B, Qiu G L, Liang P, Li P, Chen C X, Shang L H. 2011. The process of methylmercury accumulation in rice (*Oryza sativa* L.). *Environmental Science & Technology*, 45(7): 2711-2717
- Meng B, Feng X B, Qiu G L, Wang D Y, Liang P, Li P, Shang L H. 2012. Inorganic mercury accumulation in rice (*Oryza sativa* L.). *Environmental Toxicology and Chemistry*, 31(9): 2093-2098
- Meng B, Feng X B, Qiu G L, Anderson C W N, Wang J X, Zhao L. 2014. Localization and speciation of mercury in brown rice with implications for Pan-Asian public health. *Environmental Science and Technology*, 48(14): 7974-7981
- Paquette K E, Helz G R. 1997. Inorganic speciation of mercury in sulfidic waters: The importance of zero-valent sulfur. *Environmental Science & Technology*, 31(7): 2148-2153
- Qiu G L, Feng X B, Li P, Wang S F, Li G H, Shang L H, Fu X W. 2008. Methylmercury accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) grown at abandoned mercury mines in Guizhou, China. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(7): 2465-2468
- Schaefer J K, Rocks S S, Zheng W, Liang L Y, Gu B H, Morel F M. 2011. Active transport, substrate specificity, and methylation of Hg (II) in anaerobic bacteria. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 108(21): 8714-8719
- Schuster E. 1991. The behavior of mercury in the soil with special emphasis on complexation and adsorption processes—A review of the literature. *Water Air & Soil Pollution*, 56(1): 667-680
- Slowey A J. 2010. Rate of formation and dissolution of mercury sulfide nanoparticles: The dual role of natural organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(16): 4693-4708
- Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51(7): 844-851
- Walkley A, Black I A. 1934. An examination of the degtjareff method for determining soil organic matter, and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Science*, 37(1): 29-38
- Wu Q Q, Hu H Y, Meng B, Wang B L, Poulain A J, Zhang H, Liu J L, Bravo A G, Bishop K, Bertilsson S, Feng X B. 2020. Methanogenesis is an important process in controlling MeHg concentration in rice paddy soils affected by mining activities. *Environmental Science & Technology*, 54(21): 13517-13526
- Yin D L, Wang Y M, Jiang T, Qin C Q, Xiang Y P, Chen Q Y, Xue J P, Wang D Y. 2018. Methylmercury production in soil in the water-level-fluctuating zone of the Three Gorges Reservoir, China: The key role of low-molecular-weight organic acids. *Environmental Pollution*, 235: 186-196
- Yin R S, Gu C H, Feng X B, Hurley J P, Krabbenhoft D P, Lepak R F, Zhu W, Zheng L R, Hu T D. 2016. Distribution and geochemical speciation of soil mercury in Wanshan Hg mine: Effects of cultivation. *Geoderma*, 272: 32-38
- Zhang H, Feng X B, Larssen T, Shang L H, Li P. 2010. Bioaccumulation of methylmercury versus inorganic mercury in rice (*Oryza sativa* L.) grain. *Environmental Science & Technology*, 44(12): 4499-4504
- Zhang T, Kim B, Levard C, Reinsch B C, Lowry G V, Deshusses M A, Hsu-Kim H. 2012. Methylation of mercury by bacteria exposed to dissolved, nanoparticulate, and microparticulate mercuric sulfides. *Environmental Science & Technology*, 46(13): 6950-6958
- Zhang T, Kucharzyk K H, Kim B, Deshusses M A, Hsu-Kim H. 2014. Net methylation of mercury in estuarine sediment microcosms amended with dissolved, nanoparticulate, and microparticulate mercuric sulfides. *Environmental Science & Technology*, 48(16): 9133-9141
- Zhao L, Anderson C W N, Qiu G L, Meng B, Wang D Y, Feng X B. 2016a. Mercury methylation in paddy soil: Source and distribution of mercury species at a Hg mining area, Guizhou Province, China. *Biogeosciences*, 13(8): 2429-2440
- Zhao L, Qiu G L, Anderson C W N, Meng B, Wang D Y, Shang L H, Yan H Y, Feng X B. 2016b. Mercury methylation in rice paddies and its possible controlling factors in the Hg mining area, Guizhou province, Southwest China. *Environmental Pollution*, 215: 1-9
- Zhao L, Meng B, Feng X B. 2020. Mercury methylation in rice paddy and accumulation in rice plant: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 195: 110462
- 包正铎, 王建旭, 冯新斌, 商立海. 2011. 贵州万山汞矿区污染土壤中汞的形态分布特征. *生态学杂志*, 30(5): 907-913
- 冯新斌, 陈玖斌, 付学吾, 胡海燕, 李平, 仇广乐, 闫海鱼, 尹润生, 张华, 朱伟. 2013. 汞的环境地球化学研究进展. *矿物岩石地球化学通报*, 32(5): 503-530
- 高令健, 毛康, 张伟, 崔子康, 陆本琦, 黄国培, 张军方, 冯新斌, 张华, 商立海. 2020. 贵州万山汞矿区稻田土壤汞的分布及污染特征. *矿物岩石地球化学通报*, [2020-11-11]. <https://doi.org/10.19658/j.issn.1007-2802.2020.39.087>.
- 何天容, 冯新斌, 戴前进, 仇广乐, 商立海, 蒋红梅, Liang L. 2004. 萃取-乙基化结合 GC-CVAFS 法测定沉积物及土壤中的甲基汞. *地球与环境*, 32(2): 83-86
- 李仲根, 冯新斌, 何天容, 闫海鱼, Liang L. 2005. 王水水浴消解-冷原子荧光法测定土壤和沉积物中的总汞. *矿物岩石地球化学通报*, 24(2): 140-143
- 孟博, 胡海燕, 李平, 冯新斌. 2020. 稻田生态系统汞的形态转化及同位素分馏. *矿物岩石地球化学通报*, 39(1): 12-23, 3-4
- 莫争, 王春霞, 陈琴, 王子健. 2002. 重金属 Cu Pb Zn Cr Cd 在土壤中的形态分布和转化. *农业环境保护*, 21(1): 9-12
- 赵蕾. 2016. 汞矿区稻田土壤中汞的分布特征及甲基化/去甲基化速率研究. 博士学位论文. 重庆: 西南大学
- 朱爱玲, 曹丹丹, 陈颖, 郭瑛瑛, 阴永光, 李雁宾, 刘景富, 蔡勇. 2019. 水环境中铁-汞耦合对汞生物地球化学循环的影响研究进展. *环境化学*, 38(7): 1431-1445

(本文责任编辑:刘莹;英文审校:肖保华)