DOI: 10.7524/AJE.1673-5897-20140512001

杨净,王宁,蔡青香. 夹皮沟金矿区土壤汞的赋存形态及污染特征研究[J]. 生态毒理学报 2014, 9(5): 924-932

Yang J, Wang N, Cai Q X. Study of chemical speciation and pollution characteristics of Hg in soils from Jiapigou gold mining area [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2014, 9(5): 924-932 (in Chinese)

夹皮沟金矿区土壤汞的赋存形态及污染特征

杨净¹, 王宁^{1,*}, 蔡青香²

1. 东北师范大学环境学院, 长春 130117

2. 长春外国语学校, 长春 130012

收稿日期: 2014-05-12 录用日期: 2014-07-22

摘要: 使用改进的BCR连续提取法和电感耦合等离子质谱(ICP-MS)测定夹皮沟金矿区土壤样品中汞元素的赋存形态及含量。结果表明,三个深度的土壤汞元素形态分布趋势相似,均以残渣态为主,其次为可氧化态和可还原态,酸溶/可交换态和水溶态所占比例较少,各形态汞的分配系数依次为:残渣态(48.28%) > 可氧化态(25.68%) > 可还原态(13.35%) > 酸溶/可交换态(8.38%) > 水溶态(4.33%)。垂直方向上,20~40 cm的中层土壤中的汞含量略高于0~20 cm的表层土壤,40~60 cm的下层土壤则含量最低。不同深度土壤中的有效态汞与总汞的含量具有较高的相关性,但三层土壤不具有相同的相关趋势。

关键词: 金矿区; 土壤; 汞; 赋存形态; 改进的BCR法

文章编号: 1673-5897(2014)5-924-09 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

Chemical Speciation and Pollution Characteristics of Hg in Soils from Jiapigou Gold Mining Area

Yang Jing¹, Wang Ning^{1,*}, Cai Qingxiang²

1. School of Environment, Northeast Normal University, Changchun 130117, China

2. Changchun foreign language school, Changchun 130012, China

Received 12 May 2014 accepted 22 July 2014

Abstract: Modified BCR extraction procedure and ICP-MS technique were applied to examine the content of Hg and chemical speciation. It was found that the trends of Hg chemical speciation in soil at 3 different depths were similar. The chemical speciation of Hg in soils was dominated by residual form, followed by the oxidizable and reducible forms, and the water-soluble form and acetic-acid-extractable form were less than them. The distribution coefficient of different Hg chemical speciation was residual form (48.28%) > oxidizable form (25.68%) > reducible form (13.35%) > acetic-acid-extractable form (8.38%) > water-soluble form (4.33%). In soil profiles, Hg content in 20~40 cm was high than that in 0~20 cm, and the Hg content in 40~60 cm soil was the least. There was a significant correlation between the concentrations of Hg in available form and total Hg at 3 different depths, however, the related trends at 3 different depths were dissimilar.

Keywords: gold mining area; soil; Hg; chemical speciation; modified BCR

基金项目: 国家自然科学基金项目(40673059)

作者简介: 杨净(1988-),女,硕士,研究方向为环境物质地表过程及生态风险评估, E-mail: yangj142@nenu.edu.cn;

* 通讯作者(Corresponding author) E-mail: nwang@nenu.edu.cn

汞作为一种全球性污染物,可以随大气长距离迁移,有研究表明,大气中的汞可以经由大气-土壤界面的交换作用进入土壤,从而影响土壤中汞的含量。据不完全统计,近 400 年以来全球仅采用混汞法的采金活动,便向环境释放了约 26 000 t 汞^[1]。这些汞一部分进入土壤,通过生物富集和放大作用,对生态系统构成直接或间接危害^[2],甚至通过食物链的逐级传递而最终影响到人类的身体健康。因此,金矿区的土壤汞含量大部分都高于当地的土壤背景值^[3-7],其汞污染及其风险越来越受到重视。实验证明,汞的环境行为和毒性不仅与重金属的总量有关,还与重金属的赋存形态关系密切,存在于环境介质中的不同形态的汞具有不同的活跃性及生物毒性^[8],这对于评价土壤汞的污染以及生物毒性都是一个重要的指标。

我国北方松花江流域的夹皮沟金矿区采金历史悠久,自 1821 年持续至今,曾经是我国采金量最大的矿区,1949 年~1999 年,累计产黄金约 52 t。该矿区自开采至 2006 年一直沿用混汞法提金,导致大量汞排放进入表生环境^[9],影响了当地环境质量和居民的健康安全。自 2007 年开始,前人已经在研究区进行过多次环境介质中汞污染的调查,研究土壤中总汞的含量及空间分布,基本明确了区域土壤受到汞污染的整体水平^[10],但并未深入研究汞在土壤和其他环境介质中的迁移转化规律,尤其是汞污染对当地土壤表层及耕作层的影响也是一个值得探讨的课题。因此,在摸清了研究区土壤总汞含量及空间分布基础上^[11,12],本文进行了土壤汞元素赋存形态的研究,旨在了解该区域土壤汞的环境行为和迁移特征,为进一步研究不同形态

汞对农作物影响打下基础。

本文采用改进的 BCR 法^[13-14]连续提取法与电感耦合等离子质谱(ICP-MS),研究了夹皮沟金矿开采区土壤中汞元素的含量及形态分布特征,并在此基础上探讨了有效态汞与土壤总汞间的相关性,以期深入了解金矿开采对土壤环境带来的汞污染特征和迁移转化机制,研究汞的环境地球化学过程,也为修复金矿开采区的汞污染提供科学依据。

1 材料和方法(Materials and methods)

1.1 研究区域概况及样品采集

研究区域位于吉林省东部桦甸市夹皮沟金矿开采区,地处中温带大陆性季风气候区,冬季寒冷干燥,夏季湿润多雨,年均温 1.9~4.4℃,年降雨量 650~850 mm;区域内林地资源和矿产资源丰富,尤以夹皮沟金矿为主的大小 30 个金矿开采企业而闻名。

为了了解研究区汞污染特征以及在土壤中的迁移转化过程,于 2012 年 10 月,在研究区有针对性地选取 6 个采样点,包括明显受金矿开采和人类活动影响的采样点以及人类活动很少的采样点(可代表当地的对照点),进行了土壤分层采集,如图 1 和表 1 所示。耕作土壤层样品(0~20 cm)与中(20~40 cm)、下层(40~60 cm)土壤样品均采用多点混合与四分法取样,共采集样品 18 份,自封袋密封带回实验室,去除土壤样品中的砾石和植物碎根后自然风干,四分法混匀后取约 100 g 于研钵中研碎,过 100 目筛存储于干燥处备用。

图 1 夹皮沟金矿区土壤样品采集位置示意图

Fig. 1 Diagram of sampling sites in Jiapigou gold mining area

表1 土壤采样点情况描述
Table 1 Description of Soil sampling sites

采样点 Sampling point	采样地点 Sampling site	土地利用类型 Land-use pattern	分层采样土壤情况描述 Status description of the stratified sampled soil		
			0~20 m	20~40 m	40~60 m
A	老金厂镇北侧 North side of Town Laojinchang	废弃金矿点、居民区、省道旁玉米田、河流汇流处 Abandoned gold mine site, residential area, roadside cornfield, river confluence	暗棕壤, 有少量玉米残根 Dark brown earth, with slight corn residual root	粉砂状土壤 Silt shaped earth	少量粘土, 颜色发黄 Slight clay
B	头道岔与省道交界处 Junction of Toudaocha and the province road	省道、玉米大田 Province road, cornfield	暗棕壤, 比较干燥 Dark brown earth, dry	暗棕壤, 疏松 Dark brown earth, loose	黄泥掺砂粒 Yellow mud mixed with gravel
C	庙岭屯 Village Miaoling	居民点、尾矿库、玉米大田、约10°坡地 Residential site, tailing pond, cornfield, about 10° slope	暗棕壤, 有少量落叶 Dark brown earth, with slight fallen leaves	灰棕壤 Gray brown earth	颗粒较粗 Coarse particle
D	夹皮沟镇 Town Jiapigou	金矿点、居民点、省道、居民菜园玉米田 Gold mine site, residential site, province road, cornfield in residential vegetable garden	黑土, 腐殖质丰富 Black earth, rich with humus	暗棕壤 Dark brown earth	少量粘土, 颜色发黄 Slight clay, yellow colored
E	双河屯 Village Shuanghe	乡道、居民点、小矿点、玉米大田 Township road, residential site, small mine site, cornfield	暗棕壤, 有少量玉米残根 dark brown earth, with slight corn residual root	灰棕壤, 较湿润 Gray brown earth, wet	灰棕壤 Gray brown soil
F	小英沟 Valley Xiaoying	乡道、玉米大田、约5°坡地 Township road, cornfield, about 5° slope	暗棕壤, 湿润 Dark brown earth, wet	暗棕壤 Dark brown earth	灰棕壤 Gray brown soil

从选取的采样点来看, A、C、D 点为金矿开采点和尾矿库所在地, E 点为小矿点和居民点所在地, B 和 F 点附近基本没有金矿开采点、尾矿库, 也没有居民点, 但 B 点在省道旁边, 来往车辆较多, 且多为拉矿石的大型车辆通过。因此, 本次采样中, A、C、D 和 E 代表大小金矿开采和居民生活的影响, B 点代表交通运输影响, F 点基本可以代表本区的未受人类采矿活动和居民生活影响的一个对照点。

另外, 为了说明研究区土壤汞污染现状, 还参考了2008年到2012年本课题组在研究区采样测定的结果。

1.2 实验方法

总汞检测: 使用高压微波消解系统 MW3000、 $\text{HNO}_3\text{-HCl-HF}$ 三元体系消解样品, 7500ce 型电感耦

合等离子体质谱仪 (ICP-MS) 测定。

汞元素分级提取: 采用改进的 BCR 连续浸提法分析样品中重金属的水溶态 (B1)、酸溶态 (B2)、可还原态 (B3)、可氧化态 (B4), 同时测定残渣态 (B5) 的汞含量。B1: 加入 20 mL 去离子水, 移入恒温水浴振荡器中振荡反应 16 h ($200 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$) 后取出, 在 $4000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下离心 20 min, 上清液用 0.45 μm 膜过滤, 将滤液储存在 10 mL 的聚乙烯管中, 于 4°C 保存, 待测。残留土样使用 10 mL 去离子水冲洗, 离心 20 min 后, 去除洗涤水; B2: 在上步的残留土样中, 加入 20 mL $0.11 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{COOH}$, 其它步骤同步骤 1; B3: 在上步残留土样中, 加入 20 mL $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸羟胺 ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, 用 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HNO}_3$ 调制 $\text{pH} = 2$), 其它步骤同步骤 1; B4: 在上步

残留土样中,加入 5 mL $8.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$ (30%) 加上盖后,断续震荡反应 1 h,然后打开盖,在 85°C 水浴中反应 1 h,再加入 5 mL $8.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$ 反应 1 h,加入 25 mL $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{COONH}_4$ (用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$ 调至 $\text{pH} = 2$)。余下步骤同步骤 1; B5: 将上步残留土样取出烘干后消解,测定步骤同重金属总量测定。

各形态提取液中 Hg 元素含量采用电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS, Agilent 7500ce 型) 测定,仪器的检出限为 10^{-12} 级,精密度短期为 $1\% \sim 3\% \text{ RSD}$,长期(几个小时)小于 $8\% \text{ RSD}$ 。每组样品 3 个平行,分配系数(即每一形态占五种形态之和的百分比值)与含量结果以均值表示。测定同时用国家标准土壤样品(GBW07401)进行质量控制,Hg 的平均回收率 $87\% \sim 105\%$,平均相对误差 $1.4\% \sim 7.5\%$ 。

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 土壤总汞含量及分布特征

研究区各采样点各层土壤的总汞含量见表 2。可知,土壤表层总汞含量为 $1.0294 \sim 1.7080 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 20 ~ 40 cm 层总汞含量为 $1.143 \sim 1.5809 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 40 ~ 60 cm 层为 $0.9148 \sim 1.6330 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。根据国家土壤环境质量标准 (GB15618-1995) 中的二级标准 ($0.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$),全部样品总汞含量均超标,最大超标倍数为 4.69 倍。另根据文献^[15],第二松花

江流域暗棕壤 Hg 元素背景值为 $0.027 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,可见研究区土壤样品总汞含量也远远超过背景值。

从各采样点总汞含量的分布特征来看并无太大区别。A、C、D、E 几个采样点均有采矿及人类活动的影响,表层土壤中总汞含量与 2008 年徐纪芸^[16]、2009 ~ 2010 年刘雪娇等在该地区采样分析的数据无大的区别^[10]; 采样点 B 与刘雪娇等测定的数据相比有所下降; F 采样点除有部分玉米地外,基本上无人类活动的影响,但从总汞含量的分布来看,也并不低于其他采样点,也已超过了当地的土壤汞背景值^[15]。这一现象说明,在夹皮沟金矿区,几乎所有土壤均已受到汞和其他重金属的污染。

2009 ~ 2010 年刘雪娇等^[10]曾选择距金矿开采点东北侧较远的五道沟进行过土壤总汞含量的测定,并以此作为该地区的土壤对照点,平均值为 $0.25 \pm 0.03 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,可见此次采样测定结果均远高于当地的土壤背景值。

2.2 土壤中汞的形态分布特征

夹皮沟金矿区土壤汞形态分布数据如表 3 所示,研究区域的土壤样品中汞元素主要以残渣态及可氧化态存在,其中残渣态的汞占 40% 以上,最低为 36.98%,最高为 67.01%;可氧化态占 20% ~ 30% 不等。而水溶态、酸溶可交换态及可还原态三种形态的汞含量较低,而最活跃的水溶态汞的含量比例均在 10% 以下。

表 2 分层土壤样品总汞含量

Table 2 Total Hg concentration in delaminating soil

采样深度 Depth of sampling	总汞含量/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)			Total Hg concentration/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)		
	A	B	C	D	E	F
0 ~ 20 cm	1.5068	1.1179	1.1905	1.3980	1.7080	1.0294
20 ~ 40 cm	1.5809	1.1430	1.2233	1.4489	1.8863	1.2326
40 ~ 60 cm	1.4105	1.0783	0.9148	1.2673	1.6330	1.0401

表 3 分层土壤样品中各形态汞含量 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 及分配系数 (%)

Table 3 Hg concentration and distribution coefficient of different chemical speciation in delaminating soil

采样深度 Depth of sampling	水溶态 Water-soluble		酸溶/可交换态 Acid soluble/exchangeable		可还原态 Reducible		可氧化态 Oxidizable		残渣态 Residual	
	含量 Content	分配系数 Partition coefficient	含量 Content	分配系数 Partition coefficient	含量 Content	分配系数 Partition coefficient	含量 Content	分配系数 Partition coefficient	含量 Content	分配系数 Partition coefficient
	0 ~ 20 cm	0.0550	4.15	0.1711	12.88	0.2303	17.46	0.3139	23.39	0.5547
20 ~ 40 cm	0.0731	5.10	0.1017	6.91	0.1758	12.82	0.4052	28.75	0.6634	46.43
40 ~ 60 cm	0.0466	3.75	0.0676	5.35	0.1172	9.79	0.3083	24.92	0.6844	56.19
平均值 Mean value	0.0582	4.33	0.1135	8.38	0.1745	13.35	0.3425	25.68	0.6342	48.28

各个不同形态的汞的含量比例与该样品中的总汞含量有一定关联,总汞含量高,相应的各形态汞含量也升高。同时,各形态汞的含量占总汞含量的百分比也具较一致的规律,残渣态 > 酸溶/可交换态 > 可还原态 > 可氧化态 > 水溶态。残渣态性质十分稳定,土壤重金属的迁移和生物可利用性不大,一般认为对环境是安全的。

2.3 不同形态汞在表层土壤的分布特征

各种形态的汞在表层土壤中的水平空间分布特征如表4所示。表层土壤中汞的残渣态所占比重最大,为51.53%~36.98%;其次是可氧化态,为14.83%~27.61%;水溶态汞含量为五种形态中最低的,为1.51%~6.78%。

土壤样品中的残渣态汞和可还原态汞占土壤中总汞的主要份额,结合表1可见,采样点周围包括金矿开采点、现存的尾矿库以及矿工和居民聚集地等,C点庙岭、D点夹皮沟均有多年的混汞法炼金历史,其冶炼过程中释放到大气及其他环境介质中的汞对周围土壤的贡献较大^[16]。研究表明,自然环境中的汞极易被微小颗粒吸附,而土壤中具有丰富的各种微胶粒团,其比表面积较大,易吸附和固定进入土壤的汞;研究区域大气中的汞沉降以及尾矿库中矿渣内剩余汞随水体的侵蚀和淋溶进入土壤,与土壤中的矿物晶格结合,均可形成化学性质比较稳定的残渣态。此形态一旦形成,更不易同水体和大气发生交换作用,逐渐累积成为土壤中含量最高的形态。这也间接地说明,金矿开采区的汞污染大部分来自于人为的汞排放,即使目前选矿已停止使用混汞法

工艺,但大气中的汞的残留与沉降、尾矿库残渣的汞释放,仍然是该区域汞污染的主要来源。

从各采样点总汞含量、各形态汞的分布来看,并无太大区别。A、C、D、E几个采样点均有采矿及人类活动的影响,表层土壤中总汞含量与2012年刘雪娇等在该地区采样分析的数据无大的区别^[10];采样点B与刘雪娇等测定的数据相比有所下降;F采样点除有部分玉米地外,基本上无人类活动的影响,但从总汞含量及汞各种形态的分布来看,也并不低于其他采样点,也已超过了当地的土壤汞背景值^[15]。这一现象说明,在夹皮沟金矿区,几乎所有土壤均已受到汞和其他重金属的污染。

2.4 不同形态汞在垂直方向的分布和污染特征

土壤中各形态汞在垂直方向上的分布特征见图2。整体趋势上,土壤中汞的含量从表层向下随深度增加而增加,到40~60cm时又逐渐下降;说明环境中的汞进入土壤后,随着大气降雨向下淋溶的作用,有逐渐向下层土壤移动的趋势,且以残渣态及可氧化态为主;而当达一定深度时,因重金属不易迁移的性质、该地区土壤下层为粘土、大气沉降和雨水淋溶不易深入等原因,土壤汞含量呈现下降趋势。这也进一步说明了研究区域的汞多来源于外部输入。

另外从图2中还可可见,表层土壤中除E点外,水溶态、酸溶可交换态等活跃形态的含量均高于下层土壤,可认为因表层土壤受外界影响较多,大气中汞的形态转化对土壤的影响也比较大,因此活跃形态的汞含量更具优势。随着土壤深度的增加,汞的迁移转化不仅受到迁移距离的影响,还受到土壤理化

表4 表层土壤各形态汞含量分布

Table 4 Hg content of different chemical speciation in topsoil

土壤汞形态 Soil mercury forms	各形态汞含量/(mg·kg ⁻¹)		各形态汞含量占总汞百分比/%	
	Mercury content of each form/(mg·kg ⁻¹)		Mercury percentage of each form/%	
	范围 Range	平均值 Mean value	范围 Range	平均值 Mean value
水溶态 Water-soluble	0.0180 ~ 0.0948	0.0550	1.51 ~ 6.78	4.15
酸溶可交换态 Acid soluble/exchangeable	0.1271 ~ 0.2250	0.1711	10.80 ~ 14.93	12.88
可还原态 Reducible	0.1640 ~ 0.2776	0.2303	15.56 ~ 21.09	17.45
可氧化态 Oxidizable	0.1520 ~ 0.4176	0.3139	14.83 ~ 27.61	23.39
残渣态 Residual	0.4591 ~ 0.7642	0.5547	36.98 ~ 51.53	42.21

图 2 各采样点剖面土壤中汞各形态含量分布。(A,A 点剖面土壤汞形态分布图;B,B 点剖面土壤汞形态分布图; C,C 点剖面土壤汞形态分布图;D,D 点剖面土壤汞形态分布图;E,E 点剖面土壤汞形态分布图;F,F 点剖面土壤汞形态分布图。) Fig. 2 Hg content distribution in soil profiles (A, Hg content distribution in soil profiles of point A; B, Hg content distribution in soil profiles of point B; C, Hg content distribution in soil profiles of point C; D, Hg content distribution in soil profiles of point D; E, Hg content distribution in soil profiles of point E; F, Hg content distribution in soil profiles of point F.)

性质, 外部环境等因素的影响, 其迁移转化速率减慢, 这也是随土壤深度增加, 汞含量先增加后减少或趋于稳定的原因。混汞采金区土壤剖面分析发现, 汞污染土壤主要集中在表层 0 ~ 40 cm 内, 到 40 cm 以下土壤汞含量趋于下降, 且伴有土壤有机含量递减的现象^[18], 暗示表层土壤汞与有机质结合。

从土壤中汞形态的垂直分布特征以及矿区大气汞污染的规律可见, 金矿区土壤汞污染对本区大气汞污染水平存在一定的依赖性。邹婷婷^[19]和张刚^[20]等人的研究表明, 矿区大气和土壤的汞含量分布是以采矿点为中心高逐渐向外降低, 土壤汞也随大气汞的污染分布呈现相同的趋势。说明大气汞的污染水平决定了

当地土壤汞污染的范围和程度。从各采样点土壤汞垂直分布的特征(图2)可见B点和F点土地利用类型基本相同,均为省道和大片农田,表层土壤中水溶态和酸可交换态含量向下迅速降低,说明土壤受到的矿区人为活动排放汞的影响比较小;而C、D和E点土壤汞的垂直分布中,水溶态和酸可交换态含量由表层向下并无明显减少的趋势,可间接地说明,金矿混汞法工艺排放汞对土壤的影响仍然存在,因此也可推测,这些采矿点附近的土壤活跃形态的汞污染更重。

2.5 土壤有效态汞含量与总汞相关性

各采样点剖面土壤样品中有效态汞与总汞含量的相关性见图3,其中(1)为全部18个样品的相关性分布图,(2)~(4)分别为0~20 cm、20~40 cm及40~60 cm剖面土壤的相关性分析。由图可知,

全部18个样品有效态汞及总汞相关回归方程为 $y = 0.282x - 0.0269$, $R^2 = 0.40$,并非显著性相关。而0~20 cm、20~40 cm及40~60 cm剖面土壤中,有效态汞及总汞的相关回归方程分别为 $y = 0.3274x - 0.0226$, $R^2 = 0.80$; $y = 0.2218x + 0.0358$, $R^2 = 0.80$ 和 $y = 0.1937x - 0.0057$, $R^2 = 0.93$,均呈现显著相关性。可见,研究区土壤总汞含量及有效态汞含量分布具有比较明显的分层规律,也受到采样点附近的土地利用类型和人类活动一定的影响。不同深度的土壤具有各自的分布特点。而处在不同地理坐标的相同深度的土壤具有较一致的特征,即有效态汞与总汞随土壤深度增加,相关性也逐渐增加。从全部采样点和各分层样点的土壤有效态和总汞相关性看,有效态汞与总汞均有比较显著的相关性。

图3 各采样点剖面土壤样品有效态汞与总汞含量相关性

- (1) 全部土壤样品总汞与有效态汞相关性; (2) 0~20 cm 土壤样品总汞与有效态汞相关性;
(3) 20~40 cm 土壤样品总汞与有效态汞相关性; (4) 40~60 cm 土壤样品总汞与有效态汞相关性。

Fig. 3 Correlation coefficients between the concentrations of total Hg and available forms in soil profiles

(1) Correlation coefficients between the concentrations of total Hg and available forms in all soils; (2) Correlation coefficients between the concentrations of total Hg and available forms in 0~20 cm soils; (3) Correlation coefficients between the concentrations of total Hg and available forms in 20~40 cm soils; (4) Correlation coefficients between the concentrations of total Hg and available forms in 40~60 cm soils.

综上所述,(1)夹皮沟金矿区土壤中总汞含量普遍超过国家土壤标准中的二级标准,最大超标倍数为4.69倍,且远超过当地背景值含量。(2)研究区土壤中汞元素主要以残渣态形式存在,其迁移性和活性较差。受雨水淋洗和土壤质地的影响,20~40 cm深度土壤中汞含量高于表层土壤。(3)汞形态的垂直分布依各采样点不同的土地利用类型和人类活动影响表现出差异规律,并且在同一深度土壤中,总汞含量与有效态汞含量具有较好的相关性。对于活跃形态汞对土壤和植物的影响需进一步工作深入研究。

通讯作者简介:王宁(1952—),女,博士,教授,主要研究方向为元素地表过程及环境效应。

参考文献:

- [1] Porcella D B, Ramel C, Jernelov A. Global mercury pollution and the role of gold mining: An overview [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1997, 97(3-4): 205-207
- [2] 李平,冯新斌,仇广乐,等. 贵州省务川地区土法炼汞工人汞蒸汽暴露调查及健康影响评价[J]. *生态毒理学报*, 2006, 1(1): 30-34
- Li P, Feng X B, Qiu G L, et al. Mercury vapor exposure survey and health impact evaluation of indigenous smelting method workers in Wuchuan District, Guizhou Province [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2006, 1(1): 30-34 (in Chinese)
- [3] Egler S G, Rodrigues-Filho S, Villas-Bas R C, et al. Evaluation of mercury pollution in cultivated and wild plants from two small communities of the Tapajós gold mining reserve, Par State, Brazil [J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 368(1): 424-433
- [4] Pataranawat P, Parkpian P, Polprasert C, et al. Mercury emission and distribution: Potential environmental risks at a small-scale gold mining operation, Phichit Province, Thailand [J]. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 2007, 42(8): 1081-1093
- [5] Lusilao-Makiese J G, Cukrowska E M, Tessier E, et al. The impact of post gold mining on mercury pollution in the West Rand region, Gauteng, South Africa [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2013, 134: 111-119
- [6] Feng X B, Dai Q Q, Qiu G L, et al. Gold mining related mercury contamination in Tongguan, Shanxi Province, PR China [J]. *Applied Geochemistry*, 2006, 21(11): 1955-1968
- [7] Lin Y H, Guo M, Gan W M. Mercury pollution from small gold mines in China [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1997, 97(3-4): 233-239
- [8] 李永华,王五一,杨林生,等. 汞的环境生物地球化学研究进展[J]. *地理科学进展*, 2004, 23(6): 33-40
- Li Y H, Wang W Y, Yang L H, et al. A review of mercury in environment bio-geochemistry [J]. *Progress in geography*. 2004, 23(6): 33-40 (in Chinese)
- [9] 陆卫平. 夹皮沟金矿地质与采金技术简史[J]. *鞍山科技大学学报*, 2004, 27(4): 298-305
- Lu W P. Geology of gold ore in Jiapigou valley and brief history of its mining technology [J]. *Journal of Anshan University of Science and Technology*, 2004, 27(4): 298-305 (in Chinese)
- [10] 刘雪姣. 夹皮沟金矿区土壤中汞和甲基汞的空间分布及汞的生态风险评价[D]. 吉林: 东北师范大学, 2011
- Liu X J. The spatial distribution of mercury and methylmercury and mercury's ERA in soil of the region of Jiapigou gold mine [D]. Jilin: Northeast Normal University, 2011 (in Chinese)
- [11] 杨净,王宁. 夹皮沟金矿开采区土壤重金属污染潜在生态风险评价[J]. *农业环境科学学报*, 2013, 32(3): 595-600
- Yang J, Wang N. Assessment of potential ecological risk of heavy metals in soils from Jia-Pi-Gou gold mine area, China [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 32(3): 595-600 (in Chinese)
- [12] Yang J, Wang N, Li Y F. Spatial distribution and risk assessment of Hg in topsoil at JPG gold mine, China [J]. *Procedia Environmental Sciences*, 2013, 18: 323-328
- [13] Arain M B, Kazi T G, Jamali M K, et al. Speciation of heavy metals in sediment by conventional, ultrasound and microwave assisted single extraction methods: A comparison with modified sequential extraction procedure [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 154(1-3): 998-1006
- [14] 涂剑成,赵庆良,杨倩倩. 东北地区城市污水处理厂污泥中重金属的形态分布及其潜在生态风险评价[J]. *环境科学学报*, 2012, 32(3): 689-695
- Tu J C, Zhao Q L, Yang Q Q. Fractional distribution and assessment of potential ecological risk of heavy metals in municipal sludges from wastewater treatment plants in Northeast China [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2012, 32(3): 689-695 (in Chinese)
- [15] 孟宪玺,余中盛. 第二松花江流域土壤中若干元素的自然背景值[J]. *环境科学学报*, 1983, 3(1): 25-35
- Meng X X, She Z S. Background values of certain elements in the soils of second Songhua River Basin [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 1983, 3(1): 25-35 (in Chinese)

- Chinese)
- [16] 徐纪芸. 汞对中国林蛙及其蝌蚪的毒性效应研究 [D]. 吉林: 东北师范大学, 2009
- Xu J Y. Toxic effects of mercury on *Rana chensinensis* and *Rana chensinensis* tadpoles [D]. Jilin: Northeast Normal University, 2009 (in Chinese)
- [17] 邹婷婷, 王宁, 张刚, 等. 松花江上游金矿开采区环境中汞污染的空间分布特征 [J]. 环境科学, 2010, 31(9): 2228 - 2233
- Zou T T, Wang N, Zhang G, et al. Environment spatial distribution of mercury pollution in Songhua upstream gold mining areas [J]. Chinese Journal of Environmental Science, 2010, 31(9): 2228 - 2233 (in Chinese)
- [18] Van Straaten P. Mercury contamination associated with small-scale gold mining in Tanzania and Zimbabwe [J]. Science of the Total Environment, 2000, 259(1-3): 105 - 113
- [19] 邹婷婷. 桦甸市金矿开采区汞的时空分布规律及生态风险评估 [D]. 吉林: 东北师范大学, 2009
- Zou T T. Huadian city, gold mining areas of the temporal and spatial distribution of mercury and ecological risk assessment [D]. Jilin: Northeast Normal University, 2009 (in Chinese)
- [20] 张刚, 王宁, 艾建超, 等. 持续性降水气象条件下土壤/大气间汞通量特征 [J]. 中国环境科学, 2013, 33(3): 409 - 415
- Zhang G, Wang N, Ai J C, et al. Characteristics of mercury flux between soil and air under the meteorological condition of durative precipitation [J]. China Environmental Science, 2013, 33(3): 409 - 415 (in Chinese) ◆

德国、瑞典、丹麦和奥地利提交高度关注物质提议

2014年8月12日 来源: Chemical Watch 网站

德国、瑞典、丹麦和奥地利提交了10项针对高度关注物质 (SVHC) 的提议,所有这些提议都正在接受ECHA的物质识别和符合审查。

在这10项高度关注物质提议中,德国提出的2项提议是关于下列具有持久性、生物累积性和/或毒性的含氮杂环类物质的提议的重新提交:

- 2-苯并三唑-2-基-4- β -叔丁基苯酚 (UV-320) ;
- 2-(2H-苯并三唑-2-基)-4- β -叔戊基苯酚 (UV-328) ;

奥地利提议了下列2种物质,因为该国认为它们具有致癌性、致突变性或生殖毒性:

- 2-乙基己基 10-乙基-4- β -二辛基-7-氧-8-氧杂-3,5-二噻-4-十四烷酸锡;
- 2-乙基己基 10-乙基-4- β -二辛基-7-氧-8-氧杂-3,5-二噻-4-十四烷酸锡 (DOTE) 2-乙基己基 10-乙基-4-[[2-[(2-乙基己基)氧基]-2-氧代乙基]硫基]-4-辛基-7-氧代-8-氧杂-3,5-二噻-4-十四烷酸锡 (MOTE) ;

丹麦提议了4种邻苯二甲酸酯,认为它们是内分泌干扰物质:

- 邻苯二甲酸二丁酯 (DBP) ;
- 邻苯二甲酸丁苄酯 (BBP) ;
- 邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯 (DEHP) ;
- 邻苯二甲酸二异丁酯 (DIBP) ;

此外,瑞典提议了下列两种镉类物质,认为它们具有致癌性、致突变性或生殖毒性:

- 氟化镉;
- 硫酸镉。

审查完成后,这些提议卷宗将被转发给各成员国主管部门征求意见,并将启动一项公开意见征。

引自《化学品安全信息周报》2014年第34期总第298期(中国检验检疫科学研究院化学品安全研究所编译)

http://www.chinachemicals.org.cn/reported_detail.aspx?contentid=310&ClassID=230