

无机汞和甲基汞在土壤中的吸附-解吸特性研究

陈 宁¹, 陈 艳¹, 田 超^{2*}, 司友斌^{1*}

(1.安徽农业大学资源与环境学院, 合肥 230036; 2.安徽农业大学理学院, 合肥 230036)

摘 要:采用振荡平衡法,研究了无机汞和甲基汞在4种土壤中的吸附-解吸规律及其pH对汞吸附的影响。结果表明:无机汞和甲基汞在土壤中的吸附-解吸均符合 Freundlich 方程;无机汞在水稻土、红壤、黄褐土、砂姜黑土中吸附的 K_f 值分别为 122.25、86.60、70.95、76.60,甲基汞为 55.99、45.00、41.94、40.43。土壤对两种汞均有较强的吸附能力,且土壤对无机汞的吸附能力强于甲基汞。有机质含量越高的土壤,对汞的吸附能力越强;改变土壤初始 pH 对无机汞的吸附具有一定的影响,过酸或过碱环境不利于土壤对无机汞的吸附,但土壤初始 pH 变化对甲基汞的吸附影响不大。无机汞和甲基汞在土壤中的解吸过程都存在明显的滞后效应,且吸附能力越强的土壤,解吸能力越弱,滞后性越显著。

关键词:无机汞;甲基汞;吸附;解吸;土壤

中图分类号:X131.3 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2013)06-1159-07 doi:10.11654/jaes.2013.06.011

Adsorption-Desorption Characteristics of Inorganic Mercury and Methyl Mercury in Soils

CHEN Ning¹, CHEN Yan¹, TIAN Chao^{2*}, SI You-bin^{1*}

(1.School of Resources and Environment, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China; 2.School of Sciences, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China)

Abstract: Adsorption-desorption of inorganic mercury (HgCl_2) and Methyl mercury (MeHg) in four different soils and the effects of pH on the adsorption were studied using batch equilibration techniques. The results showed that the adsorption-desorption isotherms of HgCl_2 and MeHg in soils were fitted by the Freundlich empirical equation ($r > 0.98$). The adsorption coefficients K_f of HgCl_2 in paddy soil, red soil, yellow brown soil, shajiang black soil were 122.25, 86.60, 70.95, 76.60, respectively; The K_f values of MeHg were 55.99, 45.00, 41.94, 40.43, respectively. The soils had the great adsorption capacity for HgCl_2 and MeHg , and soil adsorption for HgCl_2 was stronger than that for MeHg . The adsorption of HgCl_2 and MeHg in soils increased with increase in the organic matter contents of the soil. The changes of soil initial pH could influence the adsorption of HgCl_2 , and the largest amount of adsorption took place under neutral conditions, but it had little effect on the adsorption of MeHg . The desorption of HgCl_2 and MeHg from soils showed significant hysteresis effects which was indicated by the higher adsorption slope ($1/n_{\text{ads}}$) compared to the desorption slope ($1/n_{\text{des}}$). Soils that adsorbed more mercury also desorbed less mercury.

Keywords: inorganic mercury; methyl mercury; adsorption; desorption; soil

汞,作为一种全球性的重要污染物以多种形态广泛存在于自然界中^[1]。土壤是最主要的自然汞源,同时也是河流、水库和湖泊沉积物汞的主要来源,进入大气的汞,其绝大部分又将沉降于地表。因此,土壤既是汞的源又是汞的汇,是汞的重要赋存地和汞循环的重要媒介。土壤中过量的汞不仅能抑制和破坏土壤中微

生物的生命活动,改变土壤的理化性质,降低土壤肥力,造成农产品产量和质量下降^[2-5],而且还可以与土壤中的物质发生甲基化反应,生成毒性更强的甲基汞或二甲基汞在农作物或生物体内累积^[6-7]。因此,汞及其化合物在土壤中的转化、累积、迁移及其控制已成为当今环境化学研究刻不容缓的任务之一^[8]。

土壤与汞的吸附交换的方式复杂多样,常常是多种形式同时或交错发生^[9],如物理吸附、化学吸附、离子交换吸附等。当然,土壤 pH、Eh 的变化会影响土壤中各类胶体对汞的表面吸附、离子交换吸附、土壤中无机和有机配位体与汞的络合-螯合等^[10-11],从而影响土壤对汞的吸附、迁移和转化。研究汞的特性和

收稿日期:2012-11-07

基金项目:国家自然科学基金项目(40971182);安徽省高校自然科学基金项目(KJ2011Z121)

作者简介:陈 宁(1986—),女,硕士研究生,研究方向为环境污染防治。E-mail:ningchende@163.com

* 通信作者:田 超 E-mail: tianchao@ahau.edu.cn;

司友斌 E-mail: ybsi2002@yahoo.com.cn

在土壤中迁移转化的规律,通过物理、化学手段改变汞在土壤中的存在形态,控制汞在土壤中的迁移、转化和生物可利用性,对减轻其污染和毒性具有重要意义^[12-14]。

已有研究表明,土壤对无机汞有吸附作用,影响其吸附的主要因素是土壤有机质、pH、阳离子交换量等^[15],而甲基汞在土壤中吸附-解吸的相关研究报道很少。本实验采用振荡平衡法,研究4种不同的土壤对无机汞和甲基汞的吸附-解吸行为及其影响因素,从而为汞在土壤中的迁移、转化规律及土壤中汞的污染防治提供依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤为水稻土、红壤、黄褐土和砂姜黑土,分别采自安徽和县、江西鹰潭、安徽合肥和安徽砀山的表层0~20 cm的土壤,风干后过100目筛(土壤粒径0.2 mm),其基本理化性质见表1。

氯化汞(HgCl_2 , 纯度>95%)、甲基汞(MeHg , 纯度>95%),均购于Merck公司。 HgCl_2 为溶于5% HNO_3 的1000 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 贮备液, MeHg 为溶于甲醇的1000 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 贮备液,在4℃冰箱用棕色瓶保存,所需稀溶液用去离子水依次逐级稀释。缓冲溶液为磷酸盐(磷酸氢二钾与磷酸二氢钾),调节pH为3.0~9.0。试验中所用的无机汞均为氯化汞。除原子荧光的载流和还原剂为优级纯外,其他试剂均为分析纯。

1.2 实验设计与方法

1.2.1 无机汞在土壤中的吸附-解吸试验

吸附试验:准确称取4.00 g土壤于50 mL离心管中,加入20.0 mL不同浓度(3、5、10、15、20、50、100、150、200、250 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)的氯化汞溶液(以0.01 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的KCl作为支持电解质),加塞后置于恒温振荡器(25±1)℃条件下以220 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 往复振荡4.0 h,置于4℃冰箱平衡放置20 h。然后离心分离(转速4000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$, 15 min),准确移取10 mL上清液,用0.45 μm

滤膜过滤后,在AFS(原子荧光仪)上测定。根据吸附前后溶液中汞离子的浓度变化计算其吸附量。

解吸试验:上述吸附试验离心后的残渣分别加入10 mL 0.01 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的KCl,摇匀后在振荡器中以220 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 往复振荡4.0 h,后置于4℃冰箱平衡放置20 h。4000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心15 min,准确移取10 mL上清液,用0.45 μm 滤膜过滤后,在AFS(原子荧光仪)上测定 Hg^{2+} 。此步骤重复操作4次,即解吸4次。

1.2.2 初始pH对无机汞吸附的影响

准确称取4.00 g土壤于50 mL离心管中,加入19.0 mL pH分别为3、4、5、6、7、8、9的磷酸缓冲溶液,再加入4 mL的1000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氯化汞溶液(使 HgCl_2 的浓度为200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。重复无机汞的吸附实验步骤。根据吸附前后溶液中汞离子的浓度变化计算其吸附量。

1.2.3 甲基汞在土壤中的吸附-解吸试验

吸附试验:将20 mL不同浓度的(10、20、40、50、60、70、80、100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)甲基汞溶液加入到含有4.00 g土壤的离心管中,盖紧盖子后(用锡箔纸包紧使其置于黑暗环境中),于恒温振荡器(25±1)℃上以220 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡4.0 h,黑暗中平衡放置20 h。取出后4000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心15 min,取10 mL上清液过0.45 μm 滤膜,然后测定平衡液中甲基汞的浓度,根据吸附前后溶液中甲基汞的浓度变化计算其吸附量。

解吸实验:同无机汞(氯化汞)解吸试验步骤。

1.2.4 初始pH对甲基汞的吸附影响

按1.2.2的实验步骤,使甲基汞的浓度为80 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,再重复甲基汞吸附实验步骤,根据吸附前后溶液中甲基汞浓度的变化计算其吸附量。

1.3 无机汞和甲基汞的测定及试验数据的处理

采用AFS法测定无机汞和甲基汞^[14],AFS对汞的检出限为<0.17 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,RSD<4.26%,所用仪器为AFS-230E型双道氢化物发生原子荧光仪(北京科创海光仪器有限公司)。

氯化汞和甲基汞在土壤中的吸附-解吸采用

表1 供试土壤的理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of the tested soils

土壤 Soils	pH	阳离子交换量 CEC/ $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$	有机质含量 OM/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	黏粒含量 Clay/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	粉粒含量 Silt/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	沙粒含量 Sand/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
水稻土 Paddy soil	7.50	17.50	28.40	272.02	514.31	212.72
红壤 Red soil	4.95	7.03	17.60	562.30	212.72	248.77
黄褐土 Yellow-brown soil	6.50	14.40	15.40	385.13	335.76	279.23
砂姜黑土 Shajiang black soil	8.30	26.70	13.00	355.72	395.54	248.86

Freundlich 方程描述:

lg Cs=1/n lg Ce+lg Kf (1)

H=(1/nads)/(1/n des) (2)

方程(1)中:Cs 为氯化汞和甲基汞在土壤中的吸附量,mg·kg⁻¹;Ce 为平衡后溶液中氯化汞和甲基汞的浓度,mg·L⁻¹;Kf 为吸附常数,L·kg⁻¹;1/n 为吸附指数,反映吸附的非线性程度以及吸附机理的差异。在解吸方程中,以 Kf,des 代替 Kf。方程(2)中:H 为滞后系数,1/nads 为吸附指数;1/n des 为解吸指数。

试验数据均使用 Microsoft Excel 和 SPASS(17.0) 进行处理。

2 结果与分析

2.1 HgCl2 在土壤中的吸附

HgCl₂ 在 4 种土壤中的吸附等温线如图 1 所示。结果表明,HgCl₂ 在土壤中的吸附可以用 Freundlich 方程很好地拟合(*r*>0.98),拟合所得的 Freundlich 方程参数见表 2。Freundlich 方程中 K_f 和 1/*n* 值通常分别作为土壤对重金属离子吸附容量指标和吸附能力的强度指标,即 K_f 值越大,土壤对 HgCl₂ 的吸附容量越大。而 1/*n* 越大则代表土壤对 HgCl₂ 的吸附能力越强。

由图 1 和表 2 可以看出,在初始浓度低于 20 mg·L⁻¹

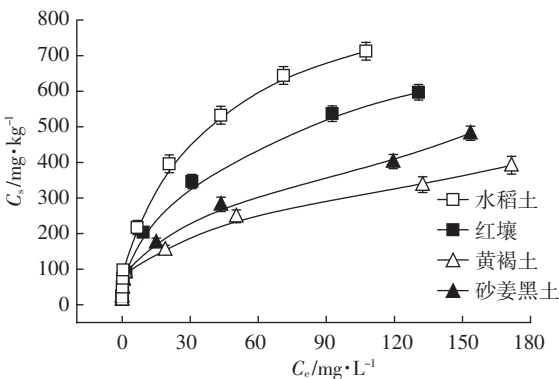


图 1 HgCl₂ 在不同土壤中的吸附等温线

Figure 1 Adsorption isotherms of inorganic mercury in four different soils

表 2 HgCl₂ 在不同土壤中的吸附 Freundlich 方程参数
Table 2 The Freundlich parameters of inorganic mercury adsorption in different soils

土壤 Soils	K _{f,ads}	1/ <i>n</i> _{ads}	相关系数(<i>r</i>) Correlation coefficient
水稻土 Paddy soil	122.25±3.12	0.383	0.981
红壤 Red soil	86.60±6.43	0.394	0.998
黄褐土 Yellow-brown soil	70.95±5.21	0.325	0.996
砂姜黑土 Shajiang black soil	76.60±7.14	0.353	0.995

时,各种土壤对 HgCl₂ 的吸附作用是接近的,并且几乎全部的汞都被吸附,但随着初始浓度的增加,HgCl₂ 在不同土壤中的吸附量发生了显著的变化:HgCl₂ 在水稻土、红壤、黄褐土、砂姜黑土中吸附的 K_f 值分别为 122.25、86.60、70.95、76.60。4 种土壤对 HgCl₂ 的吸附量的大小依次为水稻土>红壤>砂姜黑土>黄褐土。

2.2 初始 pH 对 HgCl₂ 吸附的影响

初始 pH 对 HgCl₂ 吸附的影响如图 2 所示。

由图 2 可以看出,改变土壤吸附 HgCl₂ 的初始 pH 时,吸附量有一定波动。对照表 1 可以看出,酸性土壤(红壤)在偏酸性条件下吸附量较大,碱性土壤(砂姜黑土)在偏碱性条件下吸附量较大,中性土壤(水稻土)则在中性条件下吸附量较大,即土壤在其自然 pH 条件下的吸附量较大。在低于土壤初始 pH 时,由于土壤环境中的 H⁺ 浓度偏高,抑制了土壤中的 H⁺ 与 Hg²⁺ 的交换,使得土壤对 HgCl₂ 的吸附量偏低,但随着 pH 的升高,OH⁻ 浓度增大,HgCl₂ 容易形成沉淀,而使得土壤对 HgCl₂ 吸附量降低^[16-17]。

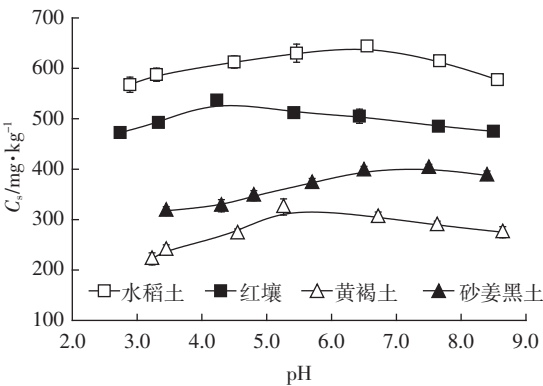


图 2 初始 pH 对 HgCl₂ 吸附的影响

Figure 2 Effects of initial pH on inorganic mercury adsorption in different soils

2.3 HgCl₂ 在土壤中的解吸

HgCl₂ 在不同土壤中的解吸等温线如图 3 所示,由 Freundlich 方程得出的参数及滞后系数见表 3。

由图 3 和表 3 可以看出,HgCl₂ 初始浓度很低的情况下解吸量很小,且 1/*n*_{des} 均明显小于 1/*n*_{ads},这表明解吸速率均明显小于吸附速率,解吸过程均存在明显的滞后性。滞后系数 *H* 越大,滞后性越明显。比较 HgCl₂ 在不同土壤中的 Freundlich 方程参数及滞后系数可以清晰地看出,相同的 HgCl₂ 初始浓度下,土壤(除水稻土外)对 HgCl₂ 的吸附量随着解吸次数的增加而减少,但红壤的吸附等温线斜率(1/*n*_{ads})最大,吸附速率最快,解吸等温斜率(1/*n*_{des})最小,解吸速率最

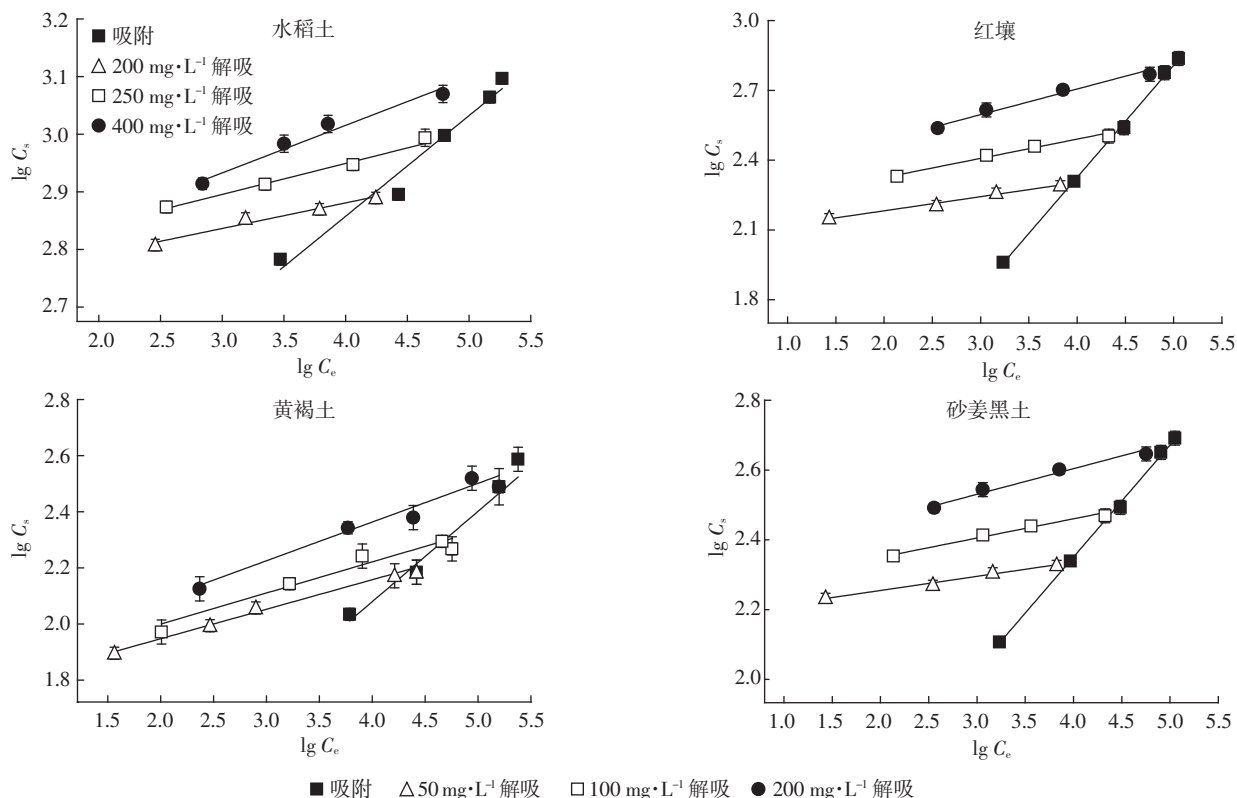
图3 HgCl_2 在不同土壤中的解吸等温线

Figure 3 Desorption isotherms of inorganic mercury in four different soils

表3 HgCl_2 在不同土壤中解吸的 Freundlich 方程参数

Table 3 The Freundlich parameters of inorganic mercury desorption in different soils

土壤 Soils	初始浓度 $C_0/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$K_{f,\text{des}}$	$1/n_{\text{des}}$	相关系数(r) Correlation coefficient	H
水稻土 Paddy soil	200	2.67 ± 0.032	0.141 0	0.984	12.962
	250	2.66 ± 0.042	0.098 2	0.993	15.053
	400	2.67 ± 0.023	0.078 1	0.985	17.983
红壤 Red soil	50	2.06 ± 0.015	0.077 4	0.994	9.576
	100	2.17 ± 0.023	0.067 3	0.978	12.543
	200	2.29 ± 0.032	0.056 1	0.968	16.407
黄褐土 Yellow-brown soil	50	1.87 ± 0.015	0.122 0	0.988	7.192
	100	1.93 ± 0.034	0.088 1	0.991	10.172
	200	1.91 ± 0.013	0.067 2	0.994	12.829
砂姜黑土 Shajiang black soil	50	1.99 ± 0.032	0.103 0	0.986	8.409
	100	2.09 ± 0.021	0.079 1	0.991	11.123
	200	2.08 ± 0.015	0.061 2	0.996	14.725

慢,滞后系数 H 最大,滞后效应最明显。当 HgCl_2 初始浓度不同时,比较相同土壤的滞后系数 H 可以看出,随着 HgCl_2 浓度的增加,滞后系数增大。这表明土壤对 HgCl_2 解吸的滞后效应越明显,越不利于 HgCl_2 从土壤中解吸。

2.4 甲基汞在土壤中的吸附

甲基汞在4种土壤中的吸附等温线如图4所示,拟合的 Freundlich 方程参数见表4。

由图4和表4可以看出,在初始浓度低于 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,各种土壤对甲基汞的吸附作用是接近的,并且几乎全部的甲基汞都被吸附,但随着初始浓度的增加,甲基汞在不同土壤中的吸附发生了明显的变化。甲基汞在水稻土、红壤、黄褐土、砂姜黑土中吸附的 K_f 值分别为 55.99、45.00、41.94、40.43。甲基汞的吸附量

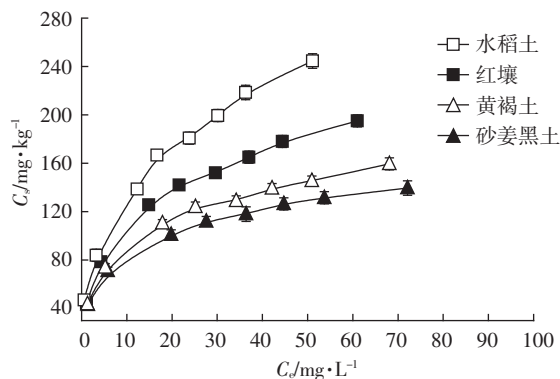


图4 甲基汞在不同土壤中的吸附等温线

Figure 4 Adsorption isotherms of methyl mercury in four different soils

表 4 甲基汞在不同土壤中吸附的 Freundlich 方程参数

Table 4 The Freundlich parameters of methyl mercury adsorption in different soils

土壤 Soils	$K_{f,ads}$	$1/n_{ads}$	相关系数(r) Correlation coefficient
水稻土 Paddy soil	55.99 ± 3.21	0.374	0.988
红壤 Red soil	45.00 ± 3.41	0.364	0.980
黄褐土 Yellow-brown soil	41.94 ± 2.12	0.327	0.984
砂姜黑土 Shajiang black soil	40.43 ± 3.23	0.299	0.981

大小顺序为水稻土>红壤>黄褐土>砂姜黑土。

2.5 初始 pH 对甲基汞吸附的影响

初始 pH 对甲基汞吸附的影响如图 5 所示。由图 5 可以看出。改变土壤初始 pH 时,土壤对甲基汞的吸附与自然环境下的吸附相比,波动并不明显。过酸或过碱的环境也没有明显影响土壤对甲基汞的吸附。这可能是因为改变土壤的初始 pH 时,并没有改变有机汞(甲基汞)的存在形态。

2.6 甲基汞在土壤中的解吸

甲基汞在不同土壤中的解吸等温线如图 6 所示,由 Freundlich 方程得出的参数及滞后系数见表 5。

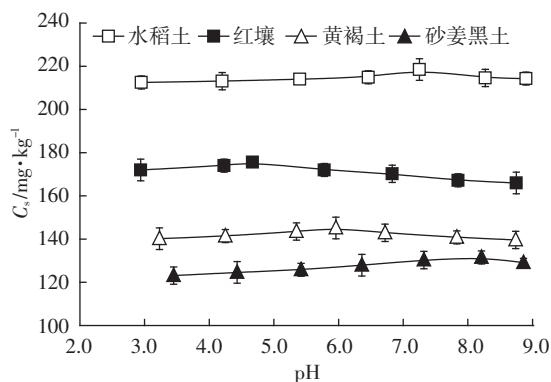


图 5 初始 pH 对甲基汞吸附的影响

Figure 5 Effects of initial pH on methyl mercury adsorption in different soils

由图 6 和表 5 可以看出,4 种土壤在甲基汞初始浓度很低的情况下解吸量很小,且 $1/n_{des}$ 均明显小于 $1/n_{ads}$,表明其解吸速率均明显小于吸附速率,解吸过程均存在明显的滞后性。由甲基汞在不同土壤中的 Freundlich 方程参数及滞后系数可以清晰地看出,当甲基汞的初始浓度相同时,土壤对甲基汞的吸附量随着解吸次数的增加而减少,但砂姜黑土的吸附等温线斜率($1/n_{ads}$)最小,吸附速率最慢,解吸等温斜率

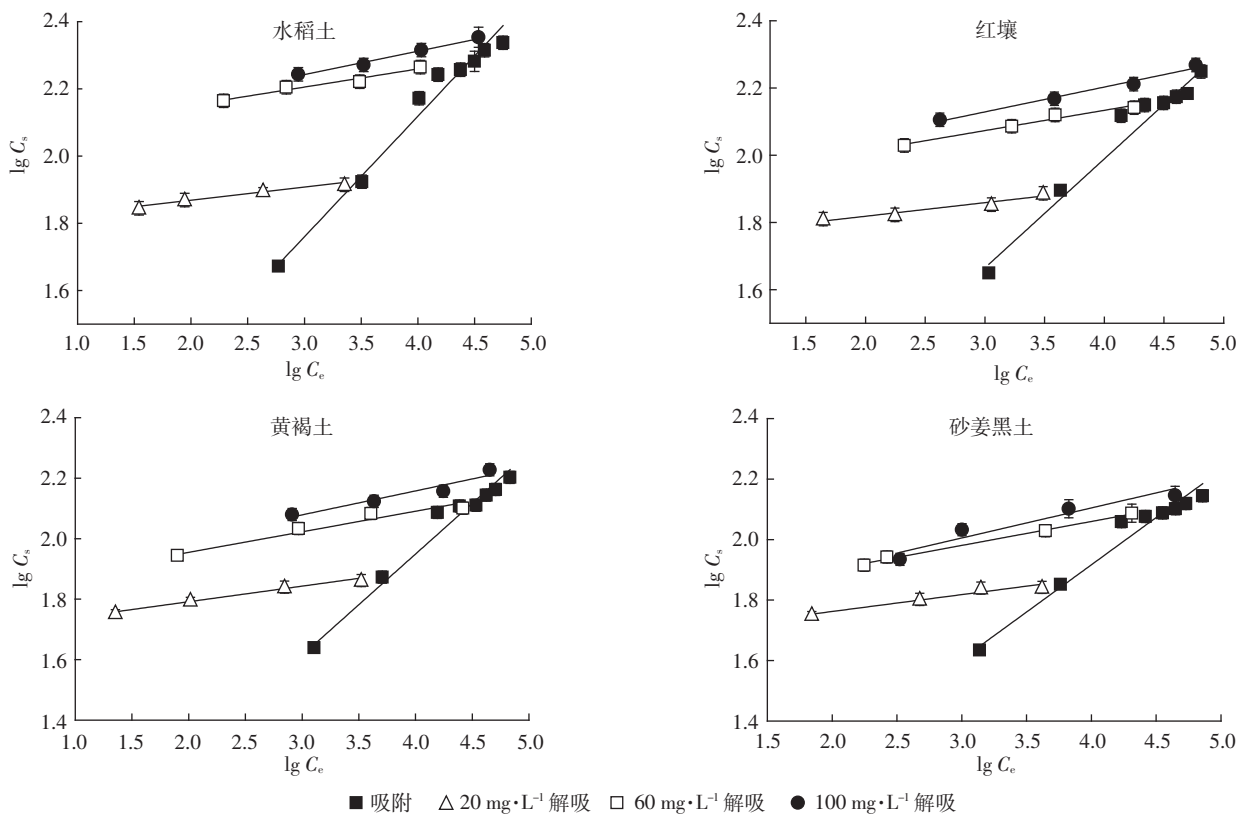


图 6 甲基汞在不同土壤中的解吸等温线

Figure 6 Desorption isotherms of methyl mercury in four different soils

表5 甲基汞在不同土壤中解吸的 Freundlich 方程参数
Table 5 The Freundlich parameters of methyl mercury desorption in different soils

土壤 Soils	初始浓度 $C_0/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$K_{f,\text{abs}}$	$1/n_{\text{des}}$	相关系数(r) Correlation coefficient	H
水稻土 Paddy soil	20	1.79 ± 0.032	0.070 8	0.993	4.939
	60	2.04 ± 0.043	0.054 1	0.981	6.488
	100	2.02 ± 0.021	0.038 1	0.985	9.202
红壤 Red soil	20	1.74 ± 0.013	0.074 1	0.993	4.363
	60	1.90 ± 0.024	0.060 3	0.987	5.355
	100	1.91 ± 0.035	0.040 4	0.972	7.993
黄褐土 Yellow-brown soil	20	1.69 ± 0.012	0.079 2	0.964	4.038
	60	1.83 ± 0.033	0.064 1	0.972	4.989
	100	1.84 ± 0.012	0.049 6	0.992	6.447
砂姜黑土 Shajiang black soil	20	1.66 ± 0.033	0.094 9	0.961	3.153
	60	1.74 ± 0.021	0.079 7	0.997	3.754
	100	1.72 ± 0.016	0.053 8	0.972	5.561

($1/n_{\text{des}}$)最大,解吸速率最快,因此滞后系数 H 最小,滞后效应最弱。当甲基汞的初始浓度不同时,比较同一种土壤的滞后系数 H 可以看出,随着甲基汞浓度的增加,滞后系数增大。这表明土壤对甲基汞的解吸的滞后效应越明显,越不利于甲基汞从土壤中解吸出来。

3 讨论

通过衡量土壤对无机汞与甲基汞吸附量的大小,来评价不同土壤对无机汞和甲基汞的吸附能力的强弱。本研究中, HgCl_2 浓度在 $20\sim 100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,4 种土壤对 Hg^{2+} 的吸附量为 $200\sim 1000\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,而在相同浓度范围内,不同土壤对甲基汞的吸附量在 $120\sim 240\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,说明土壤对 HgCl_2 的吸附要强于甲基汞。

外源汞进入土壤后的化学行为受土壤及环境条件的影响。土壤有机质是土壤的重要组成部分,它对控制汞在土壤中的吸附-解吸过程起到了重要的作用。荆延德等^[18]指出,土壤有机质含量越高,其对汞的固定能力越强,表现为吸附能力越强。本研究中,水稻土的有机质含量最高,其对无机汞和甲基汞的吸附量最大,实验结果与其研究结果一致。

土壤的 pH 直接控制着土壤表面电荷的可变性,影响汞与土壤表面电荷的离子交换,进而影响土壤对汞的吸附量。改变土壤初始 pH 时,吸附量变化不显著,可能是土壤具有较强的 pH 缓冲能力的缘故^[10]。而

改变 pH,对土壤无机汞吸附的影响要大于甲基汞的,可能是因为在一定的 pH 变化范围内,pH(H^+)影响着无机汞的存在形态,在一定程度上促进(高 pH)或抑制(低 pH)了土壤电荷与 Hg^{2+} 的交换,从而释放 H^+ 的过程使无机汞的吸附量发生了变化,但 pH 的变化却没有改变有机汞(甲基汞)的存在形态,因此对土壤吸附甲基汞的影响较小。

土壤中无机汞和甲基汞的解吸均有明显的滞后效应,且这种滞后效应随着无机汞和甲基汞的浓度增大而逐渐增强。这种滞后性可能与土壤有机质及汞的化学吸附有关,其机理目前尚无定论,需进一步探索。

4 结论

土壤对无机汞和甲基汞都有很强的吸附能力,土壤对无机汞的吸附能力强于甲基汞,且吸附量与土壤有机质含量有关。无机汞在有机质含量较高的水稻土中的吸附量最大,在黄褐土中的吸附量最小;甲基汞在水稻土中的吸附量最大,砂姜黑土中的吸附量最小。

改变土壤初始 pH 对无机汞的吸附具有一定的影响,过酸或过碱环境不利于土壤对无机汞的吸附,但土壤初始 pH 变化对甲基汞的吸附影响不大。

无机汞在 4 种土壤中的解吸速率($1/n_{\text{des}}$)均小于吸附速率($1/n_{\text{abs}}$),表现出明显的滞后性。无机汞在黄褐土中的滞后系数小,解吸速率最快;甲基汞在砂姜黑土中的滞后系数最小,解吸速率最快。

参考文献:

- [1] 张燕萍, 颜崇淮, 沈晓明. 环境中汞污染来源、人体暴露途径及其检测方法[J]. 广东微量元素科学, 2004, 11(6): 11-15.
ZHANG Yan-ping, YAN Chong-huai, SHEN Xiao-ming. Sources, pathways of human exposure and measuring method of environmental mercury exposure[J]. *Trace Elements Science of Guangdong*, 2004, 11(6): 11-15.
- [2] 李永华, 王五一, 杨林生, 等. 湘西多金属矿区汞铅污染土壤的环境质量[J]. 环境科学, 2005, 26(5): 187-191.
LI Yong-hua, WANG Wu-yi, YANG Lin-sheng, et al. Environmental quality of soil polluted by mercury and lead in polymetallic deposit areas of Western Hunan Province[J]. *Environmental Science*, 2005, 26(5): 187-191.
- [3] 刘金铃, 丁振华. 汞的甲基化研究进展[J]. 地球与环境, 2007, 35(3): 215-222.
LIU Jin-ling, DING Zhen-hua. Progress in reaserch on mercury methylation in environment[J]. *Earth and Environment*, 2007, 35(3): 215-222.
- [4] 栾向晶. 汞污染物形态分析的重要性[J]. 黑龙江环境通报, 2001, 25(3): 97-98.
LUAN Xiang-jing. Importance of Hg pollutant form analyses[J]. *Hei-*

- longjiang *Environmental Journal*, 2001, 25(3):97-98.
- [5] 冯新斌, 仇广乐, 付学吾, 等. 环境汞污染[J]. 化学进展, 2009, 21(2): 436-457.
- FENG Xin-bin, QIU Guang-le, FU Xue-wu, et al. Mercury pollution in the environment[J]. *Progress in Chemistry*, 2009, 21(2):436-457.
- [6] 方凤满, 王起超. 土壤汞污染研究进展[J]. 土壤与环境, 2000, 9(5): 326-329.
- FANG Feng-man, WANG Qi-chao. A review on the studies on mercury pollution of soil[J]. *Soil and Environmental Sciences*, 2000, 9(5):326-329.
- [7] 郑 徽, 金银龙. 汞的毒性效应及作用机制研究进展[J]. 卫生研究, 2006, 35(5):663-666.
- ZHENG Hui, JIN Yin-long. Toxic effects and the mechanism of mercury on health[J]. *Journal of Hygiene Research*, 2006, 35(5):663-666.
- [8] 荆延德, 何振立, 杨肖娥. 汞在 SPAC-人体系统中的转递及主要影响因素[J]. 生态学报, 2006, 26(11):3854-3860.
- JING Yan-de, HE Zhen-li, YANG Xiao-e. Transfer of mercury through soil-plant-atmosphere-human continuum and influence factors[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2006, 26(11):3854-3860.
- [9] Yin Y, Allen H E, Huang C, et al. Kinetics of mercury(II) adsorption and desorption on soil[J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31(2):496-503.
- [10] 刘 佳. 金属汞在中国两种典型土壤中的吸附解吸特性的研究 [D]. 济南:山东大学, 2008:7-15.
- LIU Jia. Studies on the adsorption-desorption of Hg(II) by two typical soils in China[D]. Jinan:Shandong University, 2008:7-15.
- [11] Harada M. Minamata disease: Methylmercury poisoning in Japan caused by environmental pollution[J]. *CRC Critical Reviews in Toxicology*, 1995, 25(1):1-24.
- [12] Clarkson T W, Magos L, Myers G J. The toxicology of mercury: Current exposures and clinical manifestations[J]. *New England Journal of Medicine*, 2003, 349(18):1731-1737.
- [13] Winfrey M R, Rudd J M. Environmental factors affecting the formation of methylmercury in low pH lakes[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1990, 9(7):853-869.
- [14] 朱霞萍, 汪模辉, 倪师军. 固相微萃取-原子荧光测定鱼样品中痕量甲基汞[J]. 分析实验室, 2006, 25(9):49-52.
- ZHU Xia-ping, WANG Mo-hui, NI Shi-jun. Determination of trace methyl-mercury in fish samples by solid-Phase micro-extraction atomic fluorescence spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2006, 25(9):49-52.
- [15] 张 杰. 重金属汞在典型土壤腐植酸上的吸附解吸特性的研究[D]. 济南:山东大学, 2008:29-35.
- ZHANG Jie. Studies of adsorption-desorption properties of Hg²⁺ on humic acid and fulvic acid extracted from typical soils in China[D]. Jinan:Shandong University, 2008:29-35.
- [16] Yin Y J, Allen H E, Li Y M, et al. Adsorption of mercury(II) by soil: Effects of pH, chloride and organic matter[J]. *Environ Qual*, 1996(25): 837-844.
- [17] 冯素萍, 刘慎坦. 土壤中腐植酸对汞的吸附特性研究[J]. 土壤通报, 2009, 40(4):941-944.
- FENG Su-ping, LIU Shen-tan. Adsorption characteristics and kinetics of mercury on humic acids in soil[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2009, 40(4):941-944.
- [18] Jing Y D, et al. Adsorption-desorption characteristics of Hg in paddy soils of China[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2008, 37:680-688.