

大气—水—土壤界面汞交换研究方法现状与展望

方凤满，王起超

(中国科学院长春地理研究所，吉林 长春 130021)

摘要: 综述了近 20 年来汞在大气—水—土壤界面交换的研究方法现状，包括大气汞的干湿沉降及水、土壤汞释放的测定方法，分析其存在的问题，并提出未来的研究重点。

关键词: 汞；大气—水—土壤；界面交换；干湿沉降；释放

中图分类号: X131 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000 – 0267(2002)04 – 0383 – 03

The Advance of Methodology for Determining Mercury Exchange at the Air – Water – Soil Interface

FANG Feng-man, WANG Qi-chao

(Changchun Institute of Geography, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021, China)

Abstract: This review papers describes fluxes of mercury exchange at the air – water – soil interface during the past twenty years, including the methodology for determining atmospheric deposition (dry and wet) and mercury emitted from water and soil, analytical aspects and advance in important fields which should pay attention in future.

Keywords: mercury; air – water – soil; exchange; dry and wet deposition; evasion

汞是具有很强生理毒性的环境污染物，其特殊的物理、化学属性，使其进入环境介质后，不是固定在某一位置上而是在各环境介质间发生稀释扩散、迁移传输和转化等过程，对生态系统及人类存在着潜在的危害。研究发现，北美、欧洲偏远地区渗流湖中汞的一个主要来源是大气沉降^[1]，全球范围内广泛开展大气汞的干湿沉降研究，自然表面汞的释放（或再释放）能力也得以证实^[2]。

1 国外研究现状

1.1 大气汞的干湿沉降研究

大气汞的干湿沉降研究在北美、欧洲起步较早，并取得了丰硕的成果。1972 年，Jensen 等^[3]首次提出大气汞可以导致有机体中的高汞浓度。该发现引起人们对大气汞沉降的初步认识，开始开展大气汞传输及沉降的研究。通过研究认识到大气汞可以通过降水（湿沉降）以及海面 and 地表直接吸收（干沉降）进入陆地与海洋表面。当时只有湿沉降可以通过直接测定环境样品如降水中的汞浓度来估算^[4]，而干沉降通量却不能直接获得。从 20 世纪 70 年代到 80 年代中后期大气汞沉降研究有了一定的发展，湿沉降基本是通过测定降水中的汞浓度来直接估算，但采样方法日益先进，应用自然样品来计算汞的总沉

降速率的方法基本趋于成熟，并得到了广泛的应用。常用的自然样品有：

(1) 极地冰芯(ice – cores)，它含有对过去大气汞沉降的有效记录，能有效反映汞的自然生物地球化学循环及受近年人为释放的影响^[5]。

(2) 泥炭(peatbog)，20 世纪 80 年代初，Pheiffer^[6]就用²¹⁰Pb 记年测定泥炭地汞来研究大气沉降。他认为沉积汞绝大部分累积在泥炭中，因此可以用它来反映大气汞沉降，并且他在同期测定降水中的汞浓度估算的湿沉降只能解释一半的沉降，开始认识干沉降的重要作用。20 世纪 90 年代，Jensen 在斯堪的那维亚的农村地区测定“高位泥炭”(raised bogs)中的汞浓度来解释汞的沉降速率^[7]。

(3) 植物，苔藓是最早用于监测大气汞沉降的植物^[8]，地衣、黑麦草也可作为生物指示剂来监测大气汞沉降^[9]。

(4) 沉积物，沉降于水体中的汞 90% 吸附于沉积物上，提供了几乎完整的历史记录^[10]。可见湖泊沉积物是检测汞沉降历史记录的一种有效方法。20 世纪 90 年代以后，这一方法得到了广泛应用^[11]。

(5) 土壤有机质，土壤可以积累汞，保持了沉降于陆地景观的 90%^[12]。

大气汞的北欧网 1985—1989 年间的研究再次强调北欧国家大气中的汞与湖泊中鱼汞的生物累积相关^[13]，这一研究以及对美国五大湖区汞沉降的研究使得大气汞沉降是自然系统中汞的一个主要来源这一观点成为国际共识^[14]。

20 世纪 90 年代后，由于新的分析技术的出现，仪器灵敏

收稿日期: 2001 – 07 – 03

基金项目: 国家自然科学基金资助项目, (40071072)

作者简介: 方凤满(1974—), 女, 中国科学院长春地理研究所环境研究中心博士研究生。

度的提高,减少采样及样品处理过程中的污染,使精确测定各环境介质中的汞成为可能,尤其是测定低含量的大气汞,因此,大气汞沉降研究更加活跃起来。对高纬度森林生态系统的大气汞流通量与沉降也进行了深入地研究^[15]。干沉降模型估算大气汞干沉降也得到了应用^[16]。美国国家大气沉降计划(NADP)和佛罗里达大气汞研究(FAMS)共同成立了汞沉降网(MDP)^[17]。对北极偏远地区汞沉降的关心导致北极评价与监测计划(AMAP)的形成^[18]。这些项目的主要目的是研究汞大气浓度的时空信息及沉降^[18]。

1989 年,世界气象组织(WMO)在日内瓦召开的有关海洋中微量元素大气输入的工作会议中提出一个典型的大气汞干沉降速率 $0.5 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[19]后,大气汞干沉降模型得到了广泛的应用^[1, 20]。20 世纪 90 年代以来,在此基础上发展了一些区域汞循环的模型,如大气污染的区域拉格朗日模型(RELMAP)可用来模拟各种点源与面源汞的排放、输送和扩散、化学转化及干湿沉降^[21]。穿透雨(Throughfall)法是近几年发展起来的测定大气汞干沉降的较为实用可行的野外直接测定的方法。植物可直接从大气中吸附气态汞,且植物根部的汞向地上部分的迁移是可忽略的,因此可通过空旷地的湿沉降通量与林冠层穿透雨的汞通量的差值来估算元素汞的干沉降通量^[22]。这一方法继续完善后将会得到广泛应用。

1.2 土壤、水面的挥发性汞释放研究

最初对土壤、水面汞的释放是依据降水中汞浓度及冰芯样品估算沉降速率的基础上间接估算的^[23]。气—水、气—土之间污染物的交换数量与方向可以通过三种途径获得:(1)平衡计算:应用亨利常数(可理论上或实验上获得);(2)室内模拟:在室内的控制条件下模拟相关环境与化学参数尽量接近自然系统,得出释放规律,然后外推到自然系统中;(3)通量箱法野外直接测定,Xiao 等^[24]首次将其用于土壤、水面汞的释放研究。该技术可以获得在动态环境状况下土壤、水面挥发性汞的释放通量值,能比较客观地反映土壤挥发性汞释放过程的时空变化规律,它是野外现场测定水、土汞释放通量的较可行的方法。通量箱由于简单、价廉、可携带、易操作而得到了普遍应用^[25]。橡树岭国家实验室于 1991 年发起了汞气/表交换计划(MASE)来定量计算陆地和水生生态系统的汞沉降与释放^[26]。作为本计划的一部分,发展了一种新的汞通量梯度法^[2]——修正的鲍文比值气象法(Modified Bowen Ratio Method),该法是应用气态汞的垂直梯度及同时测定扰动参数来计算汞释放通量。这一方法已在森林土壤、湖泊表面得到证实^[2]。该方法由于土壤表面不受通量箱法“进气”的干扰,可以获得一个理想的通量^[25]。

2 国内研究现状

2.1 大气汞的干湿沉降研究

国内有关该领域的研究起步较晚。20 世纪 70 年代,第二松花江渔民慢性甲基汞中毒,引起了政府部门对汞污染问题的关注,在借鉴和吸收国外研究的基础上,开展了水域汞与甲

基汞污染研究。并且也略涉及到大气汞干湿沉降及沉积物向水体释放汞的研究。由于环境样品中汞浓度很低,所有的测定方法都必须进行预富集,对仪器的精密度要求较高,因此获得的有关数据存在一定的不确定性。近 20 年,对大气汞干湿沉降于水生和陆地生态系统的研究鲜见报道。到了 20 世纪 90 年代中期,刘俊华等人对北京市降水中的汞及大气汞进行了测定^[27],但没有估算其湿沉降通量。苔藓袋(Moss Bag)法测定大气汞干湿沉降在这一时期也得到了应用^[28]。

2.2 土壤、水面挥发性汞释放通量研究

由于测定技术的影响,国内对自然过程(土壤、水面、植物表面)汞的释放研究开展得较少,进入 20 世纪 90 年代以后,才开始一点零星的研究。冯新斌^[29]和谭红^[28]等人将通量箱法应用于野外土壤汞释放通量的研究,但其没有进行区域释放通量的估算。李华斌^[29]等人用室内模拟及野外通量箱现场测定了土壤甲基汞的释放速率。但缺乏对城市这一特殊的人工生态系统汞行为的研究。为预测全球汞污染趋势和构建全球汞循环模型提供一些数据,我国自然表面汞的释放研究需进一步加强。

3 存在的问题

综合分析国内外研究现状,汞的大气—水—土壤界面交换研究还存在一些问题,需继续加强。

(1)由于水俣病的直接原因是因渔民长期食用了受汞污染的水体中鱼类类而发生的,所以人们的研究重点多集中于水生生态系统的汞循环,而忽视了陆生生态系统的汞循环。事实上,沉降于海洋中的汞大部分会再循环到大气中,陆地环境才是汞的主要的汇。且陆地生态系统的汞对人类的影响是多途径、缓慢持久的,因此应进一步加强陆地生态系统汞的循环研究。

(2)泥炭、沉积物能有效记录大气汞沉降,但沉积物由于受河流输入的影响,泥炭受水分垂直迁移的影响使得结果的可信度降低,土壤汞含量因源于地质的各种不同分布会混淆或错估了大气汞沉降^[12]。

(3)应用如 RELMAP 模型估算大气汞的干湿沉降,需要有关各种源的排放清单及各种形态汞所占的比例^[21],因此也难以推广应用。应用穿透雨测定大气汞干沉降存在以下缺点:在冬季或背景区低的干沉降速率的情况下,林冠层可以从降水中吸附部分汞,沉积于叶面的二价汞在下次降雨前可能被还原成零价汞挥发掉,因此测定结果存在一定的不确定性,尤其是对于背景区或长期干旱少雨的地区均不适用。

(4)通量箱法由于改变了自然表面的环境现状,也存在一定的误差来源。另外,通量箱自身的空白也是一个难以解决的问题。

(5)国内由于方法不成熟,缺乏可靠的 $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 水平汞的测定技术,对大气—水—土壤界面交换通量的研究只是极零星的一点,从时间尺度上与区域规模上看,都是极有限的,急需对其进行长时间的监测、系统地分析,为预测全球汞循环及理解汞在多介质环境中的循环提供科学依据。

4 未来研究重点

鉴于目前国内外研究中存在的问题,今后汞的大气－水－土壤界面交换通量研究应在以下几方面加强:

- (1) 加强土壤、水面汞挥发性机制及大气汞干湿沉降机理方面的研究。
- (2) 建立可靠的 $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 水平汞的测定技术。
- (3) 建立全球长期监测网络,一方面可以检验相关的汞沉降的地质学记录,另外可以为系统地、更准确地建构全球汞循环模型提供数据。
- (4) 加强对陆地生态系统的汞循环研究。
- (5) 结合计算机技术,汞循环模型模拟汞在环境中的过程将成为全球汞污染研究的热点之一。

参考文献:

[1] Lindberg S E, Turner P R, Meyers T P, et al. Atmospheric concentrations and deposition of mercury to a deciduous forest at Walker branch watershed, Tennessee, USA[J]. *Water Air and Soil Pollution*, 1991, 56: 577 – 594.

[2] Kim K H, Lindberg S E. Micrometeorological measurements of Mercury vapor fluxes over background forest soils in eastern Tennessee[J]. *Atmos Environ*, 1995, 29: 267 – 282.

[3] Jensen S and Jernelov A. Behaviour of Mercury in the Environment[A]. in: International Atomic Energy Agency, Mercury Contamination in Man and his Environment[C]. Technical Report, Series No. 137. IAEA, Vienna, 1972. 43 – 48.

[4] Schlesinger W H, Reiners W A, Knopman D S. Heavy metal concentration . New hampshire, USA[J]. *Environ Pollut*, 1974, 6: 39 – 47.

[5] Appelqvist H, Ottar J K, Sevel T, et al. Mercury in Greenland ice sheets [J]. *Nature*, 1978, 273: 657 – 659.

[6] Pheffier M P. Peat bogs records of atmospheric mercury deposition[J]. *Nature*, 1981, 293: 127 – 129.

[7] Jensen Anders and Jensen Arne. Historical deposition rates of mercury in Scandivanvia estimated by dating and measurement of mercury in cores of peat bogs[J]. *Water Air and Soil Pollution*, 1991, 56: 769 – 777.

[8] EK, J. Slutrapport till Statens Naturvardsverk, 1987, Sak No. 611 – 631 – 85 – uf, (In Swedish).

[9] Xiao Z, Sommar J, Lindqvist O, et al. Atmospheric Mercury Deposition to Grass in Southern Sweden[J]. *Sci Tot Environ*, 1998, 213: 85 – 94.

[10] Engstrom D R, Swain E B, Henning T A, et al. In Environmental Chemistry of Lakes and Reservoirs; Baker L A. ed.; American Chemical Society; Washington DC, 1994. 33 – 66.

[11] Lorey P, Driscoll C T. Historial Trends of Mercury Deposition in Adirondack Lakes[J]. *Environ Sci Technol*, 1999, 33: 718 – 722.

[12] Nater E A, Grigal D F. Regional Trends in Mercury Distribution Across the Great Lakes States, North central USA[J]. *Nature*, 1992, 358: 139 – 141.

[13] Iverfeldt A. Occurence and Turnover of Atmospheric mercury over the

Nordic Countries[J]. *Water Air and Soil Pollution*, 1991, 56: 251 – 266.

[14] Glass G E, Sorsen J A, Schmidt K W, et al. Mercury deposition and sources for the Upper Great Lakes Region[J]. *Water, Air and Soil Pollution*. 1991, 56: 235 – 249.

[15] Lindqvist O. Mercury in the Swedish Environment[M]. Kluwer Academic Publishers, 1991. 1 – 253.

[16] Fitzgerald W F, Manson R P, Vandal G M. Atmospheric cycling and air – water exchange of mercury over Mid – continental Lacustrine Regions[J]. *Water Air and Soil Pollution*, 1991, 56: 745 – 767.

[17] Downs S G, Macleod C L, Lester J N. Mercury in Precipitation and its relation to bioaccumulation in Fish: A literature review[J]. *Water Air and Soil Pollution*, 1998, 102: 149 – 187.

[18] Gill G A, Guentzel J L, Landing W M. Total gaseous mercury measurements in Florida: The FAMs Project(1992 – 1994)[J]. *Water Air and Soil Pollution*, 1995, 80: 235 – 244.

[19] GESAMP (Group of Experts on Scientific Aspects of Marine Pollution) Working Group 14. The atmospheric input of trace species to the world ocean. Rep Stud 38, Geneva: World Meterol Organ, 1989. 106.

[20] Petersen G, Iverfeldt A, Munthe J. Atmospheric Mercury species over central and northern Europe model calculations and comparison with observations from the Nordic air and precipitation network[J]. *Atmos Environ*, 1995, 29: 47 – 67.

[21] Billock O R J, Brehme K A, Mapp G R. Lagrangian modeling of Mercury air emission, transport and deposition: an analysis of model sensitivity to emissions uncertainty[J]. *Sci Tot Environ*, 1998, 213: 1 – 12.

[22] Ames M, Gullu G, Olmez I. Atmospheric Mercury in the Vapor Phase and in Fine and Coarse Particulate Matter at Perch River, New York[J]. *Atmos Environ*, 1998, 32: 865 – 872.

[23] Lantzy R J and Mackenzie F T. Atmospheric trace metals. Global cycles and assessment of man’s impact[J]. *Geochim Cosmochim, Acta*, 1979, 43: 511 – 525.

[24] Xiao Z, Munthe J, Schroeder W H, et al. Vertical Fluxes of Volatile Mercury Over Forest Soil and Lake Surfaces in Sweden. Tellus, 1991, 267 – 279.

[25] Carpi A, Lindberg S E. Application of a teflon dynamic flux chamber for quantifying soil Mercury flux: tests and results over background soil[J]. *Atmos Environ*, 1998, 32: 873 – 882.

[26] Lindberg S E, Hanson P J, Meyers T P, et al. Air/surface exchange of Mercury vapor over forest – the need for a reassessment of continental biogenic emission[J]. *Atmos Environ*, 1998, 32: 895 – 908.

[27] 刘俊华, 王文华, 彭 安. 北京市二个主要工业区汞污染及其来源的初步研究[J]. 环境科学学报, 1998, **18**(3): 331 – 336.

[28] 谭 红, 何锦林, 花金兰, 等. 汞矿区大气汞的流通量与汞的干湿沉降研究[J]. 环境化学, 1999, **18**(1): 34 – 38.

[29] 冯新斌, 陈业材, 朱卫国. 土壤挥发性汞释放通量的研究[J]. 环境科学, 1996, **17**(2): 20 – 25.

[30] 李华斌, 王文华, 彭 安. 甲基汞的大气—水—土壤界面交换通量[J]. 环境科学, 2000, **21**(1): 81 – 83.