

季节性积雪环境雪/气间汞通量特征初步研究

王占华¹, 张刚^{2,3*}, 王艺², 赵玉鑫¹, 孙雪景¹

(1.吉林建筑工程学院松辽流域水环境教育部重点实验室, 长春 130118; 2.东北师范大学城市与环境科学学院, 长春 130024; 3.国家环境保护湿地生态与植被恢复重点实验室, 长春 130024)

摘要: 研究区域内冬季存有5个月以上稳定性季节积雪, 为研究积雪地表状况下雪/气间汞交换通量特征, 设置了平地农田和坡地农田2类共4处采样点, 于2011年12月和2012年3月, 使用动态通量箱法(dynamic flux chamber, DFC)与汞分析仪(LUMEX Zeeman RA915+)联用技术测定了各样点雪/气间汞交换通量, 并同步测定太阳辐射、气温和气湿等气象因子, 分析了雪/气间汞通量变化特征及其与气象因子等因素间的关系。结果表明: 季节性积雪稳定存在时, 雪/气间汞通量表现为明显的由大气指向雪面的沉降特征过程。季节性积雪趋于消融时, 雪/气间汞通量表现为沉降与释放交替出现, 总通量水平比积雪期降低一个数量级。雪/气间汞通量与大气汞浓度存在明显的负线性相关关系, 与太阳辐射强度间有明显的正线性相关性, 与气温和气湿间无线性相关性。

关键词: 雪/气; 汞通量; 季节性积雪; 农田; 大气环境监测

中图分类号: X169 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2013)03-0601-06 doi:10.11654/jaes.2013.03.028

Research on Mercury Flux between Snow and Air under the Condition of Seasonal Snow Cover Environment

WANG Zhan-hua¹, ZHANG Gang^{2,3*}, WANG Yi², ZHAO Yu-xin¹, SUN Xue-jing¹

(1.Key Laboratory of Songliao Aquatic Environment, Ministry of Education, Jilin Architectural and Civil Engineering Institute, Changchun 130118, China; 2.Northeast Normal University, School of Urban and Environmental Sciences, Changchun 130024, China; 3.State Key Lab for Environmental Protection, Wetland Ecology and vegetation Restoration, Changchun 130024, China)

Abstract: In winter, there exists a steady period of seasonal snow cover over five months, against which background, the characteristics of mercury exchange flux between snow and air on the surface of the earth. In 2011 Dec. and 2012 March, four sample sites categorized into two divisions were set in the flat field and slope field respectively. The mercury exchange flux was measured through dynamic flux chamber, DFC and LUMEX Zeeman RA915+ and other meteorology factors like solar irradiation, air temperature and air humidity were also determined chronologically. The characteristics of variation in mercury exchange flux between the snow and air and its relationship with the meteorology factors. The research results display that the mercury exchange flux distinctly shows the deposit process from the air to the snow-covered earth surface when there exists constant seasonal snow cover while it illustrates the alternative processes between the deposit and release under the marked melting trend, representing the reduction of one order magnitude in the total mercury flux level. In addition, the remarkable negative lineal correlativity can be seen between the mercury flux and air mercury concentration. However, the noticeable positive lineal correlativity has been found between the mercury flux and the solar irradiation whereas no distinct correlativity is shown between the mercury flux and the air temperature as well as the air humidity.

Keywords: snow/air; mercury flux; seasonal snow cover; field; atmospheric environment monitoring

汞是全球性污染物^[1], 在大气中主要以 Hg^0 形态

存在^[2], 停留时间达 0.5~2 a^[3]。大气既是重要汞库也是汞迁移重要通道^[4], 土壤则是重要自然汞源^[5-6]。国外对矿区汞污染报道很多^[7-8], 应用动态通量箱法(dynamic flux chamber, DFC)测定土壤大气间汞通量也已有较多研究^[9-10]。冯新斌等^[11]报道了贵州汞矿化带土/气间汞通量特征; 王定勇等^[12]研究了重庆地区几种地表类型土/气界面汞通量机理; 王起超等^[13]报道了城市土/气界面汞通量规律; 张刚等^[14]对我国北方夹皮沟金矿

收稿日期: 2013-01-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(40673059); 中央高校基本科研业务费专项资金资助(09QNJ024); 吉林省教育厅科技项目基金(吉教科合字[2013]第234号); 吉林建筑工程学院青年科技发展基金(J20111024)

作者简介: 王占华(1978—), 女, 辽宁喀左人, 博士, 副教授, 主要从事环境污染防治和汞环境地球化学研究。

* 通信作者: 张刚 E-mail: zhgg217@nenu.edu.cn

区土/气间汞通量进行了连续报道。已有报道尚未见季节性积雪区雪/气间汞通量方面研究。夹皮沟金矿汞污染已有部分调查工作,但多集中在春夏秋暖季^[5],冬季区内地表覆盖稳定季节性积雪,特征与暖季显著不同,本文研究了区内冬季稳定性季节积雪条件下雪/气间汞通量特征,以期为研究冰雪环境中汞环境地球化学过程和矿区脆弱生态系统内汞环境行为等工作提供科学依据与参考。

1 材料与方法

1.1 区域概况

研究区域地处夹皮沟金矿开采区(127°15′~127°30′E,42°41′~43°00′N),位于辉发河深断裂带东南侧,长白山西北部,地势东南高,西北低,为典型低山丘陵区,地势起伏,沟谷纵横。区内耕地面积2260 hm²,多为坡耕地,沟谷河流平坦漫滩多辟为耕田。研究区域地处中温带大陆性季风气候区,气温年、日较差大。冬季气候严寒,年均温1.9~4.4℃,年降雨量650~850 mm;山区无霜期110 d左右,最大冻土深度197 cm;区域多低温和冷冻等气象灾害;冬季具有稳定季节性积雪期(4~5个月);年平均风速2.2 m·s⁻¹,主导风向为西南。

夹皮沟金矿矿带长50 km,宽1~3 km,1821年起正式土法采金,1940—2008年金矿区盛行混汞法提金曾导致严重的区域环境汞污染。调查表明,混汞法提金汞用量约20 kg·a⁻¹,其中50%~60%通过点源和

非点源途径进入水、土壤和大气环境中^[15]。我国1996年开始禁用混汞法提金以后,2008年起全泥氰化法成为替代工艺。目前区域内除夹皮沟金矿(5个分矿)外,尚有大线沟金矿及个体或合作开采小金矿数十处。

1.2 采样及测定方法

1.2.1 采样点布设

区域内山岗与谷川错落分布,岗上多坡田,谷底多平地田(以下简称平田)。本研究选择矿区内4处农田作为采样点,分别是二道沟平田、老金厂平田、杨树沟坡田和二道岔坡田,依次记为二道沟口(127°18.553′E,42°53.188′N,316.3 m)、老金厂北(127°20.995′E,42°54.435′N,333.0 m)、杨树沟南(127°21.193′E,42°54.800′N,358.6 m)和二道岔口(127°25.531′E,42°52.980′N,425.0 m),见图1。于2011年12月(冬季)和2012年3月(春季)分别测定了各点昼间雪/气间汞通量。同步测定太阳辐射、气温、气湿和风速等气象因子。

1.2.2 样品采集与测定

雪/气间汞通量采用DFC法(通量箱与Zeeman RA915+汞分析仪联用),具体是将聚四氟乙烯薄膜制(有机玻璃龙骨)通量箱置于被测地表,固定通量箱边缘雪层以免漏气。用聚四氟乙烯导管分别连接通量箱进气口、出气口和汞分析仪,以30 s间隔采集样品,每隔5 min交替测定进入和流出通量箱气态汞含量。同时,用抽气泵对通量箱进行换气,使通量箱中空气的流速保持在0.9 m³·h⁻¹,避免测定误差^[11]。气象因子

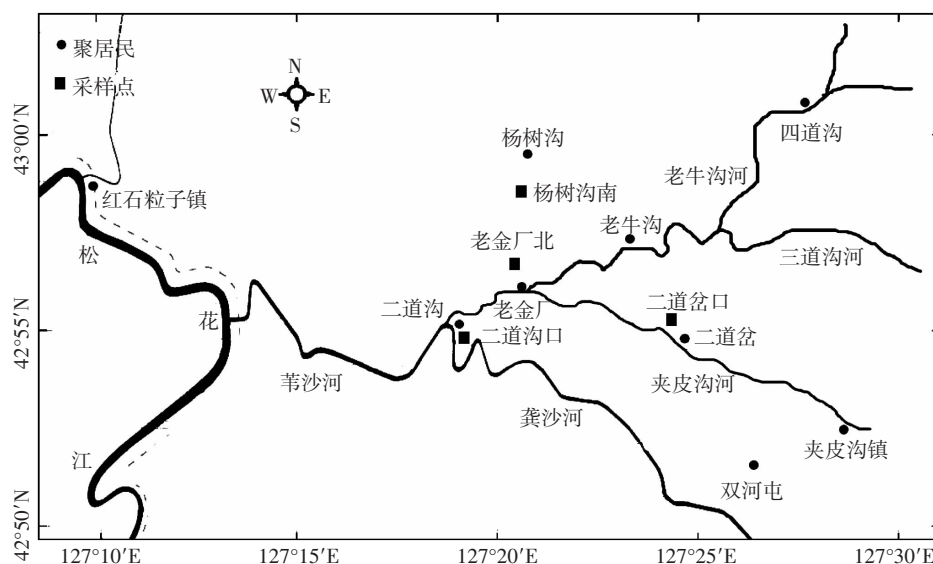


图1 研究区域地理位置及采样点分布

Figure 1 Sampling sites and location in sketch map of study area

使用轻便气象综合观测仪(DZM2-1型)同步测定。

1.2.3 汞通量计算

根据质量守恒定律,汞释放通量的计算公式为:

$$F=(c_0-c_i)Q/A$$

式中: F 为汞释放通量, $\text{ng}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$; c_0 为流出通量箱的气态汞含量, $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$; c_i 为进入通量箱的气态汞含量, $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$; Q 为通量箱内的空气流速, $\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$; A 为通量箱的底面积, m^2 。

取2个流出通量箱的气态汞含量的平均值与其前后4个进入通量箱的气态汞含量的平均值的差,用以计算汞释放通量,以降低误差^[11]。

2 结果与讨论

2.1 雪/气间汞通量过程特征

研究区域冬季季节性积雪期超过5个月(当年11月至次年3月),12月份地表积雪平均厚度高于30 cm,积雪的存在导致土壤大气间的汞迁移过程基本停滞,而雪/气间汞通量变得活跃起来。二道沟口、老金厂北、杨树沟南和二道岔口4处采样点雪/气间汞通量昼间均值依次为-10.4、-21.3、-23.83、-3.8 $\text{ng}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$,统计结果(表1)表明,积雪存在时雪/气间汞通量过程表现为明显的由大气指向雪面的沉降趋势。至次年3月份,二道沟口、老金厂北、杨树沟南和二道岔口4处采样点雪/气间汞通量昼间均值分别为-0.9、-6.4、-6.1、-0.6 $\text{ng}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$,表明雪/气间汞通量过程仍以沉降为主,但总体通量水平已减弱一个数量级。

冬季土壤和植被等自然汞源释汞过程基本停滞,村庄等人类聚居点人为源(燃料或生物质燃烧)释放成为区域大气汞主要贡献源^[16]。图2a-h中,7~8时段均可发现较为明显的由大气至雪面的汞通量谷区,即显著沉降过程,主要原因推测为冬春季节偏远山区早晨易发生逆温过程,积雪和地形差异(平地和坡地)等

原因是导致逆温的主要原因,逆温层结导致大气汞发生堆积,使大气汞趋于沉降,随着日出后太阳辐射增强,逆温逐渐消退,界面汞通量过程逐渐转变为释放与沉降交替出现趋势。此外,还可能是冰雪条件下太阳辐射诱发的大气汞亏事件所致(Atmospheric Mercury Depletion Events, AMDEs)。汞通量释放峰值区一般发生于12:00或14:00前后,一般与太阳辐射最强时对应,同时因坡地和平地地形不同导致热力差异,故各样点峰值区出现时段略有不同,见图2a-h。在3月份,区域地表积雪经历“白天融化-夜晚封冻”过程持续作用,积雪层平均厚度低于5 cm,且积雪层性状比12月份已明显不同,此时雪/气间汞通量特征也与此前差异明显。由图2e和图2h,白天最暖时,地表处于“冰雪水”混合状态,混合层导致雪/气间汞通量过程变得更为复杂,此时汞通量在全天内仍表现为总体沉降趋势,但不同时段沉降与释放过程已现交替出现特征,直至稳定性季节积雪层完全消融后,地表与大气昼间汞通量又呈现为单峰释放为主特征^[15]。

2.2 雪/气间汞通量与影响因子间关系

各采样点大气汞浓度(取通量箱入口处大气汞浓度)统计结果见表2。冬季(12月份),区域大气汞浓度水平与长白山地区(3.22 ± 1.78) $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 接近^[16],稍高于北半球大气汞浓度背景值1.5~2 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ^[1],大气汞以比较强烈的向积雪层沉降过程为主;至春季(3月份),地表积雪趋于融化,大气汞含量水平与此前相比也略有提高,此时雪/气间汞通量过程亦由沉降逐渐转变为释放与沉降交替出现,见3.1内容。地形和季节差异导致地表获得太阳辐射能明显不同^[17],从而导致近地面风速、气湿和气温等气象因子间差异明显(表2),而各类气象要素共同作用并影响大气汞迁移过程。Fain等对阿尔卑斯山 Colde Porte 地区研究发现,雪冰中汞释放与太阳辐射强度的变化密切相关,雪冰融化

表1 各样点雪/气间汞通量统计/ $\text{ng}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$

Table 1 Statistical summary of the mercury flux between snow and air over sample plots/ $\text{ng}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$

时间	采样点	农田类型	采样时间	均值	最大值	最小值	方差
冬季	二道沟口	平地田	2011-12-15 T07:00—17:00	-10.4	30	-52.5	18.6
	老金厂北	平地田	2011-12-16 T07:00—17:00	-21.3	0	-67.5	15.8
	杨树沟南	坡地田	2011-12-17 T07:00—17:00	-23.8	0	-97.5	18.0
	二道岔口	坡地田	2011-12-18 T07:00—17:00	-3.8	15	-22.5	8.9
春季	二道沟口	平地田	2012-03-15 T07:00—17:00	-0.9	15	-15.0	6.3
	老金厂北	平地田	2012-03-16 T07:00—17:00	-6.4	37.5	-67.5	21.2
	杨树沟南	坡地田	2012-03-17 T07:00—17:00	-6.1	67.5	-82.5	33.5
	二道岔口	坡地田	2012-03-18 T07:00—17:00	-0.6	22.5	-22.5	10.4

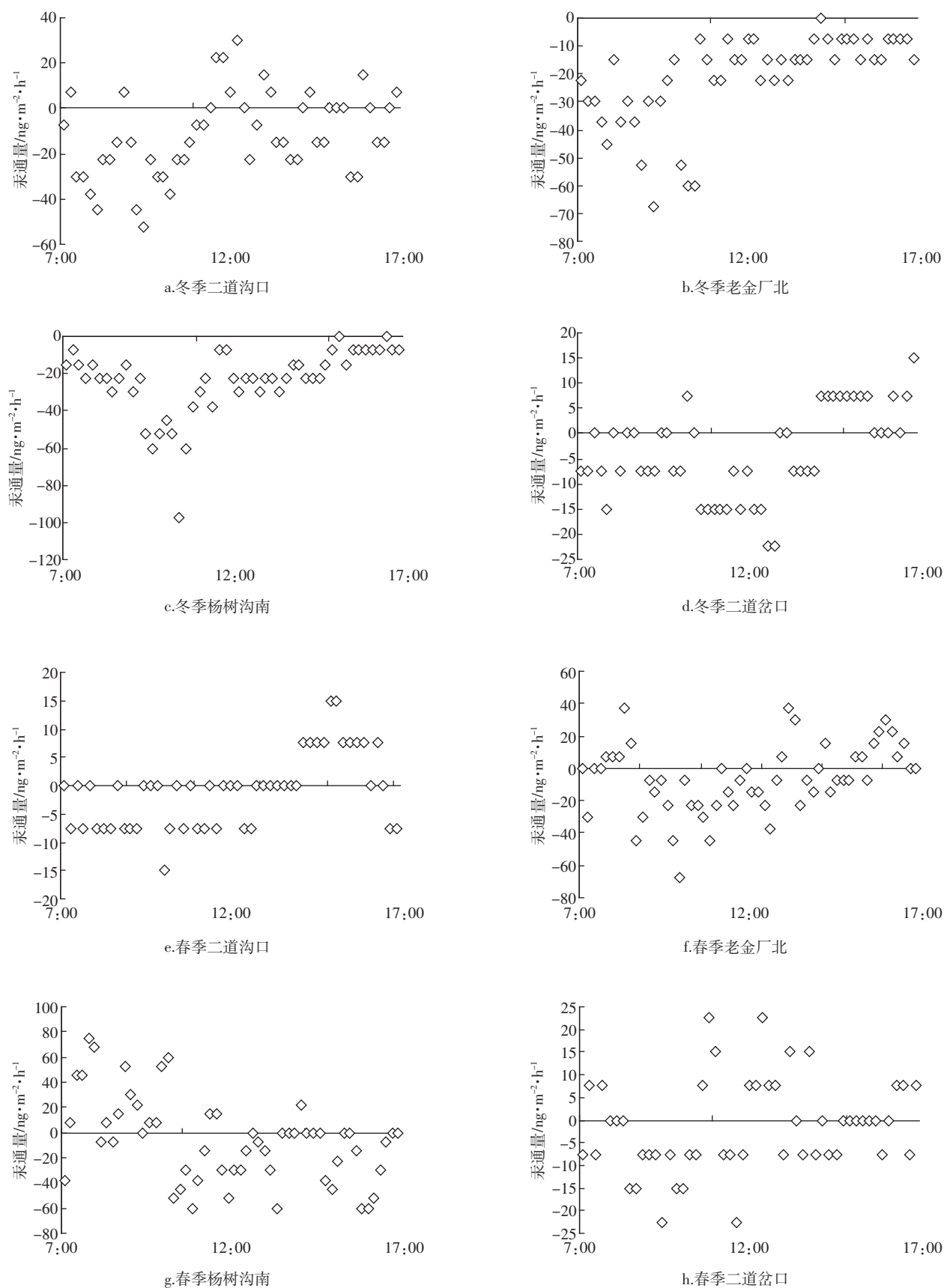


图 2 冬季和春季雪/气间汞通量

Figure 2 Mercury flux between snow and air of all sampling sites in winter and spring

表 2 各采样点大气汞浓度和气象因子

Table 2 Gaseous mercury concentration and meteorology factors of all the sampling points								
监测点		范围/ng·m ⁻³	均值/ng·m ⁻³	标准差/ng·m ⁻³	照度/Lm·m ⁻²	风速/m·s ⁻¹	相对湿度/%	昼间均温/℃
冬季	二道沟口	2~4	3.06	0.54	~80 830	~6	36	-9.4
	老金厂北	0~4	2.30	1.23	~99 600	~8	35	-9.8
	杨树沟南	1~9	4.00	2.72	~88 400	~3	38	-11.3
	二道岔口	2~6	2.96	1.16	~61 600	~4	40	-11.1
春季	二道沟口	2~5	3.44	0.78	~73 200	~5	40	5.1
	老金厂北	4~8	5.67	1.12	~89 100	~7	38	5.3
	杨树沟南	4~7	5.89	1.27	~66 700	~3	42	4.1
	二道岔口	3~6	5.06	0.99	~60 090	~4	45	3.4

过程能很大程度加速雪冰中汞的释放^[18-19]。

分析各采样点雪/气间汞通量与大气汞浓度、太阳辐射、气温和气湿间的皮尔逊相关系数(表 3),雪/气间汞通量与大气汞浓度间存在较明显负线性相关关系,与太阳辐射间存在正线性相关关系,与气温和气湿间没有显著线性相关性。地表覆稳定性积雪时,大气汞浓度决定了雪/气间汞通量水平,而逆温等稳定的大气边界层结构控制着汞通量趋势,太阳辐射影响逆温层结发展,故汞通量与二者间存在较为显著的线性相关性。此外,地形、气温、气湿以及风速等因子在积雪下垫面处共同影响着雪/气界面通量,各单因素与汞通量间未发现线性关系,其复杂的作用过程与机理尚需深入研究。

表 3 土壤大气间汞交换通量与影响因素间 Pearson 相关系数⁽¹⁾
Table 3 Pearson's correlation coefficient of mercury flux between snow and the impact factors

采样点		大气汞浓度	太阳辐射	大气温度	大气湿度
冬季	二道沟口	-0.73	0.71	0.40	0.33
	老金厂北	-0.88	0.66	0.24	0.29
	杨树沟南	-0.66	0.62	0.38	0.38
	二道岔口	-0.83	0.61	0.31	0.41
春季	二道沟口	-0.70	0.70	0.22	0.39
	老金厂北	-0.69	0.68	0.64	0.45
	杨树沟南	-0.70	0.60	0.42	0.55
	二道岔口	-0.63	0.69	0.29	0.51

(1): $P<0.001$ 。

3 结论

(1)冬季季节性积雪稳定存在时,雪/气间汞通量表现为明显的由大气指向雪面的沉降特征过程。

(2)春季季节性积雪趋于消融时,雪/气间汞通量表现为沉降与释放交替出现,总通量水平比积雪期降

低一个数量级。

(3)雪/气间汞通量与大气汞浓度存在明显的负线性相关关系,与太阳辐射强度间有明显的正线性相关性,与气温和气湿间无线性相关性。

参考文献:

[1] Lindqvist O, Johansson K, Aastrup M, et al. Mercury in the Swedish environment—recent research on causes, consequences and corrective methods[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1991, 55(1-2): 11-13.

[2] Li P, Feng X B, Qiu GL, et al. Mercury pollution in Asia: A review of the contaminated sites[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 168(2-3): 591-601.

[3] Schroeder W H, Munthe J. Atmospheric mercury: An overview[J]. *Atmospheric Environment*, 1998, 32(5): 809-822.

[4] Streets D G, Hao J M, Wu Y, et al. Anthropogenic mercury emissions in China[J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 39(40): 7789-7806.

[5] Kim K, Lindberg S E, Meyers T P. Micrometeorological measurements of mercury vapor fluxes over background forest soils in eastern Tennessee [J]. *Atmospheric Environment*, 1995, 29(2): 267-282.

[6] Gustin M, Lindberg S E, Austin K, et al. Assessing the contribution of natural sources to regional atmospheric mercury budgets[J]. *The Science of the Total Environment*, 2010, 259(1-3): 61-71.

[7] Suzana Z, Milena H, Darija G, et al. Bioaccumulation of mercury in benthic communities of a river ecosystem affected by mercury mining[J]. *Science of the Total Environment*, 2007, 377(2-3): 407-415.

[8] Ikingura J R, Akagib H, Mujumba J. Environmental assessment of mercury dispersion, transformation and bioavailability in the Lake Victoria Goldfields, Tanzania[J]. *Journal of Environmental Manage*, 2006, 81(2): 167-173.

[9] Wallschlager D, Turner R R, London J, et al. Factors affecting the measurement of mercury emission from soils with flux chambers [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1999, 104(D17): 21859-21871.

[10] Xiao Z, Munthe J, Schroeder W H, et al. Vertical fluxes of volatile mercury over forest soil and lakesurfaces in Sweden[J]. *Tellus*, 1991, 43B(3): 267-279.

[11] 王少锋, 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[J]. *环境科学*, 2004, 25(1): 123-127.

- WANG Shao-feng, FENG Xin-bin, QIU Guang-le. Comparison of air/soil mercury exchange between warm and cold season in Hongfeng Reservoir Region[J]. *Environmental Science*, 2004, 25(1):123-127.
- [12] 张成, 何磊, 王定勇, 等. 重庆几种地表类型土-气界面汞交换通量[J]. 环境科学学报, 2005, 25(8):1085-1090.
- ZHANG Cheng, HE Lei, WANG Ding-yong, et al. Soil/air interface mercury exchange fluxes of several ground surface in Chongqing[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2005, 25(8):1085-1090.
- [13] 王起超, 方凤满, 李志博. 长春市汞界面交换通量的研究[J]. 环境科学, 2005, 25(4):475-479.
- WANG Qi-chao, FANG Feng-man, LI Zhi-bo. Exchange flux of mercury on the interface exchange in Changchun City[J]. *China Environmental Science*, 2005, 25(4):475-479.
- [14] 张刚, 王宁, 盛连喜, 等. 吉林省自东向西城乡连续空间大气汞分布特征研究[J]. 东北师大学报(自然科学版), 2012, 44(3):130-135.
- ZHANG Gang, WANG Ning, SHENG Lian-xi, et al. The spatial distribution characteristics of atmospheric mercury in the continuous space of city and countryside from east to west in Jilin province[J]. *Journal of Northeast Normal University (Natural Science Edition)*, 2012, 44(3):130-135.
- [15] 张刚, 王宁, 王媛, 等. 松花江上游夹皮沟金矿土壤与大气汞污染特征[J]. 环境科学, 2012, 33(9):2953-2959.
- ZHANG Gang, WANG Ning, WANG Yuan, et al. Characteristics of mercury pollution in soil and atmosphere in songhua River Upstream Jia-pi-gou Gold Mining Area[J]. *Environment Science*, 2012, 33(9):2953-2959.
- [16] Wan Q, Feng X B, Lu J L, et al. Atmospheric mercury in Changbai Mountain area, northeastern China[J]. *Environmental Research*, 2009, 109(3):201-206.
- [17] 王婷, 王静, 孙红文, 等. 天津农田土壤镉和汞污染及有效态提取剂筛选[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(1):119-124.
- WANG Ting, WANG Jing, SUN Hong-wen, et al. Contamination of cadmium and mercury in farmland of Tianjin and extraction methods for predicting their bioavailability[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(1):119-124.
- [18] 康世昌, 黄杰, 张强弓. 雪冰中汞的研究进展[J]. 地球科学进展, 2010, 25(8):783-793.
- KANG Shi-chang, HUANG Jie, ZHANG Qiang-gong. Progress in the study of mercury in snow and ice [J]. *Advances in Earth Science*, 2010, 25(8):783-793.
- [19] Fain X, Grangeon S, Balhmann E, et al. Diurnal production of gaseous mercury in the alpine snowpack before snowmelt[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2007, 112:D21311.