

贵阳市及其郊区土壤-大气界面间 汞交换通量的初步研究^{*}

侯亚敏^{1,2} 冯新斌¹ 王少锋^{1,2} 仇广乐^{1,2}

(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 100039)

摘要 利用动力学通量箱与高时间分辨率测汞仪联用技术对贵阳市市区及其郊区 4 个点的土壤-大气界面间的汞交换通量进行了测定, 用小型多功能气象仪记录了采样期间的气象参数。结果显示: 4 个采样点的大气汞含量都明显高于全球背景值(1.5~2.0 ng m⁻³), 显示出贵阳市市区及郊区都遭受了不同程度的大气汞污染。土壤-大气界面间的汞交换通量与光照强度具有显著的相关关系, 与土壤温度也有很好的相关性。

关键词 贵阳市; 郊区; 土壤; 大气; 汞; 交换通量

中图分类号 S152.6 文献标识码 A

汞对人体是有毒非必需元素^[1], 在常温下以液态形式存在, 具有较高的蒸气压。汞在大气中主要以 Hg⁰ 形态存在, 占大气总汞的 90% 以上^[2], 它在大气中的居留时间约为 1a。因此, 大气在作为重要的汞库的同时也是汞进行迁移的重要通道。易挥发的 Hg⁰ 进入大气后可随大气循环进行长距离迁移, 并在偏远地区沉降富集, 造成偏远地区的汞污染^[3]。大气汞的来源主要分为自然源和人为污染源两类。土壤是最重要的自然释汞源之一^[4~6], 对土壤-大气界面间汞交换通量的测定及其交换机理的研究是了解全球汞生物地球化学循环的重要前提。但目前有关土壤-大气界面间汞的交换通量的研究工作还不是很多, 对土壤-大气界面间汞交换通量的机理认识还不是很清楚。在国内, 这方面的研究更少^[7~9]。

贵阳是我国燃煤污染较为严重的城市之一, 我们的研究表明贵阳市大气汞的含量为 8.4 ng m⁻³, 比全球大气背景值 1.5~2.0 ng m⁻³ 高得多^[10~13]。贵阳市大气汞的主要来源除了燃煤排放, 还有其他的来源, 其中土壤释放也应是贵阳市大气汞的重要来源之一。但目前关于这一来源释放强度的数据非常欠缺。为了弄清贵阳市土壤释放汞对大气汞的贡献份额, 我们研究了贵阳市市区及郊区的土壤-大气界面间的汞释放通量及其影响因素。

1 样品采集与分析

1.1 采样地点和时间

贵阳市位于贵州中部、云贵高原东斜坡(东经 106°27'~107°03', 北纬 26°11'~26°55'), 东西宽 57 km, 南北长 79 km, 总面积 2 406 km²。全境地势南北高, 中间低; 地貌以岩溶为主, 气候属亚热带湿润温和型, 年平均气温 15.3℃, 年总积温为 5 585℃, 年降水量 1 200 mm 左右。

根据贵阳市土壤汞含量分布图, 按土壤汞含量不同选取 4 个研究点, 1 个点在贵阳市市区, 其他 3 个点在郊区。(如表 1, 图 1)

1.2 采样仪器及样品分析

土壤-大气界面间汞的交换通量测定采用目前广泛应用的动力学通量箱法(Dynamic Flux Chamber, DFC)^[14, 15]。与国外普遍采用的聚四氟乙烯通量箱相比, 采用石英玻璃制成的通量箱具有空白低(1.97±1.62 ng m⁻² h⁻¹)、易清洗、可重复使用等特点。通量箱呈半圆柱状, 半径 0.1 m, 长 0.6 m, 底面积 0.12 m², 两截面分别有进气孔和出气孔。将通量箱置于土壤表面, 用土壤将通量箱的边缘密封, 避免因漏气而造成的测定误差。用聚四氟乙烯管将通量箱与自动测汞仪 Tekran[®] 2537A 连接。通量箱中

* 中国科学院海外杰出人才计划和国家自然科学基金项目(40173037)

作者简介: 侯亚敏(1979~), 女, 硕士研究生, 环境地球化学专业

收稿日期: 2003-12-17; 收到修改稿日期: 2004-05-21

表 1 采样点和采样时间
Table 1 Locations and times of sampling

地 点		时 间	土地利用
Location of sampling		Time of sampling	Landuse
市区 Urban	中国科学院地球化学研究所内(贵阳市观水路46号)	6月02日12:30~6月05日17:40	草坪 Lawn
	Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences	6月06日10:40~6月12日9:00	
	46 Guanshui road, Guiyang city	6月16日16:05~6月17日17:25	
郊区 Rural	燕楼 Yanlou	5月21日11:00~5月23日11:30	农田 Farmland
	青岩堡 Qingyanbao	5月23日13:30~5月25日13:00	农田 Farmland
	甘庄 Ganzhuang	5月25日16:00~5月27日15:30	农田 Farmland

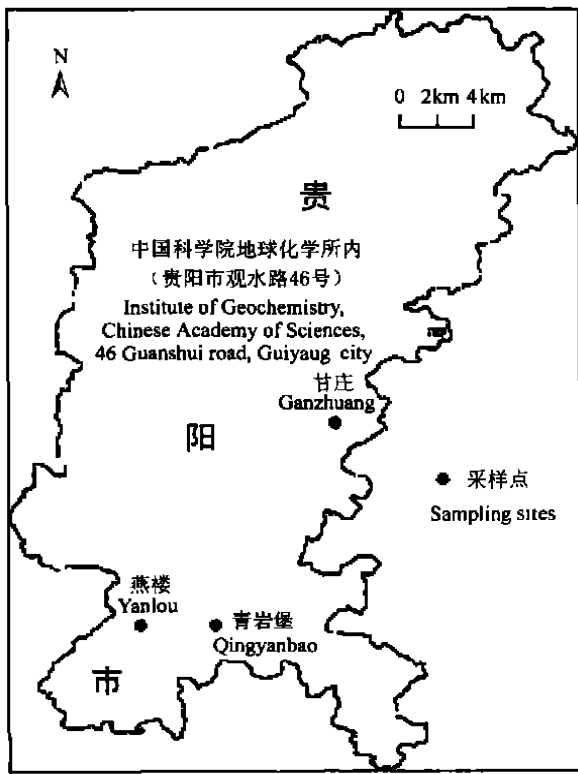


图 1 采样点分布图

Fig. 1 Sampling sites

和大气中的气态总汞含量用 Tekran® 2537A 中的 A 和 B 两根捕汞管交替采集, 采样时间为 5 min, 用冷蒸汽原子荧光光谱法进行分析测定, 数据记录在连接的计算机内。为了消除 A、B 两个管的系统误差, 通量箱进气口和出气口大气汞含量测定时间分别为 10 min, 因此每 20 min 获得一个通量值。同时, 用抽气泵对通量箱抽气, 使通量箱中空气流量保持在

$0.9 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ [16], 避免因空气流速的变化而对通量的测定产生影响。

同时用多功能气象仪(Global Water IID)记录了采样时的光照强度、风向、风速、大气温度、土壤表层温度、湿度等气象数据。

在测定通量样的附近采集了土壤样。土壤样经自然风干后, 碾磨过 200 mm 筛, 准确称量 0.300 g, 加入 3.5 ml 硫酸和 1.5 ml 硝酸用微波消解。用超纯水将消解液定容至 100 ml, 再加入 BrCl 溶液氧化 24 h。测定前加入盐酸羟氨溶液还原过量的卤素, 用冷原子吸收测汞仪(CVAAS)测定其总汞含量 [17]。

1.3 通量计算方法

动力学通量箱法测定土壤-大气汞交换通量 ($\text{ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) 的依据是质量守恒定律。其计算公式如下:

$$F = \frac{(C_o - C_i)}{A} \times Q$$

其中, F 为汞通量 ($\text{ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$); C_o 为出气孔中气体的汞含量 (ng m^{-3}); C_i 为进气孔中气体的汞含量 (ng m^{-3}); Q 为通量箱内的空气流量 ($\text{m}^3 \text{ h}^{-1}$); A 为通量箱的底面积 (m^2)。

2 结果与讨论

2.1 土壤和大气总汞含量

甘庄、燕楼、青岩堡、地化所 4 个采样点的土壤总汞含量分别为 $0.146 \mu\text{g g}^{-1}$ 、 $0.215 \mu\text{g g}^{-1}$ 、 $0.254 \mu\text{g g}^{-1}$ 、 $0.627 \mu\text{g g}^{-1}$, 高于汞在地壳中的平均丰度 ($\sim 0.080 \mu\text{g g}^{-1}$)。这 4 个采样点的大气汞含量分别

平均为 $6.2 \pm 2.1 \text{ ng m}^{-3}$ ($n=143$)、 $8.4 \pm 2.7 \text{ ng m}^{-3}$ ($n=139$)、 $8.6 \pm 2.6 \text{ ng m}^{-3}$ ($n=142$)、 $10.1 \pm 5.2 \text{ ng m}^{-3}$ ($n=234$), 均高于全球背景值 ($1.5 \sim 2.0 \text{ ng m}^{-3}$)^[13], 说明贵阳市市区及郊区都有不同程度的大气汞污染。通过分析可以发现 4 个采样点大气汞含量与土壤汞含量的排列顺序相同, 均为: 甘庄 < 燕楼 < 青岩堡 < 地化所。

2.2 土壤-大气界面汞交换通量

采样点土壤-大气界面间的汞交换通量统计见表 2。地化所和燕楼采样点土壤释汞通量高于贵州红枫湖地区夏季土壤释汞通量

($27.4 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$)^[8], 青岩堡和甘庄两个点的土壤释汞通量比红枫湖地区低, 而甘庄土壤汞释放通量最低。4 个点同时显示出强烈的大气汞净沉降, 其净沉降样品量和大气汞净沉降强度均高于红枫湖地区夏季的水平。这可能是由于土壤汞含量较低, 同时采样期间以阴天为主, 光照强度较弱, 使土壤气相中汞含量较低, 造成大气汞向土壤沉降(见后面的讨论)。4 个采样点土壤-大气界面的汞交换通量表现出一致的昼夜变化规律: 土壤释汞通量白天高于夜间, 晴天高于阴天, 最大值出现在白天的午后, 最小值出现在夜晚, 大气汞的干沉降主要出现在夜晚(图 2)。

表 2 采样点土壤-大气界面汞释放通量的描述性统计¹⁾

Table 2 Descriptive statistics of mercury flux over soil surface

地点 Location	土壤-大气界面汞交换通量($\text{ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) Mercury exchange flux on air/soil					净土壤释放的汞($\text{ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) Mercury emissions in soil				净大气沉降的汞($\text{ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) Mercury sedimentation in air			
	样 品 数 No	最 大 值 Mix	最 小 值 Min	日平 均 值 Mean	标 准 差 SD	样 品 数 No	最 大 值 Mix	最 小 值 Min	日平 均 值 Mean	样 品 数 No	最 大 值 Mix	最 小 值 Min	日平 均 值 Mean
市区 Urban 中国科学院地球化学 研究所内(贵阳市观 水路 46 号) Institute of Geochem- istry, Chinese Academy of Sciences, 46 Guanshui road, Guiyang city	737	236.4	-237.2	28.3	31.5	697	236.4	0.5	34.4	40	59.4	0.4	14.7
郊区 Rural 燕楼 Yanlou	139	250.6	-25.7	58.9	63.7	122	250.6	0.1	52.2	17	25.7	0.9	11.2
青岩堡 Qingyanbao	142	199.3	-43.6	15.4	39.1	91	199.3	0.0	29.5	51	43.6	0.1	10.0
甘庄 Ganzhuang	143	55.3	-41.1	7.9	19.0	51	55.3	0.0	21.5	92	41.1	0.1	11.5

1) 日平均是取 00:00~24:00 为一天 The mean of every day is from 00:00 to 24:00 in this place

2.3 影响土壤-大气界面汞交换的因素

2.3.1 土壤-大气界面汞交换通量与光照强度的关系

4 个采样点数据都显示土壤-大气界面汞释放通量与光照强度有很好的相关性, 相关系数分别为: 燕楼 0.62 ($n=139$, $\alpha < 0.01$); 青岩堡 0.47 ($n=142$, $\alpha < 0.01$); 甘庄 0.52 ($n=143$, $\alpha < 0.01$); 地化所 0.41 ($n=737$, $\alpha < 0.01$) (如图 3)。这与 Schlüter 和 Carpi 等^[21]的研究相一致。

研究表明, 通过扩散从土壤进入大气汞主要为 Hg^0 , 而 Hg^0 主要来源于土壤中的活性汞(主要为 Hg^{2+})光致还原所形成的 Hg^0 ^[25, 26]。Kim 和 Lind-

berg 等^[4]研究表明, 土壤-大气界面间汞交换的速率和方向主要是由土壤气相和近地面大气中汞的浓度梯度的大小和方向来决定的。浓度梯度越大, 汞的扩散速率越快, 反之亦然。因此, 光照越强, 土壤中 Hg^{2+} 的还原速率越快, 使土壤气相中高度富集 Hg^0 , 加大了土壤气相中和近地面大气中汞的浓度梯度, 导致土壤释汞通量的增加; 反之, 当光照减弱时则出现土壤释汞通量的降低, 甚至大气汞向土壤的沉降。因此, 土壤-大气界面汞交换通量与光照强度具有很好的相关关系, 土壤汞释放通量的最大值一般出现在午后的现象也得到解释。

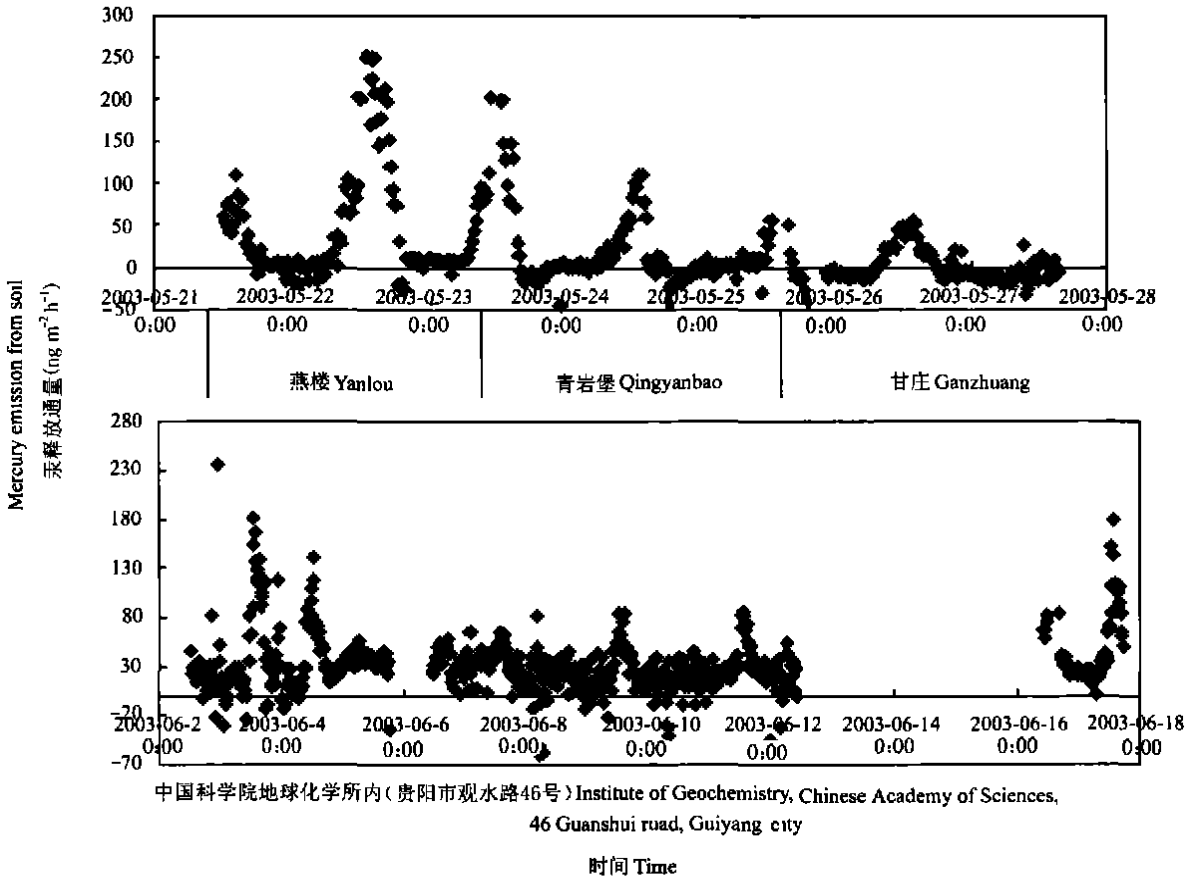
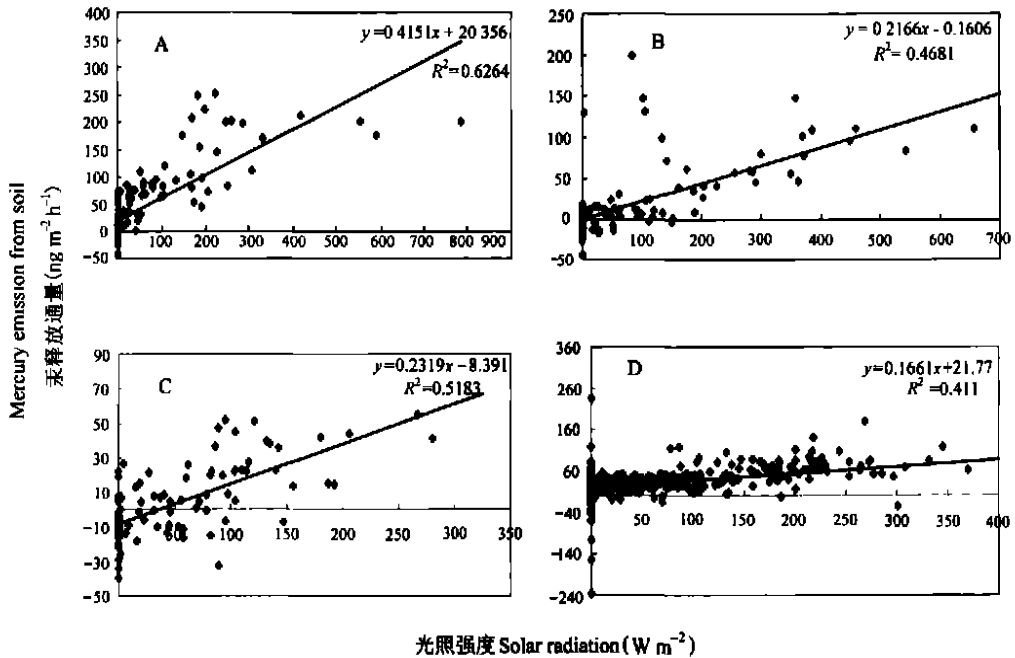


图 2 土壤表面汞释放通量的随时间的变化

Fig 2 Change in mercury flux measured over the soil surface with the time



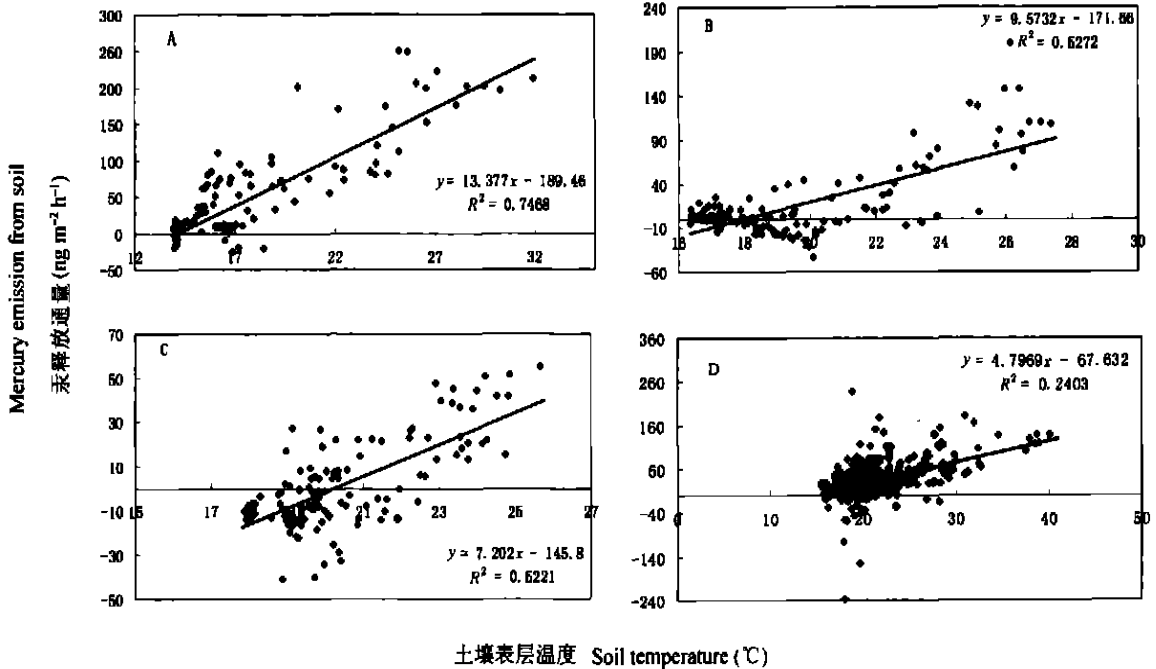
A 燕楼 Yanlou B 青岩堡 Qingyanbao C 甘庄 Ganzhuang D 中国科学院地球化学所内, 贵阳市观水路
46号 Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences 46 Guanshui road, Guiyang city

图 3 采样点汞释放通量与光照强度的关系

Fig 3. Relationship between mercury flux and solar radiation

2.3.2 土壤-大气界面汞交换通量与土壤温度的关系 对4个采样点土壤表层温度与土壤释汞通量进行拟合(见图4),可以看出土壤表层温度与土壤释汞通量之间也有很好的相关关系。温度的升高有利于土壤中的 Hg^0 向大气进行扩散,但并不是影响

土壤释汞通量的重要因素。研究表明,土壤温度的变化直接受光照强度的影响,土壤表层温度与土壤释汞通量之间的明显的相关关系是光照强度与土壤释汞通量相关关系的表象。所以光照强度是土壤-大气界面汞释放通量的最重要的影响因素^[26]。



A 燕楼 Yanlou; B 青岩堡 Qingyanbao; C 甘庄 Ganzhuang; D 中国科学院地化所内, 贵阳市观水路 46号 Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences 46 Guanshui road, Guiyang city

图4 采样点汞释放通量与土壤温度的关系

Fig. 4 Relationship between mercury flux and soil temperature

3 结论

1) 4个采样点土壤-大气界面的汞释放通量具有一致的昼夜变化规律:白天的汞释放通量高于夜间,土壤汞向大气释放的现象主要出现在白天,大气汞的沉降主要出现在夜晚;土壤释汞通量的最大值出现在午后,最小值出现在夜晚。

2) 影响土壤-大气汞交换的因素很多。Wallschlagel等^[18]认为土壤中汞的形态和含量,以及土壤的理化性质是影响土壤释汞通量的主要因素;Gustin等^[19,20]的研究表明气象参数(如光照强度、温度、大气扰动等)是影响土壤释汞通量的重要因素。对贵阳市市区及其郊区土壤-大气界面间汞交换通量测定的结果显示,影响土壤汞向大气释放的主要因素是光照强度和土壤温度,土壤-大气界面汞交换通量与光照强度有很好的相关性,与土壤温度间也存在显著的相关性。土壤温度的变化直接受光照强

度的影响,所以光照强度是土壤-大气界面汞释放通量的最重要的影响因素。

参考文献

- [1] Cary A J, Malone S F. The chemistry of mercury in biological systems. In: Nriagu J O, ed. The Biogeochemistry of Mercury in the Environment. Elsevier/North-Holland Biomedical Press, Amsterdam, 1979. 433~480
- [2] Lindqvist O. Special issue of first international on mercury as a global pollutant. Water, Air and Soil Pollution, 1991, 56: 1~8
- [3] Rasmussen P E. Current methods of estimating atmospheric mercury fluxes in remote areas. Environ. Sci. Technol., 1994, 28: 2 233~2 241
- [4] Kim, Lindberg. Micrometeorological measurements of mercury vapor fluxes over background forest soils in eastern Tennessee. Atmospheric Environment, 1995, 29(2): 267~282
- [5] Schroeder W H, Munthe J. Atmospheric mercury—An overview. Atmospheric Environment, 1998, 32: 809~822
- [6] Gustin M, Lindberg S E, Austin K, et al. Assessing the contribution of natural sources to regional atmospheric mercury budgets. The Sci-

- ence of the Total Environment, 2010, 259: 61~71
- [7] 冯新斌, 陈业材, 朱卫国. 土壤挥发性汞释放通量的研究. 环境科学, 1996 17(2): 20~25. Feng X B, Chen Y C, Zhu W G, The fluxes of volatile mercury over soil surface in Guizhou Province (In Chinese). Environ. Sci., 1996, 17(2): 20~25
- [8] 王少峰, 冯新斌, 仇广乐. 贵州红枫湖地区冷暖两季土壤与大气间气态汞交换通量的对比. 环境科学, 2004 25(1): 123~127. Wang S F, Feng X B, Qiu G L, *et al.* Comparison of Air/Soil Mercury Exchange Between Warm and Cold Season in Hongfeng Reservoir Region (In Chinese). Environmental Science, 2004, 25(1): 123~127
- [9] 王少峰, 冯新斌, 仇广乐. 夏季贵州红枫湖地区农田土壤与大气间气态汞交换通量的初步研究. 矿物岩石地球化学通报, 2004, 23(1): 9~13. Wang S F, Feng X B, Qiu G L, *et al.* Study of mercury exchange rate between air and soil surface in Hongfeng reservoir region, Guizhou, PR China (In Chinese). Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2004, 23(1): 9~13
- [10] Feng X, Shang L, Wang S, *et al.* Temporal variation of Total gaseous mercury in the air of Guiyang, PR China. Journal of Geophysical Research - Atmospheres, 2004 (in press)
- [11] Feng X, Tang S, Shang L, *et al.* Total gaseous mercury in the air of Guiyang, PR China. The Science of the Total Environment, 2003, 304: 61~72
- [12] Feng X, Sommar J, Lindqvist O, *et al.* Occurrence, emissions and deposition of mercury during coal combustion in the province Guizhou, China. Water, Air and Soil Pollution, 2002, 139: 311~324
- [13] Mason R, Fitzgerald W F, Morel M M. The biogeochemical cycling of elemental mercury: Anthropogenic influences. Geochim. Cosmochim. Acta, 1994, 58: 3 191~3 198
- [14] Xiao Z F, Munthe J, Schroeder W H, *et al.* Vertical fluxes of volatile mercury over soil and lake surface in Sweden. Tellus, 1991, 43B: 267~279
- [15] 冯新斌, Sommar J, Gardfeldt K., *et al.* 夏季自然水体与大气界面间气态汞的交换通量. 中国科学 D 辑, 2002, 45(3): 211~220. Feng X B, Sommar J, Gardfeldt K, *et al.* Exchange flux of total gaseous mercury between air and natural water surfaces in summer season(In Chinese). Science in China, Ser. D, 2002, 45(3): 211~220
- [16] Zhang H, Lindberg S E, Barnett M O, *et al.* 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. Atmospheric Environment, 2002, 36: 835~846
- [17] Akagi H, Malm O, Branches J, *et al.* Human exposure to mercury due to gold mining in Tapajós River Basin, Amazon, Brazil: Speciation of mercury in human hair, blood and urine. Water, Air Soil pollut., 1995, 80: 85~94
- [18] Walkschlager D, Kock H H. Mechanism and significance of mercury volatilization from contaminated floodplains of the German river Elbe. Atmospheric Environment, 2000, 34: 3 745~3 755
- [19] Gustin M S, Taylor G E, Maxey R A. Effect of temperature and air movement on the flux of elemental mercury from substrate to atmosphere. J Geophys Res., 1997, 102: 3 891~3 898
- [20] Zhang H, Lindberg S E. Processes influencing the emission of mercury from soils: A conceptual model. J Geophys. Res., 1999, 104(D17): 21 889~21 896
- [21] Schliiter K. Review: Evaporation of mercury from soils. An integration and synthesis of current knowledge. Environmental Geology, 2000, 39: 3~4
- [22] Carpi A, Lindberg S E. Application of a teflon™ dynamic flux chamber for quantifying soil mercury flux: Tests and results over background soil. Atmospheric 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. Environ. Sci. Technol., 1997, 31: 2 085~2 091
- [24] Costa M, Liss P S. Photoreduction and evolution of mercury from seawater. The Science of Total Environment, 2000, 261: 125~136
- [25] Costa M, Liss P S. Photoreduction of mercury in sea water and its possible implications for HgO air-sea fluxes. Marine Chemistry, 1999, 69& 87~95
- [26] Coolbaugh M F, Gustin M S, Rytuba J J. Annual emissions of mercury to the atmosphere from natural sources in Nevada and California. Environmental Geology, 2002, 42: 338~349

MERCURY FLUX AT AIR/ SOIL INTERFACE IN GUIYANG AND ITS SUBURBS

Hou Yamin^{1,2} Feng Xinbin¹ Wang Shaofeng^{1,2} Qiu Guangle^{1,2}

(1 *State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China*)

(2 *Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China*)

Abstract Mercury flux at the air-and-soil interface in Guiyang and its suburbs was measured with the dynamic flux chamber method. At the same time, meteorological parameters such as air temperature, soil temperature, humidity, solar radiation, wind direction and wind speed were recorded with a multi-function mini-weather station. The results at these four sites show that concentrations of mercury in the air were significantly elevated over the global background values ($1.5 \sim 2.0 \text{ ng m}^{-3}$), which indicates that the air of Guiyang and its suburbs was polluted to a varying extent due to anthropogenic atmospheric mercury emissions. The results also illustrate that Hg flux was significantly correlated with both solar radiation and soil temperature.

Key words Guiyang; Suburb; Soil; Air; Mercury; Exchange flux