DOI: 10.13758/j.cnki.tr.2016.03.001

燃煤电厂周边土壤中汞的分布和累积研究进展

司徒高华¹,王飞儿^{1*},何云峰¹,俞 洁²,王 昊¹,蔡 武¹

(1 浙江大学环境与资源学院,杭州 310058;2 浙江省环境监测中心,杭州 310012)

摘 要:汞(Hg)是唯一以气态形式存在于大气环境中的有毒重金属污染物。燃煤电厂作为最重要的人为 Hg 排放 源之一,其释放的 Hg 可随大气环流运输和转化,并通过干湿沉降进入到陆地和海洋生态系统,造成局域、区域和全 球范围内的 Hg 污染。研究燃煤电厂排放的 Hg 在大气中的沉降规律及其在土壤中的累积特点,对于深入了解燃煤电 厂 Hg 排放的生态影响具有重要意义。本文综述了燃煤电厂 Hg 排放污染土壤的途径,分析了电厂周围土壤 Hg 的浓度 水平和空间分布特点,总结了影响土壤 Hg 分布的主要因素,并对将来的研究方向提出了展望。

关键词:汞;燃煤电厂;干湿沉降;分布;累积

中图分类号:X171.5

汞(Hg)是环境中一种生物毒性极强的重金属污染物,具有持续性、迁移性、沉积性和生物富集的特点,且甲基汞(MeHg)能通过食物链逐层放大,在高营养级生物中高度富集并通过人体的血脑屏障,对人的中枢神经系统产生严重危害。2013年旨在控制和减少全球 Hg 排放的《水俣公约》签订生效,标志着全球 Hg 减排迈出重要一步。

燃煤电厂(CFPPs)是重要的人为 Hg 排放源。据 联合国环境规划署的最新调查研究显示^[1],2010 年全 球因煤炭燃烧向大气排放 Hg 474 t,占人类活动总排 放量的 24%,其中超过 85% 的排放量来自于燃煤电 厂和工业用途。在中国很多地区,燃煤电厂是最重要 的 Hg 排放源。Streets 等^[2]估算 1999 年中国电厂总 Hg 排放量为 68.0 t,占煤炭燃烧释放量的 33.6%,占 人类活动总排放量的 12.7%。Wu 等^[3]估计从 1995 至 2003 年,中国从燃煤电厂向大气排放的 Hg 从 63.4 t 增加到 100.1 t,年均增长率为 5.9%,增速居耗煤行 业之首。Tian 等^[4]估计 2007 年中国燃煤电厂释放的 Hg 增至 132 t。虽然统计和估算方法不尽相同,且存 在一定的不确定性,但总体而言我国燃煤电厂 Hg 排 放量呈上升态势。

燃煤电厂排放的 Hg 主要有 3 种形态: 气态零价 汞(Hg(0))、活性气态汞(RGM, Hg())和颗粒态汞 (Hg(p))。不同形态的 Hg 进入大气后能有效地分散和

输送,引起局域、区域乃至全球范围内 Hg 浓度的 升高;大气中的 Hg 通过干湿沉降后成为陆地生态 系统 Hg 污染的重要来源。进入土壤中的 Hg 通过 吸附作用被土壤固定,在物理、化学和生物作用下 发生形态转化,如 Hg(0)的氧化、Hg()的还原或 甲基化反应。被吸附的 Hg 经解吸作用又可以通过 土壤-大气界面释放至大气中(气迁移),或随地表径 流及渗透作用进入地表和地下水体(水迁移),也会 通过植物根系吸收进入植物体内(生物迁移)。整个 过程见图 1。

目前许多研究主要集中在燃煤电厂 Hg 排放特性 及控制技术、土壤中 Hg 的赋存形态及其影响因素、 Hg 污染及其修复技术等方面,缺乏对燃煤电厂释放 的 Hg 在大气中的运输及其在土壤中的迁移累积过程 的研究。本文针对燃煤电厂 Hg 污染这一问题,结合 国内外研究综述了燃煤电厂释放的 Hg 污染土壤的途 径,电厂周围土壤中 Hg 的浓度水平和空间分布,并 探讨了土壤 Hg 分布的影响因素,并就将来的研究方 向提出了一些思考和展望,有助于深入认识燃煤电厂 排放的 Hg 在生态环境的空间变异情况、迁移转化机 理和积累特征。

1 燃煤电厂汞排放污染土壤的途径

土壤中 Hg 的来源主要包括自然源、人为源和环

作者简介:司徒高华(1990—),女,浙江杭州人,硕士研究生,主要从事重金属污染物环境行为的研究。E-mail:hzstgh@163.com

基金项目:国家自然科学基金项目(31370518)资助。

^{*} 通讯作者(wangfeier@zju.edu.cn)



图 1 燃煤电厂排放的 Hg 的迁移转化 Fig. 1 Migration and transformation of Hg from coal-fired power plants (CFPPs)

境介质二次释放后沉降。燃煤电厂排放的 Hg 主要经 大气干湿沉降进入地面,是陆地生态系统土壤 Hg 污 染的重要来源。Wang 等^[5]结合 2007 年的调查数据用 GEOS-Chem 模型估计中国大陆燃煤电厂总 Hg 排放 量为 123.3 t,对大气干沉降和湿沉降的贡献分别为 13.3%(2.0 t)和 9.1%(1.1 t)。不同形态的 Hg 对土壤的 污染程度和范围不同。Hg(0)具有较高的蒸汽压和较 低的水溶性,大气停留时间很长(0.5~2 a),能在区 域和全球范围内输送,引起全球 Hg 污染;RGM 具 有较高的水溶性和界面反应活性,在大气中的停留时 间较短,能在排放源附近沉降,引起局部土壤 Hg 浓 度升高;Hg(p)的沉降速度和大气停留时间与排放源 特性及大气温度有关,也是引起局部土壤 Hg 污染的 重要因素^[6-8]。

1.1 湿沉降

大气 Hg 的湿沉降机理主要反映在 Hg(0)的湿沉 降过程,即 Hg(0)先在云中被 O₃ 液相氧化再以水溶 性 Hg()的形式随雨滴下落,或是先被大气中的·OH 和 O₃ 气相氧化再在云下被雨滴吸收^[8]。Hg(p)对湿沉 降的贡献或是经云滴活化后成为水溶性的 Hg(), 或是以颗粒物的形式直接被雨水冲刷^[9]。燃煤电厂释 放的 Hg 是当地大气湿沉降中 Hg 浓度升高和 Hg 湿 沉降量的重要贡献者。White 等^[10]发现燃煤电厂1 km 范围内降水中的 Hg 浓度可比区域代表点处高出 72%,且在近源场夏季降雨中有 42% 的 Hg 浓度源 于邻近的燃煤电厂 Hg 排放源。Sherman 等^[11]研究了 美国弗罗里达洲某大型燃煤电厂附近 Hg 湿沉降时 也发现近源场和远源场处降水中的 Hg 浓度分别为 4.0~140 ng/L 和 18~70 ng/L,并用稳定同位素技术 区分了不同来源 Hg 排放的影响作用。Keeler 等^[12] 发现斯托本维尔市 2003 和 2004 年的年均 Hg 湿沉降 量分别为 13.5 µg/(m²·a)和 19.7 µg/(m²·a),并借助受 体模型估算出湿沉降中 70% 的 Hg 来自于煤炭燃烧 释放。Dutt 等^[13]研究了新南威尔士州燃煤电厂对大 气 Hg 湿沉降的贡献,发现近源场和远源场 Hg 的日 均湿沉降通量分别为 79.8 ng/m²和 49.9 ng/m², 推断 出燃煤电厂附近湿沉降通量增加主要是降水对 RGM 和 Hg(p)的清除所致。此外,大气 Hg 的湿沉降也是 某些生态系统中甲基汞的重要来源。St Louis 等^[14] 发现,降雨和降雪中的甲基汞浓度大约占总 Hg 的 0.5%~2.5%,在某些特殊情况下,甲基汞占比甚至 能超过10%。

1.2 干沉降

大气 Hg 的干沉降占据了绝大多数沉降时间,其 主要的途径有两种:一是 Hg(0)和 RGM 的直接沉降, 二是与大气颗粒物结合后以 Hg(p)沉降^[8]。Hg(0)和

RGM 的干沉降速率与温度、地表湿度、风速等气象 条件和植被覆盖类型、土壤表面条件等地质地貌特点 有关^[15]。Hg(0)在大气-陆地表面呈双向交换特征,当 周围大气 Hg(0)浓度较低时,在无植被覆盖的裸地或 郁闭度小的陆地表面呈白天释放夜间沉降规律;在周 围大气 Hg(0)浓度较高时也发现白天沉降现象^[15]。 Mao 和 Talbot^[16]关于 Hg(0)和 RGM 在陆地昼夜循环 的研究也发现晚上呈现较高的干沉降去除率,此项研 究进一步表明 Hg(0)的干沉降是大气 Hg 沉降的主要 贡献者。Hg(p)的干沉降速率主要取决于颗粒物的粒 径,亚微米级颗粒物沉降缓慢而超微米级颗粒物沉降 相对较快^[7]。Liang 等^[17]研究厦门岛表层土和降尘中 Hg 的分布特征时发现,降尘 Hg 浓度在西南部最高 且浓度由西南向东北递减,同时表层土样 Hg 浓度 在西南部也呈现较高值,由此推断厦门岛西南方的 燃煤电厂是降尘 Hg 的重要来源而降尘是表层土壤 Hg 的重要来源。Lyman 等^[18]用替代表面法监测了

Tabla 1

2007—2008 年美国西南部两地的 RGM 干沉降量, 发现在燃煤电厂附近和滨海区域的年均干沉降量分 别为 1.9 mg/(m²·a)和 0.7 mg/(m²·a),燃煤电厂对 RGM 的干沉降贡献显著。

2 汞在燃煤电厂周边土壤中的分布

根据国内外不同燃煤电厂周围土壤 Hg 的研究结 果可知(表 1),总 Hg 浓度在不同电厂间差异很大 (0.001~12.0 mg/kg)。其中,塞尔维亚电厂周围土壤 Hg 浓度最高,为 0.9~12.0 mg/kg(均值 2.1 mg/kg), 跟欧洲中位值 0.037 mg/kg 相比富集因子达到 17.4~ 730(均值 83.1),明显超过塞尔维亚农业土壤 Hg 的法 规限值(2 mg/kg)^[19]。希腊 4 家燃煤电厂周围土壤 Hg 的法 浓度最低,为 0.001~0.059 mg/kg(均值 0.009 mg/kg), 这与电厂所用的贫 Hg 煤有关^[20]。中国几家电厂周围 土壤 Hg 浓度为 0.025~2.105 mg/kg,均超过当地土 壤 Hg 背景值。如陕西宝鸡某 1 500 MW 燃煤电厂周

电厂位置	电厂概况	采样点概况	Hg 浓度		背景值	法规临	来源
			范围	平均值		界值	
塞尔维亚	2 892 MW, 褐煤	32 个表层土	0.9 ~ 12.0	2.1	0.037 (欧洲)	2	[19]
科扎尼– 托勤密流域	4 065 MW, 煤中 Hg 含量 0 001 5~0 024 5	276 个表层土	$0.001 \sim 0.059$	0.009	-	-	[20]
陕西宝鸡	1 500 MW, 低品质烟煤, 布袋除尘器	20 个表层土和 20 个剖面土	0.137 ~ 2.105	0.606	0.101 (陕西)	1	[21]
加利西亚	1 400 MW, 累积排 Hg 12.36 t	5个剖面土	有机层 0.217~0.305 土壤层 0.006~0.237	-	_	-	[22]
乌兰巴托	3 座燃煤电厂, 煤中 Hg 含量 0 031~0 064	29 个表层土 29 个降尘样	$\begin{array}{c} 0.019 \sim 0.672 \\ 0.019 \sim 0.161 \end{array}$	0.087 0.068	0.021 0.029 (控制区)	-	[23]
马略卡岛	218 MW	125 个表层土	$0.012\sim0.35$	0.061	0.011 (当地)	_	[24]
河北	15.5 MW, 运行 30 a	4 个表层土和 2 个剖面土	0.9 ~ 2.4	1.6	0.027~0.053 (华北)	1	[25]
安徽芜湖	500 MW, 安徽淮南煤, 运行 50 a	60 个表层土和 17 个剖面土	0.025 ~ 1.696	0.212	0.065 (中国)	1	[26]
淮南	排放 Hg 0.02 Mt/a	112 个表层土	0.001 ~ 0.02	0.01	0.041 (淮南)	1	[27]
浙江	250 MW, 煤中 Hg 含量 0.13~ 0.32,ESP+WFGD	55 个表层土	0.045 ~ 0.529	0.18	0.176 (当地)	1	[28]
上海	G 电厂 98 MW, J 电厂 100 MW, ESP+WFGD	G:6 个表层土 J:6 个表层土	G: 0.0363 ~ 1.365 J: 0.443 ~ 1.159	G: 0.912 J: 0.735	0.0103 (当地)	1	[29]

表1 国内外燃煤电厂周边土壤 Hg 浓度(mg/kg)

围土壤中 Hg 浓度为 0.137 ~ 2.105 mg/kg^[21](均值 0.606 mg/kg),与中国和陕西土壤 Hg 背景值(分别为 0.065 mg/kg 和 0.101 mg/kg)相比浓度明显增加,高于中国土壤环境质量标准(GB 15618-1995)的限制值 0.3 mg/kg 而低于临界值 1.0 mg/kg,说明 50 年的电厂运行对附近土壤有明显的 Hg 污染。

从表层土壤 Hg 浓度的水平分布看,距离电厂的远

近会显著影响土壤中 Hg 的浓度,但燃煤电厂对表层土 壤 Hg 浓度的影响结果并不一致(图 2)。这说明燃煤电厂 周围表层土壤 Hg 的空间差异性较大,其水平分布受多 种复杂因素的共同影响。分析土壤 Hg 在不同风向上的 分布规律可知,基本都表现为在电厂主导风向下 Hg 浓 度明显高于上风向和非主导风向,如塞尔维亚^[19]、加利 西亚^[22]、乌兰巴托^[23]、安徽芜湖^[26]、浙江^[28]等地。





从燃煤电厂周边土壤 Hg 浓度的垂直分布看,基 本表现为随土壤深度的增加而降低(图 3)。加利西亚 燃煤电厂附近最大的 Hg 浓度总是出现在最上层,即 森林土壤的有机层(O 层)或荒地土壤的表层(A 层), Hg 浓度分别为 0.217 ~ 0.305 mg/kg 和 0.08 ~ 0.169 mg/kg,而积淀层(B 层)及以下的浓度分别为 0.006 ~ 0.237 mg/kg 和 0.001 ~ 0.14 mg/kg^[22]。宝鸡电厂 0~25 cm 和 25 ~ 50 cm 处的 Hg 浓度分别为 0.197 ~ 2.105 mg/kg 和 0.137 ~ 1.066 mg/kg^[21]。芜湖电厂 0~20、 20~40、40~60 cm 和>60 cm 处的土壤 Hg 浓度均值 分别为 0.112、0.079、0.059 和 0.054 mg/kg^[26],且越 到深层变化越弱。由此可见,外源 Hg 的输入倾向于 在土壤表层富集。

3 燃煤电厂周边土壤汞分布的影响因素

Hg 在燃煤电厂周围土壤中的分布受内因和外因

的双重作用,内因主要包括土壤质地和理化性质;外因主要包括气象条件(如主导风向、温度、降雨量)和 人类活动(如农耕、工业生产)。其中,在人类活动的 影响中,因电厂排放和随之沉降的 Hg 对土壤 Hg 的 分布产生了重要影响^[24]。

3.1 污染源特征

土壤中的 Hg 含量源于历史累积, 污染源特征如 污染物的浓度、形态和污染源类型对不同空间尺度的 土壤 Hg 浓度影响不同,其对小范围(20 km)内的 Hg 分布有较大影响^[30–31]。

燃煤电厂排放的 Hg 浓度将影响周边大气的 Hg 浓度,继而通过大气 Hg 沉降影响土壤 Hg 含量。如 郑剑铭^[28]研究发现燃煤电站周围土壤 Hg 浓度的极大 值出现在地表大气 Hg 浓度较高的区域,说明由电站 Hg 排放所致的大气 Hg 浓度升高对土壤 Hg 含量有一 定影响,通过土壤-大气 Hg 交换进入土壤的 Hg 较多。



423



图 3 燃煤电厂周边土壤 Hg 浓度随深度的变化(数据来源于文献[21], [22], [26]) Fig. 3 Hg concentrations in soils versus depths around CFPPs (date from references [21], [22], [26])

电厂所用燃煤的种类主要影响 Hg 含量和燃烧特性, 故在同等条件下低 Hg 煤释放的 Hg 浓度比高 Hg 煤 低得多^[32]。Martin 等^[20]发现科扎尼—托勒密(Kozani-Ptolemais)盆地4座燃煤电厂周围土壤 Hg 浓度均很低 (1~59 μ g/kg);结合电厂燃煤 Hg 含量分析结果(1.5~ 24.5 μ g/kg)可知土壤低 Hg 含量源于燃煤电厂的低 Hg 排放浓度。Chung 和 Chon^[23]研究 3 座燃煤电厂和居 民用煤对乌兰巴托土壤和降尘中 Hg 含量的影响时发 现,其 Hg 含量(0.019~0.672 mg/kg 和 0.019~0.161 mg/kg)低于大多数中国的研究结果,分析这极有可能 是煤中的低 Hg 含量(0.031~0.638 mg/kg)所致。

在燃煤电厂等 Hg 污染源附近或城市中心,因大 量 Hg()化合物和 Hg(p)的排放,直接干沉降或被降 水冲刷的湿沉降量都明显增加^{[9][33]},故污染源的形态 对当地大气 Hg 的沉降量有很大影响。当污染源中 Hg(0)的占比较大而 Hg()和 Hg(p)的占比较小时, 土壤 Hg 含量也相对较低。Tang 等^[27]研究淮南燃煤电 厂附近土壤中环境敏感元素(ESE)的分布时发现,虽 然电厂排 Hg 量(约 0.02 Mt/a)较大,但土壤中的 Hg 浓度(0.001~0.02 mg/kg)却不高,由此推断燃煤电厂排 放的主要是 Hg(0),因其高挥发性和扩散性在研究范 围内(r = 8 km)沉降较少,故对土壤影响较小。郑剑 铭^[28]发现当烟气中 Hg()和 Hg(p)浓度占比较低 (Hg()占 4.7%, Hg(p)为 0)时, Hg()和 Hg(p)的干 湿沉降贡献较少, 土壤 Hg 污染不明显, Hg 浓度均值(0.180 mg/kg)仅略高于当地背景值(0.176 mg/kg)。

燃煤电厂烟囱的高度将影响 Hg 的扩散和落地浓 度。Fang 等^[26]发现 Hg 含量在不同风向上的变化均以 距电厂 1 km 处最大;1 km 范围内次之;1 km 范围外 基本上随距离的增大而减小,推测主要跟燃煤电厂烟 囱的高度有关。Yang 和 Wang^[21]发现,A 层和 B 层 土壤 Hg 的最大浓度均出现在距燃煤电厂 1 km 范围 内,但在 1~3 km 内,土壤 Hg 浓度并非随距离增加 而递减,表明烟囱高度对扩散距离有一定影响。

3.2 气象条件

进入大气中的 Hg 会在大气水平、湍流扩散运动 及各种不同尺度的扰动下混合和扩散,气象条件和大 气其他污染物质能影响排放的 Hg 在大气中的迁移和 转化,继而影响 Hg 的停留时间和沉降,是 Hg 在大 气-生态系统间循环的重要因素^[7-8]。其中,初次效应 包括大气温度的升高、风速和降雨量的变化;二次效 应与 O₃的浓度、气溶胶的含量和植物生长环境有关。

风作为重要的气象条件,是影响电厂排放的 Hg 在大气中扩散和运输的重要因素,对于 Hg 在土壤中 的浓度水平和空间分布有重要影响。风速影响大气 Hg 的扩散速率;而风向则决定 Hg 的主要落区。Lu 等^[34]通过对表层农田土壤 Hg 浓度研究发现其呈现明 显的空间分布特征, Hg 浓度从污染源向四周递减, Hg 排放后大气的扩散和沉降对土壤 Hg 的富集起了 重要的作用。Chung 和 Chon^[23]发现在燃煤电厂的下 风向出现相对较高的 Hg 浓度,土壤和降尘样的中位 值分别比所有样的中位值高出 64.3% 和 39.4%。陕 西宝鸡某燃煤电厂周围表层土壤中 Hg 浓度呈现明显 的地域分布特征,在主导风向上呈高浓度而在非主导 风向上浓度较低^[21]。Fang 等^[26]研究发现,土壤 Hg 在主导风向和非主导风向上的平均值分别为 0.472 mg/kg 和 0.153 mg/kg,这说明主导风向对燃煤电厂 释放的 Hg 对土壤的污染影响显著。

温度和降雨量等多种气象条件的混合效应和一 系列大气化学反应能影响 Hg 的大气沉降过程,继而 影响地表土壤 Hg 浓度。当气温升高时,大气中较高 含量的氧化剂(O₃ 和 ·OH 等)和酸性物质易将 Hg(0) 转化为 Hg(), 从而提高了 Hg()的浓度^[35]。此外, 不同温度下云中的微观物理学反应也不同,导致夏季 与冬季降水对可溶性气溶胶态 Hg()的去除效率不 同^[36]。Keeler 等^[37]发现夏季降水中 Hg 的浓度和湿沉 降量都比冬季高,且 Hg 湿沉降量和每月的温度有显 著的正相关关系。这表明温度能强烈影响 Hg 在大气 中的沉降过程,夏季活跃的光化学反应导致气溶胶中 Hg(0)的转化率提高;此外,充沛的降雨量能有效去 除从污染源排放到大气中的 Hg, 使湿沉降中 Hg 含 量明显增加。张国玉^[38]发现上海大气 Hg 湿沉降量与 降水量呈现显著正相关关系,降水量是 Hg 湿沉降量 的主要控制因素: 且冬季 Hg 的干湿沉降总量也较低, 这主要是低温干燥的气象条件不利于气溶胶粒子对 Hg(0)的吸附,而潮湿高温有利于Hg(0)在气溶胶表面 的吸附和化学反应,从而能够增加Hg的沉降。

3.3 土地覆盖形式

土地覆盖类型通过影响植物-大气之间的 Hg 交 换和土壤-大气之间的 Hg 交换来最终影响土壤 Hg 的 浓度,是影响 Hg 在陆地生态系统中分布的重要因素。 Boszke 和 Kowalski^[39]研究了波兰某工业城市土壤中 的 Hg 浓度的空间分布后发现其与所对应的土地利用 类型有很大关系:城市草地和草甸土中浓度最高,林 地土中浓度次之,农耕土中浓度最低。

首先,Hg(0)和 RGM 的干沉降速率与植被覆盖 类型和土壤表面条件有关^[15]。植被可通过气孔吸收 Hg(0)^[40]和叶片吸附大气干湿沉降的 Hg(0)、RGM 和 Hg(p)^[41]而成为大气 Hg 的汇。乔木与灌木、草本植 物相比有高大的树冠结构,更易于捕获大气干沉降的 Hg,故覆盖类型为林地时易出现较高的土壤 Hg 浓 度。西班牙某大型燃煤电厂下风向某山地-森林生态 系统土壤 Hg 含量最高达 0.3 mg/kg,且主要富集在 O 层和 A 层^[22]。Nóvoa-Muñoz 等^[22]认为,这主要源于 植被叶片捕集大气 Hg(0)后以枯落物的形式落到陆地, 从而使得表层土壤 Hg 含量明显增加。Zhou 等^[42]发现 中国西南某高原森林地表枯枝落叶层平均总 Hg 浓度 为 52 ng/g,大气年均 Hg 沉降量为 76.7 mg/(m²·a),显 著高于其他土地覆盖类型,进一步研究发现枯落物沉 降(71.2 mg/(m²·a))是 Hg 进入森林地表的主要形式。

同时,土地覆盖和利用类型能影响土壤 Hg 的再 释放。随着植物冠层的发育,照射到土壤的紫外线减 少,Hg()的光致还原作用减弱,因而土壤 Hg 的排 放通量降低^[43-44]。Demers 等^[45]发现,森林覆盖形式 与耕地覆盖相比,除了相对较高的降雨量和高大树冠 增加大气 Hg 沉降量,较低的土壤再释放损失也能使 大气 Hg 的净沉降量增加,故森林土壤比农田土壤 Hg 含量更高。Denkenberger 等^[46]综合了不同土地覆 盖形式下土壤中 Hg(0)的释放量,发现 Hg(0)在农田 和牧地土壤中的再释放速率比森林土壤高,推断可 能是强烈的太阳辐射和土壤有机质转化双重作用的 结果。

3.4 土壤质地和理化性质

燃煤电厂排放的 Hg 经大气沉降后能被土壤吸附 而固定,从而在土壤表层积累;进入土壤中的 Hg 又 可通过土壤侵蚀、降雨淋溶和形态转化而迁移,从而 改变其浓度分布。如陕西宝鸡某燃煤电厂周围土壤中 总 Hg 在垂直方向上的分布差别明显, A 层土壤中 Hg 浓度高(0.692 mg/kg)且呈强烈空间相关; B 层土 壤 Hg 浓度较低(0.533 mg/kg)且相关性不强,这除了 与电厂 Hg 排放有关,长期的施肥耕作和土壤理化性 质等在一定程度上改变了 Hg 的空间分布,减弱了空 间相关性^[21]。王擎运等^[47]发现, Hg 在典型壤质潮土 中的含量主要受到土壤母质的影响,在土壤中的含量 较低,对壤质潮土农田生态系统安全影响较小。土壤 理化性质如有机质、黏土矿物、金属氧化物、pH、质 地等均能影响 Hg 在土壤中的停留时间, 是影响 Hg 在土壤中分布的重要因素^[30]。有研究指出,有机质是 控制 Hg 在酸性土壤中迁移的主要因素,而矿物质则 主要影响其在中性和碱性土壤中的迁移性[48-50]。

土壤有机质(SOM)能影响 Hg 的形态和溶解性。 首先,SOM 中的-OH、-COOH 和-SH 等官能团能与 Hg 发生络合或螯合反应生成较稳定的化合物^[51]。O Driscoll 等^[52]研究发现随着外源 Hg 的进入,土壤中 有机结合态 Hg 和 HgS 含量增加,这是因为有机质能 和进入土壤中的 Hg 发生配位螯合作用迅速将其固 定。Reimann 和 de Caritat^[53]的研究表明重金属在表 层土壤的富集往往是因为生成了有机-金属复合物, SOM 的含量将显著影响土壤 Hg 含量。Obrist 等^[54] 发现美国土壤中的 Hg 含量与大气 Hg 沉降量之间的 关系并不强,反而与 SOM、黏土矿物和纬度明显相 关,其中与 SOM 的富集关系最明显。Nóvoa-Muñoz 等^[22]也发现燃煤电厂周围最上层(O 和 A 层)土壤中 Hg浓度升高是其释放沉降的 Hg 与 SOM 相互作用的 结果。其次, SOM 对 Hg 溶解性的影响主要表现在: 若 Hg 与固相有机质相结合,则会降低它的溶解度; 若与可溶性有机质如富里酸结合或生成可溶性的螯 合物,则能增加它的迁移性^[55]。Yang 等^[48]指出,在 外加有机质的土壤中 Hg 的迁移性显著降低, Hg 释 放量随有机质添加量的增加而减少,有机质是氧化态 Hg 还原形成元素 Hg 的重要因素。但 Cattani 等^[56]也 发现可溶性的腐殖酸能将固定相的 Hg 转化为可溶态 的 Hg 而增加其迁移性。加利西亚某燃煤电厂附近酸 性森林土壤的 30~60 cm 处的灰化积淀层(Bs 层)的总 Hg 浓度(237 ng/g)高于其表层(O 和 A 层),且高于另两 个剖面的蒙脱石聚集及矿物风化层(Bw 层)(106 ng/g 和 124 ng/g)^[22]。Nóvoa-Muñoz 等^[22]推断深层土壤剖 面 Hg 浓度升高与土壤母质的关系不大,而是 Hg 或 部分吸附 Hg 的金属-有机复合物在土壤灰化过程的 酸性淋溶作用下沿着土壤剖面向下迁移沉积的结果。曾 昭婵等^[57]在研究土壤 Hg 在垂直方向的分布特征时发 现,剖面 Hg 的最大值均出现在上层土壤中(0~40 cm), 当土壤深度大于 80 cm 时 Hg 含量大幅降低。这主要 是表层土壤存在大量的植物根系、枯枝落叶等使得其 有机质含量更为丰富,从而影响了Hg在表层土壤的 吸附和固定作用。

土壤中的次级矿物质因具有很高的比表面积而 对 Hg 有很强的吸附性,主要通过吸附--解吸作用控制 Hg 在土壤中的含量和生物有效性。黏土矿物、无定型 的 Fe/Mn 氧化物/氢氧化物及 FeS 是 Hg 重要的无机 吸附剂。氢氧化物因含有与 Hg 结合所需的活性组分, 能形成较强的 Hg-OH 共价键而牢固吸附 Hg^[50];而 FeS 对 Hg 的吸附主要是在还原条件下形成了 HgS 沉 淀。Fang 等^[26]发现粉砂粒与土壤中 Hg 含量存在一定 的负相关性,推断出土壤粒度愈细,Hg 含量越大, 尤其在深层土壤中 粒度是 Hg 含量的主要控制因素。

pH 能影响 Hg 的溶解度和化学形态,从而显著 影响 Hg 在土壤中的迁移性和停留时间。pH 对 Hg 溶 解度的影响是一个变化过程:当 pH= 3 时,Hg 的溶 解度最低;当 pH 在 5 或者 11 附近,Hg 的溶解度较 大^[58-59]。章明奎等^[60]发现随着 Hg 添加量的增加,土 壤中可交换态 Hg 明显增加,其中 pH 是影响土壤 Hg 有效性最重要的因素,其对土壤 Hg 的吸附–解吸和 形态转化有很大影响,土壤酸化可显著促进土壤 Hg 的释放。Martín 等^[24]也发现土壤 Hg 浓度与 pH 有显 著的负相关关系(*r* = -0.45)。另外,有研究指出^[61], pH 和铝氧化物含量等理化性质会显著影响 Hg 在土 壤-植物系统中的迁移,故其也会影响 Hg 在土壤中 的浓度和分布。

4 小结与展望

燃煤电厂排放到大气中的 Hg 主要通过干湿沉降 的方式进入土壤, Hg()和 Hg(p)主要影响局部范围 内的土壤和水体,而 Hg(0)因为大气停留时间较长能 影响区域乃至全球范围的生态系统。燃煤电厂周围土 壤 Hg 浓度在不同电厂间差异很大,绝大多数 Hg 浓 度均超过当地土壤背景值,引起不同程度的污染。从 电厂周围土壤 Hg 浓度的水平分布看,因其受到多种 复杂因素的共同影响,浓度与距离的变化规律不清 晰;从垂直分布看,外源 Hg 的输入倾向于表层富集, 一般随深度增加递减。土壤总 Hg 浓度的分布主要与 污染源排放特征,局部范围内的气象条件、土地覆盖 类型、土壤质地和理化性质有关。

虽然燃煤电厂 Hg 污染问题已引起充分重视,但 对于 Hg 污染的研究大多仍集中在对周边单一环境介 质的总量特征和空间分布等方面,缺乏对燃煤电厂释 放的 Hg 在整个生态环境空间变异情况及迁移积累过 程的系统研究。为此,今后的重点研究工作可从以下 几个方面展开:

1)从宏观上,应结合 Hg(0)、Hg()、Hg()和 MeHg 干湿沉降的变化特点,全面地了解 Hg 从"源" 到"汇"迁移转化的行为特征,了解燃煤电厂 Hg 排 放在大气-土壤-植物-水体的空间分布和累积特征。

2)从微观上,首先,重视 Hg 在大气-土壤界面的 反应,深入研究 Hg 在土壤表面的富集特征和机理, Hg 从土壤向大气再释放的动态机制;加强对外源 Hg 进入土壤后在土壤生态和物理化学环境作用下的迁 移转化规律的研究。其次,重视 Hg 在大气-植物界面 的吸收和释放机理,分析不同形态 Hg 进入植物叶片 的途径和叶片对 Hg 的转化和释放机理。再次,重视 在土壤-植物界面,植物根系与土壤组分竞争吸附 Hg 的研究,特别是对 Hg 亲和力较强的腐殖质等土壤组 分在微界面处与植物根细胞竞争吸附 Hg 的机制值得 深入研究。

参考文献:

 AMAP/UNEP. Technical background report for the global mercury assessment 2013. Arctic Monitoring and Assess-

壤

- [2] Streets D G, Hao J M, Wu Y, et al. Anthropogenic mercury emissions in China[J]. Atmospheric Environment, 2005, 39(40): 7 789–7 806
- [3] Wu Y, Wang S X, Streets D G, et al. Trends in anthropogenic mercury emissions in China from 1995 to 2003[J]. Environmental science & technology, 2006, 40(17): 5 312–5 318
- [4] Tian H Z, Wang Y, Xue Z G, et al. Atmospheric emissions estimation of Hg, As, and Se from coal-fired power plants in China, 2007[J]. Science of the Total Environment, 2011, 409(16): 3 078–3 081
- [5] Wang L, Wang S X, Zhang L, et al. Source apportionment of atmospheric mercury pollution in China using the GEOS-Chem model[J]. Environmental Pollution, 2014, 190: 166–175
- [6] Amos H M, Jacob D J, Holmes C D, et al. Gas-particle partitioning of atmospheric Hg (II) and its effect on global mercury deposition[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2012, 12(1): 591–603
- [7] Driscoll C T, Mason R P, Chan H M, et al. Mercury as a global pollutant: sources, pathways, and effects[J]. Environmental Science & technology, 2013, 47(10): 4 967–4 983
- [8] Lindberg S, Bullock R, Ebinghaus R, et al. A Synthesis of Progress and Uncertainties in Attributing the Sources of Mercury in Deposition[J]. Ambio, 2007, 36(1): 19–32
- [9] Munthe J, Kindbom K, Kruger O, et al. Examining sourcereceptor relationships for mercury in Scandinavia modelled and empirical evidence[J]. Water, Air and Soil Pollution: Focus, 2001, 1(3/4): 299–310
- [10] White E M, Keeler G J, Landis M S. Spatial variability of mercury wet deposition in eastern Ohio: summertime meteorological case study analysis of local source influences[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(13): 4 946–4 953
- [11] Sherman L S, Blum J D, Keeler G J, et al. Investigation of local mercury deposition from a coal-fired power plant using mercury isotopes[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 46(1): 382–390
- [12] Keeler G J, Landis M S, Norris G A, et al. Sources of mercury wet deposition in eastern Ohio, USA[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(19): 5 874–5 881
- [13] Dutt U, Nelson P F, Morrison A L, et al. Mercury wet deposition and coal-fired power station contributions: An Australian study[J]. Fuel Processing Technology, 2009, 90(11): 1 354–1 359
- [14] St Louis V L, Sharp M J, Steffen A, et al. Some sources and sinks of monomethyl and inorganic mercury on Ellesmere Island in the Canadian High Arctic[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(8): 2 686–2 701
- [15] Zhang L M, Wright L P, Blanchard P. A review of current knowledge concerning dry deposition of atmospheric mercury[J]. Atmospheric Environment, 2009, 43(37): 5 853–5 864

- [16] Mao H, Talbot R. Speciated mercury at marine, coastal, and inland sites in New England–Part 1: Temporal variability[J]. Atmospheric Chemistry and Physics Discussions, 2011, 11(12): 32 301–32 336
- [17] Liang Y, Yuan D X, Lu M, et al. Distribution characteristics of total mercury and methylmercury in the topsoil and dust of Xiamen, China[J]. Journal of Environmental Sciences, 2009, 21(10): 1 400–1 408
- [18] Lyman S N, Gustin M S, Prestbo E M, et al. Testing and application of surrogate surfaces for understanding potential gaseous oxidized mercury dry deposition[J]. Environmental science & technology, 2009, 43(16): 6 235–6 241
- [19] Dragović S, ćujić M, Slavković-Beškoski L, et al. Trace element distribution in surface soils from a coal burning power production area: A case study from the largest power plant site in Serbia[J]. CATENA, 2013, 104: 288–296
- [20] Martin J A R, Nanos N, Grigoratos T, et al. Local deposition of mercury in topsoils around coal-fired power plants: Is it always true?[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2014, 21(17): 10 205–10 214
- [21] Yang X P, Wang L Q. Spatial analysis and hazard assessment of mercury in soil around the coal-fired power plant: a case study from the city of Baoji, China[J]. Environmental Geology, 2008, 53(7): 1 381–1 388
- [22] Novoa-Munoz J C, Pontevedra-Pombal X, Martinez-Cortizas A, et al. Mercury accumulation in upland acid forest ecosystems nearby a coal-fired power-plant in Southwest Europe (Galicia, NW Spain)[J]. Science of the Total Environment, 2008, 394(2): 303–312
- [23] Chung S, Chon H. Assessment of the level of mercury contamination from some anthropogenic sources in Ulaanbaatar, Mongolia[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2014, 147: 237–244
- [24] Martín J A R, Carbonell G, Nanos N, et al. Source identification of soil mercury in the Spanish islands[J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2013, 64(2): 171–179
- [25] Yuan C G, Wang T F, Song Y F, et al. Total mercury and sequentially extracted mercury fractions in soil near a coal-fired power plant[J]. Fresenius Environmental Bulletin, 2010, 19(12): 2 857–2 863
- [26] Fang F M, Yang D, Wang L L, et al. Distribution of arsenic and mercury in soil around coal-fired power plant in Wuhu[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2010, 24(1): 109–112
- [27] Tang Q, Liu G J, Zhou C C, et al. Distribution of environmentally sensitive elements in residential soils near a coal-fired power plant: Potential risks to ecology and children's health[J]. Chemosphere, 2013, 93(10): 2 473– 2 479
- [28] 郑剑铭. 燃煤电站汞排放环境影响与 TAC 对烟气零价 汞的吸附机理研究[D]. 杭州:浙江大学, 2013: 20-61
- [29] 王晓浩, 王娟, 王文华. 燃煤烟气中汞排放对周边环境 影响[J]. 生态学杂志, 2011, 30(5): 928–932

- [30] Nanos N, Rodríguez Martín J A. Multiscale analysis of heavy metal contents in soils: Spatial variability in the Duero river basin (Spain)[J]. Geoderma, 2012, 189/190: 554–562
- [31] Martín J A R, de la Cueva A V, Corbí J M G, et al. Factors controlling the spatial variability of mercury distribution in Spanish topsoil[J]. Soil & Sediment Contamination, 2009, 18(1): 30–42
- [32] Wang S X, Zhang L, Li G H, et al. Mercury emission and speciation of coal-fired power plants in China[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2010, 10(3): 1 183– 1 192
- [33] Evers D C, Han Y J, Driscoll C T, et al. Biological mercury hotspots in the northeastern United States and southeastern Canada[J]. Bioscience, 2007, 57(1): 29–43
- [34] Lu A X, Wang J H, Qin X Y, et al. Multivariate and geostatistical analyses of the spatial distribution and origin of heavy metals in the agricultural soils in Shunyi, Beijing, China[J]. Science of The Total Environment, 2012, 425: 66–74
- [35] Schroeder W H, Munthe J. Atmospheric mercury—An overview[J]. Atmospheric Environment, 1998, 32(5): 809–822
- [36] Hoyer M, Burke J, Keeler G. Atmospheric sources, transport and deposition of mercury in Michigan: Two years of event precipitation[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 1995, 80(1-4): 199–208
- [37] Keeler G J, Gratz L E, Al-Wali K. Long-term atmospheric mercury wet deposition at Underhill, Vermont[J]. Ecotoxicology, 2005, 14(1/2): 71–83
- [38] 张国玉. 滨岸城市大气湿沉降汞的时空分布特征及其物 源辨析研究——以上海市为例[D]. 上海: 华东师范大学, 2010: 61–146
- [39] Boszke L, Kowalski A. Spatial distribution of mercury in bottom sediments and soils from Poznań, Poland[J]. Polish Journal of Environmental Studies, 2006, 15(2): 211–218
- [40] Laacouri A, Nater E A, Kolka R K. Distribution and uptake dynamics of mercury in leaves of common deciduous tree species in Minnesota, USA[J]. Environmental science & technology, 2013, 47(18): 10 462–10 470
- [41] Stamenkovic J, Gustin M S. Nonstomatal versus stomatal uptake of atmospheric mercury[J]. Environmental science & technology, 2009, 43(5): 1 367–1 372
- [42] Zhou J, Feng X B, Liu H Y, Zhang H, et al. Examination of total mercury inputs by precipitation and litterfall in a remote upland forest of Southwestern China[J]. Atmospheric Environment, 2013, 81: 364–372
- [43] Gustin M S, Ericksen J A, Schorran D E, et al. Application of controlled mesocosms for understanding mercury air-soil-plant exchange[J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(22): 6 044–6 050
- [44] Kuiken T, Zhang H, Gustin M, et al. Mercury emission from terrestrial background surfaces in the eastern USA. Part I: Air/surface exchange of mercury within a

southeastern deciduous forest (Tennessee) over one year[J]. Applied Geochemistry, 2008, 23(3): 345–355

- [45] Demers J D, Driscoll C T, Fahey T J, et al. Mercury cycling in litter and soil in different forest types in the Adirondack region, New York, USA[J]. Ecological Applications, 2007, 17(5): 1 341–1 351
- [46] Denkenberger J S, Driscoll C T, Branfireun B A, et al. A synthesis of rates and controls on elemental mercury evasion in the Great Lakes Basin[J]. Environmental Pollution, 2012, 161: 291–298
- [47] 王擎运,张佳宝,赵炳梓,等.长期施肥对典型壤质潮 土中汞的影响[J].土壤,2013,45(2):250-256
- [48] Yang Y K, Zhang C, Shi X J, et al. Effect of organic matter and pH on mercury release from soils[J]. Journal of Environmental Sciences, 2007, 19(11): 1 349–1 354
- [49] Skyllberg U. Competition among thiols and inorganic sulfides and polysulfides for Hg and MeHg in wetland soils and sediments under suboxic conditions: Illumination of controversies and implications for MeHg net production[J]. Journal of Geophysical Research- Biogeosciences, 2008, 113: G00C03
- [50] Schuster E. The behavior of mercury in the soil with special emphasis on complexation and adsorption processes-A review of the literature[J]. Water Air & Soil Pollution, 1991, 56(1): 667–680
- [51] Skyllberg U, Drott A, Lambertsson L, et al. Net methylmercury production as a basis for improved risk assessment of mercury-contaminated sediments[J]. AMBIO: A Journal of the Human Environment, 2007, 36(6): 437–442
- [52] O Driscoll N J, Canário J, Crowell N, et al. Mercury speciation and distribution in coastal wetlands and tidal mudflats: relationships with sulphur speciation and organic carbon[J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2011, 220(1–4): 313–326
- [53] Reimann C, de Caritat P. Distinguishing between natural and anthropogenic sources for elements in the environment: Regional geochemical surveys versus enrichment factors[J]. Science of the Total Environment, 2005, 337(1): 91–107
- [54] Obrist D, Johnson D W, Lindberg S E, et al. Mercury distribution across 14 US forests. Part I: spatial patterns of concentrations in biomass, litter, and soils[J]. Environmental science & technology, 2011, 45(9): 3 974–3 981
- [55] Skyllberg U, Qian J, Frech W, et al. Distribution of mercury, methyl mercury and organic sulphur species in soil, soil solution and stream of a boreal forest catchment[J]. Biogeochemistry, 2003, 64(1): 53–76
- [56] Cattani I, Zhang H, Beone G M, et al. The role of natural purified humic acids in modifying mercury accessibility in water and soil[J]. Journal of Environmental Quality, 2009, 38(2): 493–501
- [57] 曾昭婵,黄艺,吴攀,等.贵州省万山汞矿区周围土壤 中不同形态汞的空间分布特征[J].农业环境科学学报, 2012,31(5):949-956

壤

- [58] 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]. Journal of Environmental Quality, 1996, 25(4): 837–844
- [59] Xu J Y, 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

- [60] 章明奎,符娟林,顾国平,等.长三角和珠三角土壤中 汞的化学形态,转化和吸附特性[J].安全与环境学报, 2006,6(2):1-5
- [61] 丁昌峰,李孝刚,王兴祥.我国两种典型土壤汞的安全 阈值研究——以根茎类蔬菜为例[J].土壤,2015,47(2): 427-434

Distribution and Accumulation of Hg in Soils Around Coal-fired Power Plants: A Review

SITU Gaohua¹, WANG Feier^{1*}, HE Yunfeng¹, YU Jie², WANG Hao¹, CAI Wu¹

(1 College of Environmental & Resource Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China; 2 Zhejiang Province Environmental Monitoring Center, Hangzhou 310012, China)

Abstract: Mercury (Hg) is recognized as the only toxic heavy metal pollutant existing in gaseous form in the atmosphere. As one of the most remarkable anthropogenic Hg sources, the coal-fired power plants (CFPPs) contribute significant Hg emissions to the atmosphere which can transport and transform in the atmospheric circulation, and can move from the atmosphere via dry/wet deposition to the terrestrial and marine ecosystems, resulting in Hg pollution on a local, regional and global scale. Research on the deposition of Hg in the atmosphere emitted from CFPPs, and its accumulation characteristics in the soils, is critically important for further understanding the ecological impact of Hg emissions. This paper reviewed the pathways of Hg from CFPPs to soils, analyzed the level and spatial distribution of Hg in the soils around the CFPPs, and summarized the major factors affecting the distribution of Hg in soils. Finally, the future research directions were also proposed.

Key words: Hg; Coal-fired power plants(CFPPs); Dry/wet deposition; Distribution; Accumulation