

土壤和植物中的汞

Н.Г. Зырин, Т.Д. Обуховская

中国科学院南京土壤研究所

图书情报研究室编印

1982年4月

土壤和植物中的汞

Н.Г. Зырин, Т.Г. Обуховская

由于汞在工农业生产中广泛使用,而且它具有剧毒性,被公认为环境压力的指示性元素之一。近年来对于汞及其化合物污染环境的问题越来越受到人们的重视。

因为应用原子吸收光谱测定微量汞开始还不久,所以对于汞的地球化学和迁移转化规律的认识还不足。知识零散,有些认识甚至是互相矛盾的。到目前为止,研究得较多的是岩石中汞的情况(A. A. Сауков, 1946, 1972; I. Jonasson等, 1972)。

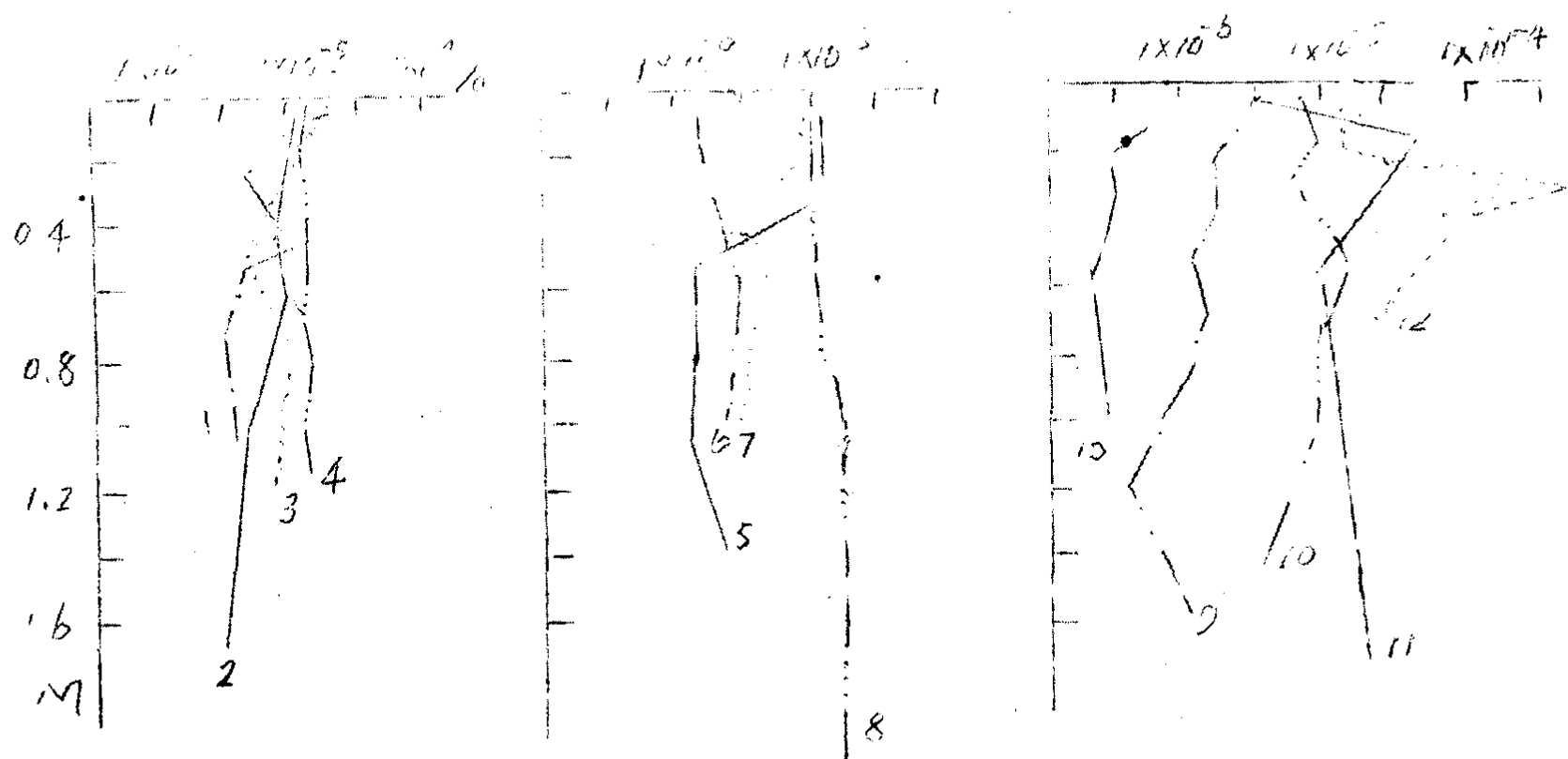
土壤中汞的含量

对土壤中汞的分布情况研究得不够,在这方面研究较多的是美国和加拿大,苏联的资料较少,而且局限于某些含汞较高的地区。但是要对土壤中汞的污染进行监测,必须弄清“正常”土壤中的自然含汞量并了解其在景观中迁移和分布规律。

不同土壤中汞的含量很不相同,从 $n \times 10^{-7}$ 到 $n \times 10^{-4}\%$ (见表)。其影响因素很多,首先决定于成土母质中汞的含量。许多研究者进行了研究但未能查明那一种沉积物中汞积累较多。只能说汞在酸性岩和粘质页岩中有稍高的趋势(A. A. Сауков, 1946; A. A. Сауков, 1972; I. Jonasson等1972; M. Horn等1966)。因此认为成土母质的影响有助于汞在土壤中均匀分布。土壤汞的含量一般为母质中的1.5—15倍(I. Jonasson等1972; J. McNeal

土壤中汞的含量 (毫克/公斤)

地区, 土壤	平均含量	幅度范围	资料来源
苏联土壤			
苏联欧洲部分土壤	0.01		А. П. Виноградов, 1957
生草灰化土 (莫斯科省)		0.04—0.75	Н. Х. Айдиньян等, 1964
生草灰化土 (阿尔泰)		0.06—0.20	В. П. Егоров等, 1960
灰色森林土 (土尔斯克省)		0.10—0.80	Н. Х. Айдиньян等, 1964
黑钙土 (库尔斯克省)		0.10—0.40	同上
栗钙土 (哈萨克斯坦)	0.0127		Р. С. Смирнова, 1975
山地棕色森林土 (北奥塞梯)		0.05—0.48	Н. Г. Зырин等, 1978
欧洲土壤			
德国	0.10	0.001—0.290	A. Stock等, 1934
瑞典	0.0601	0.004—0.992	A. Andersson, 1967
英国 (菜园土)		0.01—0.06	H. Warren等, 1969
荷兰		0.01—0.09	同上
法国 (褐土)	0.04		M. Frissel等, 1974
奥地利	0.095	0.005—0.34	J. Wimmer等, 1973
美国土壤			
农业地区	0.11		D. Klein, 1972
工业地区	0.10		同上
东部地区	0.036	0.05—0.10	G. Wiersma等, 1974
东部地区	0.071	0.055—4.60	H. Shacklette等, 1971
加利福尼亚		0.02—0.04	S. Williston, 1968
宾夕法尼亚		0.002—0.0146	J. McNeal等, 1974
加拿大土壤			
西北部		0.05—0.14	J. McKeague等, 1974
萨斯喀切温		0.01—0.06	H. Gracey等, 1974
阿尔伯塔		0.016—0.041	M. Dudas等, 1977
马尼托巴		0.015—0.053	J. Mills等, 1975
安大略		0.01—0.16	R. Frank等, 1976
日本土壤 (水稻土)	0.214	0.086—0.333	S. Gotoh等, 1977
非洲土壤	0.023		A. Andersson, 1967



某些土壤剖面中汞的分布状况图

1—4 ——山地棕色森林土（达格斯坦）；5 ——淋溶黑钙土（阿尔泰）；6 ——黑钙土（加拿大）；7 ——淋溶黑钙土（北奥塞梯）；8 ——典型黑钙土（库尔斯克省）；9 ——生草灰化土（莫斯科省）；10 ——生草灰化土（阿尔泰）；11 ——生草灰化土（莫斯科省）；12 ——腐殖质淀积灰壤（卡累利阿）；13 ——生草灰化土（加里宁省）。

等 1974)。由于汞具有其特殊的化学性质（具有亲铜性，吸附能力强，易形成络合离子，低温条件下以气态存在），汞可在某些矿石和岩石中积累，形成矿床。在苏联，由于母质影响含汞最高的土壤在顿巴斯煤矿区，其含量达 $n \times 10^{-4}$ — $n \times 10^{-3}\%$ ，大约比 Виноградов (1957) 确定的本底值高 1000 倍。阿尔泰矿区山地土壤中平均含汞量为 $2 \times 10^{-4}\%$ (В. П. Егоров 等, 1966)。火山岩风化物上发育的土壤含汞量也较高 (М. А. Карасик 等, 1966；

В. П. Морозов, 1965; Н. А. Озерова 等, 1966; R. Cadigan, 1970)。在堆积景观条件下, 不论是什么母质发育的河漫滩土壤, 其含量都较高, 一般比自成型景观条件下的土壤高 1—2 倍 (Р. С. Смирнова, 1975)。

有关汞在土壤剖面中分布方面的资料有限 (И. Х. Айдиньян, 1964; В. П. Егоров, 1966; Н. Г. Зерин 等, 1978; Т. Д. Обуховская 等, 1978; M. Dudas 等, 1976)。从图可以看出, 土壤剖面中汞含量分异最为明显的是生草灰化土。这种土壤具有淋溶型水分状况, 弱酸性, 相当高的氧化还原电位。在这种条件下, 汞以 Hg^0 、 Hg^{2+} 和 Hg_2^{2+} 的形态存在, 均为可移动态, 在土壤剖面中向下移动, 聚集在地球化学屏障中。对汞来说, 有这样几种地球化学屏障: 生物地球化学屏障 (汞在腐殖质层积累与此有关), 吸附屏障 (导致汞在淀积层积累), 以及硫化物屏障和碳酸盐屏障。

生物地球化学屏障 许多研究者指出, 汞在土壤上层富集, 使腐殖层汞的含量为其他土层的 5—10 倍 (A. Andersson, 1967; J. Wimmer 等, 1973), 然而有时这也与表层施用含汞农药和受工业污染物污染有关。但大多数情况下, 上层土壤汞的富集为土壤有机质对汞固定的结果。一些人指出, 土壤腐殖质与汞的含量之间存在着明显的相关关系 (A. Andersson, 1967; J. McKeague 等, 1974; V. Damiani 等, 1974; J. Furlan, 1974; H. Warren 等 1966; M. John 等, 1975)。相关系数 r 随土壤类型和土层不同而异。加拿大的灰化土、潜育土、排水不良的褐土和黑钙土型草甸土以及北高加索的棕色森林土的 A 层和 AB 层中, 土壤汞含量与有机质含量明显相关 ($r = 0.65—0.9$)。哈萨克斯坦黑钙土和栗钙土的 A 层中, 汞与腐殖质含量间相关不明显 ($r = 0.14$),

只见汞在表层稍有积累的趋势 (P. C. Смирнова, 1975)。阿拉乌山地褐土和栗钙土 (Э. А. Суеркулов, 1973), 加拿大的黑钙土 (H. Gracey 等, 1974; M. Dudas 等, 1977) 和苏联库尔斯克省的典型黑钙土 (Н. Х. Айдиньян 等, 1964), 其腐殖质层的汞含量甚至比底层还低。这是由于这些土壤为中性或弱碱性, 水分状况为季节性淋溶型或非淋溶型, 以及干草原和草原地带的土壤腐殖质对汞的固定较弱, 所以汞在土壤中迁移能力较差的缘故。瑞典的 Andersson (1967) 研究了汞在有机质、粘粒和溶液体系中的分布情况时指出, pH 低时以土壤腐殖质对汞的吸附为主, pH 高时则以土壤矿物对汞的吸附为主。

此外, 植物残体分解后所产生的物质成份, 以及腐殖质本身的组成和特性也影响有机质对汞的吸附量 (P. Trost, 1972)。Crecelius (1975) 指出, 80% 以上的汞为易被氧化的那部分有机质所吸附。由于土壤类型及性质不同, 腐殖质可固定全汞的 1—90% (M. Dudas 等 1977; K. Nose 等 1976)。关于湿润地区腐殖质与汞紧密结合的看法, 只能看作是一种趋势, 并非都如此 (Н. Х. Айдиньян, 1964; В. П. Егоров 等, 1966)。有人还试图阐明汞与土壤有机质结合的机制。Strohal 和 Muljer (1971) 指出, Hg^{2+} 离子与胡敏酸形成牢固但可逆的复合体, 其离解常数为 1.7×10^{-5} 。这种复合体的牢固性可用以下事实说明: 在该体系中加入 Na, Co, Ba, Mg, Fe, Al, Zn 和 Mn, 都不能将与胡敏酸结合的汞置换出; 只有加入含 Hg^{2+} 离子的无机盐时, 这种置换才有可能。同时还指出, 胡敏酸与 Hg^0 结合的能力比与 Hg^{2+} 还要强, 这说明不仅汞与腐殖质形成复合体很重要, 而且腐殖质对汞的吸附也很重要 (P. Trost 等, 1970)。有些研究者认为, 胡敏酸对汞的固定与有机质中存在 S^{2-}

($-\text{SH}-$, $-\text{SCH}_3-$, $-\text{S}-\text{S}-$) 及 $\text{Hg}-\text{S}$ 共价结合形成有机化合物有关。但是这种共价结合与汞的吸收相比要慢得多, 因此它恐怕不会起主要作用。胡敏酸可结合 2.5 毫克/克汞, 超过这一数值的过量汞, 在溶液中以 Hg^{2+} 出现 (I. Jonasson, 1970)。

随着时间的推移, 汞可从与有机质形成的复合体中消失。Szilagui (1971) 指出, 腐殖质物质在水溶液中可将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} , 因此认为胡敏酸也可能将 Hg^{2+} 还原为 Hg^0 , 然后从土壤中逸出。氧化还原电位低、温度高和湿度大, 都可加速汞的还原。当土壤体系中胡敏酸不多时 Hg^0 形成较多, 当胡敏酸大量存在时^此作用受阻 (R. Miller 等 1975)。土壤酸碱度对汞的还原也有很大影响。pH 6.5 时, 290 小时从 Hg -胡敏酸复合体中释放的 Hg^0 量为初始含量 (290 微克) 的 33%; pH 为 8.2 时, 仅释放 24% (V. Chean 等, 1974)。当体系中存在其他元素如氯时, 从 Hg -胡敏酸复合体中释放出的 Hg 量增加, 这可能是由于汞与 Cl^- 结合形成的络合物更为牢固的缘故 (P. Strohal 等, 1971)。

应用电子顺磁共振法进行研究的结果表明, 在汞的释放过程中胡敏酸仅作为催化剂或媒介, 用来还原汞的电子另有其他来源 (J. Alberts 等, 1974)。

因此可以认为, 在土壤中进行还原作用的同时, 相反的作用 (Hg^0 氧化为 Hg^{2+}) 也在进行。这一作用同样也与氧化还原条件有关。由金属汞转化为离子态汞的电位可根据 Jensen 和 Jernelov (1972) 推导的经验公式计算:

$$E = 850 + 301 \lg \frac{\text{Hg}^{2+}}{2} \text{ 毫伏}$$

α 为 Hg^{2+} 与某作用物形成复合体的结合力系数。汞与土壤或粘粒中

的有机质结合形成复合体，其 $\alpha > 10^{21}$ 。 Hg^0 氧化为 Hg^{2+} 也是在有机质和氧存在的条件下进行的。因此根据不同研究者的意见，有机质是有利于汞的还原作用还是有利于它的氧化作用，决定于土壤氧化还原电位和 pH 值。

Махонина (1969, 1971) 研究了与上述情况相反的汞与土壤有机质相互作用的另一复杂特性。根据他的资料，土壤从枯枝落叶和苔藓的水浸液中吸附 ^{203}Hg 的能力，随腐殖质含量的增加而降低，即由红壤（A 层腐殖质含量 5.3%）到生草灰化土（8.2%）和生草草甸土（12.2%）逐渐下降。水浸液将 75—90% 被吸附的汞转移到溶液中，转移得越多，其中有机质含量也越多。根据 Махонина 的意见，这是因为随着水浸液中有机质含量的增加，一方面水浸液的解吸能力和吸持性加强，另一方面土壤的吸持性下降了缘故。今后必须进一步研究，以便弄清上述互相矛盾的情况，阐明腐殖质与汞相互作用的机制，在此基础上才能预见腐殖质层中是以汞的积累为主还是以还原蒸发为主。同时这对于预测汞在土壤中的情况特别是表土受汞污染后汞的迁移转化情况也十分重要。

吸附屏障 所有研究者都认为汞大量积累于吸附屏障处，吸附屏障在土壤中与土壤淀积层一致。淀积层中富含粘粒、二三氧化物，显然汞的积累与这些成分对它的吸附有关。

Айдиньян 等 (1964) 指出，淀积层富含汞是汞与铁胶体一起被淋溶的结果，并以此来解释某些土壤二三氧化物的分布与全汞量的分布上的一致性。从图上可以看出，卡累利地峡的腐殖质—淀积灰壤的发育明显但较薄的淀积层，其位置与剖面中汞分布曲线的凸峰相吻合，而生草灰化土的 B 层延伸到剖面较深处，这也与最高含汞量在剖面中分布较为平缓的情况相一致。意大利河流冲积物上，汞与铁含

量的相关系数达 0.55 (V. Damiani 等, 1974)。然而有时汞的含量不是与全铁量而是与可移动部分的铁量 (Mer 和 Jackson 规定的提取液提取) 相关。АЙДИНЬЯН 等 (1964, 1966) 还发现, 砖红壤和天然氧化铁中汞含量很高。越南砖红壤风化物上发育的土壤, 含汞量达 $n \times 10^{-4}\%$, 显然与此有关。

一些试验表明, 晶体和微晶体以及氢氧化铁都可从溶液中吸收大量汞 (K. Krauskopf, 1956; E. Jenne, 1970; D. Kinniburgh 等, 1978; E. Forbes 等, 1974)。汞的吸收固定与溶液中汞的浓度有关。如溶液中含汞 1 微克/毫升, 可吸收汞 95%; 若溶液中汞浓度为 400 微克/毫升的话, 仅可吸收 25% (A. A. Сауков 等, 1972)。还有人指出, 氢氧化铁不仅可吸附 Hg^{2+} 而且可吸附络合阴离子和分子态盐类。溶液的酸碱度对汞的吸附影响也很大。pH 较高时, 汞主要以 $HgOH^+$ 和 $Hg(OH)_2^0$ 存在, 比较容易被吸附 (D. Kinniburgh 等, 1978; E. Forbes 等, 1974)。根据试验和计算结果, 氢氧化铁表面的 Hg 是与两个配位基 (OH) 配位。

溶液若有 Cl 离子存在, Hg 与 Cl 络合, 可使氢氧化铁对 Hg 的吸附下降, 在 pH 低的情况下更是如此。这是由于在酸性介质中 Hg 与 Cl 形成的络合物稳定, 而 $FeO \cdot nH_2O$ 对它的固定较弱的缘故 (L. Ciavatta, 1968)。D. Kinniburgh 等 (1968) 比较了 pH 4.5 时氢氧化铁凝胶对各种二价阳离子吸附的情况, 得出的吸附顺序为: $Pb > Cu > Hg > Zn > Ni > Cd > Co > Sr > Mg$ 。Cl⁻ 离子在对汞的吸收产生抑制作用的同时, 对其他阳离子的吸收实际上没有影响。这可能是由于 Hg - Cl 络合物为线形, 它使与凝胶体表面相联的多齿形的配位基键的形成受到了阻碍。

强还原条件下, Fe^{3+} 转化为 Fe^{2+} , 被吸附的 Hg 被释放出来,

从而使土壤中汞的移动性加强 (E. Jenne, 1970)。

淀积层中汞的积累与粘粒中粘土矿物对汞的固定密切相关。许多文献指出, 土壤粘粒含量与汞的含量呈正相关, 相关系数可达 0.9 (J. McKeague, 1974; H. Gracey 等, 1974; M. Dudas 等, 1976; P. Poelstra 等, 1973; N. Koerte 等 1976)。Aomine 等 (1967) 指出, 土壤汞的本底值与土壤矿物组成关系很大。

由于土壤中主要的粘土矿物类型不同, 土壤矿质部分吸持的汞量可为腐殖质吸持量的 $1/4$ 到 2 倍。他们研究醋酸苯汞 (赛力散) 的吸附时发现, 蒙脱石上汞的吸附量为水铝英石的两倍, 并几乎等于高岭石的五倍。这与离子固定机制有关。应用 X 光衍射和差热分析法研究指出, 醋酸苯汞分子和 $\text{CH}_6\text{H}_5\text{Hg}^+$ 离子被蒙脱石吸附在晶层间, 将其中心水分子置换出, 从而使层间距离从 12.3 增至 14.3 Å。而高岭石对汞的吸附主要是边缘固定, 即含汞分子与离子仅与矿物最外层交换位起作用。蒙脱石的内层吸附, 不仅吸附量大而且矿物与醋酸苯汞结合得比较牢固。大约在 pH 6 的条件下, 不同矿物对醋酸苯汞的吸附量达最大值。

在水溶液中, pH 值从 4 升到 8, 高岭石和伊利石对汞的吸附没有什么变化, 而蒙脱石对汞的吸附稍有减少 (H. Farrah 等, 1978)。这可能与该 pH 条件下水溶液中汞的主要形态 ($\text{Hg}(\text{OH})_2$) 的稳定性有关。- $[\text{Hg}(\text{OH})_2] : [\text{HgOH}^+] : [\text{Hg}^{2+}] \approx 100 : 4 : 1$ 。

为使试验条件更加接近于实际情况, 以便预报土壤溶液中汞的迁移转化, 试验过程中加入了各种离子, 研究了这些离子对矿物固定汞的影响。加入与汞络合的 NH_3 , SCN^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, 粘土矿物对汞吸附下降 (H. Farrah 等, 1978; J. G. Imour, 1971)。由于硝酸盐与汞络合较弱, 故加入 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 实际上对于斑脱石对汞的吸

附没有什么影响 (D. Newton, 1976)。如前所述, Cl^- 与 Hg 牢固络合, 因此 Cl^- 的存在使 Hg 的吸附下降。在有 Cl^- 离子存在的溶液中汞的浓度为:

$$C = [\text{Hg}^{2+}] + [\text{HgOH}^+] + [\text{Hg}(\text{OH})_2^0] + [\text{HgCl}^+] + [\text{HgCl}_2^0] + [\text{HgCl}_3^-] + [\text{HgCl}_4^{2-}]$$

pH 低时, Hg-Cl 络合占主导地位。pH 2.5-5.0, 溶液中有 35 微克/毫升 Cl^- 就足以与所有 Hg (Hg 浓度为 $n \times 10^{-4} \text{M}$) 结合成 HgCl_2 ; 而 pH 9.0 时, Cl^- 的量得增加十倍 (H. Hahne 等, 1973; R. Reimers 等, 1974)。

此外, 某些可与汞形成难溶性化合物的阴离子如 PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , 对“矿物-溶液”体系中汞的分布也有影响。将这些离子加入溶液, 溶液中的 Hg 由于形成沉淀或被吸附而从溶液中消失 (H. Farrah 等, 1978)。若加入 Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} 和 Mn^{2+} , 情况相反, 溶液中的汞增加, 原因是这些离子比汞更容易被粘土矿物固定 (I. Ginzburg, 1960; A. Stuanes, 1976)。

总之, 粘土矿物对汞的吸附受许多因素影响, 而在每一具体场合下, 又受所有土壤条件的综合影响。

硫化物屏障 硫化物屏障的存在与还原条件下 Hg^{2+} 与 S^{2-} 形成的硫化汞的可溶性低有关 (ПР (溶度积) $\text{HgS} = 1.6 \times 10^{-52}$) (В. П. Гладышев 等, 1974), 也与硫化物对汞的吸附能力有关。硫化物结核是从沉积岩和含煤矿床汇集汞的浓缩物 (А. А. Сауков 等, 1972)。汞被硫化物吸附这一现象, 现应用于为浓缩汞所进行的化学分析, 同时也用于工业污水净化 (Л. В. Милованов, 1977)。

硫化汞稳定, 常在淹水水稻土 (S. Gotoh 等, 1977; Horn

等, 1966) 和盐土的还原层中积累 (Г. С. Смирнова, 1975)。HgS 的形成使土壤中的汞被固定。还原条件下, 只要有 S^{2-} 存在, 即使同时存在大量汞也不致影响土壤微生物生命活动 (A. Stuanes, 1976)。

MacLean (1974) 通过模拟试验证实了施入土壤的汞可被土壤中的 S 牢固固定。将来有可能会将 S 施入受汞污染的土壤中, 使其与 Hg 形成难溶性化合物, 以消除汞的污染。但目前还没有实际资料来证明这个办法可行。

碳酸盐屏障 Сауков (1946) 曾指出, 海底沉积物中汞的含量与其中碳酸盐含量呈反比。将陆地主要沉积岩进行对比, 发现碳酸岩中汞的平均含量 ($3.1 \times 10^{-6}\%$) 仅稍低于沉积岩 ($3.3 \times 10^{-6}\%$)。

关于土壤中碳酸盐含量对土壤含汞量的影响方面的资料很少。根据 Смирнова (1975) 的资料, 栗钙土和栗钙土型碱土的无碳酸盐腐殖质层、脱碱层和碱化层中汞的含量, 分别为碳酸盐层中汞含量的 2.5, 1.2 和 1.8 倍, 并认为这是由于在碳酸盐介质中汞的吸附作用较弱的缘故。Зырин 等 (1978) 认为, 棕色森林土的碳酸盐层上部有汞积累, 不是由于碳酸盐对汞的吸附, 而是因为碳酸盐层上缘 pH 值骤然上升至 7.0—8.5, 使汞的溶解度下降并沉积在碱屏障处的缘故。

汞化合物的甲基化和蒸发作用

采取划分生物地球化学屏障的办法, 使我们比较清楚地看出汞与土壤各组成部分间的联系。土壤中各种作用如氧化还原、复合体的形成、沉淀、有机质和粘土矿物的吸附经常同时发生, 并随着环境条件的不同不断改变着它们的速度和方向, 这就决定了汞的土壤化学的复

杂性。此外，汞的土壤化学还有它的特殊性。与其他元素不同，蒸发与甲基化作用对汞在土壤中的变化有很大影响。

甲基化作用是指由无机汞化合物转化形成 $R-Hg^+$ 有机化合物的过程。R 为各种有机基如常见的 CH_3^- , $C_2H_5^-$, $C_6H_5^-$ 。关于甲基化作用，Jensen 和 Jernelöv (1969) 已有详细叙述。他们在淡水沉积物中加入 100 毫克/公斤 $HgCl_2$ ，经 5 天和 10 天培育后，其中 CH_3Hg^+ 含量分别为 180 和 440 微克/公斤。以后又有人指出，可由其他盐类如 $Hg(NO_3)_2$ ， $HgSO_4$ 和 HgC_2O_4 在土壤中合成甲基汞 (W. Beckert 等, 1974)。在好气条件下，若同时有大量碳存在， HgS 有可能先氧化为 $HgSO_4$ ，然后再生成甲基汞，然而这一作用的速度很慢 (T. Fagerstrom 等, 1971)。

汞化合物的甲基化作用在含汞量很低的情况下 (> 0.1 微克/克) 即可开始，这一含量近似于土壤中汞的含量 (S. Lensen 等, 1969)。

甲基化作用的意义何在？甲基汞和二甲基汞在水中稳定，具有挥发性，与土壤有机和无机复合体的结合要比 Hg^{2+} 无机化合物弱得多。因此，甲基化作用可使汞在土壤中的移动性增强，并可能从土表逸出。此外，有机汞化合物剧毒，由于甲基化作用形成的有机汞化合物，即使含量不大对生物组织也是严重威胁。

尽管对甲基化作用进行了大量研究 (T. Lexmond 等和 J. Wood 等分别在 1976 和 1978 年作了综述)，但到目前为止，对于这样一些问题如自然土壤中甲基化作用的大小如何，它对增加汞在土壤中的移动性有什么意义，以及这一作用的机制如何等都还不清楚。有些研究者表示怀疑，认为这一作用转化程度较低，所以未必能对汞在土壤中的释放起重要作用 (H. van Faassen 1976)。大量实验室研

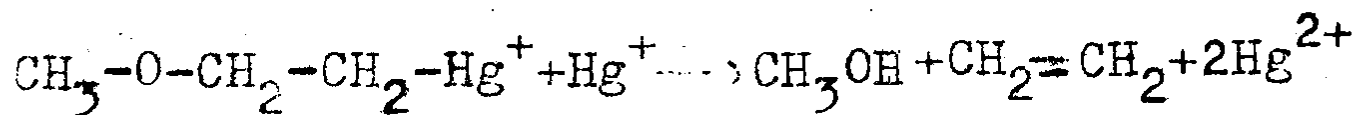
究指出，土壤微生物参与了甲基化作用。对土壤和河流沉积物进行热压灭菌 (S. Jensen 等, 1969) 或施入大量汞 ($> 5 \times 10^{-2}\%$) (T. Fagerstrom 等, 1971)，甲基化作用明显下降，这是由于微生物活动受到了抑制，从而证明了微生物参与甲基化作用。对一些可直接使汞甲基化的好气性和嫌气性微生物作了鉴定。它们是：Methanotermium omelianskii (J. Wood 等, 1968)，Clostridium cochlearum (M. Yamada 等, 1972)，Pseudomonas fluorescens，Klebsiella pneumoniae，Escherichia coli 以及某些真菌 (S. A. Kaars, 1973)。在细菌培养基中加入维生素 B_{12} ，可使生物合成的甲基汞增加 (L. Bertilsson 等, 1971)。

土壤中甲基化作用的发生有两个途径：酶促甲基化作用和非酶促甲基化作用。Imura (1971) 和 Bertilsson 等 (1971) 都研究了酶促甲基化作用。试验方法是在弱还原条件下的水溶液中，使 $HgCl_2$ 与甲基钴氨络合物作用，形成甲基汞和羧基钴氨络合物。甲基钴氨络合物一般存在于土壤微生物体中，微生物死后留在土壤里。然而要对自然界这一过程的规模作出评价，是相当复杂的问题。由高半胱氨酸和甲基钴氨络合物作用的非酶促甲基化作用，在自然界要少得多。这种途径形成的甲基汞只占酶促甲基化作用所生成的甲基汞的 5% (J. Gust 等, 1965)。介质的酸碱度和氧化还原条件对甲基化作用有很大影响。土壤甲基化能力随温度增加 (到 120°) 和 pH 升高而加强 (R. Rogers, 1977; H. Ackefors, 1971)，这可能因为在酸性介质中甲基汞和二甲基汞被破坏了的缘故。同样在好气条件下，甲基化作用也较强 (J. Bisogni 等, 1975)。尽管影响甲基化作用的因素很多，但主要因素还是微生物活性，因此在富含土壤微生物

的土壤剖面上层甲基化作用最强。

另一方面，土壤中甲基汞、乙基汞和苯基汞还来源于农业活动：杀菌剂的施用和种子处理。如荷兰1974年施入土壤的杀菌剂超过2吨(M. Frissel等, 1976)。

除甲基化作用外，土壤中也还存在着含汞有机化合物的分解作用。早在1944年Booer就曾提到甲基汞和苯基汞分解为 Hg^0 的事实。以后又指出，有机汞化合物的分解可通过化学和微生物两个途径。化学分解是在酸性介质中在紫外线作用下发生， CH_3Hg^+ 分解为 Hg^0 蒸汽和 $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}^0$ ，而二苯基汞和苯基汞则分解为 Hg^0 和 HgO 。所有这些过程在酸性条件下较为有利。当pH为0时，甲氧基乙基汞在20分钟内全部分解，而pH 2时，要5个小时才分解完。



在弱酸性的腐殖质土壤(pH 5)中，这一过程要进行6天(S. Jensen等, 1972)。含汞杀菌剂在土壤中分解的速度并不是总这么快，有时杀菌剂可在土壤中存留数月(Y. Kimura等, 1964)。烷基苯化合物最稳定，一般地说，有机汞化合物的碳链越短，其稳定性越强。

许多种土壤微生物参与有机汞化合物的生物分解过程，约有30多种好气微生物和近40种嫌气微生物可将甲基汞和乙基汞分解为 Hg^0 ，形成甲烷和乙烷(W. Spangler等, 1973; A. Summers等, 1973)。几种细菌如 *Pseudomonas*, *Arthrobacter* 和 *Citrobacter* 可将含噻唑苯汞杀菌剂分解为 Hg^0 和苯(J. Nelson等, 1973)。

总之，土壤中有机汞和无机汞在相互转化。如上所述，影响汞的土壤化学的主要因素是氧化还原条件，土壤酸碱度，有机质的多少，矿质部分的组成和土壤微生物活性。Jernelöv(1976)提出了自

自然界汞的转化图式。根据这一图式， Hg^{2+} 离子可作为有机汞化合物的成分存在于土壤的甲基汞、乙基汞和苯基汞等化合物中。此外， Hg^{2+} 和 Hg_2^{2+} 离子可与矿物结合作为晶格的一部分或存在于晶层间，或者被吸附在粘土矿物的表面；也可与腐殖质相结合；同时还可能成为复合离子和盐类分子的组成部分。由于 Hg^0 蒸汽压大（ 20°C 时 0.001201 毫米水银柱），故可存在于土壤空气中，含量约为 24 毫微克分子/米³，并随温度增高和压力加大而增加（J. McCarthy, 1969）。然而大部分 Hg^0 是被土壤无机和有机胶体所吸附（P. Trost 等, 1970）。

土壤汞化合物的测定法

非常遗憾的是目前还没有找到可靠的办法能将土壤中各种汞化合物区分开来并进行定量测定。这是由于土壤中汞的含量很低，而且各种形态的汞在性质上又很相似的缘故。

所有汞的测定方法可分为两种：热学法和化学法。Федричук (1958, 1961) 最先试图将岩石中的汞分为三类：天然汞，硫化汞和同晶型汞，并获得成功。根据他的试验，天然汞在加温到 100°C 时挥发，硫化汞在 $200-300^\circ\text{C}$ ，而同晶型汞在 450°C 时才挥发出。以后又有人成功地将有机物质中的 HgCl_2 、 HgO 和汞鉴定出来（M. Horn 等, 1966；M. Dudas 等, 1976；B. З. Оупсов, 1973；P. Brandshaw 等 1968）。然而用加热的办法无法将汞从形态上完全区分开。在 $50-100^\circ\text{C}$ 时，所有金属汞、部分 HgCl_2 和 Hg_2Cl_2 同时逸出； 250°C 时，所有与氯结合和与有机质结合的汞及部分 HgO 和 HgS 同时逸出； $400-550^\circ\text{C}$ 时，全部 HgO 和 HgS 逸出；而 $500-700^\circ\text{C}$ 时，同晶型汞逸出。

土壤汞的化学测定法也有许多缺点。正如 Айдиньян (1966) 所指出的那样, 用 Дворников, Васильевская 和 Щербаков (1963) 确定的相分析法, 未能获得任何一种单一矿物相。以后又有人继续研究 (Л. П. Богатырева, 1970; Н. А. Филиппова, 1975), 同样没能把汞的各种化合物区分开来, 而且他们对与有机物质结合的汞完全没有考虑。

尽管热学法和化学法存在上述缺点, 但总还能使我们获得一些关于土壤汞的形态方面的重要结论。如明确了土壤样品加热释放汞的温度范围要比岩石宽 (М. Коксоу 等, 1967), 这说明经过土壤形成过程, 土壤中汞的化合物的范围更广了。明确了土壤中汞的移动性较强。这一方面是由于在土壤形成过程中土壤中最稳定的硫化汞遭到破坏, 使这部分汞减少数倍; 另一方面由于 HgO , Hg^0 和 Hg^{2+} 盐的含量增加。

关于土壤中植物有效态汞含量方面的资料在文献中很少见。曾建议使用的提取剂有: $1\text{N HCl} + 0.1\text{N HNO}_3$; $0.5\text{N CH}_3\text{COOH}$; 1N CaCl_2 , 二乙酸胺五醋酸 (DTPA), 0.3% 巯基丁二酸 (M. Dudas 等 1976; K. Nose, 1976; A. MacLean 等 1974; H. Gracey 等 1973; S. Siegel 等 1975)。用醋酸提取液和 CaCl_2 提取液提取, 进入溶液的水溶性、易溶性和交换态汞的含量, 比所用方法可能测到的最低含量 ($1 \times 10^{-8}\%$) 还要低。用盐酸提取液从加拿大黑钙土、淋溶土和褐土表层中提取的汞量为 $0.56 \times 10^{-7} - 3.8 \times 10^{-7}\%$, 即占全汞量的 $1.6 - 7.3\%$ 。沿剖面向下, 随着全汞量的增加, 这一部分汞也增加。冰岛土壤中有效态汞含量大约也是这个水平, 即不超过全汞的 12% 。这些资料说明土壤对汞的固定还是很强的。大量有效态汞 (达 67%) 仅见于夏威夷