

森林生态系统汞的生物地球化学过程*

王 训¹ 袁 巍^{1,2} 冯新斌^{1**}

(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 550081; 2. 中国科学院大学 北京 100049)

摘 要 森林系统占全球陆地总面积的 31% ,是全球生物地球化学循环最活跃的地区之一。认识森林系统汞的生物地球化学过程对确立大气-森林系统汞的相关归趋 ,及进一步定量分析全球汞的生物地球化学循环过程至关重要。然而 ,当前森林系统在全球大气汞的循环中的角色认识还不清楚 ,即无法确定森林系统是大气汞的汇还是源。本文基于森林系统汞的质量平衡、土壤汞的累积过程及汞的同位素地球化学的研究 ,阐述了当前关于汞在全球森林生态系统多介质间汞的相互耦合作用过程及其迁移转化规律的认识。在此基础上 ,针对当前森林系统汞的生物地球化学过程研究的关键科学问题 ,提出了未来该领域的研究重点和方向。

关键词 森林系统 汞的生物地球化学过程 质量平衡 汞同位素

中图分类号: X142 文献标识码: A 文章编号: 1005-281X(2017)09-0970-11

Global Review of Mercury Biogeochemical Processes in Forest Ecosystems*

Xun Wang¹ , Wei Yuan^{1,2} , Xinbin Feng^{1**}

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry , Institute of Geochemistry , Chinese Academy of Sciences , Guiyang 550081 , China; 2. University of Chinese Academy of Sciences , Beijing 100049 , China)

Abstract Global forest ecosystems account for 31% of global land areas , and the cycling of materials in the forest has been considered the most complicated among all terrestrial ecosystems also from the perspective of mercury (Hg) . Elucidation of the Hg biogeochemical processes in the forest ecosystem yields insights on how atmospheric mercury is evaded and sequestered in terrestrial landscapes and the fundamental understanding of Hg biogeochemical processes in such an environmentally complex system also bridges the knowledge gap in quantifying global mercury budgets driven by global biogeochemical processes. However , there is a large knowledge gap in the role of forest ecosystem whether as a sink or source in global atmospheric Hg cycling. The review represents the current new understanding of the interacting processes of multiple Hg exchange , transformation and Hg isotope fractionation in this environmentally important compartment on the basis of studies during last two decades about Hg mass balance in global forest ecosystems , the processes of Hg accumulation in forest soil and the Hg isotope fractionation during Hg biogeochemical processes in such ecosystems. Finally , forthcoming research emphasis and directions of the field are proposed at the end of the review given the existing knowledge gap in this area.

Key words forest ecosystems; mercury biogeochemical processes; mass balance; mercury isotopes

收稿: 2017 年 3 月 30 日,收修改稿: 2017 年 6 月 1 日,网络出版: 2017 年 9 月 24 日

* 国家自然科学基金项目(No. 41430754 ,2161101136) 和博士后创新人才计划(No. BX201700235) 资助

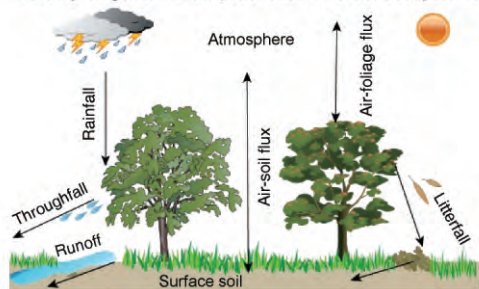
The work was supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 41430754 ,2161101136) and the China Postdoctoral Science Foundation (No. BX201700235) .

** Corresponding author e-mail: fengxinbin@vip.skleg.cn

Contents

- 1 Introduction
- 2 Mercury biogeochemical processes in the forest ecosystems
- 3 Traditional mass balance studies of mercury in forest ecosystems
 - 3.1 Elucidation of high litterfall mercury deposition in China: implication on global forest mercury cycling
 - 3.2 Elucidation of low mercury runoff in forest ecosystems of China
- 4 Mercury accumulation in forest soil
 - 4.1 Mercury loss during initial decomposition
 - 4.2 Mercury accumulation during decomposition
- 5 Mercury isotopes chemistry in forest ecosystems
 - 5.1 Isotope fractionation during air-foilage mercury flux
 - 5.2 Isotope fractionation during air-soil mercury flux
 - 5.3 Application of mercury isotopes in forest ecosystems
- 6 Conclusion and outlook

Mercury biogeochemical processes in forest ecosystems

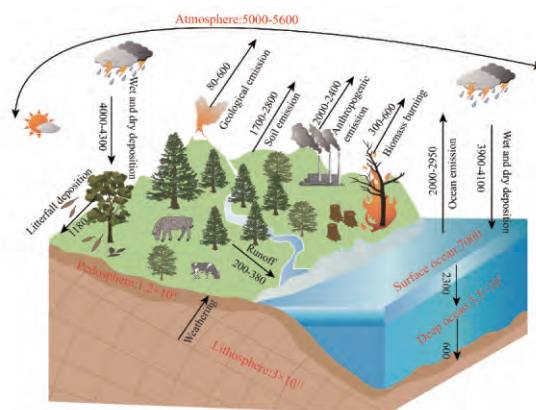


1 引言

与其他重金属显著不同,汞(Hg)是主要通过大气进行长距离跨国界传输的全球污染物。随着国际环保领域最高级别法律性文件之一的《水俣公约》的即将生效,汞的相关研究不再是仅仅形成科学共识,还将对政治、经济及环境外交产生深远的影响。汞的排放包括自然源与人为源的排放,而《水俣公约》旨在控制和削减全球人为汞排放和含汞产品的使用。

人为源排放的汞包括:气态元素汞(Hg^0)、气态氧化汞与颗粒态汞。全球汞的生物地球化学循环如图1所示。气态氧化汞与颗粒态汞由于化学性质活泼,能通过干湿沉降较快速从大气中去除,而进入陆地与海洋生态系统。而气态元素汞具有较强的化学

惰性,在大气中的停留时间约为0.5~1.5年,随全球大气运动而进行长距离传输^[1-3]。在太阳辐射、大气活性自由基与大气氧化物的作用下,气态元素汞能够被缓慢地氧化为气态氧化汞,氧化产物可吸附在颗粒物上形成颗粒态汞。除了上述的去除方式外,气态元素汞能通过干沉降的方式进入海洋与陆地生态系统。对于陆地生态系统,最引人注意的是植被的叶片通过气孔吸收大气中的元素汞,并以凋落物的方式进入森林生态系统。

图1 全球汞的生物地球化学循环^[1-3]Fig. 1 Global mercury biogeochemical cycling^[1-3]

森林系统占全球陆地总面积的31%^[4],是全球生物地球化学循环最活跃的地区之一。除了大气直接降雨向森林系统带来汞的湿沉降外,最新研究表明全球森林凋落物汞的沉降总量为 $1180 \pm 710 \text{ Mg} \cdot \text{yr}^{-1}$ ^[1],这相当于全球大气约20%的总汞库存量^[5]。考虑到:(1)全球2/3的汞沉降由人为源排放引起(考虑了人为源排放汞沉降后的再释放)^[6,7];(2)不同来源的汞在远离人为源污染的背景大气中能够相对均匀混合;(3)植被吸收汞,不会因来源不同而区别对待,显然很大部分人为源排放的汞,通过大气传输、大气湿沉降、植被吸收与凋落物沉降而被转运累积在森林土壤中。因而,研究森林生态系统汞的生物地球化学过程对认识全球汞的生物地球化学循环及评估生态环境的健康风险至关重要。

2 森林系统汞的生物地球化学过程

森林生态系统汞的生物地球化学过程主要包括以下4个传输途径:(1)植被叶片-大气界面的汞交换,包括通过叶片气孔从大气吸收或向大气释放元素汞(包括吸收土壤释放的汞),及叶片表面吸附大气中的气态氧化汞或颗粒态汞而后发生光还原向大

气释放元素汞; (2) 植被-土壤系统的汞交换, 包括植被根系通过蒸腾作用从土壤溶液吸收汞, 并向地上部分传输(存较大争议^[8-12], 下节予以详细讨论)、植被凋落物向土壤输入汞、叶片表面吸附的汞经穿透雨冲刷向土壤输入汞^[13-16]; (3) 森林土壤-大气界面汞交换; (4) 地表径流-土壤-地下渗流系统汞交换。当前森林系统汞的生物化学过程的研究主要表现在: 基于质量平衡的传统研究、土壤汞的累积过程的研究与森林系统汞同位素地球化学的研究。

3 传统森林生态系统汞的质量平衡研究

对于传统的质量平衡的研究, 当前主要的研究成果是欧美研究人员在 1990s ~ 2000s 基于温带/北方森林小流域的研究工作(如图 2 与图 3)。这些研究主要围绕森林生态系统大气降水与穿透雨降水的汞输入、凋落物汞输入、土壤汞的排放与地表径流汞的输出, 进而估算森林生态系统汞的输入和输出通量。通过图 2 与图 3 分析可总结为: (1) 由于森林密集冠层的遮蔽作用, 抑制了土壤汞的还原过程, 大气-土壤汞的通量交换值较小; (2) 由于表层土壤富含对汞具有极强亲和性的有机质, 地表径流与地下渗流的汞输出也比较小; (3) 穿透雨的汞浓度大约是空旷降水中的汞浓度的 2 倍^[9-35]; (4) 温带/北方森林凋落物汞沉降与湿沉降的比值在 2 ~ 4, 亚热带常绿阔叶林可达 5 ~ 10^[9-50]; (5) 综合输入与输出汞通量, 大气向森林生态系统输入的汞绝大部分 (>70%) 被保留在森林土壤中。

我国的研究人员也开展了一些类似的研究, 如在贵州雷公山与重庆铁山坪^[17]、重庆缙云山与四面山^[18, 19]、四川贡嘎山^[20]等森林系统的研究, 其结果均表明大气汞的净沉降通量在 45 ~ 215 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{yr}^{-1}$, 约占森林大气汞总沉降通量的 50% ~ 75%。质量平衡的研究打破了早期关于森林系统的认识。早期的研究表明, 森林植被可通过叶片的蒸腾作用向大气释放汞^[9, 21, 22], 同时一些模型计算结果也说明森林的汞释放能占到陆地生态系统自然源汞排放量的 75%^[23-26]。因而森林生态系统有可能是大气汞的一个重要源, 而基于质量平衡的研究表明森林系统可能是大气汞的重要汇。但同时注意到, 基于添加同位素的结果表明, 叶片中 99% 以上的汞均来自于大气^[8], 同时大气与叶片汞的天然稳定同位素的结果也说明叶片中的汞主要源自于大气^[27-31]。对于验证植被根系是否通过蒸腾作用从土壤溶液吸收汞, 并向地上部分显著传输, 未来最有效的方式之一

可能是测定土壤、根、树干、叶与大气中的汞同位素组成, 建立汞同位素的示踪模型, 予以解释。

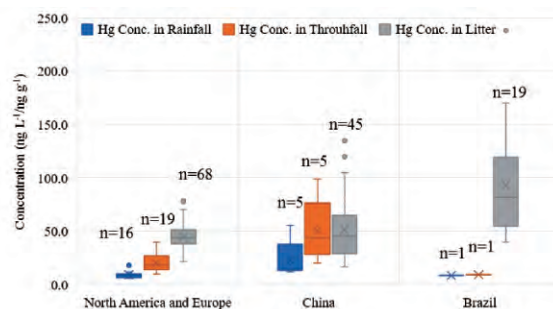


图 2 全球森林系统空旷降雨 ($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$)、穿透雨 ($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$) 与凋落物 ($\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$) 中的汞浓度统计值(从上到下依次为最大值、75th百分位、均值、中值、25th百分位与最小值)^[14-18, 32-59]

Fig. 2 Mercury concentration in open-field rainfall, throughfall, and litterfall in global forest ecosystems (box and whisker chart showing maximum, 75th percentile, mean, median, 25th percentile, and minimum)^[14-18, 32-59]

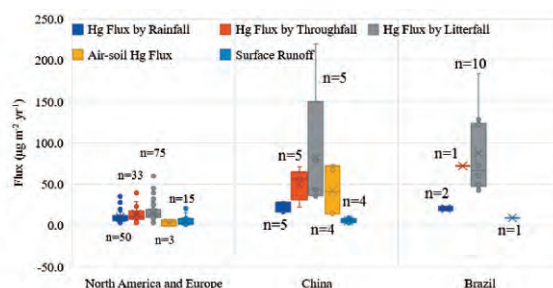


图 3 全球森林系统空旷降雨汞输入、穿透雨汞输入、凋落物汞输入、大气-土壤汞通量交换、地表径流输出的统计值(从上到下依次为最大值、75th百分位、均值、中值、25th百分位与最小值)^[14-18, 32-59]

Fig. 3 Mercury flux of open-field rainfall, throughfall, litterfall, air-soil, and runoff in global forest ecosystems (box and whisker chart showing maximum, 75th percentile, mean, median, 25th percentile, and minimum)^[14-18, 32-59]

在森林系统, 汞的干沉降目前为止尚无精确的方法予以直接测定, 但考虑到叶片凋落物中积累的汞, 能够反映长时间大气-叶片汞交换过程的净通量^[15, 41]。下文中的凋落物均主要指叶片凋落物。因而森林系统汞的干沉降常用叶片凋落物汞沉降通量加上穿透雨与空旷降雨汞沉降的差异值予以替代^[15, 41]。从全球尺度上看, 汞的干沉降是大气汞沉降到森林系统的主要方式, 可占总沉降的 70% ~ 85%^[11]。从图 3 计算可知, 在中国、北美与欧洲的森林系统平均 75% 的干沉降均由凋落物汞沉降所贡

献。因此对于森林生态系统来讲,凋落物的汞沉降对大气向森林系统的汞输入至关重要。但同时也应指出,除了上述的共性结果外,中国森林系统汞的生物地球过程有其自身的独特性。

3.1 认识中国森林系统的高汞沉降: 对全球森林系统新的思考

从全球森林系统的研究结果对比看(图2与图3),中国森林系统汞的凋落物汞沉降均高于欧美温带/北方森林,特别是中国南方的亚热带常绿阔叶林凋落物汞的沉降可高达 $220 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{yr}^{-1}$ [17, 32, 58, 60]。针对上述现象,最为常见的解释是中国的高大气汞背景值 ($2 \sim 5 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$),使得汞在叶片中显著累积 [17, 32, 58, 60]。然而,先前的研究大多忽视了中国森林系统自身的独特性,例如亚热带常绿阔叶林的高凋落物生物量的影响,这类森林的凋落物生物量是温带/北方森林的 $2 \sim 10$ 倍 [17, 58, 61, 62]。

虽然实验室的盆栽试验表明叶中的汞浓度与大气 Hg^0 浓度正相关 [10],但不同区域的凋落物汞浓度间的差异不能完全依靠大气 Hg^0 浓度差异来解释。例如在同等的 $1.0 \sim 2.0 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 大气 Hg^0 浓度下 [54],亚马逊雨林偏远地区的凋落物汞浓度比北美与欧洲高 70%。另外,尽管中国大气 Hg^0 浓度显著高于北美与欧洲区域 [63, 64],然而中国区域的凋落物汞浓度也并不是都比北美与欧洲区域的高。在中国 $3.0 \sim 5.0 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 大气 Hg^0 浓度水平下,其凋落物汞浓度也可以与北美与欧洲 $1.0 \sim 2.0 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 大气汞浓度下的凋落物 Hg^0 相近 [17, 32, 63]。

叶片内的汞主要通过气孔被动摄入 [65]。除了大气汞浓度外,叶片的寿命、植被种类差异与环境因子也是影响叶片中汞累积的主要因素之一 [52, 66, 67]。一般情况下,常绿阔叶林叶片的气孔导度比落叶林的低 [68~71]。较高的气孔导度对应较高水平的大气-叶片汞的瞬时交换通量 [72]。针叶林 2~5 年的叶片生命周期显然高于常绿阔叶林叶片 1~2 年的生命周期 [73]。较长的树叶生命期对应更长时间汞的暴露。因此,中国南方背景地区常绿阔叶林的气孔导度与树叶寿命等的综合效应可能抵消了高大气汞浓度的影响。从全球尺度看,中国针叶林及混交林与欧美地区的针叶林及混交林的叶片汞浓度并无显著差异,而中国的亚热带常绿阔叶林及全球其他地区的常绿阔叶林的叶片汞浓度显著高于针叶林与混交林的汞浓度 [1]。

较高的凋落物生物量可能是中国常绿阔叶林凋落物高汞输入通量的主因。在云南哀牢山常绿阔叶

林的研究发现凋落物汞通量与凋落物生物量的相关性 ($R^2 = 0.92$) 明显高于与凋落物汞浓度的相关性 ($R^2 = 0.43$); 而且凋落物汞沉降通量的季节性变化特征与凋落物生物通量的特征一致 [74]。此外,根据 99 个温带/北方森林与 107 个亚热带常绿阔叶林的凋落物生物量的监测结果,亚热带常绿阔叶林凋落物生物量的均值 ($558 \pm 244 \text{ Mg}\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{yr}^{-1}$) 与中位值 ($490 \text{ Mg}\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{yr}^{-1}$) 比温带/北方森林的值 (均值 = $269 \pm 112 \text{ Mg}\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{yr}^{-1}$, 中值 = $258 \text{ Mg}\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{yr}^{-1}$) 高 2 倍 ($P < 0.001$) [74]。

在全球尺度上,常绿阔叶林的凋落物生物量在 $450 \sim 1450 \text{ Mg}\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{yr}^{-1}$,比温带/北方森林高 $2 \sim 4$ 倍 [75]。此外,热带原始常绿阔叶林的凋落物生物量可高达 $815 \pm 225 \text{ Mg}\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{yr}^{-1}$,使得凋落物的汞通量输入为 $49.0 \pm 14.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{yr}^{-1}$ [54]。综合全球所有的数据,可以明显观察到凋落物汞通量与凋落物生物量的相关性系数远大于与凋落物汞浓度的相关性系数 [1]。虽然在污染地区及城市区域,高汞的大气环境能导致叶片中的汞含量显著升高,但从全球的背景区域来看,大气汞的含量对叶片的影响不及叶片本身的特性(树叶的寿命与种类)的影响作用 [1]。这主要是由于全球大多的森林系统处于背景地区,而全球背景地区的汞含量的差异并不如城市地区显著,以至于大气汞的影响作用常被其他因素所掩盖 [1]。鉴于当前的研究结果,不同区域的同一生态群区有着相似的凋落物汞的沉降通量,这一假设有其较大的合理性,这为估算全球凋落物汞沉降的空间分布奠定了基础。诚然,未来更多的热带与亚热带森林系统的研究,能提供进一步的论证。据估算全球凋落物汞的沉降总量为 $1180 \pm 710 \text{ Mg}\cdot\text{yr}^{-1}$,中位值为 $1150 \text{ Mg}\cdot\text{yr}^{-1}$; 在空间区域的分布上,凋落物汞沉降通量从热带向温带/北方森林逐渐递减: 温带/北方森林的沉降总量占了全球的 30%,而热带/亚热带地区为全球总量的 70% [1]。

3.2 中国森林低汞径流输出

目前来看,中国森林系统相比北美及欧洲的森林系统还有另一个显著的特色是,中国森林系统高汞的沉降而对应相对较低的汞的径流输出。如图 4 所示,中国森林系统径流汞的输出与北美及欧洲的森林系统的输出并无显著性差异 ($P = 0.452$),但在径流汞输出与总汞沉降的比值,中国的森林系统显著低于北美及欧洲森林系统的比值 ($P < 0.01$)。这说明中国的森林系统似乎有着更高的汞的固定能力。此外,部分中国背景地区的森林系统的观测发

现, 空旷降水中的汞浓度比北美与欧洲地区的森林系统低 1~2 倍, 而穿透雨的汞浓度跟北美与欧洲地区森林系统持平^[65]。

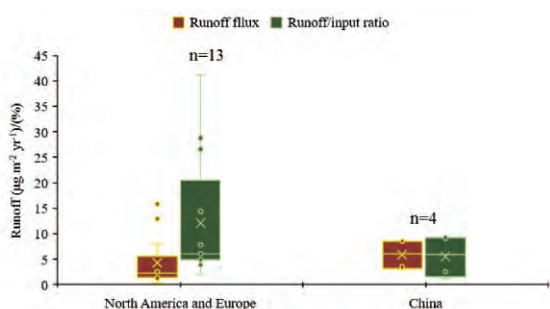


图 4 北美与欧洲、中国森林系统的地表径流汞输出的差异统计分析(从上到下依次为最大值、75th百分位、均值、中值、25th百分位与最小值)^[14-18, 32-59]

Fig. 4 Comparison of runoff between forests of North American and Europe and of China (box and whisker chart showing maximum, 75th percentile, mean, median, 25th percentile, and minimum)^[14-18, 32-59]

基于当前的观测资料, 上述的径流输出差异性可以解释为以下两个重要的原因: (1) 森林系统汞的沉降主要以凋落物汞的沉降为主, 凋落物固定的汞远比大气降水带来的汞稳定, 使得径流汞的输出量差异性变得不显著^[74]; 而中国森林系统凋落物汞的沉降远高于北美及欧洲森林系统的值; 在云南哀牢山的研究也表明亚热带常绿凋落物汞的输入与穿透雨汞的输入的比值在 2~4, 显著高于温带/北方森林 0.5~2 的比值^[74]。这说明在常绿阔叶林, 凋落物的汞输入的主导位置比在温带/北方森林里更为突出^[74]。(2) 汞的径流输出与土壤溶液及径流中的 DOC(可溶性有机碳) 含量呈正相关, 而中国森林土壤溶液及径流的 DOC 含量显著低于欧美森林系统的相关含量^[17, 60, 76, 77]。中国森林系统较低的 DOC 含量可能与中国森林多为次生林与人工林, 及中国的气候条件相关。

而关于降雨中汞浓度的差异性, 可能的原因是东亚的颗粒物污染较为严重, 使得大气中易于被降雨洗刷的气态氧化汞的含量较低, 而颗粒态汞的含量较高, 致使汞干沉降通量较大, 叶片表面吸附较多的汞^[55]。

4 森林土壤汞的累积过程

鉴于森林系统汞的沉降主要来自于凋落物汞的沉降, 森林土壤汞库与汞汇的大小也与凋落物汞沉降的输入密切相关。如中国南方亚热带常绿阔叶林

的凋落物汞沉降通量显著高于温带/北方森林的量, 致使其土壤汞汇明显高于温带/北方森林的土壤汞汇^[66]。因此, 国内外对凋落物在 1~2 年的降解过程中汞的动态变化进行了相应的追踪研究, 试图解析森林土壤汞的累积过程。

4.1 凋落物降解初始阶段汞的流失

当前的野外监测实验表明凋落物在降解初期存在明显汞的流失现象^[39, 74]。如在云南哀牢山的降解试验中, 在初始的 5 个月期间凋落物中的汞质量下降了 29%^[66]。

两个原因可解释上述现象: (1) 降解初期, 碳(C)的快速矿化过程可能导致 Hg⁰ 向大气释放; (2) 与降解过程中产生的 DOC 形成 DOC-Hg, 然后随雨水沥滤流失。第一种假设已在实验室的模拟实验予以证实, 模拟 1 年的凋落物降解过程中, 5%~23% 的汞可通过再释放进入大气^[78]。而第二种假设也被在湿地与水库区域的凋落物降解过程, 汞的质量流失的现象予以辅证^[79, 80]。在凋落物降解初期, 易于降解的纤维素与半纤维素快速地降解形成较小的有机基团, 并吸附汞, 形成 DOC-Hg 的复合物^[78]。DOC-Hg 复合物亲水性较强, 很容易随降雨流失。

4.2 凋落物降解过程汞的累积

但从 2 年左右的整体降解实验上看, 温带/北方森林的凋落物残留物汞的质量在降解过程中还能增加 37%~147%^[39, 78, 79]; 哀牢山的亚热带常绿阔叶林的降解实验表明 2 年的降解过程使得降解残留物中的汞质量增加 5%~20%^[74]。亚热带森林系统的显著差异可能与湿热的环境使得凋落物的降解速率远高于温带/北方森林的速率相关^[65]。

凋落物降解过程的汞的累积机制仍不确定。第一种假设是凋落物在降解前已存在足够多汞的结合位点, 这与树叶表层的角质层吸附汞类似^[81]。但这个过程并不是其唯一的机制, 因为吸附在凋落物表层的汞易于发生汞的光还原反应使得 Hg⁰ 再释放, 或者吸附的汞被雨水冲刷掉^[65, 72, 81, 82]。另一个假设是在基于汞、碳与氮(N)的计量学的基础上, 考虑到凋落物降解过程中, Hg/C 比值随着 C/N 比值的降低而升高, 认为凋落物碳的矿化过程中, 原有的汞被固定住了, 且降解过程形成的有机官能团还能从外界环境吸收汞, 如吸收穿透雨的汞与生物转运来的腐殖质层汞^[83-86]。在云南哀牢山亚热带常绿阔叶林的研究表明, 凋落物降解过程中汞的丢失与进一步吸附, 与汞跟降解残留物的 O/N 及还原性硫有机官能团结合形态相关^[74]。此外, 更长时间的凋落物

降解试验也是未来急需开展的研究工作,这能进一步检验2年后降解的凋落物是否还能继续保持较高水平的对汞的捕集能力。

5 森林系统汞的稳定同位素地球化学研究

汞在自然界有7个稳定同位素,分别为 ^{196}Hg 、 ^{198}Hg 、 ^{199}Hg 、 ^{200}Hg 、 ^{201}Hg 、 ^{202}Hg 和 ^{204}Hg ,其质量数变化达4%。近年来的研究表明汞是自然界少数的同时存在质量分馏(MDF)、奇数与偶数的同位素非质量分馏(MIF)的三维同位素分馏体系的元素^[27,87-90],因此汞同位素被广泛运用到示踪环境中汞的来源和生物地球化学过程。不仅自然界不同汞污染源(如工业、居民、大气沉降、土壤侵蚀等)存在显著不同的汞同位素指纹特征,而且在一系列涉及汞生物地球化学循环的重要过程,如挥发过程、蒸发过程、氧化/还原、甲基化/去甲基化、吸附/解吸附等^[91-99]都可以导致显著的汞同位素质量分馏。除了质量分馏,一些特殊的生物地球化学过程如 $\text{Hg}(\text{II})$ 的光还原、甲基汞的光降解^[96]等还能引起显著的奇数汞同位素(^{199}Hg 和 ^{201}Hg)非质量分馏。在光还原的动力学反应中,汞同位素的磁效应(MIE)被认为是导致奇数汞同位素的非质量分馏的主因。其非质量分馏的指纹特征以 $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$ 比值保存下来^[96]($\text{Hg}(\text{II})$ 的光还原反应约为1,而甲基汞的光降解反应为1.36)。在部分非光致反应中,如 Hg^0 的蒸发过程与有机质非光条件下的还原反应,核体积效应(NVE)被认为是主要导致了奇数汞同位素非质量分馏,其 $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$ 的指纹特征约为1.6^[100]。

汞同位素为进一步认识汞在森林系统的地球化

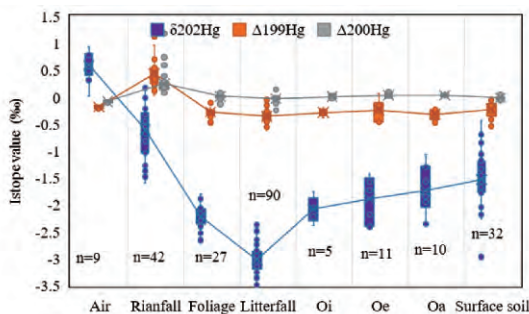


图5 森林系统各介质的汞同位素组成特征的统计值(从上到下依次为最大值、75th百分位、均值、中值、25th百分位与最小值)^[27,30,88,89,101]

Fig. 5 Mercury isotope compositions in forest components (box and whisker chart showing maximum, 75th percentile, mean, median, 25th percentile, and minimum)^[27,30,88,89,101]

学过程(如汞的沉降、累积与再释放过程)提供了一个新的视角^[29,89,101]。植物叶片、雨水、森林土壤及基岩有着各自独特的汞同位素指纹特征^[102,103]。从全球背景区森林系统汞同位素的研究来看(图5),大气中的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值为正($0.59 \pm 0.29\text{‰}$), $\Delta^{199}\text{Hg}$ 的值为负($-0.18 \pm 0.03\text{‰}$);雨水中的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 的值($-0.60 \pm 0.49\text{‰}$)为负,而 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 的值($0.44 \pm 0.23\text{‰}$)均为正;树叶、凋落物、表层土壤中汞的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 与 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 均为负值;土壤的基岩的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 一般表现为负值,但 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 的值一般趋于0。最值得一提的是,目前只在雨水中观测到了明显的 $\Delta^{200}\text{Hg}$ 值,其全球背景降水中的 $\Delta^{200}\text{Hg}$ 大小为 $0.25 \pm 0.20\text{‰}$ 。

5.1 大气-叶片汞通量交换过程中的汞同位素分馏

汞同位素组成的变化主要受不同来源的同位素组成及反应过程的同位素分馏的影响。如图5所示,凋落物的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 相对于大气 Hg^0 的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 更为偏负^[89,104,105]。这是由于植物叶片在吸收大气 Hg^0 时,优先选择较轻的同位素,导致上述凋落物偏负的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 。先前的研究表明,植物叶片吸收大气 Hg^0 ,可导致 $-1.0\text{‰} \sim -3.0\text{‰}$ 的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 分馏^[89,104]。如前所述,全球森林通过叶片吸收的汞而产生的大气汞汇相当可观,因此,植被从大气吸收汞的过程产生的汞同位素质量分馏,也可能显著地改变大气汞的同位素组成。相关的研究需进一步证实。

对于非质量分馏,凋落物样品的 $\Delta^{199}\text{Hg}:\Delta^{201}\text{Hg}$ 的斜率接近1(图6),这与报道的溶液中 Hg^{II} 的光还原过程所观测到同位素的MIE引起的斜率一致^[96,102,106]。背景大气的汞表现为负的非质量分馏,且 $\Delta^{199}\text{Hg}:\Delta^{201}\text{Hg}$ 的斜率也接近1^[29,89,104]。监测表明,树叶吸收大气 Hg^0 的过程中,树叶主要继承大

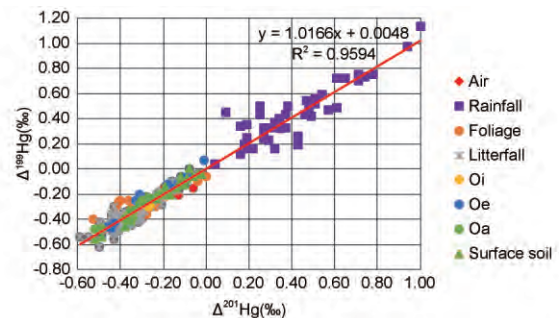


图6 森林各介质的奇数汞同位素的非质量分馏,奇数汞同位素的非质量分馏遵循MIE效应^[27,30,88,89,101]

Fig. 6 The odd mercury isotope fractionation in forest components, and the fractionation obeys MIE^[27,30,88,89,101]

气中的非质量分馏特征^[29, 89, 104]。需要指出的是,大气-树叶的汞的通量交换是一个复杂的过程,沉降在叶片表面的汞的再释放过程可能会导致非质量分馏值向负向 0.05‰~0.1‰的改变^[29, 89, 104]。但目前对于相关机理的认识十分不明确,需要未来进一步的研究。

5.2 大气-土壤汞通量交换过程中的汞同位素分馏

森林土壤汞的诸多过程如土壤汞的再释放、径流输出都会导致明显的汞质量分馏(图7)。当前关于森林系统沉降汞的非质量分馏的研究表明:(1)土壤 $\delta^{202}\text{Hg}$ 与C/N值存在显著的对应关系。C/N值是生态系统中刻画土壤有机物新旧程度的天然计时器^[83]。应用C/N值可把 $\delta^{202}\text{Hg}$ 与汞含量的变化情况投影在时间序列上,研究结果显示C/N值越低,土壤有机碳矿化越完全, $\delta^{202}\text{Hg}$ 的值越偏负^[101],这表明汞在土壤矿化的过程中可能随C一起流失;(2)土壤不同汞形态的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 存在显著差异。水溶性态汞与可交换态汞的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 比土壤总汞的值更为偏重^[107];与还原性无机硫结合的汞的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 比与有机质结合的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 更为偏重,其偏重值可达1‰^[108]。因此,测定土壤汞形态及其不同汞形态的同位素特征对认识不同历史时期土壤汞的活化迁移规律具有重要意义。

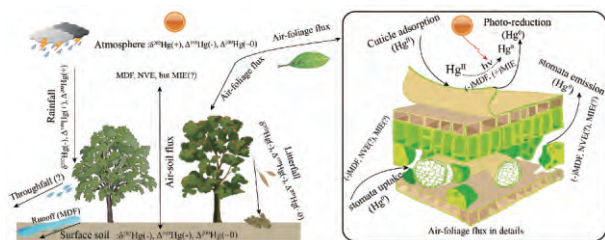


图7 森林系统汞的地球化学过程及其同位素分馏

Fig. 7 Mercury biogeochemical processes and the isotopes fractionation

导致森林土壤汞的非质量分馏的过程主要包括:(1)土壤汞光还原过程的磁效应($\Delta^{199}\text{Hg}$: $\Delta^{201}\text{Hg} \sim 1$);(2)无光条件下的土壤有机物还原无机汞过程中的核体积效应($\Delta^{199}\text{Hg}$: $\Delta^{201}\text{Hg} \sim 1.6$)。先前在北美的森林汞同位素研究表明,汞光还原的过程只在叶片表面发生,没有在土壤表面发生^[89, 101]。最近的另一项研究表明森林土壤可发生核体积效应,但对 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 的改变较小^[89, 101]。这表明汞沉降后的过程对改变土壤汞的非质量分馏影响程度较小。因此,表层土壤的非质量分馏特征对森林土壤汞的来源识别有指示作用,但同时应指出森林系统汞同位素的

研究仍处于起步阶段,相关的结论仍需广泛的验证。

5.3 汞稳定同位素技术在森林系统中的应用

目前,森林系统汞同位素技术的应用主要表现在利用叶片中的汞同位素特征解析大气及土壤中汞的来源。对于第一个方面的典型例子如在青藏高原的森林站点进行的研究工作^[27]。通过分析青藏高原东部近25个森林站点的凋落物的汞同位素组成,发现在较低的海拔区域(3100~3600 m)局地人为源的影响使得凋落物中观测到了趋于0的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值($-0.12\text{‰} \sim -0.05\text{‰}$);然而,在较高的海拔区域(3700~4300 m),明显偏负的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ ($-0.38\text{‰} \sim -0.15\text{‰}$)表明了此时大气中的汞主要受长距离的传输的影响^[27]。值得一提的是,上述方法目前仍有不确定之处,详见下一节叙述。

利用森林不同源区的汞同位素特征,解析森林土壤汞的来源和汞的生物地球化学过程,是近年来森林系统研究的热点。虽然传统的质量平衡研究已表明森林系统凋落物汞的沉降至关重要,但并不能揭示森林土壤汞的来源组成。特别是对于山地森林土壤汞的源区认识存在明显的争议。山地森林指的是,海拔高于2500 m的森林系统,或海拔为300~2500 m但在较短的直线距离内坡度剧烈变化的森林系统^[109]。

越来越多的研究表明,相比低海拔区域,高海拔区域大气汞的沉降通量有增加的趋势,山地森林系统可能是大气汞的汇集区^[110, 111]。已有报道汞在山地森林土壤^[111]、植被、降雨及野生动物体内(如鸟、蝶螈等)超累积的现象^[109]。由于山地森林系统复杂的生物、地形及气候条件,使得汞在森林土壤的累积过程缺乏系统的了解^[111, 112]。先前山地森林系统基于通量测定的研究结果,均强调海拔升高的过程中,“冷阱”(Cold-trapping)作用使得森林大气汞的沉降主要方式从凋落物汞沉降转变为大气汞的湿沉降^[110, 113~115]。高海拔地区的“冷阱”作用是指高海拔的低温环境促进降雨量的增加,使得汞的湿沉降增加^[110, 113~115]。而基于青藏高原与雷公山森林系统的汞同位素研究表明与高海拔“冷阱”相关的降雨与温度通过控制凋落物的生物量间接影响土壤汞的累积^[27, 111],即凋落物汞的沉降才是山地森林土壤汞的主要来源。最新关于美国数十个森林站点的研究也表明,降水控制下的植被生物产量是影响森林土壤汞浓度的主要因素^[88, 116]。综上所述,汞的稳定同位素技术的运用,为研究森林土壤汞的累积过程提供了新的契机。

6 总结与展望

虽然从 1990s 至今, 森林系统汞的生物地球化学过程的研究取得显著的进展, 但从全球尺度看, 相比其他陆地生态系统, 森林系统与大气间 Hg^0 交换通量估算的误差最大, 通量交换范围为 $-727 \sim +707 \text{ Mg}\cdot\text{yr}^{-1}$, 这使得森林生态系统到底是大气 Hg^0 的源还是汇的问题上成为争论的焦点^[117]。为了全面认识森林系统汞的生物地球化学过程, 下述的关键科学问题与任务是未来研究的重点。

(1) 汞在大气-土壤-植被间的交换过程的基础数据匮乏。对比全球森林系统的研究, 发现虽然全球热带/亚热带森林的面积与温带/北方森林面积相当^[118], 但只有 25% 的数据来自热带/亚热带森林站点。此外, 对于全球森林土壤汞库的相关研究, 学术界更是莫衷一是。虽然热带/亚热带汞的凋落物沉降通量显著高于其他森林系统, 但与温带/北方森林相比, 热带/亚热带森林系统湿热的条件使得土壤有机基团的循环时间尺度更短^[119], 土壤固定汞的能力可能大幅度减弱。然而, 当前热带/亚热带森林系统土壤汞含量、土壤剖面分布及与有机质相互关系的研究资料十分匮乏, 这就使得无法实现全面认识森林系统凋落物汞输入与土壤汞累积的相关过程与量化关系。

(2) 土壤与大气间汞的化学动力学过程认识匮乏。由于对上述过程认识不清, 当前全球或区域尺度模型中关于土壤汞排放的模块只能采用简单线性回归公式, 这使得模型的结果与实际存在很大出入。因此, 亟待加强对土壤汞化学动力学过程的研究, 回答先前沉降汞的老化过程与再释放过程相关关系, 建立新一代的全球大气-植被-土壤汞迁移转化模型。土壤汞的老化效应可能会降低先前沉降的汞活性^[120], 使得汞在土壤不同层位的结合状态发生变化, 导致汞在土壤过程中的可移动性与生物化学活性的变化^[121]。然而, 当前有关汞在土壤老化过程中, 其结合形态、迁移性、生物可利用性, 特别是对大气-土壤汞交换过程影响的研究非常少见。目前, 只有极少数的研究表明次表层土壤 ($\geq 5 \text{ cm}$ 深度) 的“旧汞”也可能参与地表土壤与大气间汞的交换过程^[122], 且该过程对土壤表面与大气间汞交换通量的贡献可能随着土壤的深度增加而降低^[123]。由于无法确定土壤中过去沉降的“旧汞”对土壤与大气间汞交换通量的贡献份额, 就无法建立完整的土壤系统汞的质量平衡, 更无法科学回答大气汞沉降到化学进展, 2017, 29(9): 970~980

土壤需要多少时间的老化才不再参与大气与土壤界面的汞循环这一科学问题, 这也极大制约了科学评估未来执行汞减排政策的效果与进一步环境政策的制定。

(3) 大气-陆地生态界面汞的双向交换是森林小流域汞循环的重要组成。准确测定汞的界面交换通量是建立流域汞质量平衡的关键, 而传统动力学通量箱是在固定抽气流速下进行测定, 不能正确反映地气界面风摩擦驱动这一关键因子的影响作用, 如在不同流速下其测定汞通量差异可高达 7 倍^[124], 因此传统动力学通量法不能真实定量通量值。目前相关课题组已成功建立了测定地表与大气汞交换通量的新型动力学通量箱方法 (novel dynamic flux chamber)。该新型动力学通量箱法将箱外地表的摩擦驱动力 (摩擦风速) 与箱内的摩擦风速相关联, 克服了传统通量箱单一操作流速的制约^[125]。此外, 微气象方法相比通量箱方法具有更大的时空尺度、原位不扰动等优点而发展起来, 如基于涡度相关理论的弛豫涡旋积累法 (REA)^[126]。新方法的建立为认识先前沉降在土壤界面的汞再释放过程提供了技术保障。但目前相关新方法的应用, 仍处于起步阶段^[126], 未来仍需广泛推广。

(4) 森林系统汞的生物地球化学循环过程汞同位素的分馏研究。如图 7 所示, 当前仍不知叶片气孔吸收与排放汞过程的同位素分馏值, 即叶片中的汞非质量分馏的同位素特征能否准确反映大气汞的特征或二者之间的差异到底有多大; 土壤再释放过程中光致还原汞的非质量分馏是否存在, 及与有机物/微生物还原的 NVE 过程相比, 其数量级的大小, 能否根据汞同位素的非质量分馏特征认识不同时期沉降汞的再释放过程; 目前森林土壤没有观测到明显的降水中的汞同位素特征, 降水中的汞同位素特征到底是在穿透雨-树干茎流形成过程中就被稀释覆盖, 还是进入土壤后被凋落物汞的同位素特征覆盖, 即当前亟待回答森林系统降雨中的汞的归趋。此外, 从全球尺度看, 大气-森林系统汞的交换过程对大气汞的同位素组成到底产生了多大的影响。上述这些汞同位素的关键科学问题的回答, 为进一步认识森林系统在全球汞的生物地球化学循环所扮演的角色奠定了坚实的基础与保障。

参考文献

- [1] Wang X, Bao Z D, Lin C J, Yuan W, Feng X B. Environmental

- Science & Technology ,2016 ,50(16) : 8548.
- [2] Selin N E. Annual Review of Environment and Resources ,2009 , 34: 43.
- [3] Holmes C D , Jacob D J , Corbitt E S , Mao J , Yang X , Talbot R , Slemr F. Atmospheric Chemistry and Physics ,2010 , 10(24) : 12037.
- [4] Keenan R J , Reams G A , Achard F , Freitas J V D , Grainger A , Lindquist E. Forest Ecology & Management ,2015 ,352: 9.
- [5] Lindberg S , Bullock R , Ebinghaus R , Engstrom D , Feng X B , Fitzgerald W , Pirrone N , Prestbo E , Seigneur C. Ambio ,2007 , 36(1) : 19.
- [6] Pirrone N , Cinnirella S , Feng X , Finkelman R B , Friedli H R , Leaner J , Mason R , Mukherjee A B , Stracher G B , Streets D G , Telmer K. Atmospheric Chemistry and Physics ,2010 , 10(13) : 5951.
- [7] Amos H M , Jacob D J , Streets D G , Sunderland E M. Global Biogeochemical Cycles ,2013 ,27(2) : 410.
- [8] Cui L W , Feng X B , Lin C J , Wang X M , Meng B , Wang X , Wang H. Environmental Toxicology and Chemistry ,2014 , 33(2) : 334.
- [9] Luo Y , Duan L , Driscoll C T , Xu G Y , Shao M S , Taylor M , Wang S X , Hao J M. Journal of Geophysical Research-Biogeosciences ,2016 ,121(7) : 2006.
- [10] Ericksen J A , Gustin M S , Xin M , Weisberg , P J , Fernandez G C J. Science of The Total Environment ,2006 ,366(2) : 851.
- [11] Ericksen J A , Gustin M S. Science of The Total Environment ,2004 ,324(1/3) : 271.
- [12] Gustin M S , Lindberg S E , Weisberg P J. Applied Geochemistry ,2008 ,23(3) : 482.
- [13] Scherbatskoy T , Shanley J B , Keeler G J. Water , Air , and Soil Pollution ,1998 ,105(1/2) : 427.
- [14] Schwesig D , Matzner E. Science of The Total Environment ,2000 ,260(1/3) : 213.
- [15] St Louis V L , Rudd J W M , Kelly C A , Hall B D , Rolffhus K R , Scott K J , Lindberg S E , Dong W. Environmental Science & Technology ,2001 ,35(15) : 3089.
- [16] Larssen T , de Wit H A , Wiker M , Halse K. Science of The Total Environment ,2008 ,404(2/3) : 290.
- [17] Wang Z W , Zhang X S , Xiao J S , Zhijia C , Yu P Z. Environmental Pollution ,2009 ,157(3) : 801.
- [18] Ma M , Wang D Y , Du H X , Sun T , Zhao Z , Wei S Q. Environmental Science and Pollution Research ,2015 ,22(24) : 20007.
- [19] Ma M , Wang D Y , Du H X , Sun T , Zhao Z , Wang Y M , Wei S Q. Atmospheric Chemistry and Physics ,2016 ,16(7) : 4529.
- [20] Fu X W , Feng X , Dong Z Q , Yin R S , Wang J X , Yang Z R , Zhang H. Atmospheric Chemistry and Physics ,2010 , 10(5) : 2425.
- [21] Lindberg S E , Hanson P J , Meyers T P , Kim K H. Atmospheric Environment ,1998 ,32(5) : 895.
- [22] Lindberg S E , Jackson D R , Huckabee J W , Janzen S A , Levin M J , Lund J R. Journal of Environmental Quality ,1979 ,8(4) : 572.
- [23] Shetty S K , Lin C J , Streets D G , Jang C. Atmospheric Environment ,2008 ,42(37) : 8674.
- [24] Bash J O , Miller D R , Meyer T H , Bresnahan P A. Atmospheric Environment ,2004 ,38(33) : 5683.
- [25] Gbor P K , Wen D Y , Meng F , Yang F Q , Zhang B N , Sloan J J. Atmospheric Environment ,2006 ,40(5) : 973.
- [26] Sunderland E M , Cohen M D , Selin N E , Chmura G L. Environmental Pollution ,2008 ,156(2) : 526.
- [27] Wang X , Luo J , Yin R S , Yuan W , Lin C J , Sommar J , Feng X B , Wang H M , Lin C. Environmental Science & Technology ,2017 ,51(2) : 801.
- [28] Sun R Y , Sonke J E , Liu G J. Earth-Science Reviews ,2016 , 152: 1.
- [29] Enrico M , Le Roux G , Maruszczak N , Heimbürger L E , Claustres A , Fu X W , Sun R Y , Sonke J E. Environmental Science & Technology ,2016 ,50(5) : 2405.
- [30] Yu B , Fu X W , Yin R S , Zhang H , Wang X , Lin C J , Wu C S , Zhang Y P , He N N , Fu P Q , Wang Z F , Shang L H , Sommar J , Sonke J E , Maurice L , Guinot B , Feng X B. Environmental Science & Technology ,2016 ,50(17) : 9262.
- [31] Fu X W , Maruszczak N , Wang X , Gheusi F , Sonke J E. Environmental Science & Technology ,2016 ,50(11) : 5641.
- [32] Fu X W , Feng X B , Zhu W Z , Rothenberg S , Yao H , Zhang H. Environmental Pollution ,2010 ,158(6) : 2324.
- [33] Grigal D F , Kolka R K , Fleck J A , Nater E A. Biogeochemistry ,2000 ,50(1) : 95.
- [34] Hultberg H , Munthe J , Iverfeldt A. Water , Air , and Soil Pollution ,1995 ,80(1/4) : 415.
- [35] Rea A W , Keeler G J , Scherbatskoy T. Atmospheric Environment ,1996 ,30(19) : 3257.
- [36] Rea A W , Lindberg S E , Scherbatskoy T , Keeler G J. Water , Air , and Soil Pollution ,2002 ,133(1/4) : 49.
- [37] Sheehan K D , Fernandez I J , Kahl J S , Amirbahman A. Water , Air , and Soil Pollution ,2006 ,170(1/4) : 249.
- [38] Fisher L S , Wolfe M H. Atmospheric Environment ,2012 ,47: 554.
- [39] Demers J D , Driscoll C T , Fahey T J , Yavitt J B. Ecological Applications ,2007 ,17(5) : 1341.
- [40] Graydon J A , Louis V L S , Hintelmann H , Lindberg S E , Sandilands K A , Rudd J W M , Kelly C A , Hall B D , Mowat L D. Environmental Science & Technology ,2008 ,42(22) : 8345.
- [41] Rea A W , Lindberg S E , Keeler G J. Atmospheric Environment ,2001 ,35(20) : 3453.
- [42] Fostier A H , Forti M C , Guimaraes J R D , Melfi A J , Boulet R , Santo C M E , Krug F J. Science of The Total Environment ,2000 ,260(1/3) : 201.
- [43] Munthe J , Hultberg H , Iverfeldt A. Water , Air , and Soil Pollution ,1995 ,80(1/4) : 363.
- [44] Lee Y H , Bishop K H , Munthe J. Science of The Total Environment ,2000 ,260(1/3) : 11.
- [45] Munthe J , Hultberg H. Biogeochemical Investigations of Progress in Chemistry ,2017 ,29(9) : 970 ~980

- Terrestrial, Freshwater, and Wetland Ecosystems across the Globe. Dordrecht: Springer Netherlands, 2004. 207.
- [46] Bringmark L, Lundin L, Augustaitis A, Beudert B, Dieffenbach-Fries H, Dimbock T, Grabner M T, Hutchins M, Kram P, Lyulko I, Ruoho-Airola T, Vana M. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2013, 224(4): 1502.
- [47] Johnson K B, Haines T A, Kahl J S, Norton S A, Amirbahman A, Sheehan K D. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2007, 126(1/3): 55.
- [48] Lee Y H, Bishop K H, Munthe J, Iverfeldt A, Verta M, Parkman H, Hultberg H. *Biogeochemistry*, 1998, 40(2/3): 125.
- [49] Selvendiran P, Driscoll C T, Montesdeoca M R, Bushey J T. *Journal of Geophysical Research-Biogeosciences*, 2008, 113(G2).
- [50] Schwesig D, Matzner E. *Biogeochemistry*, 2001, 53(2): 181.
- [51] Silva E V, Machado W, Oliveira R R, Sella S M, Lacerda L D. *Chemosphere*, 2006, 65(11): 2477.
- [52] Blackwell B D, Driscoll C T, Maxwell J A, Holsen T M. *Biogeochemistry*, 2014, 119(1/3): 215.
- [53] Teixeira D C, Montezuma R C, Oliveira R R, Silva E V. *Environmental Pollution*, 2012, 164: 11.
- [54] Fostier A H, Melendez-Perez J J, Richter L. *Environmental Pollution*, 2015, 206: 605.
- [55] Risch M R, DeWild J F, Krabbenhoft D P, Kolka R K, Zhang L M. *Environmental Pollution*, 2012, 161: 284.
- [56] Juillerat J I, Ross D S, Bank M S. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2012, 31(8): 1720.
- [57] Niu Z C, Zhang X S, Wang Z W, Ci Z J. *Environmental Pollution*, 2011, 159(10): 2684.
- [58] Zhou J, Feng X B, Liu H Y, Zhang H, Fu X W, Bao Z D, Wang X, Zhang Y P. *Atmospheric Environment*, 2013, 47: 364.
- [59] Fu X W, Zhang H, Yu B, Wang X, Lin C J, Feng X B. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, 15(16): 9455.
- [60] Ma M, Wang D Y, Du H X, Sun T, Zhao Z, Wang Y M, Wei S Q. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 2015, 15(24): 35857.
- [61] Zhou G Y, Guan L L, Wei X H, Zhang D Q, Zhang Q M, Yan J H, Wen D Z, Liu J X, Liu S G, Huang Z L, Kong G H, Mo J M, Yu Q F. *Plant Ecology*, 2007, 188(1): 77.
- [62] Ni J, Song Y C. *Acta Botanica Sinica*, 1998, 40(7): 647.
- [63] Fu X W, Zhang H, Wang X, Yu B, Lin C J, Feng X B. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 2015, (15): 11925.
- [64] Lindberg S E, Dong W J, Meyers T. *Atmospheric Environment*, 2002, 36(33): 5207.
- [65] Laacouri A, Nater E A, Kolka R K. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(18): 10462.
- [66] Blackwell B D, Driscoll C T. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(9): 5363.
- [67] Erickson J A, Gustin M S, Schorran D E, Johnson D W, Lindberg S E, Coleman J S. *Atmospheric Environment*, 2003, 37(12): 1613.
- [68] Wang R L, Yu G R, He N P, Wang Q F, Zhao N, Xu Z W, Ge J P. *Scientific Reports*, 2015, 5: 1.
- [69] Ishida A, Diloksumpun S, Ladpala P, Staporn D, Panuthai S, Gamo M, Yazaki K, Ishizuka M, Puangchit L. *Tree Physiology*, 2006, 26(5): 643.
- [70] Sobrado M. *Functional Ecology*, 1991: 608.
- [71] Eamus D. *Trends in Ecology & Evolution*, 1999, 14(1): 11.
- [72] Graydon J A, St Louis V L, Lindberg S E, Hintelmann H, Krabbenhoft D P. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(15): 4680.
- [73] Luo T X, Neilson R P, Tian H Q, Vorosmarty C J, Zhu H Z, Liu S R. *Journal of Vegetation Science*, 2002, 13(6): 817.
- [74] Wang X, Lin C J, Lu Z Y, Zhang H, Zhang Y P, Feng X B. *Journal of Geophysical Research-Biogeosciences*, 2016, 121(8): 2096.
- [75] Zhang H C, Yuan W P, Dong W J, Liu S G. *Ecological Complexity*, 2014, 20: 240.
- [76] Ma M, Wang D Y, Sun T, Zhao Z, Du H X. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(4): 2745.
- [77] Luo Y, Duan L, Wang L, Xu G Y, Wang S X, Hao J M. *Science of The Total Environment*, 2014, 496: 714.
- [78] Pokharel A K, Obrist D. *Biogeosciences*, 2011, 8(9): 2507.
- [79] Hall B D, Louis V L S. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(19): 5010.
- [80] Heyes A, Moore T R, Rudd J W M. *Journal of Environmental Quality*, 1998, 27(3): 591.
- [81] Stamenkovic J, Gustin M S. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(5): 1367.
- [82] Zhang L, Wright L P, Blanchard P. *Atmospheric Environment*, 2009, 43(37): 5853.
- [83] Obrist D, Johnson D W, Lindberg S E, Luo Y, Hararuk O, Bracho R, Battles J J, Dail D B, Edmonds R L, Monson R K, Ollinger S V, Pallardy S G, Pregitzer K S, Todd D E. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(9): 3974.
- [84] Demers J D, Yavitt J B, Driscoll C T, Montesdeoca M R. *Journal of Geophysical Research-Biogeosciences*, 2013, 118(2): 825.
- [85] Navratil T, Shanley J, Rohovec J, Hojdova M, Penizek V, Buchtova J. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2014, 225(3): 1.
- [86] Grigal D F. *Journal of Environmental Quality*, 2003, 32(2): 393.
- [87] Yin R S, Feng X B, Zhang J J, Pan K, Wang W X, Li X D. *Chemosphere*, 2016, 147: 173.
- [88] Zheng W, Obrist D, Weis D, Bergquist B A. *Global Biogeochemical Cycles*, 2016, 30(10): 1475.
- [89] Demers J D, Blum J D, Zak D R. *Global Biogeochemical Cycles*, 2013, 27(1): 222.
- [90] Zhang H, Feng X B, Larssen T, Shang L, Li P. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(12): 4499.
- [91] Estrade N, Carignan J, Sonke J E, Donard O F X. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2009, 73(10): 2693.
- [92] Kritee K, Barkay T, Blum J D. *Geochimica Et Cosmochimica*

- Acta ,2009 ,73(5) : 1285.
- [93] Gratz L E , Keeler G J , Blum J D , Sherman L S. Environmental Science & Technology ,2010 ,44(20) : 7764.
- [94] Kritee K , Blum J D , Johnson M W , Bergquist B A , Barkay T. Environmental Science & Technology ,2007 ,41(6) : 1889.
- [95] Kritee K , Blum J D , Reinfelder J R , Barkay T. Chemical Geology ,2013 ,336: 13.
- [96] Bergquist B A , Blum J D. Science ,2007 ,318(5849) : 417.
- [97] Zheng W , Hintelmann H. The Journal of Physical Chemistry A ,2010 ,114(12) : 4246.
- [98] Zheng W , Hintelmann H. The Journal of Physical Chemistry A ,2010 ,114(12) : 4238.
- [99] Ghosh S , Xu Y F , Humayun M , Odom L. Geochemistry Geophysics Geosystems ,2008 ,9: 1.
- [100] Ghosh S , Schauble E A , Couloume G L , Blum J D , Bergquist B A. Chemical Geology ,2013 ,336: 5.
- [101] Jiskra M , Wiederhold J G , Skyllberg U , Kronberg R M , Hajdas I , Kretzschmar R. Environmental Science & Technology ,2015 ,49(12) : 7188.
- [102] Blum J D , Sherman L S , Johnson M W. Annual Review of Earth and Planetary Sciences ,2014 ,42: 249.
- [103] Yin R S , Feng X B , Shi W F. Applied Geochemistry ,2010 ,25(10) : 1467.
- [104] Yin R S , Feng X B , Meng B. Environmental Science & Technology ,2013 ,47(5) : 2238.
- [105] Blum J D , Johnson M W. Reviews in Mineralogy and Geochemistry ,2017 ,82(1) : 249.
- [106] Zheng W , Hintelmann H. Geochimica Et Cosmochimica Acta ,2010 ,74(12) : A1224.
- [107] Yin R S , Feng X B , Wang J X , Bao Z D , Yu B , Chen J B. Chemical Geology ,2013 ,336: 80.
- [108] Wiederhold J G , Skyllberg U , Drott A , Jiskra M , Jonsson S , Bjorn E , Bourdon B , Kretzschmar R. Environmental Science & Technology ,2015 ,49(1) : 177.
- [109] Townsend J M , Driscoll C T , Rimmer C C , McFarland K P. Environmental Toxicology and Chemistry ,2014 ,33(1) : 208.
- [110] Blackwell B D , Driscoll C T. Environmental Pollution ,2015 ,202: 126.
- [111] Zhang H , Yin R S , Feng X B , Sommar J , Anderson C W N , Sapkota A , Fu X W , Larssen T. Scientific Reports ,2013 ,3: 1.
- [112] Yin R S , Feng X B , Hurley J P , Krabbenhoft D P , Lepak R F , Kang S C , Yang H D , Li X D. Scientific Reports ,2016 ,6: 1.
- [113] Stankwitz C , Kaste J M , Friedland A J. Environmental Science & Technology ,2012 ,46(15) : 8061.
- [114] Lawson S T , Scherbatskoy T D , Malcolm E G , Keeler G J. Journal of Environmental Monitoring ,2003 ,5(4) : 578.
- [115] Huang J Y , Gustin M S. Environmental Science & Technology ,2015 ,49(1) : 432.
- [116] Obrist D , Pearson C , Webster J , Kane T , Lin C J , Aiken G R , Alpers C N. Science of The Total Environment ,2016 ,568: 522.
- [117] Agnan Y , Le Dantec T , Moore C W , Edwards G C , Obrist D. Environmental Science & Technology ,2016 ,50(2) : 507.
- [118] Pan Y D , Birdsey R A , Fang J Y , Houghton R , Kauppi P E , Kurz W A , Phillips O L , Shvidenko A , Lewis S L , Canadell J G , Ciais P , Jackson R B , Pacala S W , McGuire A D , Piao S L , Rautiainen A , Sitch S , Hayes D. Science ,2011 ,333(6045) : 988.
- [119] Vitousek P M. Ecology ,1984 ,65(1) : 285.
- [120] Ma L , Zhong H , Wu Y G. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology ,2015 ,94(3) : 399.
- [121] Zhu D W , Zhong H. Journal of Environmental Sciences-China ,2015 ,36: 48.
- [122] Mazur M E E , Eckley C S , Mitchell C P J. Environmental Science & Technology ,2015 ,49(15) : 9143.
- [123] Obrist D , Pokharel A K , Moore C. Environmental Science & Technology ,2014 ,48(4) : 2242.
- [124] Eckley C S , Gustin M , Lin C J , Li X , Miller M B. Atmospheric Environment ,2010 ,44(2) : 194.
- [125] Lin C J , Zhu W , Li X C , Feng X B , Sommar J , Shang L H. Environmental Science & Technology ,2012 ,46(16) : 8910.
- [126] Zhu W , Lin C J , Wang X , Sommar J , Fu X , Feng X. Atmos. Chem. Phys. ,2016 ,16(7) : 4451.