# 添加硫代硫酸铵对植物修复汞污染土壤的影响

王建旭12 冯新斌1\*\*\* 商立海'包正铎12 仇广乐!

(1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 550002 2中国科学院研究生院,北京 100049)

摘 要 由于汞污染土壤中汞的生物有效性非常低,限制了植物修复技术的应用。本试验通过室内盆栽模拟试验,研究了硫代硫酸铵添加到土壤后,对土壤中汞的生物有效性、印度芥菜生物量及其吸收土壤中汞的影响。结果表明,当硫代硫酸铵与土壤比例为 1:12.5 (W/W)时,土壤中生物有效态汞含量最高,达 0.51 mg。  $kg^{-1}$ ,是对照的 12.7倍。 土壤中加入 2 g。  $kg^{-1}$ 硫代硫酸铵时,印度芥菜根、茎和叶片干重分别增加了 0.23.0.98和 1.22 g 且印度芥菜根系、茎和叶片的总汞含量分别达到 1.96.0.43和 3.35 mg。  $kg^{-1}$ ,是对照组的 8.4和 2倍。添加硫代硫酸铵后,土壤渗滤液中汞浓度增加,最高达 2487 ng。  $L^{-1}$ 。 因此,添加硫代硫酸铵能提高汞污染土壤植物修复效率,但也能在 一定条件下导致汞向地下流失。

关键词 硫代硫酸铵; 汞污染土壤; 植物修复

中图分类号 Sp63 文献标识码 A 文章编号 1000-4890(2010)10-1998-05

Effects of ammonium thiosuphate amendment on phytoremediation of mercury-polluted soil WANG Jian-xul<sup>2</sup>, FENG X in-b id, SHANG Lihali, BAO Zheng-dud<sup>2</sup>, QIU Guang le (<sup>1</sup> State Key Labora priv of Environmental Geochemistry Institute of Geochemistry Chinese Acade my of Sciences Guiyang 550002 China <sup>2</sup> Graduate University of Chinese Academy of Sciences Beijing 100049 China). Chinese Journal of Ecology 2010 29 (10): 1998—2002

Abstract The low bioavailability of mercury (Hg) in Hg. polluted soil limits the application of phytoremediation. In this paper, a greenhouse pot experiment was conducted to study the effects of ammonium this paper, a greenhouse pot experiment was conducted to study the effects of ammonium this paper, a greenhouse pot experiment was conducted to study the effects of ammonium this paper, a greenhouse pot experiment was conducted to study the effects of ammonium this paper, a greenhouse pot experiment was conducted to study the effects of ammonium this paper, a greenhouse pot experiment was conducted to study the effects of ammonium thosulphate was 1/12.5 of soil (W/W), the concentration of soil bioavailable Hg was the highest (0.51 mg. kg<sup>-1</sup>), 12.7 times of the control. When the ammonium thosulphate was amended at a rate of 2 g. kg<sup>-1</sup>, the dry weight of mustard root, stem, and leaf increased by 0.23 0.98 and 1.22 g. and the Hg concentration in the root, stem and leaf was 1.96 0.43 and 3.35 mg. kg<sup>-1</sup>, being 8 4 and 2 times of the control respectively. Amendment of ammonium this uphate increased the leachate Hg concentration, with the maximum as high as 2487 ng. L<sup>-1</sup>. Therefore, the amendment of ammonium this uphate to Hg contaminated soil could increase the efficiency of phytore mediation, but on certain conditions could also cause Hg leaching into underground

Keywords ammonium thiosulfate mercury\_polluted soil phytoremediation

汞是环境中毒性最大的重金属元素之一,按化学形态可以分为无机汞和有机汞。无机汞主要危害人的神经系统和肾脏系统,而有机汞(主要指甲基汞)主要危害人的大脑和神经系统(Stem 2005, Homes et a.l, 2010)。20世纪

60年代初在日本发生的"水俣病"事件即由于甲基汞污染造成的(Harada 1995)。自然活动和人为活动都会直接或间接导致土壤汞污染,自然活动主要包括火山喷发和地热活动等,而人为活动主要有燃煤、垃圾焚烧、汞矿冶炼、污水灌溉、污泥利用和施用农药等。我国被汞污染的耕地面积约有 3.2万 lara(王新和周启星,2002)。耕地受到汞污染后,直接影响农作物产品的质量安全并最终威胁人类健康,因此,土壤汞污染的治理迫在眉睫。

<sup>\*</sup>国家高技术研究发展计划项目(2008 AA06 Z335)、贵州省2007年度科学技术基金(黔科合 J字[2007]2166号)和广西环境工程与保护评价重点实验室研究基金资助项目(桂科能0804 K026)。

<sup>\* \*</sup>通讯作者 Email fengxinbin@vip skleg cn

收稿日期: 2010-04-29 接受日期: 2010-06-10 Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

传统的污染土壤治理方法主要有物理和化学方法,但因其技术性强、成本较高,而且往往会对土壤的性能产生影响,从而限制了其推广应用。 1983年,美国科学家 Chaney(1983)首次提出了植物修复技术的思想。植物修复方法不仅成本低、操作简单、环境友好且容易推广,成为治理污染土壤的新方法。但是植物修复也存在一定的局限性,能否发现超富集植物以及土壤中元素的生物有效性高低都直接影响植物修复效率。

国内外已经开展了较多利用植物修复技术来治理汞污染土壤的研究。比如,Rodrigue等(2007)以西班牙 A made r汞污染土壤为修复对象,研究了大麦 (Hordeum vulgare)、小扁豆(Lens culinaris和羽扇豆(Lupinus)等大生物量作物对土壤中汞的富集能力,结果发现,羽扇豆地上部分汞含量最高,达到1.13 mg。 kg¹, 而大麦和小扁豆其地上部分汞含量均低于 1 mg。 kg¹。由于土壤汞含量在 32 mg。 kg¹左右,因此,要利用以上植物完全修复该污染土壤则效率很低。龙育堂和熊建平(1994)研究发现,苎麻(Boelmerja nivea)能有效吸收土壤中的汞,将水稻田改种苎麻后,土壤汞的年净化率高达 41%。刘平等(2007)专门讨论了汞污染土壤的植物修复进展。

然而,汞在土壤中生物有效性很低,促进土壤中 汞的生物有效性的措施很少。 L等 (2009)研究发 现,湖南茶田汞矿区土壤中生物有效态汞(交换态) 仅占总汞的 0.86%左右。 Wan 知 Greger(2006)发 现, 碘化钾 (KI)可以促进柳树根、茎和叶片对汞的 吸收,但是由于碘离子对植物毒性较大而限制了其 应用。因此,提高十壤中汞的生物有效性来促进汞 污染土壤的植物修复效率具有重要意义。但是,对 于生物有效态汞的定义没有统一定论, $R^{egnel}$ 和 Tunlid(1991)将生物有效态汞定义为总汞中能被甲 基化的那一部分形态汞; Sptton等 (1995)将植物组 织或鱼体中汞含量作为间接反映汞的生物有效性的 指标: Stone和 Marsalek(1996)认为用 0.5 mol L<sup>-1</sup> HC提取的那部分溶解态重金属为生物有效态重金 属; Rasmusser等 (2000)通过 Mer lux基因结合手段 来预测土壤中生物有效态汞含量: Sterckeman等 (1996)通过对比植物组织中的重金属含量与不同 提取剂提取的重金属含量发现水溶态重金属与植物 组织中重金属含量密切相关。尽管在生物有效态汞 的定义有差异,但是都能在一定程度上反映实际土

壤中汞有效态分布情况。

为了利用植物修复方法治理贵州典型汞矿区汞污染土壤,本研究利用盆栽模拟试验探讨了硫代硫酸铵添加至汞污染土壤对植物吸收汞的影响,旨在调查硫代硫酸铵对汞污染土壤中汞的活化作用、硫代硫酸铵添加对植物生长的影响及对植物吸收汞的促进作用,为提高汞污染土壤植物修复效率提供理论依据。

## 1 材料与方法

#### 1.1 供试土壤

试验用土采自贵州万山汞矿区水稻田土壤,取 表层  $0 \sim 20$  <sup>ст</sup>,风干后过 4 <sup>mm</sup>筛备用。土壤基本理化性质分析结果如下。 $^{\rm PH}$  6.22, 土壤密度 1.12 <sup>g</sup>。  $^{\rm cm}$   $^3$ ; 有机质含量 6.44%; 土壤粘粒 33.1%, 粉粒 53.7%, 土壤沙砾 13.2%; 土壤总碳 25.9  $^{\rm g}$   $^{\rm kg}$   $^{\rm l}$ , 总氮 2.5  $^{\rm g}$   $^{\rm kg}$   $^{\rm l}$ , 总硫 2.6  $^{\rm g}$   $^{\rm kg}$   $^{\rm l}$ ; 土壤总汞 21.7  $^{\rm mg}$   $^{\rm kg}$   $^{\rm l}$ 

## 1.2 硫代硫酸铵活化土壤中汞

参照 Sterckemar等 (1996)方法, 以水溶态汞作为生物可利用态汞。取 50 m塑料离心管并加入 0.5 以供试土壤, 按照硫代硫酸铵与土壤比例 (质量比)分别设置 1:62.5.1:25.1:12.5.1:6.76.1:3.38.1:1.35和 1:1.18 7个梯度, 并以不加硫代硫酸铵的处理为对照。每个离心管最后都加入 30 m超纯水。室温条件下 (20  $^{\circ}$ C) 在振荡器上以 120  $^{\circ}$ C。加证 的频率振荡过夜。振荡结束后,以 3000  $^{\circ}$ C。加证 宽心 25  $^{\circ}$ C),在振荡器 以 取上清液保存。

### 1.3 盆栽试验

盆栽试验在 PC板温室中进行。每盆装 2 ks 完杂土壤,并撒播 5~6个印度芥菜种子。待幼苗生长 2周后,每盆留生长大小一致的幼苗 1株,植物生长 期间定期浇灌保证植物生长,温室温度和湿度分别 控制在 25 ℃~30℃和 40%~60%。种植 40 d后,向盆中加入 200 ml0 14 mol。 □¹((NH)2 ♀Q 溶液 (6 h加完,防止从花盆底部渗出),对照组加入 200 m超纯水。硫代硫酸铵处理和对照组各 4个重复。利用自制接收淋滤液装置定期收集从花盆底部渗漏出来的溶液。 5 d后,收割植物。植物分为根,茎和叶等样品,依次用自来水、超纯水清洗干净,置于阴凉处风干并用植物粉碎机粉碎至 100目。土壤样品采用四分法取样,风干,研磨过 200目筛,待测。

表 1 标准物质测定结果

Tab 1 Results of standard reference materials

标准物质名称	参考值	测定值
GB W070009 ( mg. kg-1 )	2. 2±0. 4	2. 09±0 05
GSB-5 ( ng. g-1 )	10.9±0.2	12. 5±1. 7

数据为平均值 ±标准差; №3.

硫代硫酸铵提取态汞用  $1 \text{ mol} \cdot \text{ $\mathbb{L}^1$}$ 硫代硫酸铵溶液提取。

## 1.4 样品分析

土壤 PH土壤密度和土壤有机质参照刘光崧 (1996)方法测定;土壤粒度大小用 Malvem Masters; zer2000型粒度分析仪测定 (英国, 马尔公司);土壤总碳、总氮和总硫用 PP2400-II型元素分析仪测定 (美国, PF公司)。植物样品前处理及总汞含量测定均参照郑伟等 (2006)方法。土壤样品前处理及总汞含量测定均参照李仲根等 (2005)方法。花盆底部收集渗漏液的总汞含量测定参照阎海鱼等 (2003)的方法。

#### 1.5 数据质量控制

实验质量以平行样、空白实验和标准物质测定的统计结果控制 (土壤 GBW070009, 植物 GSB-5)。标准物质测定结果见表 1。

#### 1.6 数据处理

试验数据用  $E^{xcel}$ 2003和 SigmaPlot10.0处理并作图;数据差异性显著统计分析均采用 SPSS17.0 软件中 T检验进行分析。

### 2 结果与分析

#### 2.1 硫代硫酸铵对印度芥菜生物量的影响

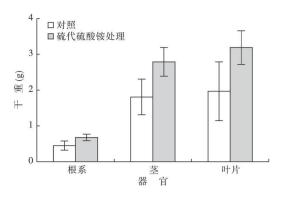


图 1 硫代硫酸铵对印度芥菜根、茎和叶的生物量(干重)的影响

 $\begin{array}{lll} Fig~1 & E\, ffect~of~am\, mon\, jum~th\, p\, su\, Phate~on~the~b\, pm\, ass\\ (\, d\, ry\, w\, e\, gh\, t) & of~roo,t~stem~and~leaf\, of~Ind\, jan\, m\, u\, stard \end{array}$ 

# 2.2 硫代硫酸铵促进印度芥菜对土壤中汞的提取

为了研究硫代硫酸铵对汞污染土壤的活化能 力,在盆栽试验之前,在室内研究了不同比例硫代硫 酸铵添加到土壤后对土壤中汞的生物有效性的影 响。所研究土壤与盆栽试验所用土壤一致,总汞含 量为  $(21.7\pm9.0)$  mg。  $kg^{-1}$ , 是国家农田土壤二级 环境质量标准(GB 15618-1995)中规定的最大汞 负荷浓度的 15倍。由图 2可以看出,硫代硫酸铵与 十壤的比例分别为 1:62.5.1:25.1:12.5.1: 6.76.1:3.38时,水溶态汞含量可以达到 0.16.  $0.33.0.51.0.45.0.50 \text{ mg} \text{ kg}^{1}$ , 分别是对照组的 3.7.11.10.11倍。表明,硫代硫酸铵对土壤中的汞 具有明显的活化作用,随着硫代硫酸铵比例增加,水 溶态汞含量随之增加。但是,硫代硫酸铵与土壤比 例超过 1:3.38 土壤中水溶态汞含量逐渐下降。 硫代硫酸铵与土壤比例在 1:12.5和 1:3.38之间 时土壤中水溶态含量最高(图 2),但在实际盆栽试 验中,如果短时间内向植物施用过量的硫代硫酸铵 会导致土壤  $NH^+$ 浓度急剧增加,这样会很快(1~2) d造成植物"烧苗",导致植物枯萎甚至死亡。除此 之外,施用过量的硫代硫酸铵也会导致成本增加。 因此, 在处理植物时, 1 kg十壤仅按 2 %硫代硫酸铵 的比例加入。土壤中加入硫代硫酸铵后,印度芥菜 根系、茎和叶片的总汞含量分别为 1.96.0.43和  $3.35 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{1}$  (图 3). 分别是对照的 8.4和 2倍, 植物各部分汞含量显著增加(尺<0.05)。

根据软硬酸碱理论, $H^{g^+}$ 属于软酸,容易与软碱配合且配合能力大小依次为  $S^- > CN > I >$   $S^- > CN > I > I >$   $S^- > CN > I >$   $S^- > CN > I >$   $S^- > CN > I >$   $S^- > CN > I > I >$   $S^- > CN > I > I >$   $S^- > CN >$ 

华箐9202017 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

性配合物, 目  $H^{g^+}$ 可以与多个  $\leq 4$  )  $SQ^{2^-}$ 配体结 合(李龙泉等, 2005)。硫代硫酸铵添加到土壤后, 与对照相比植物各部分汞含量显著增加,这和 Moreno等 (2004)的研究结果相似。目前,硫代硫酸 铵促进植物对汞的吸收机理仍然不明确, 但有研究 H\$\$Q配合物,而且植物根系对这种配合物的吸收 优于汞的其他配合物 (Moreno et al, 2005)。 Campel等 (2002)研究了硫代硫酸根离子对绿藻吸 收银(Ag)的影响,结果发现,当培养溶液中氯离子 (CT)和硫酸根离子 $(SQ^{2-})$ 浓度低时,加入硫代硫 酸根离子后,绿藻中银含量显著增加;而当溶液中 SQ<sup>2−</sup>浓度高时且 CT浓度低, 加入硫代硫酸根离子 对绿藻中银含量无显著影响。由此,Campel等 (2002)推断银离子有可能与硫代硫酸根形成 Ag。 SQ配合物并有可能通过细胞膜  $SQ^{2-}$ 离子通道讲 入绿藻。

## 2.3 土壤中汞含量变化

从表 2可以看出, 总汞含量在种植前后无显著变化, 其原因是单株植物提取汞量所占土壤总汞量

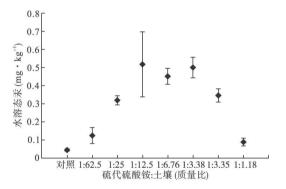


图 2 不同比例硫代硫酸铵对土壤中汞的活化作用 Fg 2 Solub il ity of mercury in soil by different proportion of amm on itm thiosulfate

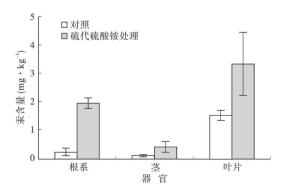


图 3 硫代硫酸铵对印度芥菜根、茎和叶的汞含量的影响 F g 3 Effect of ammonium thiosulphate on the mercury concentration of root stem and leaf of Indian mustard

较低,因此,土壤中汞含量无显著变化;硫代硫酸铵处理过的土壤其硫代硫酸铵提取态汞含量与种植前和无硫代硫酸铵处理过的土壤相比显著降低。表明,硫代硫酸铵加入土壤后,与土壤中某一部分形态汞螯合并形成可溶性配合物,并被植物吸收。而未经过硫代硫酸铵处理的植物其硫代硫酸铵提取态与种植前相比无显著变化。

## 2.4 硫代硫酸铵对土壤汞淋失的影响

从图 4可以看出,在加入硫代硫酸铵以前(6月9日以前)淋出液的总汞含量在 360~370 ng。 Li。当加入硫代硫酸铵后,淋出液的总汞含量明显增加并达到 2487 ng。 Li,而对照组的淋出液中只有 870 ng。 Li。随着时间的延长,硫代硫酸铵处理组和对照组淋出液中总汞含量逐渐降低并趋于一致。硫代硫酸铵的加入增加了汞从土壤向地下流失的风险,而且在硫代硫酸铵加入后 2周内,汞向地下流失的风险。而且在硫代硫酸铵加入后 2周内,汞向地下流失的风险最大。 陈亚华等(2007)研究发现。EDT/加入土壤后能导致重金属向下迁移且受到降雨量和植物影响,降雨量越大则重金属越容易淋出。因此,适当减少每次浇水量,防止其从花盆底部漏出,可以降低汞向下迁移的风险。在野外进行实地修复时,就要考虑加入硫代硫酸铵的时间,应该尽量

# 表 2 土壤中总汞和硫代硫酸铵提取态汞在种植植物前后变化

Tab 2 Total Hg and ammonium thiosulphase extractable Hg in soil before and harvest of plant

阶段	<b>总汞</b> (mg kg-1)	硫代硫酸铵提 取态汞 (mg。kg-1)
种植植物前	21 7 ±9. 0 a	0. 10±0. 01 a
收获植物后(对照)	20 0 $\pm$ 5. 8 $^{\mathrm{a}}$	0. 09 $\pm$ 0. 03 a
收获植物后(硫代硫酸铵处理)	23 1 ±4. 3 <sup>a</sup>	0.06±0.02 b

同列不同字母表示存在显著差异,₽≤005。

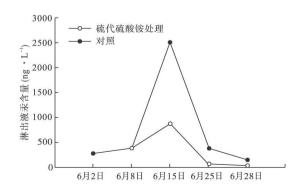


图 4 硫代硫酸铵对淋出液中汞含量的影响

Fig. 4 Effect of ammonium thosuphate on the mercury concentration of the leachate

?1994-2017 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

避开雨季并注意田间浇水时水的用量,防止汞向地下淋失。

# 3 结 论

本研究发现,硫代硫酸铵能显著增加汞污染土壤中生物有效态汞含量。当土壤中添加 2 <sup>g。</sup> kg<sup>-1</sup> 硫代硫酸铵后,不仅增加了印度芥菜生物量,而且提高了印度芥菜修复汞污染土壤的效率。但是,硫代硫酸铵也能在一定条件下导致土壤中的汞向地下流失,野外进行实地修复时,需要考虑加入硫代硫酸铵的时间,应该尽量避开雨季并注意田间浇水时水的用量,防止汞向地下淋失。本研究对汞矿区汞污染土壤植物修复具有指导意义。

## 参考文献

- 陈亚华,李向东,刘红云,等. 2002 EDTA辅助下油菜修复 铅污染土壤的潜力. 南京农业大学学报, **25**(4): 15— 18
- 陈亚华, 刘 亮, 王桂萍, 等. 2007. 螯合诱导植物修复中 污染土壤的重金属淋滤行为. 南京农业大学学报, **30** (4). 46-51
- 李龙泉、朱玉瑞、金 谷、等. 2005 定量分析化学. 湖南: 中国科学技术大学出版社.
- 李仲根, 冯新斌, 何天容, 等. 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, **21**(2): 140—143
- 刘光崧. 1996 土壤理化分析与剖面描述. 北京: 中国标准出版社.
- 刘 平, 仇广乐, 商立海. 2007 汞污染土壤植物修复技术研究进展. 生态学杂志. **26**(6): 933-937.
- 王 新,周启星.2002 土壤 HS污染及修复技术研究.生态学杂志,21(3):43-46
- 阎海鱼, 冯新斌, 商立海, 等. 2003 天然水体中痕量汞的 形态分析方法研究. 分析测试学报, **22**(5): 10-13
- 郑 伟, 冯新斌, 李广辉, 等. 2006 硝酸水浴消解 冷原子 荧光光谱法测定植物中的总汞. 矿物岩石地球化学通报, **25**(3): 285-287
- CampbellPGC Ere called Fortin C et al 2002 Metal bio availability to Phytoplank on Applicability of the botic list and model Comparative Biochemistry and Physiology Part C 133 189—206
- Chaney RL 1983 Plant up take of inorganic waste constituents//
  Part JF ed Land Treatment of Hazardous Wastes Noves
  Data Corporation New Jersey Park Ridge 50-76
- Harada M. 1995. Minamata disease Methylmercury poisoning in Japan caused by environmental pollution. Critical Reviews in Toxicology. 25, 1—24

- mRNA expression is a relevant tool to identify developmental neurotoxicants using an invitro approad, Toxicological Science 113 95—115
- Hotnes P James KAF Lew LS 2009 Is low level environmental mercury exposure of concern to human heal  $t_{17}$  Science of the Total Environment 408 171-182
- Liy Yang L, Jiy et al 2009. Quantification and fractionation of mercury in soils from the Chatan mercury mining deposit southwestern China Environmental Geochemistry and Health 31, 617—628
- Mozeno FN, Anderson CWN, Stewart RB, et al. 2004 Phyforemediation of mercury contaminated mine tailings by induced plantmercury accumulation. Environmental Practice 6, 165—175.
- Mozeno FN, Anderson (WN, Stewart RB, et al. 2005. Induced plant up take and transport of mercury in the presence of sulphur containing ligands and hum is acid. New Phytop. gist 166, 445—454
- Rasmussen II) Systemsen SJ Tumer RR et al 2000 Application of a mer lux biosensor for estimating bioavailable mer cury in soil Soil Biology and Biochemistry 32 639—646
- Resnell Q Tunlid A 1991. Laboratory study of chemical speciation of mercury in lake sediment and water under aerobic and anaerobic conditions. Applied and Environmental Microbiology 57, 789.
- Rodrguez L. Rincon J. Asencio J. et al. 2007. Capability of selected crop plants for shoot mercury accumulation from polluted soils. Phytoremediation perspectives. International Journal of Phytoremediation 9: 1—13.
- Slotton DG, Reuter JE, Goldman CR, 1995. Mercury uptake patterns of bota in a seasonally anoxic northern California Reservoir Water Air & Soil Pollution, 80, 841—850.
- Stem AH 2005. A review of the studies of the cardiovascular health effects of methylmercury with consideration of their suitability for risk assessment Environmental Research 98 133—142
- Sterckeman T. Gomez A. Ciesielski H. 1996. Soil and was te analysis for environmental risk assessment in France. Science of the Total Environment. 178, 63—69
- Stone M. Marsalek J. 1996. Trace metal composition and speciation in street sediment. Sault Ste. Marie. Canada Water. Air & Soil Pollution. 87, 149—169.
- Wang YD, Greger M 2006 Use of jodide to enhance the physoextraction of mercury contaminated soil Science of the Total Environment 368, 30—39.

作者简介 王建旭, 男, 1984年生, 博士研究生。主要从事污染土壤植物修复技术研究。 E-mail win 19861217@126cm

责任编辑 魏中青

Hogberg HT Kinsner Ovaskainen A Coecke S et al. 2010 ?1994-2017 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net