DOI:10.13292/j.1000-4890.2011.0140
生态学杂志 Chinese Journal of Ecology 2011, 30(5): 845-856

地表自然过程排汞研究进展及展望*

冯新斌[1**] 付学吾[1] SOMMAR Jonas LIN Jerry[2] 商立海[1] 仇广乐[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 550002; [2]Department of Civil Engineering, Lamar University, Beaumont, TX 77710-0024, USA)

摘 要 地表自然过程排汞包括了自然源排汞过程和先前排放的汞沉降到地表后的再排放过程。已有证据显示,地表自然过程向大气的排汞量可能远大于人为活动直接向大气的排汞量。准确确定自然过程汞的释放通量,不仅对正确评价目前减少人为活动向大气排汞对全球环境汞污染的影响程度具有重要的意义,而且可为全球大气汞的减排政策的制定提供重要科学理论依据。本综述通过对国内外地表自然排放源相关文献的调研分析发现:由于缺少可靠的观测技术、对地表与大气间汞交换过程和机理的准确认识及大气汞沉降对地表自然排汞过程影响的认识还不清楚,因此目前还难以准确估算地表自然过程向大气的排汞量。近年来,随着技术手段的进步,已具备了开展地表自然排汞及先前排汞沉降后的再释放过程、机理和通量研究的可行性。地表自然过程排汞的研究将是汞的生物地球化学循环演化研究领域的前沿之一。

关键词 汞;自然来源;交换通量;微气象方法;汞同位素示踪

中图分类号 S965 **文献标识码** A **文章编号** 1000-4890(2011)5-0845-12

Earth surface natural mercury emission: Research progress and perspective. FENG Xin-bin[**], FU Xue-wu, SOMMAR Jonas, LIN Jerry, SHANG Li-hai, QIU Guang-le ([1]State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; [2]Department of Civil Engineering, Lamar University, Beaumont, TX 77710-0024, USA). Chinese Journal of Ecology, 2011, 30(5): 845-856.

Abstract: Earth surface natural mercury (Hg) emission includes the Hg emission from natural sources and the re-emission from previously deposited Hg. It was demonstrated that the total amount of natural Hg emission from earth surface could be far larger than that of the direct emission from human activities. It is of great importance to quantify the natural Hg emission, not only for the evaluation of the effects of reducing anthropogenic Hg emission on the global environment, but also for providing guidance on the policy-making in global Hg-reduction strategy. Due to the lack of reliable methodologies in quantifying the Hg emission from natural sources, we still don't have a clear understanding about the processes and mechanisms of Hg exchange between earth surface and atmosphere as well as the effects of atmospheric Hg deposition on the processes of earth surface natural Hg emission, and thereby, we are hard to accurately quantify the Hg emission from natural sources. However, with the development of new technologies, we have the feasibility to study the processes, mechanisms, and fluxes of Hg emission from natural sources. To quantify the Hg emission from natural sources would be one of the research frontiers about the biogeochemical cycling of Hg in the environment.

Key words: mercury; natural source; exchange flux; micrometeorological method; mercury isotope tracer.

由于甲基汞极强的毒性,汞被各国政府和国际卫生组织定义为环境中最有害的重金属元素之一。20世纪90年代,在北美和北欧偏远地区清洁湖泊中鱼体汞含量已超出世界卫生组织建议的食用标准(0.5 mg·kg^{-1}),发现人类活动和自然过程向大气

*国家自然科学基金项目(41030752和40703024)和国家高技术研究发展计划项目(2008AA06Z335)资助。

**通讯作者 E-mail: fengxinbin@vip.skleg.cn

收稿日期:2010-10-12 接受日期:2010-11-28

排放的汞经长距离迁移后在这些地区的沉降是引起这类汞污染的主要原因(Lindqvist et al., 1991)。由此,科学家们认识到排放到大气中的气态汞可在区域和全球范围内随着大气环流进行长距离的传输,并沉降到远离汞排放源的地区,导致生物体内汞和甲基汞含量的增加,因此,汞被认为是一种通过大气进行长距离跨国界传输的全球性污染物(Lindqvist et al., 1991)。

由于特殊的物理化学性质,汞是在大气中唯一以气态形式存在的重金属元素。大气中汞主要分为三类,即气态原子汞或单质汞(Hg^0)、活性气态汞和颗粒态汞(Schroeder & Munthe, 1998)。Hg^0是大气汞的主要赋存形态,占大气总汞的 95%以上。由于Hg^0在水中的溶解度很低,且与大气中其他组分(如强氧化剂 O_3、H_2O_2、OH和 NO_3自由基)的化学反应速率相对缓慢,因此 Hg^0在大气中的居留时间很长(0.5~2年),能迁移数万公里(Lindberg et al., 2007)。活性气态汞化合物在水中的溶解度比 Hg^0要高,它们很易通过湿沉降和干沉降过程被带到表生生态系统中,所以在大气中的居留时间最短(数小时到几天),只能被迁移数十到几百公里。颗粒态汞在大气中的居留时间取决于颗粒物的粒径,一般在数天到几个月,在大气中的迁移距离为几百至上千公里。不同形态汞在大气中的迁移范围不同,对生态环境的影响范围也有显著差异,只有气态单质汞才是全球性污染物。

联合国环境规划署(UNEP)已正式将汞纳入环境外交。在 2009年 2月召开的 UNEP第 25届理事会会议上,与会各国环境部长们同意就起草一项旨在控制全球汞排放的国际公约展开谈判,这一公约有望在 2013年正式启动。我国正面临着削减汞排放的巨大国际压力。

研究表明,汞排放主要有 2种途径,一是人为活动向大气排放汞,二是自然过程向大气排汞(Lindberg et al., 2007)。人为活动向大气排放汞主要包括燃煤、垃圾焚烧、氯碱生产、水泥生产、金属冶炼与加工等(Wu et al., 2006)。自然过程排汞包括了自然源排汞过程和先前排放的汞沉降到地表后的再排放过程(Lindberg et al., 2007)。主要的自然源排汞过程有:土壤、水体、植被、火山活动、森林火灾和地壳去气作用向大气的排汞(Schroeder & Munthe, 1998)。先前排放的汞沉降到地表后的再排放过程主要指自然和人为活动向大气排放的汞在大气中被转化成二价汞,通过大气干湿沉降返回到地表,经各种物理、化学和生物作用还原成气态原子汞再释放到大气的过程,由于目前无法区分自然排汞与先前沉降汞的再释放,因此将其统称为自然排汞(Lindberg et al., 2007)。

目前全球关于削减汞排放重点放在加强人为活动对汞污染防治问题研究。近年来我国科学家加强了人为活动对汞污染防治问题研究(Wang et al., 2010; Yan et al., 2009),政府部门出台了更多环保措施,在全球汞污染治理中也承担了更多责任。环境保护部门加强了对汞的生产、使用、进口、出口及加工的管理,汞矿开发受到严格限制。同时,我国大力发展洁净煤技术和新能源产业,由煤炭燃烧造成的汞污染也有所下降。然而,随着近年来关于全球汞污染问题研究的不断深入,研究人员开始意识到在加强控制人为活动向大气排汞的同时,应高度关注自然过程即自然源排汞过程和先前排放的汞沉降到地表后的再排放过程对大气排汞的贡献。

1 自然过程与人为活动向大气排汞量的估算与比较

研究显示,尽管全球范围内人为活动造成的大气汞排放在逐年降低,但大气中汞含量并没有降低。例如,自 1995年,科学家们开始在一些全球背景观测点如加拿大北极的 Alert观测站(全球大气本底观测站)(Steffen et al., 2005)、爱尔兰的 Mace Head观测站和德国的 Zingst站等(Kock et al., 2005)展开大气汞含量的长期连续观测,他们的观测结果一致地发现(图 1):从 1995—2004年大气汞的背景含量保持稳定。加拿大 Alert站自 1995年至今,大气汞含量的年平均值一直稳定在 1.7 $ng \cdot m^{-3}$。但期间,全球人为活动向大气的排汞量却有较大的变化。

如表 1所示,1995—2000年,全球人为活动年排汞量为 2180 t,但到 2005年减少到 1927 t,排汞量减少了 11.6%。当然,各区域汞排放量变化趋势不同,如非洲、大洋洲和北美洲排汞量在降低;亚洲、欧洲和南美洲排汞量在增长。然而全球人为活动向大气排汞量在此期间的显著降低在全球背景站的长期观测结果中却没有显现出来。这可能说明,自然过程(包括先前排汞沉降后的再释放)向大气的排汞量可能远大于人为活动直接向大气的排汞量。再如,美国科学家通过在中国大陆的下风向对大气汞的观测及结合模型的研究表明,2004年从中国大陆

表 1 全球人为活动向大气排汞量的变化趋势(t· a-1)
Table 1 Temporal trend of global mercury emission inventory from human activities

区域	1995—2000年*	2005年**	变化幅度(%)
非洲	400	95.4	-76.2
亚洲	1200	1280	+6.7
大洋洲	100	39.1	-60.9
欧洲(包括俄罗斯)	200	226.9	+13.5
北美洲	200	153	-23.5
南美洲	80	133	+66.3
全球	2180	1927.4	-11.6

*数据来自 Pacyna et al., 2006; **数据来自 Pacyna et al., 2010.

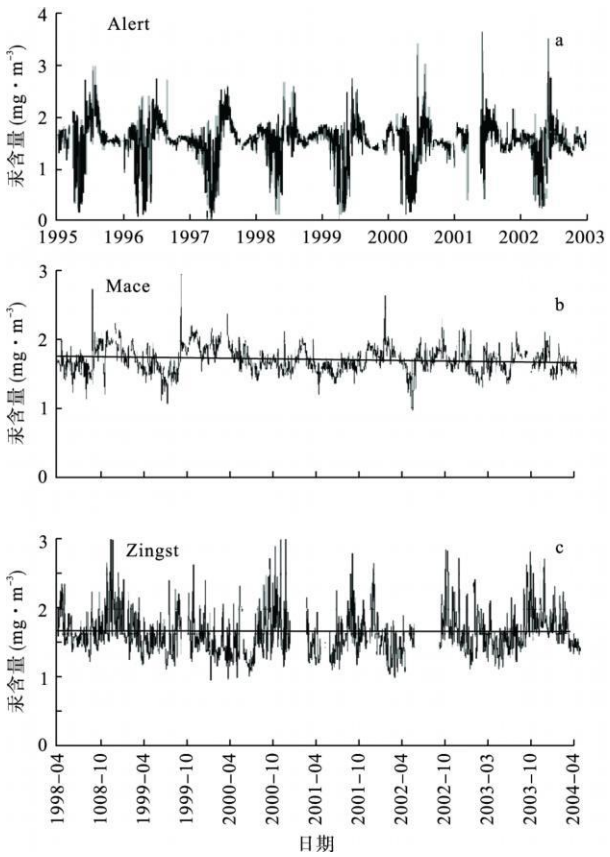

图 1 全球大气汞观测站大气汞含量的变化趋势
Fig. 1 Temporal trend of the concentrations of total gaseous mercury in ambient air at global atmospheric monitoring stations
a-加拿大北极 Alert站(数据来源 Steffen et al., 2005); b-爱尔兰 Mace Head站(数据来源 Kock et al., 2005); c-德国 Zingst站(数据来源 Kock et al., 2005).

向外输送的汞达 1460 t(Jaffe et al., 2005),但是对我国 2004年人为活动向大气排放的汞的估算只有 750 左右(Streets et al., 2005; Wu et al., 2006),且其中有相当部分是以颗粒态汞和活性气态汞的形式排放的(1/3以上),这 2种形态的汞不具备长距离迁移的能力。因此,可以推测还有相当数量(900~1000 t)从中国大陆排放的汞可能是由自然过程排放的,是自然排汞和先前排放的汞沉降到地表系统后的再释放作用的结果。

2 研究自然过程排汞的意义

由表 2可见,目前对全球人为活动向大气的排汞量的估算相对较清楚,不同学者研究结果基本一致,即全球人为活动每年向大气的排汞量为 2000~2500 t,但不同学者对自然过程向大气排汞量的估算相差很大(变化范围为: 1000~5200 t· a-1)。当然,自然过程向大气的排汞包括自然排汞和先前释放到大气汞沉降后的再排汞,由于缺乏可靠的采样和分析技术及手段,目前尚无法区分二者。由于释汞源的复杂多样和自然过程中汞释放机理的研究相对薄弱,因此目前尚不能准确确定自然过程向大气的排汞量。实际上,与中国近 30年的经济快速发展相比,西方发达国家在漫长(200多年)的工业化过程中向大气排放了 20多万吨汞(Mason et al., 1994),而这些汞沉降到地表系统后通过自然排放过程又反覆在地表与大气间循环。如前所述,目前全球背景点大气汞的长期观测结果表明,自然过程向大气的排汞量可能远大于人为活动直接向大气的排汞量,从这个意义上讲,尽管西方发达国家现在的人为活动向大气的年排汞量远远低于发展中国家,但其在工业化过程中向大气排放的汞沉降到地表系统后通过自然排放过程再释放对环境的影响则应该远远超过了发展中国家人为排放汞对环境的影响。由此可见,深入开展自然过程汞排放机理研究,准确确定自然过程汞的释放通量,不仅对正确评价目前减少人为活动向大气排汞对全球环境汞污染的影响程度具有重要的意义,而且可为全球大气汞的减排政策的制定提供重要科学理论依据。同时,也为说服发达国家承认他们对全球大气汞的减排应负有更大责任提供重要的基础数据。

表 2 不同学者对全球不同排汞源年排汞量的估算值(t· a-1)
Table 2 Estimates of global Hg emissions by different authors

人为源	自然源	总排放量	资料来源
2100	1000~4000	3100~6100	Lamborg et al., 2002
2000	2000	4000	Lindqvist et al., 1991
2503	5207	7710	Pirrone & Mason, 2009

3 地表自然过程排汞通量的估算研究进展及展望

对自然界地表向大气的汞释放通量的估算是基于对选择区域进行测定基础上,构建通量结果与各种影响通量变化因子的关系式,推广到大尺度的应用计算。在这一过程中,区域的选择、测定方法的选择尤为重要。区域的选择可以按照相似的地质背景、地表类型等分类方法进行,以减少误差。

3.1 地表汞排放通量观测方法的比较与评价

实际上,自 20世纪 80年代末,科学们就开始致力于地表向大气排汞通量观测(Schroeder et al., 1989; Xiao et al., 1991)。目前,国际上测定地表界面-大气间的汞交换通量方法包括通量箱法和微气象学法,表 3列出了各种方法的适用范围和优缺点。由于成本极低,绝大多数的研究组都是利用动力学通量箱法(dynamic flux chamber, DFC)测定地表界面与大气间汞的交换通量,如美国 Gustin课题组(Ericksen et al., 2006)、Lindberg课题组(Lindberg et al., 2005)和 Carpi课题组(Carpi & Chen, 2002);加拿大 Poissant课题组(Poissant et al., 2004)、Schroeder课题组(Schroeder et al., 2005)和 St Louis课题组(Graydon et al., 2006);欧洲的 Ebinghaus课题组(Bahlmann et al., 2006)、Ferrara课题组(Ferrara et al., 1998)、Horvat课题组(Kocman & Horvat, 2010)和 Lindqvist课题组(Xiao et al., 1991)、韩国的 Kim课题组(Kim et al., 2001)以及国内笔者课题组(Feng et al., 2005; Fu et al., 2008)和王定勇课题组(Wang et al., 2006)。该方法封闭一小块地表,在测定封闭地表上空大气汞含量随时间变化速率的基础上,计算地表与大气间的交换通量(Xiao et al., 1991)。而各个研究组使用的通量箱,从材质、外形到尺寸都有不同的设计(表 4),外形有长方形、半球形、半圆柱形等,使用条件如抽气流速也从 1.5~15 L·min^{-1},材质有石英玻璃、聚碳酸酯、不锈钢、聚四氟乙烯(teflon)、聚丙烯酸、树脂玻璃等,测定区域面积为 0.03~0.16 m^2,通量箱体积为 1~32 L,差别较大。

图 2a为目前最常用的 2种通量箱的设计图,左通量箱的气流方向为由右到左,右通量箱从四周的进气孔进气,由上面箱盖中心出气。图 2b-d是根据计算流体动力学模拟得到的通量箱内的气流场、气流流速向量分布和箱内空气汞含量分布。从图 2b可以看出,两种通量箱内的气流场均为不稳定变速流,即在每个截面上风场都不相同,这样使得气流流速在整个箱测定区域内不是均匀分布(图 2c),引起通量箱中汞含量的空间分布也截然不同(图 2d),最终造成了在通量箱测定区域的不同位置有不同的通量。

在影响地表与大气汞交换通量的因素中,气流在地表的摩擦速率是控制汞交换过程的一个基本驱动力。对于传统的通量箱,进入通量箱的流速不同会导致测得的通量结果出现巨大差异,且不能建立流速变化与测得通量结果间的关系,不能通过流速校正对通量结果进行统一校正。因此,传统通量箱设计的不同造成每个课题组所报道的研究结果不具有可比性(Eckley et al., 2010),也不能综合利用各课题组的研究结果实现对大面积地表与大气汞交换通量的精确估算。

采样方法的缺限,是制约准确定量估算地表向大气排汞通量的最主要原因。通过上述阐述,我们

表 3 通量箱法和微气象学方法测定界面-大气汞通量的比较

Table 3 Comparisons between dynamic flux chamber method and micrometeorological methods for measuring Hg exchange fluxes between surface and air

方法	概念和理解	适用系统	优点	缺点
箱式法	根据密闭箱内大气汞含量的变化确定界面-大气间的汞交换通量	农田、草地等低矮植被生态系统	方便、简单、易操作、价格低廉	空间代表性差、不能长时间测量、受人为小环境影响、难以真实反应界面汞交换
微气象学-涡旋相关法(eddy covariance method, EC)	根据大气湍流状况和大气汞浓含量度推导出界面-大气间的汞交换通量	适用范围较广	对地表无干扰;长期连续大面积监测	要求信号响应足够快速的传感器、检出限非常低的检测器,成本高、难维护,目前无法实现
微气象学-弛豫涡旋积累法(relaxed eddy accumulation, REA)	根据大气湍流状况和大气汞浓含量度推导出界面-大气间的汞交换通量	适用范围较广	对地表无干扰; 长期连续大面积监测;对仪器时间分辨率和检测限要求较低,易操作,结果可靠	采样设备较复杂
微气象学-通量梯度法(flux gradient methods)	根据大气湍流状况和大气汞浓含量度推导出界面-大气间的汞交换通量	适用范围较广	对地表无干扰; 长期连续大面积监测;易操作	很难精确测定非常小的含量梯度

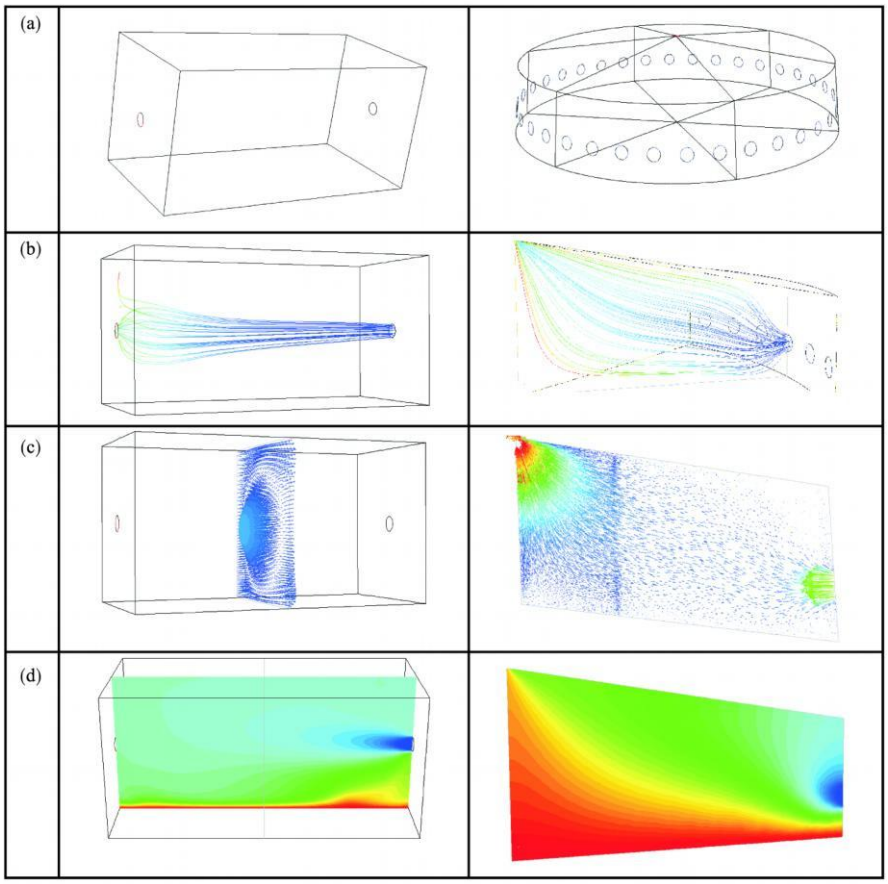

图 2 2种常用设计方案动力学通量箱内气场及汞含量分布情况(均为任意单位)
Fig. 2 Distribution of flow rate and Hg concentrations in two commonly used flux chambers
(a)通量箱的尺寸; (b)通量箱内气流场; (c)气流流速矢量分布; (d)通量箱内空气汞含量空间分布; 通量箱底部为土壤(据 Eckley et al., 2010)。第 1种设计, 通量箱的进气口和出气口只有 1个, 分别在通量箱的 2个侧面; 第 2种通量箱设计, 进气口 36个, 均匀分布在圆柱体的面上, 出气口只有 1个, 分布在通量箱顶部。

表 4 各课题组采样通量箱的设计及使用材料情况
Table 4 Designs and materials of flux chambers used by different research groups

测量面积 (m^2)	通量箱体积 (L)	采样流速 ($L \cdot min^{-1}$)	通量箱材料	土壤汞含量 ($\mu g \cdot g^{-1}$)	汞通量 ($ng \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)	参考文献
0.073	11.2	1.5(7.5)	聚碳酸酯	0.072	0.4±0.5	Kuiken et al., 2008
0.13	10	1.5(6.7)	不锈钢/聚四氟乙烯	~0.03	3.0±2.2	Poissant & Casimir 1998
0.067	9.3	1.5(6.2)	聚碳酸酯	0.025~0.047	5.69±5.79	Gabriel & Williamson, 2008
0.03	2.2	1.5(1.5)	聚四氟乙烯	5	~0±45**	Zhang et al., 2002
0.036	1.5	1.5(1)	聚碳酸酯	0.013*	2.1	Ericksen & Gustin 2006
0.13	25	1.8(13.9)	聚四氟乙烯	0.6~30.9	200±90	He et al., 1998
0.16	32	2.0(16)	不锈钢	NA	1.4±0.5*	Schroeder et al., 1989
0.063	3	2.31(1.3)	聚碳酸酯	0.061*	0.7~35	Eckley & Branfireun, 2008
0.12	24	3.2(7.5)	丙烯酸	0.16±0.01*	0.4±0.4	Magarelli & Fostier 2005
0.12	24	5(4.8)	聚四氟乙烯	0.47±0.08*	2.7±0.5	Carpi & Lindberg, 1998
0.12	24	6(4)	塑胶玻璃	NA(水)	0.1~44.0	Ferrara & Mazzolai 1998
0.12	24	6(4)	聚四氟乙烯	<0.1	1.4±1.4	Zhang et al., 2001
0.031	1	6.5(0.15)	聚碳酸酯	<0.1	2.0±4.1	Nacht & Gustin, 2004
NA	2	6.7(0.3)	聚碳酸酯	0.02~3	<1—70	Gustin & Stamenkovic 2005
0.031	1	10(0.1)	聚碳酸酯	0.02~9060	0~27600***	Engle et al., 2001
0.06	4.7	15(0.31)	石英	614*	862±807	Wang et al., 2005

据 Eckley et al., 2010。()内数据为空气滞留时间 (min); 汞通量值为 mean±σ。* 数据来源于文章中采样的一个地点或者一种材料; ** 黑暗条件下采样数据; *** 数据来源于多个采样地点。NA为无数据。

已经完全理解现有通量箱法无法准确定量地表与大气汞交换通量的根本原因,对此,可以通过改进设计,逐步改善动力学通量箱法,以获得地表与大气间汞交换通量的定量结果。因此,建立新型动力学通量箱,定量测定地表与大气间汞的交换通量是今后研究工作的重点之一。

3.2 对地表与大气间汞交换过程和机理的研究现状

影响陆地生态系统(包括裸露土壤、沙漠和戈壁、草地、农田、森林、淡水湖泊和河流)向大气释放汞的因素非常多。总体来说,主要受环境介质的物理化学性质(土壤和水体汞含量和形态、土壤湿度和空隙度、土壤有机质、水体可溶性有机质、土壤和水体温度等)、环境和气象因素(如地形、植被覆盖、光照强度、风速、气温、大气氧化物)等多种因素的共同影响,表现出极强的时间和区域性变化特征。如前所述,近年来各国学者越来越关注陆地生态系统汞释放通量的研究。总体来看,这些研究主要集中于裸露土壤、湖泊河流水体、草地、湿地和森林等方面。地表和大气汞交换通量表现为一个双向的动态过程,即地表可作为大气汞的源,也可以是大气汞汇。地表汞释放的强度具有明显的区域分布特征,主要表现为:①汞矿化带土壤和岩石的释放通量显著高于相对清洁的背景地区,而这很可能与地表基质的汞含量有关(Gustin et al., 2000; Coolbaugh et al., 2002; Schroeder et al., 2005; Wang et al., 2005)。②人为耕作活动能导致汞释放量的增加,如贡嘎山地区农田汞释放通量最高达到了 132 ng·m^{-2}·h^{-1},而同期裸露土壤的汞释放通量则为 20 ng·m^{-2}·h^{-1}(Fu et al., 2008)。③裸露地表的汞释放通量明显高于有植被覆盖的森林地区地表汞释放通量,植被冠层能降低透射到地表的光照强度,而光照强度是影响土壤汞释放通量的一个关键因素(Carpi & Lindberg, 1997; Feng et al., 2005; Moore & Carpi, 2005)。研究指出,干湿沉降到地表的氧化态汞能被还原并重新释放大气中(Ericksen et al., 2005; Xin et al., 2007a)。

3.2.1 地表裸露土壤向大气排汞的机理和影响因素已较清楚 地表裸露土壤汞释放通量受多种因素相互作用的影响,包括:

(1)地表基质的汞含量。研究表明,地表汞释放通量与基质汞含量呈对数正线性关系(Coolbaugh et al., 2002; Schroeder et al., 2005),这说明随着地表基质汞含量的升高,汞释放通量则会出现明显升高。

(2)辐射强度。大量的野外观测发现,地表汞释放通量和辐射强度之间存在显著的正线性相关关系(Carpi & Lindberg, 1997; Poissant & Casimir, 1998; Boudala et al., 2000; Zhang et al., 2001; Gustin et al., 2002a, b; Feng et al., 2005; Fu et al., 2008)。而实验室的研究表明(Bahlmann et al., 2004; Moore & Carpi, 2005),在恒定温度和其他环境条件的情况下,辐射强度的增加确实能显著提高土壤汞的释放通量。研究还表明(Moore & Carpi, 2005),在全部辐射的波谱内,只有紫外波段的辐射才是最主要的影响因素,而其他波段辐射的影响很小。这表明,土壤中二价汞的光致还原作用是土壤向大气排汞的驱动力(Feng et al., 2005)。

(3)土壤和大气温度。Moore和 Carpi(2005)通过室内试验研究指出,土壤温度的升高,能够促进汞释放通量增强。此外,Fu等(2008)通过对避光条件下汞释放通量日变化的研究指出,土壤温度可能也是一个重要影响因素。在特殊的环境条件下,比如森林(辐射强度波动大且地表微生物活动较强),温度对汞释放通量的影响就比辐射强度明显(Choi & Holsen, 2009)。

(4)风速。风速对地表汞释放通量的影响主要是通过改变地表湍流状况实现的。许多野外观测发现,土壤汞释放通量与风速呈正相关关系,说明风速的增强能够促进土壤汞的解吸附过程,从而促进汞的释放(Lindberg et al., 1999; Wallschläger et al., 1999; Gillis & Miller, 2000)。不过,风速的促进作用可能受到其他条件的制约。研究发现,高汞土壤汞释放通量对风速的响应较为明显,而风速对低汞含量土壤的汞释放通量影响就很小(Gustin et al., 1997; Poissant et al., 1999)。不过,目前所采用的动力学通量箱法对研究风速的影响作用是有很大局限的。有研究表明,通量箱法测定结果和实际值的偏差会随风速的增大而增大(Gillis & Miller, 2000)。

(5)大气汞含量。研究指出,土壤汞释放通量取决于壤中气和大气汞含量的梯度(Zhang et al., 2002),这意味着土壤的汞释放通量会因大气汞含量的升高而受到抑制(Gillis & Miller, 2000)。Xin和 Gustin(2007)的研究发现低汞含量的土壤会随大气汞含量的升高而出现线性降低,甚至出现明显沉降。不过,随着人为活动汞释放的增加,大气汞含量

会出现显著的升高和波动, 因此会导致个别沉降事件的发生。比如, Wang等 (2007)和 Fu等 (2008)对务川汞矿区和贡嘎山地区的研究表明, 人为汞释放强度的增强, 会导致明显的大气汞向地表的沉降。

除上述因素外, 土壤汞释放通量还受到其他多种因素的影响。比如, 土壤水分和 pH的升高都能一定程度上促进土壤汞的释放 (Lindberg et al., 1999; Gillis & Miller, 2000; Johnson et al., 2003; Gustin & Stamenkovic, 2005), 而土壤有机质则对汞释放通量具有一定抑制作用 (Maclair et al., 2008)。此外, 大气氧化还原特性 (如 O_3浓度)、土壤铁锰离子和铝氧化物含量、土壤类型对汞释放通量也有一定影响。总的来说, 目前对裸露土壤向大气排汞机理和影响因素的认识已较为清楚。

3.2.2 目前对植被与大气间汞的交换过程和机理认识还不清楚 Lindberg等 (1998, 2002)采用微气象梯度法测定森林汞释放通量范围为 8 ~ 37 ng·m^{-2}·h^{-1}, 表现为大气汞的净源; 同时森林汞释放是由植物释放占主导, 而土壤排汞的贡献很小。在此基础上, Shetty等 (2008)采用土壤溶液的汞含量和植被的蒸腾速率估算了亚洲地区植被每年向大气的排汞通量, 结果显示, 亚洲的植被汞释放通量是大气汞的一个重要来源, 年均释放量约为 630 t。Quan等 (2008)采用生物源排放量推估模型估算的我国植被每年的大气排汞量约为 79 ~ 177 t。由于对植被与大气间汞的交换机理还认识不清, 上述研究结果受到一些置疑。例如, 利用通量袋法测定结果表明, 植物叶片是大气汞的汇, 平均沉降通量为 0.4 ~ 1 ng·m^{-2}·h^{-1} (面积为叶片面积) (Zhang et al., 2005; Poissant et al., 2008)。另有研究指出, 植物叶片对大气汞的吸收可能是植物叶片中汞的唯一来源 (Ericksen & Gustin, 2004; Greger et al., 2005; Bushey et al., 2008; Stamenkovic & Gustin, 2009), 这意味着植被可能是大气汞的汇。Harman等 (2009)利用模型估算了美国大气汞向叶片的沉降通量为 15 t·a^{-1}。

由于目前对植被与大气间汞交换机理的认识还很欠缺, 无法判断植被是大气汞的源还是汇。全球大部分的陆地表面为植被所覆盖, 显然只有深入了解植被与大气间汞的交换机理和交换通量, 才能正确估算全球地表向大气的自然排汞通量。因此, 汞在土壤-植物-大气间的迁移转化规律将是今后研究工作的重点之一。

3.2.3 大气汞沉降对地表自然排汞过程的影响还不清楚 地表的汞除了来源于基岩风化过程 (地质源)外, 大气沉降源源不断向地表输入汞 (Nater & Grigal, 1992)。有研究表明, 大气沉降的汞主要在土壤有机质层即土壤 A层蓄积 (Fitzgerald et al., 1998; St Louis et al., 2001)。在远离自然汞富集地区如汞矿化带和人为汞污染源区, 土壤中汞大部分来源于大气汞的沉降 (Wiener et al., 2006)。由于工业化过程人为活动向大气排放大量的汞, 目前全球土壤中汞含量与工业革命前比有显著的增长 (Mason et al., 1994)。但是, 除了在地表土壤中蓄积外, 有多少汞重新释放到大气无法确定。Ericksen等 (2005)在美国沙漠地区开展了大气沉降汞有多少会重新释放到大气的实验研究, 在 4 m^{2}沙漠土壤中加入一定量的只含单一汞同位素^{198}Hg的$^{198}HgCl_2$溶液, 利用动力学通量箱法测定土壤向大气的排汞通量, 尤其是测定了过剩^{198}Hg (样品中^{198}Hg减去自然界中^{198}Hg的量)的释放通量, 结果表明, 只有 6%的加入汞在 1年时间内重新释放到大气中。由于沙漠土壤中有机质含量很低, 加入的汞会随溶液渗透到光照无法达到的土壤深部, 因此加入的汞无法被光还原为单质汞, 从而无法释放到大气中。这一研究结果可能在富含有机质的土壤并不适用, 因为土壤表层有机质会吸附大气降水中的汞, 使其在表层土壤富集。表层土壤的汞容易被光质还原, 重新释放到大气。但目前有关大气汞沉降对其他类型地表排汞的影响还不清楚。弄清大气汞沉降对不同地表类型向大气排汞通量的贡献量, 将有助于认识新沉降汞的再释放占自然排汞通量的比例, 从而为人为活动减排政策的制定提供重要的理论依据。

4 测定地表向大气自然排汞通量技术手段的研究进展与展望

微气象方法是近年来发展起来的测定地表界面与大气间微量气体交换通量的新方法。微气象方法 (micrometeorological methods)是通过测定界面附近的湍流状况和大气微量气体含量的垂直变化进而推导出界面-大气间的微量气体交换通量。具有原位且对地表无干扰的特点, 在测定风速和风向波动的基础上得到湍流转换系数, 即 "涡旋扩散系数 "。微气象学方法能获得一块区域 (即通量足迹或源区)的平均表面通量。由于测量过程基本对被测对象无影响, 因此, 微气象法比起通量箱法有许多优点, 比

如可以代表较大的空间尺度和进行长时间的测量。

测量大气微量气体通量的微气象学方法主要有3类(表 3),根据其实施的约束条件增加的顺序分别为:(1)涡旋相关法(eddy covariance method, EC);(2)弛豫涡旋积累法(relaxed eddy accumulation, REA);(3)通量梯度法(flux gradient methods),包括修正的波文比法(modified Bowen ratio, MBR)。

以上各种微气象学方法中最精确的是涡旋相关法,它是一种通过计算物理量的脉动与风速脉动的协方差获得湍流输送量(湍流通量)的方法。这种方法需要在某个特定高度上,用快速响应超声风速仪测定风速的瞬时高频波动,并且同步测定痕量气体含量高频波动,这称之为涡旋相关(一般频率为10 Hz)。当前,已经有了能够快速、简单和可靠测定一些微量气体(如 CO_2和 H_2O蒸汽)的设备,它们运行时无需人员照看。虽然 Bauer等(2002)提议用2台激光诱导荧光光谱仪的涡旋相关法来测定汞通量,然而,现在还未见相关的报道。该提议的设备太大,并且很难运输和维护。因此,目前为止,利用涡旋相关法研究地表界面与大气间汞的交换通量难度较大。

第二种微气象学方法,弛豫涡旋积累法(REA)。当微量气体的测定只有时间分辨率较低的仪器时,在涡旋相关理论基础上发展了弛豫涡旋积累法。弛豫涡旋积累法是利用一个快速响应的垂直风速感应器(一般是超声风速计)测量垂直风速脉动,通过电磁阀系统的开合,将上升气流与下降气流以恒定的流速分别采集在 2个取样袋中,再分别测定 2个取样袋中气体含量。最后,通过上升气流和下降气流含量差及垂直风速的标准偏差计算通量。目前,应用 REA技术在很多区域(大草原、森林林冠层、农田、填埋场、冰架、雪域等)对很多微量气体(NH_3、HNO_3、温室气体、DMS、BVOC等)和颗粒物的通量都进行了测量(Sutton et al., 2001; Zemmelink et al., 2004; Graus et al., 2006; Haapanala et al., 2006; Pattey et al., 2006; Myles et al., 2007)。但国际上,运用这种技术来研究地表界面与大气间汞的交换通量的工作也才刚刚起步。而在我国,只有北京大学朱彤教授的研究组利用这种技术测定挥发性有机污染物地表界面与大气间的交换通量(Zhu et al., 1999, 2000)。

第三种方法,通量梯度法,认为湍流以相同的条件传输不同的气体。利用这一假设,用微气象学方法在界面以上两个或者更多的高度上同步测定汞的含量,可以用于定量垂直湍流混合速率。这些变量结合在一起就可以进行大气和界面之间的汞通量计算。作为典型的通量梯度方法,修正的波文比法(MBR)(Lindberg et al., 1995),先通过测定一种较为容易测定的示踪剂(如 CO_2、H_2O)的通量、涡旋相关示踪剂以及汞在多个不同高度的浓度梯度,来计算汞的通量。这一技术依赖于精确的测定一段时间内平均的、非常小的汞含量梯度。梯度方法要求对微量气体分析检测限要比 REA法高得多,因此目前该方法的精度较差。

由此可见,弛豫涡旋积累法(REA)有望成为研究地表界面与大气间汞交换通量的方法。

2000年以来,美国和加拿大科学家联合在加拿大安大略省西北试验湖区(Experimental Lake Area)的 658湖,开展了纯单一汞同位素的加入实验研究(Mercury Experiment To Assess Atmospheric Loading In Canada and the United States, METAALICUS项目),以确定大气汞沉降通量的变化如何影响湖泊鱼体汞含量。如图 3所示,科研人员在上游高地、上游湿地和湖面分别加入 3种单一汞同位素 ^{202}Hg、^{200}Hg和 ^{198}Hg,最终通过测定鱼体这 3种汞同位素的过剩量来确定大气汞沉降通量的变化是通过何种渠道影响鱼体汞含量。该项目的部分成果已发表

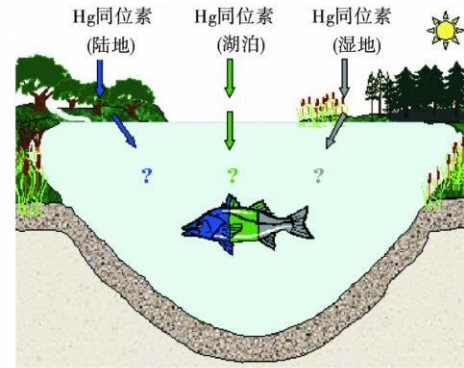

图 3 METAALICUS项目利用单一汞同位素加入方法定量大气汞的直接沉降、上游高地径流及湿地径流带入湖泊的汞对鱼体汞含量的贡献

Fig. 3 In METAALICUS project, mercury isotopes were added into a lake system to quantify the contribution of Hg in fish from direct deposition, upland and wetland from the upstream of the lake

资料来自项目网页 http://www.biology.ualberta.ca/old_site/metaalicus/metaalicus.htm

(Hintelmann et al., 2002; Babiarz et al., 2003; Amyot et al., 2004; Branfireun et al., 2005; Chadwick et al., 2006; Poulain et al., 2006; Harris et al., 2007; Clarisse et al., 2009)。项目最终成果在美国科学院院刊(PNAS)上发表(Harris et al., 2007)。研究证实,大气汞沉降通量的变化会改变鱼体汞的含量。同时,如前如述, Ericksen等(2005)利用单一汞同位素加入法,研究了大气湿沉降的汞对沙漠地区土壤汞的再释放通量的影响。这种单一汞同位素的加入技术为研究植被与大气汞的交换机理及大气汞沉降再释放的控制因素提供了很好的技术参考。随着技术手段的进步,目前已具备了开展地表自然排汞及先前排汞沉降后的再释放过程、机理和通量研究的各方面条件。

参考文献

Amyot M, Southworth G, Lindberg SE, et al. 2004. Formation and evasion of dissolved gaseous mercury in large enclosures amended with ($HgCl_2$)-Hg-200. Atmospheric Environment, **38**: 4279—4289.

Babiarz CL, Hurley JP, Krabbenhoft DP, et al. 2003. A hypolimnetic mass balance of mercury from a dimictic lake: Results from the METAALICUS project. Journal De Physique IV, **107**: 83—86.

Bahlmann E, Ebinghaus R, Ruch W. 2004. Influence of solar radiation on mercury emission fluxes from soils. RMZ Materials and Geoenvironment, **51**: 787—790.

Bahlmann E, Ebinghaus R, Ruck W. 2006. Development and application of a laboratory flux measurement system (LFMS) for the investigation of the kinetics of mercury emissions from soils. Journal of Environmental Management, **81**: 114—125.

Bauer D, Campuzano-Jost P, Hynes AJ. 2002. Rapid ultrasensitive detection of gas phase elemental mercury under atmospheric conditions using sequential two-photon laser induced fluorescence. Journal of Environmental Monitoring, **4**: 339—343.

Boudala FS, Folkins I, Beauchamp S, et al. 2000. Mercury flux measurements over air and water in Kejimkujik National Park, Nova Scotia. Water, Air, and Soil Pollution, **122**: 183—202.

Branfireun BA, Krabbenhoft DP, Hintelmann H, et al. 2005. Speciation and transport of newly deposited mercury in a boreal forest wetland: A stable mercury isotope approach. Water Resources Research, **41**: DOI: 10.1029/2004WR003219.

Bushey JT, Mallana AG, Montesdeoca MR, et al. 2008. Mercury dynamics of a northern hardwood canopy. Atmospheric Environment, **42**: 6905—6914.

Carpi A, Lindberg SE. 1997. Sunlight-mediated emission of elemental mercury from soil amended with municipal sewage sludge. Environmental Science and Technology, **31**: 2085—2091.

Carpi A, Lindberg SE. 1998. Application of a Teflon (TM) dynamic flux chamber for quantifying soil mercury flux: Tests and results over background soil. Atmospheric Environment, **32**: 873—882.

Carpi A, Chen YF. 2002. Gaseous elemental mercury fluxes in New York City. Water, Air and Soil Pollution, **140**: 371—379.

Chadwick SP, Babiarz CL, Hurley JP, et al. 2006. Influences of iron, manganese, and dissolved organic carbon on the hypolimnetic cycling of amended mercury. Science of the Total Environment, **368**: 177—188.

Choi HD, Holsen TM. 2009. Gaseous mercury fluxes from the forest floor of the Adirondacks. Environmental Pollution, **157**: 592—600.

Clarisse O, Foucher D, Hintelmann H. 2009. Methylmercury speciation in the dissolved phase of a stratified lake using the diffusive gradient in thin film technique. Environmental Pollution, **157**: 987—993.

Coolbaugh MF, Gustin MS, Rytuba JJ. 2002. Annual emissions of mercury to the atmosphere from natural sources in Nevada and California. Environmental Geology, **42**: 338—349.

Eckley CS, Gustin MS, Lin CJ, et al. 2010. The influence of dynamic chamber design and operating parameters on calculated surface-to-air mercury fluxes. Atmospheric Environment, **44**: 194—203.

Eckley CS, Branfireun B. 2008. Gaseous mercury emissions from urban surfaces: Controls and spatiotemporal trends. Applied Geochemistry, **23**: 369—383.

Engle MA, Gustin MS, Zhang H, 2001. Quantifying natural source mercury emissions from the Ivanhoe Mining District, north-central Nevada, USA. Atmospheric Environment, **35**: 3987—3997.

Ericksen JA, Gustin MS. 2004. Foliar exchange of mercury as a function of soil and air mercury concentrations. Science of the Total Environment, **324**: 271—279.

Ericksen JA, Gustin M, Lindberg S, et al. 2005. Assessing the potential for re-emission of mercury deposited in precipitation from arid soils using stable isotopes. Environmental Science and Technology, **39**: 8001—8007.

Ericksen JA, Gustin MS, Xin M, et al. 2006. Air/soil exchange of mercury from background soils in the United States. Science of the Total Environment, **366**: 851—863.

Ericksen JA, Gustin MS. 2006. Air-surface exchange of mercury with soils amended with ash materials. Journal of the Air and Waste Management Association, **56**: 977—992.

Feng X, Wang S, Qiu G, et al. 2005. Total gaseous mercury emissions from soil in Guiyang, Guizhou, China. Journal of Geophysical Research, **110**: D14306, doi: 10.1029/2004JD005643.

Ferrara R, Maserti BE, Anderson M, et al. 1998. Atmospheric

mercury concentrations and fluxes in the Almaden district (Spain). Atmospheric Environment, 32: 3897—3904.
Ferrara R, Mazzolai B, 1998. A dynamic flux chamber to measure mercury emission from aquatic systems. Science of the Total Environment, 215: 51—57.
Fitzgerald WF, Engstrom DR, Mason RP, et al, 1998. The case for atmospheric mercury contamination in remote areas. Environmental Science and Technology, 32: 1—7.
Fu X, Feng X, Wang S, 2008. Exchange fluxes of Hg between surfaces and atmosphere in the eastern flank of Mount Gongga, Sichuan province, southwestern China. Journal of Geophysical Research, 113: D20306, doi: 10.1029/2008JD009814.
Gabriel MC, Williamson D, 2008. Some insight into the influence of urban ground surface properties on the air-surface exchange of total gaseous mercury. Applied Geochemistry, 23: 794—806.
Gillis AA, Miller DR, 2000. Some local environmental effects on mercury emission and absorption at a soil surface. Science of the Total Environment, 260: 191—200.
Graus M, Hansel A, Wisthaler A, et al, 2006. A relaxed-eddy-accumulation method for the measurement of isoprenoid canopy-fluxes using an online gas-chromatographic technique and PTR-MS simultaneously. Atmospheric Environment, 40: S43—S54.
Graydon JA, St Louis VL, Lindberg SE, et al, 2006. Investigation of mercury exchange between forest canopy vegetation and the atmosphere using a new dynamic chamber. Environmental Science and Technology, 40: 4680—4688.
Greger M, Wang Y, Neuschulz C, 2005. Absence of Hg transpiration by shoot after Hg uptake by roots of six terrestrial plant species. Environment Pollution, 134: 201—208.
Gustin MS, Taylor JGE, Maxey RA, 1997. Effect of temperature and air movement on the flux of elemental mercury from substrate to the atmosphere. Journal of Geophysical Research, 102: 3891—3898.
Gustin MS, Lindberg SE, Austin K, et al, 2002a. Assessing the contribution of natural sources to regional atmospheric mercury budgets. Science of the Total Environment, 259: 61—71.
Gustin MS, Biester H, Kim CS, 2002b. Investigation of the light-enhanced emission of mercury from naturally enriched substrates. Atmospheric Environment, 36: 3241—3254.
Gustin MS, Stamenkovic J, 2005. Effect of watering and soil moisture on mercury emissions from soils. Biogeochemistry, 76: 215—232.
Haapanala S, Rinne J, Pystynen KH, et al, 2006. Measurements of hydrocarbon emissions from a boreal fen using the REA technique. Biogeosciences, 3: 103—112.
Harris RC, Rudd JWM, Amyot M, et al, 2007. Whole-ecosystem study shows rapid fish-mercury response to changes in mercury deposition. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 104: 16586—16591.
Harman JS, Weisberg PJ, Pillai R, et al, 2009. Application of a rule-based model to estimate mercury exchange for three background biomes in the continental United States. Environmental Science and Technology, 43: 4989—4994.
He J, Tan H, Sommar J, et al, 1998. Mercury pollution in a mining area of Guizhou, China: Fluxes over contaminated surfaces and concentrations in air, biological and geological samples. Toxicology and Environmental Chemistry, 67: 225—236.
Hintelmann H, Harris R, Heyes A, et al, 2002. Reactivity and mobility of new and old mercury deposition in a Boreal forest ecosystem during the first year of the METAALICUS study. Environmental Science and Technology, 36: 5034—5040.
Jaffe D, Prestbo E, Swartzendruber P, et al, 2005. Export of atmospheric mercury from Asia. Atmospheric Environment, 39: 3029—3038.
Johnson DW, Benesch JA, Gustin MS, et al, 2003. Experimental evidence against diffusion control of Hg evasion from soils. Science of Total Environment, 304: 175—184.
Kim KH, Kim MY, Lee G, 2001. The soil-air exchange characteristics of total gaseous mercury from a large scale municipal landfill area. Atmospheric Environment, 35: 3475—3493.
Kock HH, Bieber E, Ebinghaus R, et al, 2005. Comparison of long-term trends and seasonal variations of atmospheric mercury concentrations at the two European coastal monitoring stations Mace Head, Ireland, and Zingst, Germany. Atmospheric Environment, 39: 7549—7556.
Koman D, Horvat M, 2010. A laboratory based experimental study of mercury emission from contaminated soils in the River Idrijca catchment. Atmospheric Chemistry and Physics, 10: 1417—1426.
Kuiken T, Zhang H, Gustin M, et al, 2008. Mercury emission from terrestrial background surfaces in the eastern USA, Part I: Air/surface exchange of mercury within a southeastern deciduous forest (Tennessee) over one year. Applied Geochemistry, 23: 345—355.
Lamborg CH, Fitzgerald WF, O'Donnell J, et al, 2002. A non-steady-state compartmental model of global-scale mercury biogeochemistry with interhemispheric atmospheric gradients. Geochimica et Cosmochimica Acta, 66: 1105—1118.
Lindberg SE, Kim KH, Meyers TP, et al, 1995. Micrometeorological gradient approach for quantifying air-surface exchange of mercury vapor: Tests over contaminated soils. Environmental Science and Technology, 29: 126—135.
Lindberg SE, Hanson PJ, Meyers TP, et al, 1998. Air/surface exchange of mercury vapor over forests: The need for a reassessment of continental biogenic emissions. Atmospheric Environment, 32: 895—908.
Lindberg SE, Zhang H, Gustin MS, et al, 1999. Increases in mercury emissions from desert soils in response to rainfall and irrigation. Journal of Geophysical Research, 104:

21873—21878.
Lindberg SE, Dong W J, Meyers T. 2002. Transpiration of gaseous elemental mercury through vegetation in a subtropical wetland in Florida. Atmospheric Environment, **36**: 5207—5219.
Lindberg SE, Southworth GR, Bogle MA, et al. 2005. Airborne emissions of mercury from municipal solid waste. I. New measurements from six operating landfills in Florida. Journal of the Air & Waste Management Association, **55**: 859—869.
Lindberg SE, Bullock R, Ebinghaus R, et al. 2007. A synthesis of progress and uncertainties in attributing the sources of mercury in deposition. Ambio, **36**: 19—32.
Lindqvist O, Johansson K, Aastrup M, et al. 1991. Mercury in the Swedish environment. Water, Air and Soil Pollution, **55**: 1—261.
Magarelli G, Fostier AH. 2005. Influence of deforestation on the mercury air/soil exchange in the Negro River Basin, Amazon. Atmospheric Environment, **39**: 7518—7528.
Mason R, Fitzgerald WF, Morel MM. 1994. The biogeochemical cycling of elemental mercury: Anthropogenic influences. Geochimica et Cosmochimica Acta, **58**: 3191—3198.
Mauclair C, Layshock J, Carpi A. 2008. Quantifying the effect of humic matter on the emission of mercury from artificial soil surfaces. Applied Geochemistry, **23**: 594—601.
Moore C, Carpi A. 2005. Mechanisms of the emission of mercury from soil: Role of UV radiation. Journal of Geophysical Research, **110**: D24302, doi: 10.1029/2004JD005567.
Myles L, Meyers TP, Robinson L, 2007. Relaxed eddy accumulation measurements of ammonia, nitric acid, sulfur dioxide and particulate sulfate dry deposition near Tampa, FL, USA. Environmental Research Letters, **2**: DOI: 10.1088/1748—9326/2/3/034004.
Nacht DM, Gustin MS. 2004. Mercury emissions from background and altered geologic units throughout Nevada. Water, Air and Soil Pollution, **151**: 179—193.
Nater EA, Grigal DF. 1992. Regional trends in mercury distribution across the great lakes states, North central USA. Nature, **358**: 139—141.
Pacyna EG, Pacyna JM, Steenhuisen F, et al. 2006. Global anthropogenic mercury emission inventory for 2000. Atmospheric Environment, **40**: 4048—4063.
Pacyna EG, Pacyna JM, Sundseth K, et al. 2010. Global emission of mercury to the atmosphere from anthropogenic sources in 2005 and projections to 2020. Atmospheric Environment, **44**: 2487—2499.
Pattey E, Strachan IB, Desjardins RL, et al. 2006. Application of a tunable diode laser to the measurement of CH_4 and N_2O fluxes from field to landscape scale using several micrometeorological techniques. Agricultural and Forest Meteorology, **136**: 222—236.
Pirrone N, Mason R. 2009. Mercury Fate and Transport in the Global Atmosphere: Emissions, Measurements and Models. USA: Springer.
Poissant L, Casimir A. 1998. Water-air and soil-air exchange rate of total gaseous mercury measured at background sites. Atmospheric Environment, **32**: 883—893.
Poissant L, Pilote M, Casimir A. 1999. Mercury flux measurements in a naturally enriched area: Correlation with environmental conditions during the Nevada Study and Tests of the Release of Mercury From Soils (STORMS). Journal of Geophysical Research, **104**: 21845—21857.
Poissant L, Pilote M, Constant P, et al. 2004. Mercury gas exchanges over selected bare soil and flooded sites in the bay St. Francois wetlands (Quebec, Canada). Atmospheric Environment, **38**: 4205—4214.
Poissant L, Pilote M, Yumvihoze E, et al. 2008. Mercury concentrations and foliage/atmosphere fluxes in a maple forest ecosystem in Quebec, Canada. Journal of Geophysical Research, **113**: D10307, doi: 10.1029/2007JD009510.
Poulain AJ, Orihel DM, Amyot M, et al. 2006. Relationship to aquatic between the loading rate of inorganic mercury ecosystems and dissolved gaseous mercury production and evasion. Chemosphere, **65**: 2199—2207.
Quan J N, Zhang X S, Shang G S. 2008. Estimation of vegetative mercury emissions in China. Journal of Environmental Sciences, **20**: 1070—1075.
Schroeder WH, Beauchamp S, Edwards G, et al. 2005. Gaseous mercury emissions from natural sources in Canadian landscapes. Journal of Geophysical Research, **110**: D18302, doi: 10.1029/2004JD005699.
Schroeder WH, Munthe J, Lindqvist O. 1989. Cycling of mercury between water, air and soil compartments of the environment. Water, Air and Soil Pollution, **48**: 337—347.
Schroeder WH, Munthe J. 1998. Atmospheric mercury: An overview. Atmospheric Environment, **32**: 809—822.
Shetty SK, Lin CJ, Street DG, et al. 2008. Model estimate of mercury emission from natural sources in East Asia. Atmospheric Environment, **42**: 8672—8685.
St Louis VL, Rudd JWM, Kelly CA, et al. 2001. Importance of the forest canopy to fluxes of methyl mercury and total mercury to boreal ecosystems. Environmental Science and Technology, **35**: 3089—3098.
Stamenkovic J, Gustin MS. 2009. Nonstomatal and stomatal uptake of atmospheric mercury. Environmental Science and Technology, **43**: 1367—1372.
Steffen A, Schroeder W, Macdonald R, et al. 2005. Mercury in the Arctic atmosphere: An analysis of eight years of measurements of GEM at Alert (Canada) and a comparison with observations at Amderma (Russia) and Kuujjuarapik (Canada). Science of the Total Environment, **343**: 185—198.
Street DG, Hao JM, Wu Y, et al. 2005. Anthropogenic mercury emissions in China. Atmospheric Environment, **39**: 7789—7806.
Sutton MA, Milford C, Nemitz E, et al. 2001. Biosphere-at

mosphere interactions of ammonia with grasslands: Experimental strategy and results from a new European initiative. Plant and Soil, 228: 131-145.

Wallschlager D, Turner RR, London J, et al. 1999. Factors affecting the measurement of mercury emissions from soils with flux chambers. Journal of Geophysical Research-Atmosphere, 104: 21859-21871.

Wang DY, He L, Shi XJ, et al. 2006. Release flux of mercury from different environmental surfaces in Chongqing, China. Chemosphere, 64: 1845-1854.

Wang SF, Feng XB, Qiu GL, et al. 2005. Mercury emission to atmosphere from Lanmuchang Hg-Tl mining area, Southwestern Guizhou, China. Atmospheric Environment, 39: 7459-7473.

Wang SF, Feng XB, Qiu GL, et al. 2007. Mercury concentrations and air/soil fluxes in Wuchuan mercury mining district, Guizhou province, China. Atmospheric Environment, 41: 5984-5993.

Wang X, Zhang L, Li GH, et al. 2010. Mercury emission and speciation of coal-fired power plants in China. Atmospheric Chemistry and Physics, 10: 1183-1192.

Wiener JG, Knights BC, Sandheinrich MB, et al. 2006. Mercury in soils, lakes, and fish in Voyageurs National Park (Minnesota): Importance of atmospheric deposition and ecosystem factors. Environmental Science & Technology, 40: 6261-6268.

Wu Y, Wang SX, Street DG, et al. 2006. Trends in anthropogenic mercury emissions in China from 1995 to 2003. Environmental Science and Technology, 40: 5312-5318.

Xiao ZF, Munthe J, Schroeder WH, et al. 1991. Vertical fluxes of volatile mercury over soil and lake surface in Sweden. Tellus, 43B: 267-279.

Xin M, Gustin MS, Jonhson D. 2007. Laboratory investigation of the potential for re-emission of atmospherically derived Hg from soils. Environmental Science and Technology, 41: 4946-4951.

Xin M, Gustin M. 2007. Gaseous elemental mercury exchange with low mercury containing soils: Investigation of controlling factors. Applied Geochemistry, 22: 1451-1466.

Yan NQ, Qu Z, Chi Y, et al. 2009. Enhanced elemental mercury removal from coal-fired flue gas by sulfur-chlorine compounds. Environmental Science & Technology, 43: 5410-5415.

Zemmelink HJ, Gieskes WWC, Klaassen W, et al. 2004. Relaxed eddy accumulation measurements of the sea-to-air transfer of dimethylsulfide over the northeastern Pacific. Journal of Geophysical Research-Oceans, 109. DOI: 10.1029/2002JC001616.

Zhang H, Lindberg SE, Marsik FJ, et al. 2001. Mercury air/surface exchange kinetics of background soils of the Tahquamenon river watershed in the Michigan upper peninsula. Water, Air, and Soil Pollution, 126: 151-169.

Zhang H, Lindberg SE, Barnett MO, et al. 2002. 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, 36: 835-846.

Zhang H, Poissant L, Xu X, et al. 2005. Explorative and innovative dynamic flux bag method developed and tested for mercury air-vegetation gas exchange fluxes. Atmospheric Environment, 39: 7481-7493.

Zhu T, Pattey E, Desjardins RL, 2000. Relaxed eddy-accumulation technique for measuring ammonia volatilization. Environmental Science & Technology, 34: 199-203.

Zhu T, Wang D, Desjardins RL, et al. 1999. Aircraft-based volatile organic compounds flux measurements with relaxed eddy accumulation. Atmospheric Environment, 33: 1969-1979.

作者简介 冯新斌, 男, 1968年生, 主要从事汞的地球化学研究。E-mail: fengxinbin@vip.skleg.cn

责任编辑 魏中青