

# 夏季红枫湖地区农田土壤— 大气界面汞交换通量的初步研究

王少锋<sup>1,2</sup>, 冯新斌<sup>1</sup>, 仇广乐<sup>1,2</sup>, 付学吾<sup>1,2</sup>

1. 中国科学院 地球化学研究所, 贵阳 550002; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039

**摘要:**采用动力学通量箱法(Dynamic Flux Chamber)与高时间分辨率大气测汞仪联用技术对贵州红枫湖地区土壤—大气界面间汞交换通量进行了初步研究。结果显示,红枫湖地区土壤—大气界面间汞交换通量变化范围为 $-8.6 \text{ ng} \sim 215.3 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ,平均 $27.4 \pm 40.1 \text{ ng/m}^2 \cdot \text{h}$ ( $n=255$ );且土壤与大气界面间的汞交换是双向的:既有土壤汞的释放,又有大气汞的沉降,主要以土壤汞的释放为主( $n_{\text{释放}}=253, n_{\text{沉降}}=2n$ )。土壤汞的释放通量与土壤温度、气温、光照强度有强相关关系,相关系数分别为0.80、0.83、0.74。

**关键词:**汞;土壤—大气界面;交换通量;红枫湖

**中图分类号:**Q946 **文献标识码:**A **文章编号:**1007-2802(2004)01-0019-05

汞是一种特殊的有毒重金属,常温下以液态形式存在,且具有较高的蒸汽压。汞在大气中的主要形态是 $\text{Hg}^0$ (占大气总汞的90%以上)<sup>[1]</sup>;  $\text{Hg}^0$ 在大气中的驻留时间最长可达 $1 \text{ a}$ <sup>[2]</sup>,并能够通过大气循环长距离迁移到远处沉降富集<sup>[3]</sup>,从而造成生态环境的污染。因此,大气中汞的来源是研究汞的全球生物地球化学循环的关键问题。研究表明<sup>[4~6]</sup>,土壤在某些条件下能成为巨大的汞库。土壤可以通过扩散向大气释放大量的汞;同时,干、湿沉降又能将大气中的汞带回土壤中。因此,大气和土壤界面间汞交换通量的研究具有非常重要的意义。然而,目前的研究相对较少<sup>[3,7]</sup>。国内这方面的工作更为缺乏,谭红等<sup>[8]</sup>通过质量平衡对万山汞矿区等人为汞源的释汞量作了估算,冯新斌等<sup>[9]</sup>对丹寨地区土壤—大气界面间汞交换通量做了实地测定,结果均显示出汞矿区汞污染的严重性。为此,本文对红枫湖地区土壤—大气界面间的汞交换作了初步研究。

## 1 研究地点和方法

### 1.1 采样时间和地点

采样时间为2002年7月23至27日。地点是贵阳市西约32 km的国家级风景区红枫湖。采样点设在湖边富含腐殖质的农田中(图1),田内有少量豆类作物。采样前和采样过程中有频繁的降雨事件。

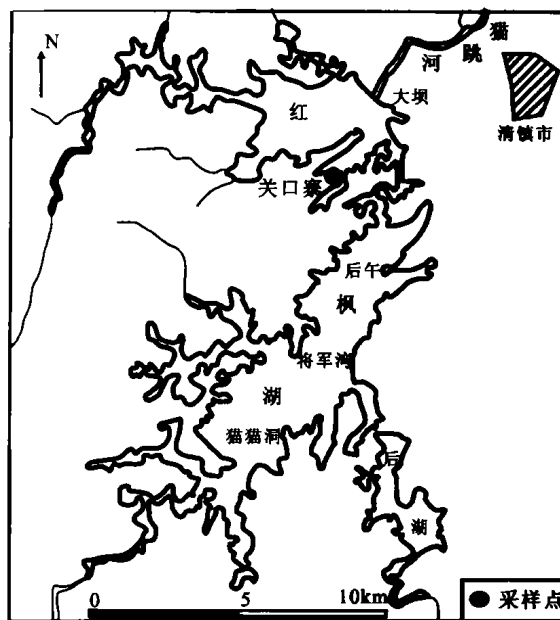


图1 红枫湖汞通量采样点示意图

Fig. 1 The sampling site of mercury flux measurement at the Hongfeng reservoir region

### 1.2 通量测定方法及仪器

采用目前世界上广泛应用的动力学通量箱法(Dynamic Flux Chamber, DFC)测定土壤—大气界面上的汞交换通量<sup>[10,11]</sup>。与国外普遍采用的聚四氟乙烯通量箱相比,我们用石英玻璃制成的通量箱

收稿日期:2003-06-06 收到,07-25 改回

基金项目:国家自然科学基金资助项目(40173037)

第一作者简介:王少锋(1978—),男,硕士研究生,主要从事汞的地球化学研究。

具有空白低( $1.97 \pm 1.62 \text{ ng/m}^2 \cdot \text{h}$ )、易清洗、可重复使用等特点。用聚四氟乙烯管将通量箱与自动测汞仪 Tekran 2537A 连接,并用冷蒸汽原子荧光光谱法进行分析,电脑数据记录。同时,用抽气泵对通量箱抽气,使通量箱中空气流量保持在  $0.9 \text{ m}^3/\text{h}$ <sup>[12]</sup>,避免因空气流速的变化而对通量的测定产生影响。

用小型多功能气象站(Global Water III)记录了风向、风速、大气温度、湿度、土壤温度、光照等气象数据。

### 1.3 计算方法

DFC 测定土壤—大气汞交换通量( $\text{ng/m}^2 \cdot \text{h}$ )的依据是质量守恒定律<sup>[10]</sup>。

计算公式如下:

$$F = \frac{(C_0 - C_1)}{A} \times Q$$

其中  $F$ :汞通量, $\text{ng/m}^2 \cdot \text{h}$ ;  $C_0$ :出气孔中气体的汞含量( $\text{ng/m}^3$ );  $C_1$ :进气孔中气体的汞含量( $\text{ng/m}^3$ );  $Q$ :通量箱内空气流量( $\text{m}^3/\text{h}$ );  $A$ :通量箱的底面积( $\text{m}^2$ )。

### 1.4 土壤、植物样品的采集与测定

测定土壤—大气界面汞交换通量的同时,采集了研究点附近的土壤样与苔藓样。土壤和苔藓样采用微波-硝酸消化(所有试剂均为优级纯和超纯水),用两次金汞齐-冷原子荧光光谱法<sup>[13]</sup>测定样品。

## 2 结果与讨论

### 2.1 大气、土壤和苔藓的汞含量

红枫湖地区大气汞含量较低,最大值  $5.1 \text{ ng/m}^3$ ,最小值  $1.4 \text{ ng/m}^3$ ,平均  $2.7 \pm 0.74 \text{ ng/m}^3$  ( $n=462$ ),与污染较严重的贵阳市相比,大气汞含量要低得多<sup>[14,15]</sup>。土壤汞含量为  $249.9 \pm 24.1 \text{ ng/g}$  ( $n=3$ ,干重)。由于苔藓类植物主要以大气的干、湿沉降作为其主要营养来源,因此苔藓类植物可以作为大气汞沉降强度和大气汞污染程度的生物指示物<sup>[16~18]</sup>。红枫湖地区苔藓总汞含量为  $450 \pm 65 \text{ ng/g}$  ( $n=2$ ),相对较高,表明该地区的大气汞沉降较强烈,由于该地区大气汞含量较低,因此夏季频繁的降雨可能是大气汞沉降的主要途径。这也表明红枫湖地区土壤中的汞主要来源于贵阳市和清镇市工业生产以及居民燃煤所释放汞的长距离迁移沉降。

### 2.2 土壤—大气界面间汞交换通量

土壤—大气界面汞交换通量的测定结果显示,

土壤汞的释放通量在午后达到最大值,在黎明前达到最小值(图 2),其变化范围为  $-8.6 \sim 215.3 \text{ ng/m}^2 \cdot \text{h}$ ,平均  $27.4 \pm 40.1 \text{ ng/m}^2 \cdot \text{h}$  ( $n=255$ )。

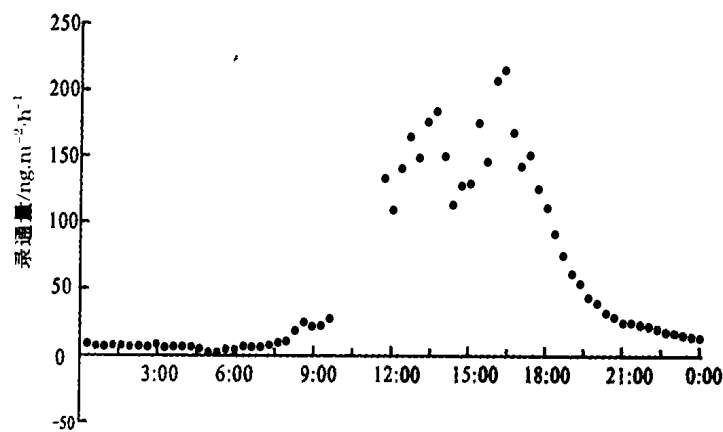


图 2 汞通量一日内随时间的变化(2002-07-26)

Fig. 2 The diurnal variation of mercury fluxes (2002-07-26)

测定结果同时显示土壤—大气界面的汞交换是双向的:既有土壤汞的释放,也有大气汞的沉降(负值代表沉降),且土壤汞的释放通量远大于大气汞的沉降(干沉降)通量( $n_{\text{释放}}=253$ ,  $n_{\text{沉降}}=2$ )。采样区大气(特别是土壤表层附近)浓度较低,变化较小,故大气汞的沉降可能主要由土壤颗粒对大气汞的吸附造成。与 L. Poissant 等<sup>[19]</sup>在背景区测定的土壤汞释放通量相比,红枫湖地区的汞释放通量高出 1 个数量级,表明夏季红枫湖地区土壤汞的释放强烈。

### 2.3 影响土壤汞释放通量的因素

土壤释放到大气中汞的形态主要是气态单质汞和二甲基汞<sup>[20]</sup>,但是目前没有直接的证据证明二甲基汞的存在,因此认为土壤释放的汞主要是气态单质汞。控制土壤汞向大气扩散的因素很多,包括生物、地质、水化学、气象等因素<sup>[21]</sup>。土壤中释放的汞主要来源于壤中气中所含的  $\text{Hg}^0$ ,以及土壤孔隙水中的  $\text{Hg}^{2+}$  通过光致还原、热还原、微生物还原等作用产生的  $\text{Hg}^0$ 。因此,土壤汞通量和气象条件的关系十分密切。

**2.3.1 汞通量和光照强度的关系** 光照是土壤汞向大气释放的最重要的影响因素之一。本研究结果显示,土壤汞释放通量和光照强度有很好的相关性,二者的相关系数达到 0.74(图 3),与前人<sup>[20~23]</sup>的研究结论相一致。K. H. Kim 与 S. E. Lindberg 等<sup>[4]</sup>在使用微气象法(micrometeorological gradient approach)测定土壤—大气界面上汞交换通量时发现,土壤汞的释放取决于壤中气和土壤附近空气中汞的

浓度梯度,浓度差越大,汞的释放速率就越快;反之,越慢。土壤中的活性汞(主要是  $Hg^{2+}$ )在光照的情况下很容易被还原成  $Hg^0$ <sup>[24,25]</sup>;而且,光照越强,活性汞被还原的速率就越快,壤中气的汞含量就越高,土壤表层气体的汞浓度梯度就越大,从而导致土壤

中汞向大气释放速率(通量)增加。这解释了晴天的午后光照强度最大时土壤汞释放通量出现最大值,而在阴天或者凌晨土壤释汞通量最小的现象。

2.3.2 汞通量和温度的关系  $Hg^0$  具有较高的蒸汽压,当土壤温度升高时  $Hg^0$  倾向于以气态形式存在,这就促使土壤中的汞向大气扩散。反之,当温度降低时,则更有利于  $Hg^0$  以液态或固态形式存在。因此在土壤汞的释放过程中,土壤温度和气温也起着重要的作用。Alison A. Gillis<sup>[26]</sup>认为,土壤释汞通量和土壤温度具有强相关关系,和大气温度具有中度的相关关系。我们的研究数据显示红枫湖地区夏季土壤汞释放通量和土壤温度以及气温都具有很强的相关性(图4),其对数相关系数分别为0.80和0.83。但是最近的研究表明,除了少数地区以外(地热和火山地区)<sup>[27]</sup>,土壤和大气温度的变化主要取决于光照强度,因此,光照强度在土壤汞的释放过程中起着最重要的作用。

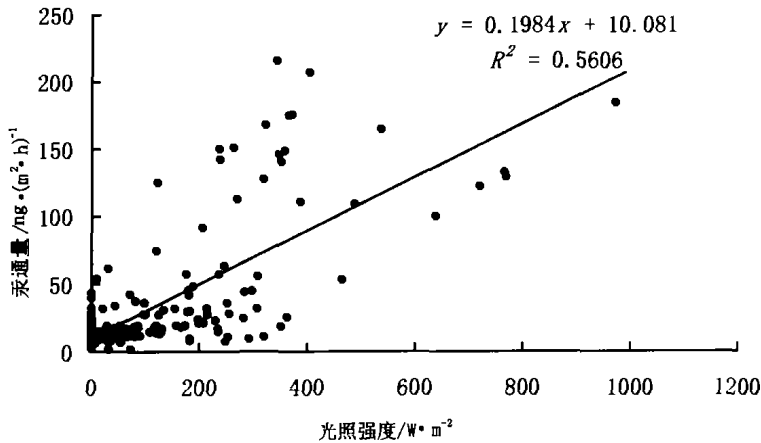


图3 土壤汞通量和光照强度的关系

Fig. 3 Relationship between mercury flux and solar radiation

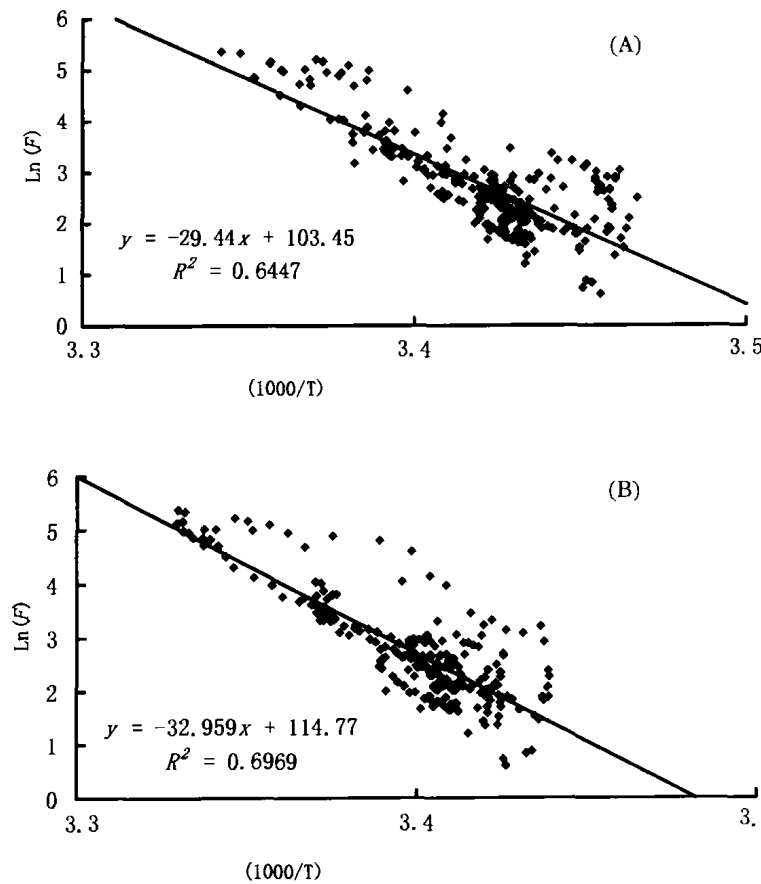


图4 土壤温度(A)和大气温度(B)与土壤汞释放通量的关系

Fig. 4 Relationship between soil temperature(A), air temperature(B) and mercury fluxes in soil

### 3 结论

较低的土壤汞含量说明红枫湖地区没有或基本没有受到工业污染的直接影响。研究区苔藓汞含量较高、降雨频繁说明本区土壤汞的主要来源可能是大规模降雨所致的大气汞的湿沉降。结合高的土壤释汞通量,可以推断,夏季的红枫湖地区,大气中的汞在通过湿沉降进入土壤后又很快以  $Hg^0$  蒸汽的形式回到大气中,在土壤中的驻留时间很短,所以土壤只是作为大气—土壤—大气这个汞交换系统的中转站,本身并没有受到严重的污染。

土壤—大气交换通量受地质、生物、气候等因素的影响是复杂的。测定数据表明光照强度、温度等气象条件对土壤释汞通量的影响是显著的,它们之间存在着线性正相关关系。但是,目前我们对各种因素影响土壤释汞通量的机理尚不明。要建立起汞的全球生物地球化学模型,预测汞的地球化学行为,透彻理解各种因素对汞通量的影响机制是关键问题之一。

## 参考文献(Reference):

- [1] Lindqvist O. Special issue of first international on mercury as a global pollutant[J]. *Water Air and Soil Pollution*, 1991, 56: 1.
- [2] Hall B. The gas oxidation of elemental mercury by ozone[J]. *Water Air and Soil Pollution*, 1995, 80: 301—315.
- [3] Rasmussen P E. Current methods of estimating atmospheric mercury fluxes in remote areas[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1994, 28: 2233—2241.
- [4] Kim K H, Lindberg S E. Micrometeorological measurements of mercury vapor fluxes over background forest soils in eastern Tennessee[J]. *Atmospheric Environment*, 1995, 29 (2): 267—282.
- [5] Schroeder W H, Munthe J. Atmospheric mercury—An overview[J]. *Atmospheric Environment*, 1998, 32: 809—822.
- [6] Gustin M, Lindberg S E, Austin K, Coolbaugh M, Vette A, Zhang H. Assessing the contribution of natural sources to regional atmospheric mercury budgets[J]. *The Science of the Total Environment*, 2000, 259: 61—71.
- [7] Lindberg S E, Hanson P J, Meyers T P, Kim K H. Air/surface exchange of mercury vapor over forests—The need for a reassessment of continental biogenic emissions[J]. *Atmospheric Environment*, 1998, 32: 895—908.
- [8] Tan H, He J L, Lindqvist O, Xiao Z F. Mercury emission from its production in Guizhou Province, China[J]. *Guizhou Science*, 1997, 15(2), 112—117.
- [9] 冯新斌, 陈业材, 朱为国. 土壤挥发性汞释放通量的研究[J]. *环境科学*, 1996, 17(2): 20—25.  
Feng Xinbin, Chen Yecai, Zhu Weiguo. The fluxes of volatile mercury over soil surface in Guizhou province[J]. *Environ. Sci.*, 1996, 17(2): 20—25. (in Chinese with English abstract)
- [10] Xiao Z F, Munthe J, Schroeder W H, Lindqvist O. Vertical fluxes of volatile mercury over soil and lake surface in Sweden [J]. *Tellus.*, 1991, 43B: 267—279.
- [11] 冯新斌, Sommar J, Gardfeldt K, Lindqvist O. 夏季自然水体与大气界面间气态总汞的交换通量[J]. *中国科学(D辑)*, 2002, 32(7): 609—616.  
Feng Xinbin, Sommar J, Gardfeldt K, Lindqvist O. Exchange flux of total gaseous mercury between air and natural water surfaces in summer season[J]. *Science in China(Ser. D)*, 2002, 45(3): 211—220. (in Chinese)
- [12] Zhang H, Lindberg S E, Barnett M O, Vette A F, Gustin M S. Dynamic flux chamber measurement of gaseous mercury emission fluxes over soils. Part 1: Simulation of gaseous mercury emissions from soils using a two-resistance exchange interface model[J]. *Atmospheric Environment*, 2002, 36: 835—846.
- [13] 冯新斌, 洪业汤, 朱为国. 两次金汞齐——冷原子吸收光谱法测定大气中的痕量气态总汞[J]. *中国环境监测*, 1997, 3: 9—11.  
Feng Xinbin, Hong Yetang, Zhu Weiguo. Determination of trace total gaseous mercury in the atmosphere using two-stage gold amalgamation-cold vapor absorption spectrometry method [J]. *Environmental Monitoring in China*, 1997, (3): 9—11. (in Chinese with English abstract)
- [14] Feng X, Tang S, Shang L H, Yan H Y, Sommar J, Lindqvist O. Total gaseous mercury in the atmosphere of Guiyang, PR China[J]. *The Science of the Total Environment*, 2002 304: 61—72.
- [15] 商立海, 冯新斌, 郑伟, 阎海鱼. 贵阳市大气气态汞的分布特征的初步研究[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2003, (2): 156—158.  
Shang Lihai, Feng Xinbin, Zheng Wei, Yan Haiyu. Preliminary study of the distribution of gaseous mercury species in the air of Guiyang City, China[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2003, (2): 156—158. (in Chinese with English abstract)
- [16] Kondoh M, Fukuda M, Azuma M, Ooshima H, Kato J. Removal of mercury ion by the moss *pohlia flexuosa*[J]. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 1998, 86: 197—201.
- [17] Fern'ndz J A, Aboal J R, Carballeira A. Use of native and transplanted mosses as complementary techniques for biomonitoring mercury around an industrial facility[J]. *The Science of the Total Environment*, 2000, 256: 151—161.
- [18] Carballeira A, Fern'ndz J A. Bioconcentration of metals in the moss *scleropodium* in the area surrounding a power plant: A geotopographical predictive model for mercury[J]. *Chemosphere*, 2002, 47: 1041—1048.
- [19] Poissant L, Casimir A. Water—air and soil—air exchange rate of total gaseous mercury measured at background sites [J]. *Atmospheric Environment*, 1998, 32(5): 883—893.
- [20] Schluüter K. Review: evaporation of mercury from soils. An integration and synthesis of current knowledge[J]. *Environmental Geology*, 2000, 39: 3—4.
- [21] Wallschlüger D, Kock H H. Mechanism and significance of mercury volatilization from contaminated floodplains of the German river Elbe[J]. *Atmosphere Environment*, 2000, 34: 3745—3755.
- [22] Carpi A, Lindberg S E. Application of a teflon™ dynamic flux chamber for quantifying soil mercury flux: Tests and results over background soil[J]. *Atmosphere Environment*, 1998, 32 (5): 873—882.
- [23] Carpi A, Lindberg S E. Sunlight-mediated emission of elemental mercury from soil amended with municipal sewage sludge[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, 31: 2085—2091.
- [24] Costa M, Liss P S. Photoreduction and evolution of mercury from seawater[J]. *The Science of the Total Environment*, 2000, 261: 125—136.
- [25] Costa M, Liss P S. Photoreduction of mercury in sea water and its possible implications for Hg<sup>0</sup> air—sea fluxes[J]. *Marine*

Chemistry, 1999, 698:87-95.

- [26] Gillis A, Miller D R. Some local environmental effects on mercury emission and absorption at a soil surface[J]. Science of Total Environment, 2000, 260:191-200.

- [27] The Coolbaugh M F, Gustin M S, Rytuba J J. Annual emissions of mercury to the atmosphere from natural sources in Nevada and California[J]. Environmental Geology, 2002, 42: 338-349.

### Study of Mercury Exchange Rate between Air and Soil Surface in Summer Season at the Hongfeng Reservoir Region, Guizhou, China

WANG Shao-feng<sup>1,2</sup>, FENG Xin-bin, QIU Guang-le<sup>1,2</sup>, FU Xue-wu<sup>1,2</sup>

1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China

**Abstract:** In summer of 2002, the exchange flux of mercury between air and soil surface was measured using the method of Dynamic Flux Chamber (DFC) at the Hongfeng reservoir region. At the same time, the meteorological parameters, such as air temperature, soil temperature, wind speed and solar radiation were recorded using a multi-function mini-weather station (global water III). The soil, moss and fertilizer samples in study area were also collected. The mercury fluxes of air/soil surface were in the range from  $-8.6 \text{ ng/m}^2 \cdot \text{h}$  to  $215.3 \text{ ng/m}^2 \cdot \text{h}$ , averaged at  $27.4 \pm 40.1 \text{ ng/m}^2 \cdot \text{h}$  ( $n=255$ ). The data showed that the exchange of mercury was bi-directional between air and soil surface, *i. e.* both emission and deposition of mercury occurs, but mercury emission was much more frequent than deposition process ( $n_{\text{deposition}}=2, n_{\text{emission}}=253$ ). Mercury emission fluxes significantly correlated with soil temperature, air temperature and intensity of solar radiation, and the correlation coefficients are 0.80, 0.83, and 0.74, respectively.

**Key words:** mercury; soil-air interface exchange flux; Hongfeng reservoir

## 关于“Confined tracks”的涵义和译法

裂变径迹分析需要进行裂变径迹密度和长度的测量。显微镜下观察到的裂变径迹是矿物蚀刻后表面显现的径迹，径迹长度是其投影到矿物表面的长度。显然，大部分径迹被磨掉，且与矿物表面斜交，投影到矿物表面的径迹长度不是真实长度，只有与抛光的矿物表面完全平行的径迹才是真实长度；但是研究者难以观察到这类径迹，因为入射角大于临界角的径迹才会在矿物表面蚀刻出来。为了测量裂变径迹的真实长度，采用了一种近似的方法，即测量径迹中的径迹 (TINTs 法，即 Tracks-IN-Track) 和损伤裂缝中的径迹 (TINCLEs 法，即 Tracks-IN-CLEavage) 中那些与矿物表面

基本平行而又完全保存在矿物中的径迹的长度，以代表径迹的真实长度；有人利用这类径迹两端在显微镜中清晰显示的高差来校正径迹长度。这类径迹在英文文献中表述为“Confined tracks”。国内的研究者对此大概有四种译法：全径迹、围限径迹、封闭径迹与约束径迹。其中译为“封闭径迹”的最多，但与实际测量的“Confined tracks”不完全一致。译为“约束径迹”也未完全反映原意，因为研究者希望测量的是全径迹的长度。因此，笔者认为最好将“Confined tracks”译成“约束全径迹”。

(李小明 供稿)