

关于沉降物中汞来源的进展和不确定性的综合分析

A Synthesis of Progress and Uncertainties in Attributing the Sources of Mercury in Deposition

大气汞来源问题专家组：

Steve Lindberg, Russell Bullock, Ralf Ebinghaus, Daniel Engstrom, 冯新斌, William Fitzgerald, Nicola Pirrone, Eric Prestbo, Christian Seigneur

作为第八届全球污染物汞问题国际会议的一部分，一组国际汞问题专家于2005年在威斯康星的麦迪逊召开了会议。会议的任务是讨论汞来源的科学依据研究现状。具体讲我们的关键问题是：对某一个指定地点，我们是否有把握确定局地、区域和全球的汞来源的相对份额、自然的相对于人为因素的汞排放和沉降。专家组综合分析了在过去10年来所发表的关于这个问题的最新研究情况，重点在以下4个主要研究课题：长期的人类活动影响的变化，当前的排放和沉降趋势，化学转换与循环，模拟与不确定性。在每一个课题中，专家组都得出一系列的结论，本文对此进行了描述。这些结论同时使得我们对问题的回答是“性质上是”，而这种资格取决于所愿意接受的不确定性水平。我们同意这种不确定性主要取决于尺度，以及我们所提出的问题在位于主要点源很近和很远的地方均可得到比较有信心的回答，假设“全球汞库”是被承认的“来源”。从生态系统暴露这个角度来看，很多感兴趣的区域则处于中间地带，带有最大程度的不确定性。

背景

沉降物中汞来源的重要性已被广泛认可，这对制定政策十分关键。国际专家小组于2005年7月在威斯康星州的麦迪逊召开了会议，讨论确定汞来源的科学状况。我们的主要问题是：在某一个假定区域，我们是否可以有信心地确定来自局地、区域和全球的汞来源，以及对汞沉降的自然和人类活动影响所造成的排放情况。

因为这次会议的参加者有几位是10年前那次会议的专家组成员^[1]，我们这次会议形成的文件可以说是对从上次会议以来所进行的测量和模拟工作的重大进展综述的一个更新。本文描述了这次综合分析的主要结论以及得出这些结论的基本原理。

定义

对于汞循环的研究已经成熟，研究文章现在也刊登在主要的地球科学杂志上。由于汞的生物地质化学循环与碳(C)、硫(S)和氮(N)很相似，专家组建议一些早期的关于汞循环的说法已经不能用了，对外界研究人员来说会造成混乱，在新的研究中应该加以避免。专家

组还认为一些广为使用的通用术语对汞控制政策的制定和执行会带来混乱。对于“全球背景汞”这一术语确实带来模糊的认识。这个术语意味着全球汞库完全是“天然的”，尽管广泛公认多数的（大概占2/3）汞的组成是由于人类活动引入全球汞循环的。为便于下面的讨论，专家组认为就下列定义取得一致意见十分重要（根据专家组1994年的内容加以更新）：

——人类活动影响导致的汞排放：直接的汞排放来自当前的人类活动。

——大气半衰期：化学种类的初始集中所要求的时间减少50%（一级释放过程，寿命半衰期的70%）。

——大气寿命（或滞留时间）：化学种类离散前在大气中停留的平均时间。

——大气汞损耗事件：在迅速的大气氧化反应减少气态元素汞(Hg⁰)的浓度，形成氧化气态和微粒汞，导致汞沉降的提高。

——双向表面通量：在出现气态汞(Hg⁰)双向越过空气/表层界面（土壤，植被，水）现象时的通量。不管这种通量是向上（排放）还是沉降（沉降）基本上属于同一个现象，尽管有时候被不同的因素所控制。

——全球来源，全球背景和全球汞库：术语全球背景汞关于人类活动影响的汞排放导致的沉降引起混淆。全球大气汞库是各种汞来源的混合（包括自然的和人类活动影响），初级和二级人类活动影响排放处于支配地位，即使在偏远的区域。全球背景浓度是指偏远区域的平均海平面大气中气态汞的浓度，目前测量的数据北半球为1.5~1.7ng/m³，南半球为1.1~1.3 ng/m³。术语“全球来源”应该避免使用，因为所有“局地来源”都有能力加入到全球汞库之中。

——汞的再释放：专家组建议反对继续使用这个术语。这个术语在1994年的报告中定义为从陆地到水面的生物和非生物过程排放到大气中，这种汞的汇集是先前由人类活动影响或自然活动造成的在地球表面的沉降的再运用。在释放的汞就是释放的汞。在很多情况下，不可能精确的阐明离开表面的汞的真正的来源。

——汞的物种形成：很大程度上在业务上定义的区别在各种化学的和物理形式的大气汞。这些包括气态的元素汞，反应的气态汞(RGM)，组成各种氧化的气态汞化合物；组成各种（一般不知道的）

汞化合物。

——自然源排放：运动到大气中的地质附着汞没有受到人类活动、天然生物和非生物过程的干扰。没有来自先前的由于人类活动影响而沉降的汞的干扰，怀疑这种排放是无法直接测量的，除非有新的火山活动。

全球汞循环及其来源

分清沉降到敏感感受体上的汞源需要清楚地了解全球汞循环的概念。全球范围的汞循环模型^[2]对环境中汞的习性和命运提供了一个很有用的看法。在过去的10年中取得了一些关于大气汞循环的动力和化学问题的认识。其中一个主要的进展就是对从极地到开阔大洋的偏远区域的RGM的出现和产生进行了试验性观测^[3-6]。其重要性是更多的关于从地球表面到大气下层之间的汞的动力循环可以通过修改的Mason Fitzgerald模型模拟来获得^[7]。

这些全球模型保留了其主要的特性，通过大气及其化学物理过程提供基本的媒介是的汞在环境中运动和交换。故关于汞循环的通量和储量的不确定性是我们所更新的看法的一部分。这些模拟最好要考虑2个范围试验的因素，可以提供不确定但很有用的生成假设和计划试验的框架。

所告诫的是通过Mason和Sheu模型所得出的通量与1994年MFM版本相比有很大的比变化(表1)。例如，人类活动影响导致的汞排放比先前所得出的每年20和10Mmol要小50%，与新估计的来源浓度和物种形成相一致^[8, 9]。

对于总的由于人类活动影响所导致的汞排放有±30%的不确定性。与人类有关的排放而进入全球汞库和局地沉降的总置信度在±50%上下。陆地汞的排放占所估计的陆地-空气通量的8Mmol/a，与先前MFM模拟的5Mmol/a相比有所增加。从在有限的地理区域到整个大陆区域所得结果的难度来看^[10]，这些种类有着高度的不确定性(大于±50%)。

活跃气态汞/气态元素汞(RGM/Hg⁰)在海-气界面的循环似乎很重要，从大洋返回到海表沉降量估计为13Mmol/a中的5.7Mmol/a。在陆地区域可比较的RGM/Hg⁰的动力包含在湿和干沉降通量的组合之中。大约3Mmol/a属于偏远的干沉降进入大地，这一项中包括与极地耗损事件有关的通量。与降水有关的汞沉降通量对于海洋和陆地库来说展现出±30%~50%的不确定性；干沉降既有更大的不确定性。

大气中汞的负担在更新的全球汞模型中没有显示什么变化。汞在全球汞库中的平均滞留时间大约为0.75年(在MFM模型中显示为1年)，在这个估计中的不确定性因子为2。这个全球的展望与最近有关汞快速氧化动力的报告提供了一个有趣的对照，导致估计汞在某种特定情况下的滞留时间更短(例如，极地区域、海洋边界层(MBL)，对流层上部)，正如在下面有关汞的沉降机制和来源的讨论那样。这里强调了全球循环的复杂性，并且提出了汞从自然表面排放保持全球汞库中的重要性。文章还提出气态汞的寿命应该认为是区域性的而不是全球变化的^[11]。

全球循环中的历史性人类活动影响趋势

从Mason和Sheu模型^[12]中对工业化前的模拟与图1中所示的现代情况并列。因为这种模拟在内部是一致的，似乎汞来源的相对浓度和沉降也许可以得到比实际通量更好的抑制。因此，今天的全球汞循环已经被有关人类活动从地球表面深层的地质储藏的转移进行了很大的改变，特别是自从工业化时代的开始(大约1850年)。

关于长期变化的证据来自保留在湖泊沉积物中汞沉降的历史纪录，除此之外也有在泥炭和冰川中的沉降。虽然这些历史档案是大气沉降的综合纪录器，也有大量的试验和观测证据来验证他们的可靠性^[13]。从南北半球的偏远地区所获得的越来越多的岩芯纪录表明自工业化以来^[14-17]汞沉降增加了3倍(2~4倍)。这种数据的集中很重要，因为他提出了在全世界由于人类活动影响所导致的同样程度的汞通量的变化，即使现代的汞沉降展示出很大的时空变化。

如果承认这些模型的假设，可以说工业化前的汞沉降要比现在的沉降少3倍，在工业化前的汞收支受自然排放通量的支配。这两个模型的比较(现代的和工业化前的)提出来自陆地和海洋现代汞排放通量的一半是基于人类活动影响所导致的。人类影响汞的地球表面循环占大约现在大气输入的1/3，新的点源释放和自然排放(陆地和海洋)各占1/3。

模型的设想中没有大气滞留时间的变化，但是有可能增加的大气臭氧的浓度导致了高速度的当代汞沉降，至少在局地^[17]，也许在全球(然而，其它氧化剂，如氢氧根可能没有同样的增加)。如果是这种情况，这意味着在工业化前有较慢的大气汞循环(相对于今天)，反过来也要求有比现在的工业化前时代的模型中表明的较大的大气汞库。

在偏远陆地区域由于人类活动导致的汞沉降的量级的变化从大湖沉降纪录看得到了很好的抑制，不确定性为30%(增加为3±1倍)。由于纪录太少，南半球的趋势缺乏可靠性，对这些地方需要另外的测

表1 当前全球汞通量的模型估计

排放	MS'(Mmol/a)	MFM'(Mmol/a)	沉降	MS'(Mmol/a)	MFM'(Mmol/a)
直接人为 陆地排放 ¹	12	20	海洋湿沉降	9.7	10
	8	5	海洋干沉降	5.7	
海洋排放(逃脱) ²	13	10	偏远陆地湿沉降	10.0	15
总量	33	35	偏远陆地干沉降	2.9	
			局地陆地沉降	4.7	10
			总量	33	35

注：MS指Mason和Sheu模型，MFM指Mason Fitzgerald模型。

¹来自文献7；

²来自文献2；

*陆地和海洋排放项包括最初人为排放的汞很大的部分(大约50%)。

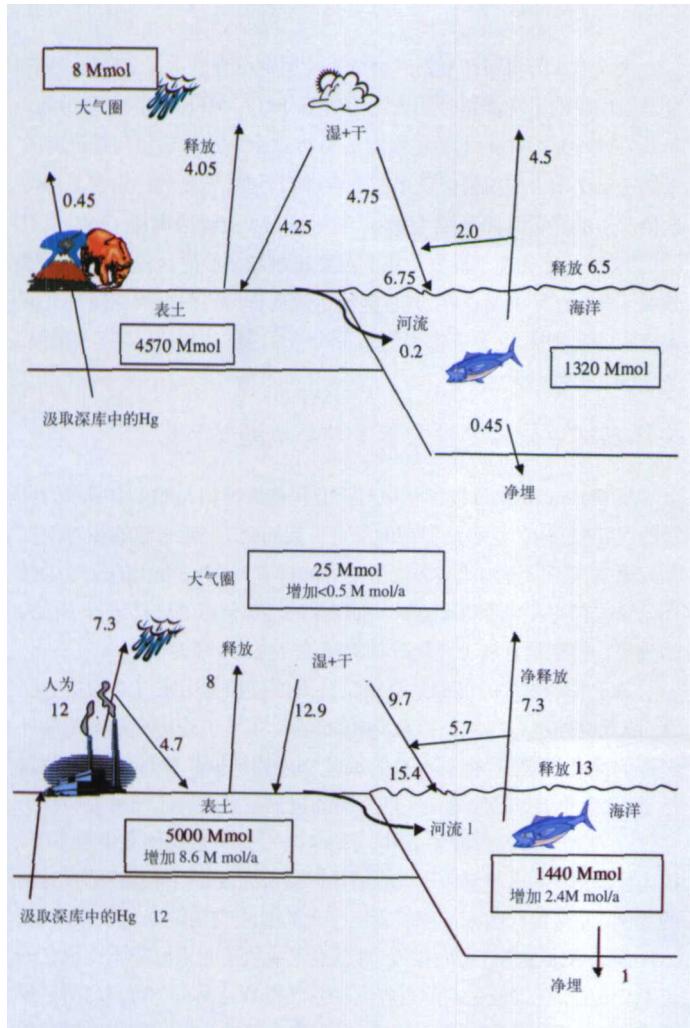


图1 工业化前（上图）和现代（下图）全球汞通量和汞库：通量单位Mmol/a（选自Mason和Sheu^[2]，陆地“逃脱”应该为“释放”）。经美国地球物理联合会同意引用

点来巩固现在的估计。此外，一些欧洲的泥炭岩芯纪录和来自Freemont冰川的单一的冰芯剖面（美国怀俄明州）显示，早期的大量沉降的增加（10~30倍）意味着工业化前的变化在汞排放中的重要意义，可能与早期的汞开采和冶金活动有关^[18~20]。

在最后的分析中，岩芯记录是大气汞的复杂的处理器，在解释过程中需要谨慎。沉降过程，例如沉降后的移动和成岩作用，年代测定的不准确，在这些测点中（和测点内）自然的可变性，通过一个或几个岩芯来进行太多的判断是不明智的。特别是对那些时间尺度长（千年），控制汞掩埋的因素可能变化的地方确实如此。

全球尺度减少排放的沉降响应

由于从地球表面层大储藏中的汞的排放，人类活动影响导致的输入的减少将不会产生汞沉降的现行减少，特别那些偏远地区主要受来自全球汞库输入的支配。沉降的下降期待于滞后排放的减少，取决于全球汞库对输入变化的响应时间。由于汞在大气和海洋表层（0~100m）的迅速循环，这些汞库应该保持几年的稳定，期望减少其负荷。海洋温跃层中较大的和更慢的循环汞储蓄可以延迟相应1到2个世纪。可是，大气通量延迟的净效应应该很小，使得温跃层的由于人类活动影响而导致的汞富集适度（2%）^[17]。

陆地土壤汞库减少汞排放的响应不是很明显。尽管在全球土壤剖

面因人类活动影响导致的水库汞储蓄汞的输入净变化不大（整个工业化时期为10%），大部分活跃的循环汞居留在土壤上层几毫米到几厘米内^[21]，这里由于人类活动影响导致的汞富集远远大于土壤的蓄积^[1]。如果从这个近表层库的汞排放速率很高，那么陆地排放的变化可以延迟减少人类活动影响导致的汞加载很多年。另外，如果陆地表层排放很大程度上是由于在当代沉降中气态元素汞Hg⁰的生产所驱动的，正如最近的试验所提出的用汞同位素的增加^[22~24]，那么土壤表层蓄积可以实际上代表汞输入的长期的接收器，汞的表层的排放期望能跟随汞沉降而逐步减少。

汞沉降速度对靠近人类活动影响源的排放减少的响应比偏远地区更迅速，在很大程度上是由于近地区的汞沉降也许是受局地汞（II）排放的支配。确实，这里有来自湖泊沉降物记录美国和欧洲城区汞沉降的迅速的大量（30%~50%）下降的很好的历史证据^[14, 25, 26]，和美国东北部广泛的下降^[27]。这些下降出现在过去的10~30年，与已知的同一地区区域的局地和区域汞排放相一致。可是，有大湖沉降提供的档案不是特别响应过去10~20年偏远地区汞下降的变化。自然的可变性，典型的低下降速度和通过集水区土壤^[27]的慢速的汞传输限制了在最近时间框架下的应用适应性。

对全球循环的最终看法

很明显，关于汞的现代循环及其行为，以及过去30年的命运的全球尺度的基本信息很少。需要新的和创新的手段来处理潜在的矛盾和回答汞在地球表层的生物地质化学活动中是如何增加和减少的问题。例如，Mason和Gill^[28]最近的报告指出靠近百慕大的大洋上层的汞在1979年和1999~2000年间下降了。亚洲的汞排放有了戏剧性的增加，但是既没有通过汞沉降网络（MDN）在北美对雨中的汞进行长期的测量，也没有对爱尔兰Mace Head的空气中的总的气态汞进行测量，但是从这些新的排放中反映出信号^[29, 30]。相对持久的现代大气中25Mmol汞汇集量对全球汞模拟和收支是个很重要的约束。这个边界条件给出了有关通量的范围以及他们的不确定性的限制条件。然而，有关最近大气氧化潜力增加的文献指出可能至少一部分在总气态汞TGM趋势（稳定或减少）和汞排放清单（增加）之间存在矛盾。因此有理由询问这个清单有多大的不确定性。

大气汞排放及其来源

背景

模拟汞的传输和在接收体上的沉降，了解其来源需要有改善后的有关大气排放的时空趋势的资料。汞排放到大气中主要是元素气态汞Hg⁰和以气态的或颗粒形式存在的二价Hg(II)。排放的气态二甲基汞也出现过（例如垃圾掩埋场的气体^[31]和可能来自海洋表层的^[32]）。尽管可以解释为对甲基汞的观测都是在雨和雪中，二甲基汞只占排放汞中很小的一部分。在全球尺度，大气汞循环主要是元素汞蒸汽。但是，汞排放的物种形成是由来源的特性所决定的，从而显示出大的地域可变性。大气的命运，特别是汞沉降与释放到大气中的汞的物种形成密切相连。沉降路径是由排放的Hg(II)化合物（活性气态汞）（RGM）和排放的元素汞和Hg(II)的通量来决定的。

人类活动影响的汞排放和地域趋势

精确的汞排放清单十分关键，因为要用它来获得大气的化学—传

输和来源接收体模型来预报共沉降速度。这些大气汞模型对排放物种形成剖面的精确性很敏感,因为不同的种类可以非常不同的速度进行湿或干沉降。

因为全球都在关心汞,我们开始来勾画一个非常清晰的关于排放趋势的画面。从1990~2000之间,整个趋势是从大陆人类活动影响的汞排放得出的,如表2所概述的。

不确定性

政策的制定要根据来源的归因,还要很好的了解有关的不确定的程度。汞排放估计的不确定性指的是单一来源种类,如表3所列^[8]。对排放因素和物种形成^[9]的不确定性的保守评估用来评价2000年大陆清单的总体不确定性(表4)。

在亚洲国家当中,中国被认为是最大的人类活动影响的汞排放源。但是,关于中国不同来源种类的汞排放因素的资料很有限,是根据在欧洲和北美同样的来源所进行的研究中所采用的方法进行估计的。由于在中国的工业活动中采用的步骤和污染控制技术与发达国家非常不同,中国的汞排放因素与假设有很大的差异。

排放清单有必要是回溯性的,因此,最近的排放情况不确定。但是可以假设目前在北美和欧洲的排放是不变的或者说是随时间有所减少的。其它大陆的排放,特别是具有动态经济的,可能会继续增加。

排放清查与观测数据的一致性

全球大气汞库的差异及其两半球的分布为汞循环和与自然及人类活动影响导致的来源提供了基本的信息,并且用来作为模型的主要限制条件。虽然大气汞监测站已经增加,数据库稀少,特别是在偏远地区。Slemr等^[33]试图根据北半球长期观测的6个测点,南半球的2个测点和1977年以来在大西洋的多次船测资料来重新建立一个关于大气汞(TGM)浓度全球范围趋势假设(图2)。

作者通过揭示这一信息提出全球大气中的总气态汞TGM浓度从1977年的第一次测量有所增加,到19世纪80年代达到最高值,到1996年浓度减少到最小,之后保持1.7ng/m³不变。同时还假设所观测的时间剖面主要是全球汞应用、供应和排放的结果。时间趋势显示了定性关系来改变全球汞的补给(见本专刊Swain等的文献)。虽然这个估计不能在数量上反映报告中所提的从1990~1996年间^[34]排放的减少,这个趋势可能由于大气氧化的趋势而变得复杂^[33]。

这个分析包括若干很有意义的设想,这也可能产生无效假设(例如自1977年以来TGM没有什么变化)。首先,假设设在或位于大西洋边界上的测站提供的TGM趋势数据代表全世界范围的模式。其次,用来假设19世纪80年代中期TGM的增加数由瑞典哥德堡附近Rörvik的一个测站提供,这个站受地区汞来源的影响(如在苏联解体前的东欧),或许不应该包括在全球层面上。如Slemr等^[33]的文献中记录的,主要湿沉降的汞下降主要报告的是瑞典东南1987~1997年间的情况,导致东欧的汞排放的大量减少^[35]。如果不包括Rörvik测站,这时数据显示1977~1978和2002年对大西洋边界上很多测站来说大气中总的气态汞的水平没有什么变化。

另外对无效假设的支持还来自南半球的TGM测量。图2的上部给出了南半球的数据,包括1980和1990^[5, 36~38]在南部和赤道太平洋的观测结果。这些组合的南半球的TGM结果不能说明在过去25~30年里全球偏远地区大气TGM水平有很大变化。虽然这些关于大气近期TGM水平的有竞争的假设令人不安,这种情况没有什么不寻常,往

往还帮助研究战略的制定。例如,长期大气汞监测站的监测值,显然还需要增加额外的观测站点,特别是南半球的偏远地区。

对接收体的其它大气化学测量同样可以提供关于汞来源的有用的信息。汞同位素的质谱测量现在可以探测不同汞来源(不同的赤色硫化汞、相对于煤的生物区、或不同来源的沉降物)在天然同位素信号中的差别,尽管这个方法还需要在临界空气中进行测试^[39]。同样的,这种方法可以作为实时浮质质量分光计用于迅速的跟踪测量和便于对靠近来源区域Hg°和HgP的实时测量。同样的方法被证实在汞来源测量中也很有用^[40]。另一个有用的对照涉及对2到多个气态化合物或大气物质比率的测量来获得排放源浓度的定量信息。假设其来源的2种化合物的排放率在一定距离的混合和稀释后的相关临界浓度中有所反映。这个方法进一步假设:1)没有化学和物理上的损失(或可比较的损失);2)持续的排放源和固定的排放速度;3)持续的局地浓度。虽然测量围绕着几乎专门的元素汞,其人类活动影响的排放仅仅是全部排放载荷的一部分,这种排放与痕量气体有关,还包括从天然表面排

表2 1990~2000汞排放趋势(所有排放值都是概数)*

大陆	1990~1995	1995~2000
非洲	双倍增长	持续水平: 400 t/a
亚洲	双倍增长	持续水平: 1200 t/a
澳洲	双倍增长	持续水平: 100 t/a
欧洲	从550减少到300 t/a	进一步减少至200 t/a
北美洲	轻微减少	平稳保持: 200 t/a
南美洲	增加30%	平稳保持: 80 t/a

*: 引自参考文献9。

表3 汞排放估计的不确定性(根据来源种类)*

工业源	不确定性
固定的化石燃料燃烧	±25%
非铁金属生产	±30%
钢铁生产	±30%
水泥生产	±0%
废弃物处理和焚烧	5倍 ^t
汞和金的生产	?

*: 引自参考文献9。

^t: 有关汞、金生产、废弃物处理以及汞用于其他用途的信息不详。

表4 汞排放估计的不确定性(根据大陆来源)

大陆	不确定性(±%)
非洲	50
亚洲	40
澳洲	30
欧洲	30
北美洲	27
南美洲	50

放的地质的和人类活动影响的排放，这些都是有希望的办法，值得进一步研究。例如，按这种速度统计出来的汞排放于估计的亚洲由于人类活动影响导致的总的汞排放比较一致的^[41]。

自然排放

汞是从很多的来源排放到大气，当前由于人类活动影响和自然的来源的汞与全球对流层的储量几乎是相等的。Gustin 和 Lindberg^[10]提出早期对天然来源浓度的估计，如局地土壤和地质来源是很低的。其它新的研究也提出火山的排放可能也被低估了^[42]。对真正天然汞来源评估以及直接与人类活动影响的排放和自然表层的排放的比较是研究全球汞循环的根本问题。自然排放不能很容易的被减少或被控制，一旦沉降，不管是来自自然的，还是由于人类活动影响的来源汞都会进入到环境中去，这取决于他们共同的传输和其它来源的汞的转化过程。

来自天然表层的排放

测量 Hg^{\bullet} 通量的方法包括被控制的实验室的接触室、野外土壤和植物室及微气象方法^[43]。这些方法跨过各种不同的空间尺度运作，有能力量化越过大地和海洋的双向通量，但是他们可能会取决于人造物体^[44]。在最近的解析和通量技术发展中^[4, 45, 46]产生了很重要的影响全球汞循环中传统智慧的新数据。例如，氧化汞（展示具有较短的寿命），在沉降到各种表面后很容易降解为 $Hg^{0\bullet}$ ^[44, 47]，使其有能力迅速的作为气体排放到大气中。对利用汞同位素测量的短期表层排放速度的最新估计提出在量级为 5% ~ 40% 的沉降，可以在沉降后被很快的排放，依赖于表层^[22, 23]。这种迅速的“氧化还原作用的再循环”使得汞在大气中比其原来具有较长的寿命，这时因为所有的沉降都不是永久的。

野火有潜力使先前沉降在陆地有机汇聚的汞释放到大气中，很多新的研究得出的数据说明全球排放估计是可能的^[48]。当使用最保守的估计（范围：400 ~ 1300 t/a），这可以被看成是很重要的全球来源，也许是南半球的主要来源。当考虑人类活动影响导致的巨大的目前储藏在土壤表层的汞汇聚（早期估计为大于 50 万 t），土地使用和气候变化，以及火同样有一致的能力来动员这些汇聚中的一部分进入空气和水中^[49]。例如，“蓄水池”效应在森林被洪水淹没后可以增加汞进入生物区^[50]。

海洋也存在着同样的情况，其逃脱对改变气候和环流模式很敏感。水面上的逃脱可以在接触室进行测量，但是更通用的方法是使用薄膜模型来测量溶解的气态汞。我们所了解的逃脱过程限制了逃脱模型的精度，特别是在中等的和大风/和波浪条件。应该发展新的办法从海洋和陆地系统测量的小尺度通量来精确的推断。研究界研究全球碳、氮和硫循环的经验提出缩放比例最好是根据控制水面、土壤和植被上的交换机制而开发的模型来进行。对这些汞逗留机制的更彻底的研究是主要的研究需求。

化学转化机制在汞来源中的作用

背景

由于其很低的可溶性， Hg^{\bullet} 从大气通过湿和干沉降中脱离很慢，但是 $Hg(II)$ 种类（如 RGM）由于可溶性很高和与表面的反映性而脱离的很快。从而在这两种氧化状态之间的化学传输直接影响汞的大气

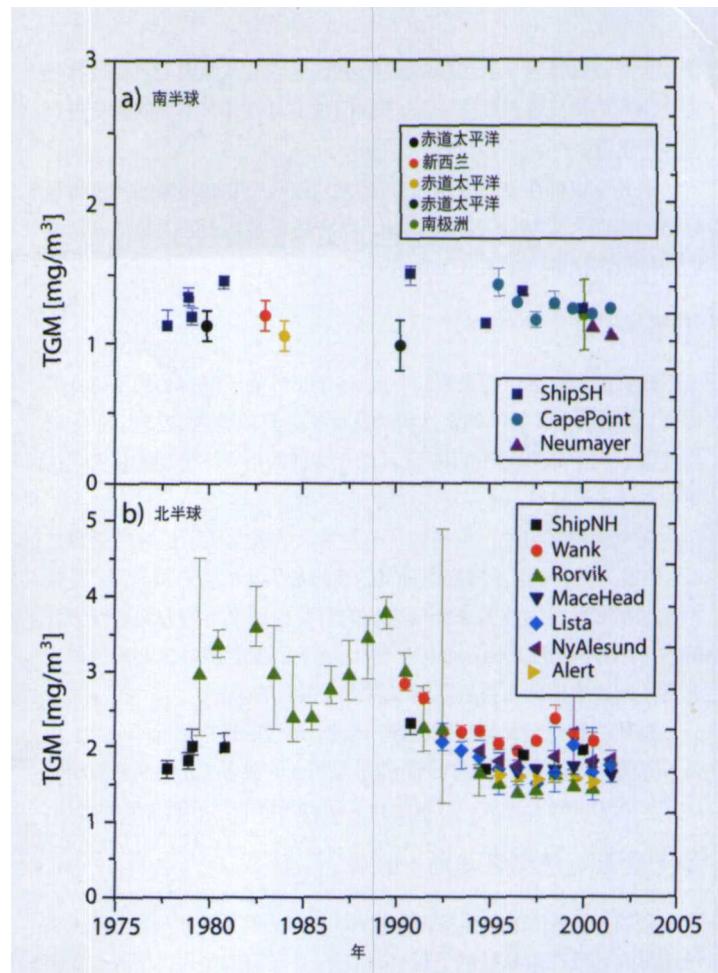


图 2 在南北半球一些陆基监测站和船上测量的空降的汞浓度趋势的比较（附加数据来源见正文）。选自 Slemr 等^[33]

寿命： Hg^0 氧化产生的 2 价汞 $Hg(II)$ 可以减少大气中的沉降。因此，根本的是要了解支配大气中汞的物种形成的减少/氧化（氧化还原）过程和气态汞种类对颗粒物质的吸附作用，因为气体/微粒的转换同样也影响汞的沉降。

今天我们所了解的全面地大气汞的化学特性^[51, 52]与 10 年前的相比较情况见图 3^[1, 53]。我们的知识有了很大的改善，但是主要的不确定性尚存，影响着我们对来源 - 受体之间关系的预报能力。

气态汞 (Hg^{\bullet}) 的氧化

1994 年，确定的唯一的主要 Hg^{\bullet} 的氧化反应是气相^[54]和水相^[55]与臭氧（臭氧）的反应。那些反应的动力学使得全球 Hg^{\bullet} 的半生命周期为 1 年。自此，所识别的一些气相和水相反应表现出较快的氧化动力，取决于环境条件。关于气相臭氧的反应的最新实验室数据显示了快速动力问题^[56]，尽管有可能这种快速动力是反应堆容器壁的不同种类反应的结果^[57]。这种不同种类的反应也可能在大气中发生（如微粒和表层），但是它们对臭氧反映动力的影响不清楚。主要的新气相反映也已进行过鉴别，包括与氢氧根(OH)、溴(Br)和氧化溴(BrO)的反应。两个实验室关于 OH 反应快速动力学问题的报告可能导致 Hg^{\bullet} 的化学半生命周期为大月 2 ~ 4 个月^[58, 59]，然而，理论计算提出了关于实验室条件问题，这种反应在环境大气中可能非常慢^[57]。

卤素对 Hg^{\bullet} 的氧化进行了调查来解释在北极观测到的汞损耗事件（见下文）。氯化合物对 Hg^{\bullet} 的氧化发现很慢，但是一些北极考察

队提出与Br和BrO的氧化反应（可能是其他溴种类）已被证实是很快的^[60]。这种反应导致了化学生命周期小于1天，大大的影响着极地，可能还有边阶层和上部对流层大气中的滞留时间，在哪些地方存有足够的浓度的氢氧化根^[61]。两个新的水相Hg⁰氧化反应进行了鉴别，包括氢氧化根^[62, 63]和可溶氯（Cl₂）^[64]。由于它的很快的动力，后者反应可以大大的影响着Hg⁰在海洋边界层的氧化。

二价汞Hg(II)的减少

1994年，只有一个路径（二价汞与可溶的二氧化硫）被识别用来减少大气中的二价汞[Hg(II)]使其成为气态元素汞[Hg⁰]^[65]。这个反应的动力问题进行了修改^[66, 67]，其重要性受限于其他联合体的形成，如氯化汞(HgCl₂)，会优先出现。Hg(II)和过氧化氢的水相反应被建议作为减少Hg(II)的重要路径^[68]；但是，这个实验结果的有效性被证实是不对的^[69]。在发电厂的烟羽可测量的Hg(II)积减少的证据已经从几个电厂顺风地面和电厂烟羽的航测以及在烟雨传播附近的稀释室的汞物种形成测量中获得^[70, 71]。导致气态Hg(II)减少的准确机制还不知道，还需要进一步调查。

吸附汞种类的颗粒物质

关于Hg(II)吸附到云滴的煤烟中的原始概念已经扩展到Hg(II)吸附到气相和水相颗粒物质上^[72]。另外，Hg⁰可以吸附到颗粒物质上，Hg⁰和Hg(II)都可以在微粒表面进行异类反映^[73]。其余的大的不确定是关于：1) 梅种类在大批气/水相和颗粒物质上的分割，2) 异类反应的动力问题。

极地汞耗损事件

当极地为春天的时候在南极和北极进行的现场观测表明空气中传播的Hg⁰可以很迅速的转换成二价汞(HgII)(图4)。这些事件与臭氧的耗损以及卤素种类的出现相符合，新的实验证据提出参与臭氧耗损的Br和BrO导致了Hg⁰的氧化。氧化后的产品包括Hg(II)，可能也有不稳定的Hg(I)媒介^[74, 75]，这些种类很快的沉降到雪中。一些沉降的汞降解为Hg⁰释放回大气中去，但是有明显的汞沉降的证据。模型计算表明这种沉降占在北极沉降为100~150Mg/年^[4, 52, 76]。这种实验室的大气汞通量的重建和来自阿拉斯加北坡的湖泊沉降物的测年记录（图力克[Toolik]湖野外观测站外围，68° 38' N, 149° 38' W），说明这些现象使得图力克湖的沉降增加了大约75%^[77]。

海洋边界层

化学汞可能受到与海洋边界层海盐卤素和可溶性微粒的存在的影响。在阳光和低温条件下，Hg⁰在开阔海洋边界层出现的卤素种类对Hg⁰的迅速氧化导致了Hg(II)的形成并沉降到海水表面^[6, 11]。汞随后可能以Hg⁰的形式被再次释放，从而导致了海洋边界层和海水之间的汞的动力交换。在温暖的近海水域，例如佛罗里达外海的水域，Hg(II)的形成可能不是很重要，因为通过卤素化学反应造成的Hg(II)形成的动力问题容易在低温下进行。因此，在海洋边界层的汞化学具有时空的变化，这取决于气象和海洋条件。

上层大气

汞的化学种类形成在自由对流层和在较低的同温层中与边界层中不同，在低温下缺乏干沉降汞移动和上层大气中不同浓度的氧化剂

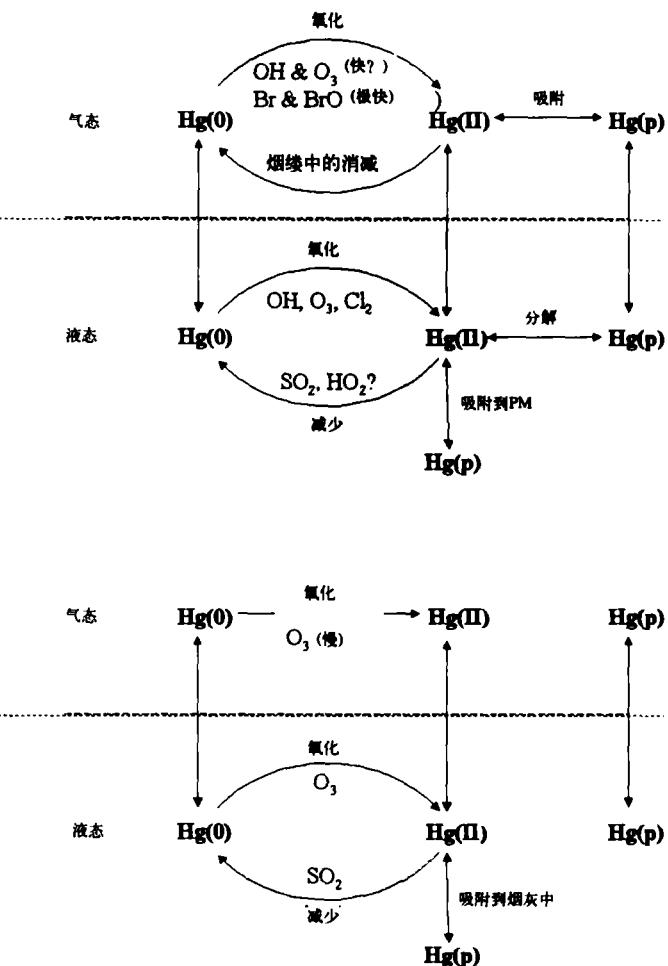


图3 过去10年大气汞化学知识的演变：上图，现在（具体见正文）；下图，过去^[1]

（如卤素原子核同温层中臭氧）。例如在自由对流层中测量到高浓度的Hg(II)^[79]，观测到的被微粒附着的Hg(II)在对流顶层的汞物种形成中占优势^[61]。由于HgBr种类媒介在温度增高时会把Hg⁰分解出来^[75]，Br把Hg⁰氧化为Hg(II)是在上层大气低温条件下进行的；这可以解释为在靠近对流顶层附近可以观测到Hg(II)的高浓度。Hg(II)从气态到微粒的转换可以在低温下进行，这可以解释在对流顶层和同温层底测量到颗粒附着的Hg(II)^[61]。上层大气中的Hg(II)在很深的对流风暴期间通过湿沉降被移走。

大气汞和气候变化

在汞沉降和在大气和生态系统之间循环的时间变异是因为汞排放中的变化和其他大气污染物的存在（如NO_x, SO₂）以及其后变化。主要的影响是因为大气和海洋温度的增高，风速，以及降水形式的变化，二级的影响与臭氧浓度的增加、浮质的负荷、北极冰覆盖的减少、以及植物生长体系的变化有关系。所有这些变化会影响到汞在大气的滞留时间、沉降，以及最后影响到局地、区域和全球尺度的动力问题。这将导致在对汞化合物环境浓度和沉降速度的评价总体上不确定的增

加^[11]。

沉降机制和来源

背景

在了解汞的生物地化学循环和对汞来源模型的修改所需要的一个关键的测量工作是大气沉降速度。对汞湿沉降的测量现在在继续进行，国家使用的可接受的标准化方法（如美国从1995年使用的汞沉降网络）^[29, 80]和区域网络^[35, 81, 82]。相对而言，在精确地测量（和模拟）汞的干沉降是很困难的，在我们对通量的了解中还存在着挑战性的缺口。

湿沉降

全球大气汞储量库正在继续被湿沉降耗损。除了极地区域外，可能在海洋边界层，主要的湿沉降机制是在烟云中臭氧与Hg⁺的氧化，Hg⁺与OH和臭氧的气相氧化以及随后的烟云小滴的摄取。微粒附着的汞也通过烟云小滴的活化作用和降水的净化促进了湿沉降。通过烟尘小滴对释放的Hg(II)和Hg_p的摄取，湿沉降速度的提高可能会接近主要的汞来源^[35, 83]。在湿沉降中占优势的汞的形式是可溶的和颗粒状的Hg(II)。甲基汞一般在雨和雪中发现，浓度大约是汞的总量0.5%~2.5%，在单一事件中的偏移>10%^[32]。一些调查者辩论认为湿沉降可以是某一个生态系统中甲基汞的重要来源^[84]。

干沉降

从定义上来讲，干沉降会不断地出现，除非在大雨期间（有代表性的，2%~5%的时间是在中纬度）。因而，在98%的时间里出现的是干沉降，是对淡水、海洋和陆地生态系统很重要的输入源。汞的干沉降是通过两个过程发生。一个是Hg⁺的气相化合物和RGM的直接沉降，在较小的范围，大气颗粒的沉寂含有汞。植被覆盖着地球表面的很重要的部分，已知这将会增强干沉降。对植被气相Hg⁺干沉降速度的限制手段是气孔的摄入^[85]。可是，对RGM来说，有很高的粘着系数，速度限制措施涡旋式的把气体传送到树叶的表面（这也控制着气态的二甲基汞）。对于Hg_p，冲击和沉降为控制机制。所有这些过程都带有挑战性，包括测量和模拟，它们将取决于气象现象，例如温度，表层适度，和风速以及表面地形。还要做相当多的工作来精确的量化越过植被覆盖层的汞通量，特别是因为它们也可以释放Hg⁺^[86]。

独特的环境

新的数据提出局地大气条件可以导致增强在很多生态系统中的沉降。增强极地春季的雪地沉降受着重新激活的卤素循环^[87, 88]。一些沉降的汞在下雪期间会再释放，一些在径流中被保留下来^[4, 32, 89]。在海洋边界层，观测和新的模拟表明RGM在现场的光化学生产^[6, 10]，它可能导致增加在近海和河口区域的沉降^[12]。在城区有着大量的移动的和来源于工业的含有汞的微粒，汞的湿和干沉降都受控于颗粒吸附汞的移动^[90, 91]。最后，根据一些直接的测量和其它大气要素的有意义的研究，相对于附近的低洼地带，山区的生态系统接受了直接的云-水沉降物很可能展示了汞负荷的增强^[18, 92, 93]。这些观测提出了总的汞沉降的梯度比原先了解的要大得多。

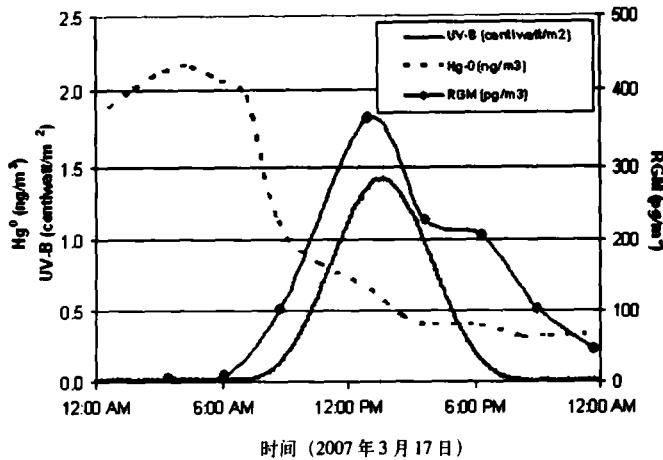


图4 在汞耗损事件期间，在阿拉斯加的Barrow测量的气态汞种类的时间序列演示了Hg⁰在充足的阳光下是如何快速转换为Hg(II)(RGM)的^[4]

测量方法与不确定性

湿沉降。准确的汞湿沉降测量需要4种成分：1) 采集瓶要有带有没有被污染的氯化(HCl)样品；2) 带有自动与传感器的温控采集器；3) 有检验降雨量深度的雨量测量器；4) 冷蒸发原子荧光分光计系统来测量汞的蓄集^[80, 82, 94]。基于事件的汞湿沉降作用的人工采样也可以用来进行深入的研究^[83]。当对各个有资格的独立的实验室对同样的样品的分析结果进行比对时，发现典型的不确定性一般小于10%（例如位于同一个地方的国家大气沉降作用计划（NADP）汞沉降网络（MDN）显示汞湿沉降速度中兼职的绝对差异为6%~14%^[95]）。所测得的湿沉降速度不一定是汞来源分析的不确定性的主要因素。

干沉降。不像湿沉降作用那样它的通量发生在很短的时间段相对比较高的容易检测到的速度，干沉降作用发生在一个较长的时间段和相对比较低的速度。进一步的越来越复杂的测量方法的发展是因为至少有3种不同的大气汞种类促成干沉降作用，微粒吸附的汞(Hg_p)，活性气态汞(RGM)和气态元素汞(Hg⁰)。不仅这3个种类具有不同的化学和物理特性影响着它们的干沉降作用速度，而且它们的出现小于1个ppt(Hg⁰大约为 5×10^6 分子数/m³，Hg_p或RGM大约 5×10^4 分子数/m³)。最后，一旦干沉降出现，汞还会再次以一些或不同的化学形式释放出来^[22, 96, 97]，考虑到样品的综合时间和频率，进一步增加了测量的挑战。

有3种估计汞干沉降速度的方法。每一种都有自己的优点，但是还有很多的关键的局限性，了解这些很重要，但太多了，不好一一列举（见Hicks等的评论文章^[98]）。第一个方法叫做“直接法”，包括替代的表层，露水的降落，树叶的降落和穿透降落等，还要从总的沉降量中减掉纯湿的部分^[78, 99~101]。第二种方法叫做“推论法”，利用汞种类在空气中的浓度和气象测量来模拟汞的干沉降速度^[85, 102]。第三个方法叫做“微气象法”，包括梯度，改进的布朗比率，和灵活的涡旋累积法^[46, 96, 103, 104]。这些方法目前对于干沉降来说仍然属于实验性的，所测得的通量的有效性也是今后主要需要研究的。

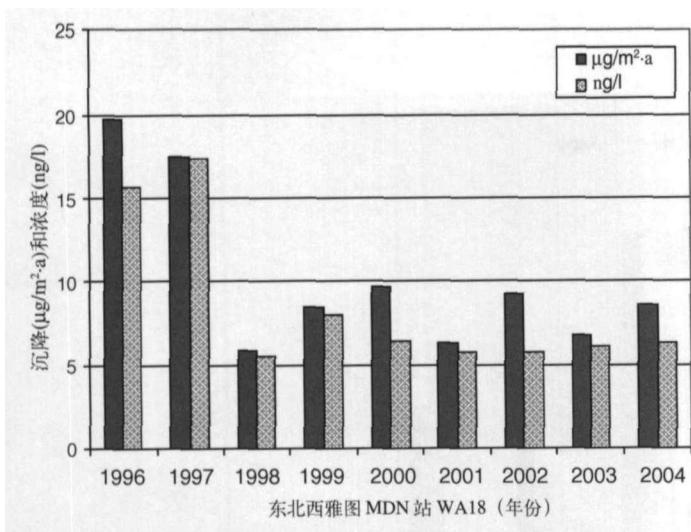


图5 1998年在东北西雅图关闭了多个医用废物焚烧炉的情况下MDN WA18站点测得，那里的平均沉积从1996~1997的 $18.7 \pm 1.6 \mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{a}$ 降到 $7.9 \pm 1.5 \mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{a}$ 。趋势分析显示变化是显著的($p<0.001$)^[107]

观测与趋势

湿沉降。在瑞典的大气汞纪录有足够的质量和时间长度来提供最清晰的关于连接人类活动影响导致排放的降低和减少空气的浓度和沉降的区域尺度实例。20世纪90年代发生的经济和政治上的变化使得北欧汞排放迅速减少，导致瑞典南部汞的湿沉降减少了大约40%，表现为空气中浓度的减少，沉降速度的降低和沉降物岩心中浓度的降低趋势^[35]。

在过去10年里，北美对汞湿沉降作用进行了最广泛的测量，主要是通过汞沉降网络，加拿大大气汞测量网络和一些较小的研究网络^[29, 81, 82, 105, 106]。两个测站的大约10年的降水资料说明了一下情况：在佛蒙特州的Underhill没发现什么趋势(1993~2003)^[81]，但是在西雅图的汞湿沉降有很大的减少(1996~2004)^[107]，与局地废物焚化源排放的减少相一致(图5)。在2006年，汞沉降网络有93个站在作业，其中有48个站的作业等于或超过5年。随着加拿大和美国关于新的汞的大气排放规章的出现，汞沉降网络提供了一个衡量未来的调整变化是否有效的手段。最近汞沉降网络在预报的来源影响位置所增加的测站情况确实如此，包括一些基于事件的采样。

干沉降。在文献中很少有关于汞干沉降测量的纪录^[101, 108, 109]，唯一的一次关于汞干沉降的评估来自局地的和大气模型^[110~113]。直接测量Hg⁰干沉降作用一般是从研究Hg⁰从陆地地形的排放^[96, 114]，大部分情况下在排放速度比较慢的晚上，或者是在实验室研究也是把Hg⁰的浓度提高^[86]。对烟气排放孔有限的野外研究和模拟提示Hg⁰的叶状的升起表现出的特征是沉降速度(Vd)的量级为 $0.01\sim0.05\text{cm/s}$ 。虽然这些数值暗示了慢速的升起，Hg⁰的浓度与其它汞种类相比还是足够大(一般表现为大于空气中汞的95%)来代表汞的干沉降的意义。

复杂的问题是Hg⁰在植被中的交换是双向的，Hg⁰为补偿点，这与氯在绿色植物的行为相似^[86]，也有一些争论说在这个过程中，没有净聚集的汞。然而，实验室研究清楚的显示植被提高汞的量级是汞

在植物的组织中的聚集^[115]。

利用所测量的沉降速度值来估计干沉降提出Hg⁰的叶状升起(如果保持住不再释放)可以与湿沉降相竞争甚至超过，还会接近背景浓度^[101]。尽管在直接沉降研究中很少能测到，RGM和HgP很容易干沉降，进一步增加了干沉降通量。反应的气态汞非常重要，主要是因为它的可溶性，在发表的很少的直接测量也暗示具有很快的干沉降速度，与硝酸蒸汽很相似(大于 1.0cm/s)^[104, 116]，HgP的沉降速度比Hg⁰稍大些，总的来说是很慢的干沉降通量。

没有对温和干沉降进行长期的测量来进行直接对比。但是，如果人们接受这个假设，LF和净TF(NTF: TF通量减去在雨中的通量)可以反映汞净干沉降^[25, 94, 100, 117]，于是可以进行一些粗略的比较。Munthe等^[118]编辑了一些关于欧洲和美国的集水区生态通量大约1年或1年多的测量。在每个案例中，所估计的干沉降把LF加上NTF都大于或等于总的汞湿通量(图6)。很清楚，需要发展可接受的方法来测量干沉降开展与现在使用的湿沉降测量方法进行长期的相互比较研究十分重要。这对那些拥有关于湿沉降历史资料的地方非常有价值，比如美国，国家大气沉降计划，和汞沉降网络的测点。没有这些资料和对汞干沉降机制的很好的了解，我们就会失去汞来源这个谜团中很重要的部分。

对大气汞传输和来源-受体相互关系的模拟

广泛的空间尺度开展的对大气汞和来源的模拟工作很多研究机构都进行过^[110, 112, 113, 119~124]。局地尺度的大气-质量模型(比如ISC-3)一般都不处理很慢的化学反应，比如那些公认的对汞有影响的，而是集中在废气排放的物理扩散特性方面^[125]。对于与汞有关的应用，他们往往模拟根据进行研究的汞来源释放的化学和物理形式的传输和沉降^[126]。然而，所发展的关于局地尺度的模拟包括汞的化学转换(比如ROME, TRUE)^[127, 128]。能够在区域和全球尺度进行模拟的汞模型(比如CMAQ, TEAM, GRAHM, HYSPLIT, ADOM)除了传输和沉降外，还考虑了化学和物理转换^[52]。如前所述的，计算设备和技术的进步允许开发更详细的处理化学和物理过程的模型。多尺度的空气质量模型现在可以模拟大气在整个对流层的流动(0~15km高度)，在大陆区域的水平分辨率仅有几公里，在全球范围可以有几千公里。这些模型还可以模拟时间段为一年或更多的逐时分辨率。

区域尺度模型依赖于对各种形式的汞在空气中的横向边界浓度的精确表述，再加上对一些重要汞反应物浓度的类似的估计，例如臭氧和氢氧基团。大部分的模型假设没有空气或污染物跨上层边界的转移，如果哪个边界接近对流层顶。这些横向边界条件有时候随时间而变化，并且可以从全球尺度模型的模拟中来获得^[124, 129]。否则，可以采用估计的随时间变化的平均浓度(比如，逐月的或季节的)。在过去，这些关于汞浓度边界条件视为垂直不变的常数，但现在变了，很重要的垂直梯度已经在汞的各种类中观测到^[79]。这个模型其它关键的输入，包括排放和气象。这些输入的不确定性在模型的模拟结果中有反映，因此，使那些输入的不确定性极小化是基础。

接受器的模拟技术也同样适用于汞^[40, 130]。那些模拟技术一些化学种类采用临界浓度资料(比如汞和其他气体)来鉴别各来源种类情况(一些技术对选择的来源种类假设典型的化学剖面，其它则从原始资料中鉴别)。接受器模拟技术有时候要和结合气象信息来建立后向轨迹，并用地理信息来补充来源种类信息^[131]。这样可以更好的鉴定

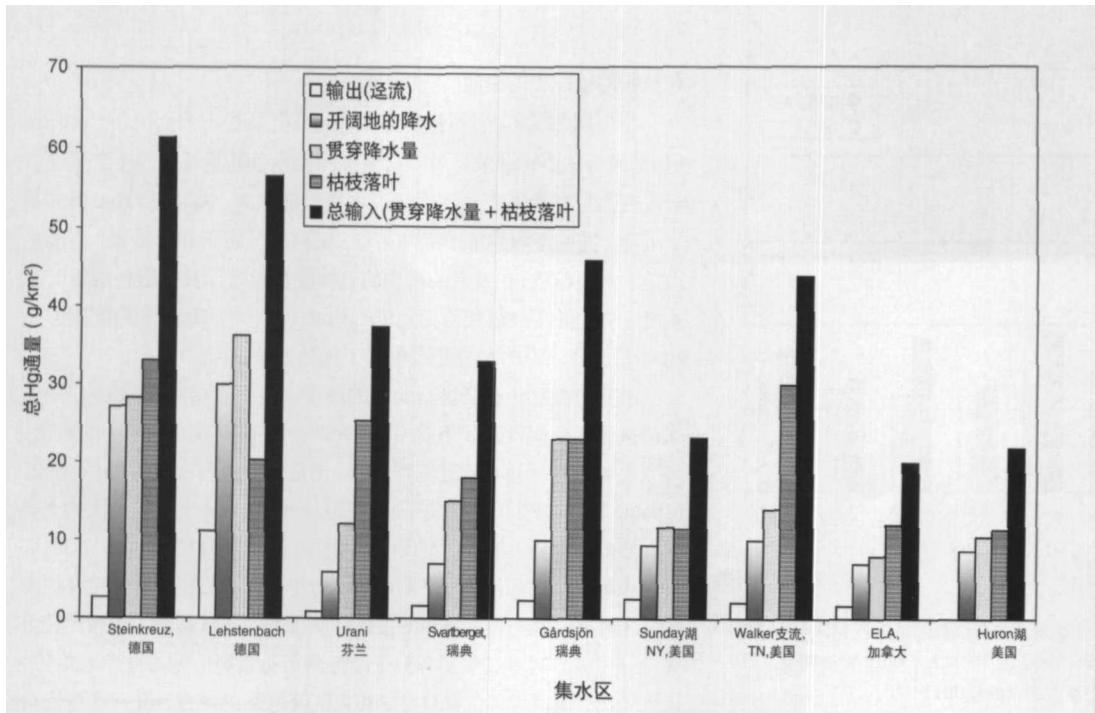


图6 在9个森林集水区总汞的年度输入输出情况。黑色条表示从LF+TF估计的总的输入汞。干沉积的估计可以作为估计的总输入(黑色条)减去测量的开阔地的降水(灰色条)的差。由Munthe等^[18]根据瑞典、德国、芬兰、美国和加拿大发表的研究成果编辑

可能的来源。接受器的模拟技术是根据质量守恒的原则,不计算化学转换。非常有用的是要保证所有可能的来源都要包括在排放清单中来确证上述区域尺度模型的结果。各种模拟技术的结合可以产生一些有价值的“重要证据”来确定来源或来源地。

政策影响与来源不确定问题

关于来源问题是任何当局制定环境汞控制政策的重要问题。负责观测汞沉降但不了解其来源是不可能制定出具有成本效益的排放控制政策来减少通量。我们的问题的关键要素是“有信心”这个术语。我们科学地了解任何环境过程永远不是绝对的,也很少完成。环境保护政策几乎总是在一些固有的不确定性和政治的争论之下制定的。环境汞控制政策的制定也不例外。

当从积极的角度来考虑这个关键问题时,确实有一些地方我们可以“有信心”地说大气汞沉降受局地来源支配还是受全球汞库的支配。大家知道一些形式的汞沉降是由温和干沉降作用被迅速沉降的,这些形式的汞的排放,特别是靠近地面,是造成周围区域所观测的汞沉降的大部分。这些是更活跃的汞的形式(比如RGM和一些HgP)通常在没有传播很长距离之前就从大气中沉降了。然而也有特殊的大气条件使其传播很长的距离。所以,在特别的空气样品中有活性汞的存在不一定表明有局地排放源的存在。活性汞在空气中的有效浓度和沉降也可能是大气化学反应,包括不太活跃的形式的汞从远处的来源传播来的(比如元素汞)。在偏远地区远远不能从活性汞排放源被排除,我们可以有信心地断定后面所说的过程是造成所观测的沉降的主要原因。在这种情况下,任何重大的汞沉降的减少应该是因为全球尺度的汞排放的减少/或在偏远地区的大气氧化潜力的降低。

在考虑自然的和人为来源区别时,一般可以接受的是活性汞的排

放提高主要是因为人为活动影响导致的汞来源。自然对汞循环的附加和对先前沉降汞的释放而促进的循环都是来自不活跃的元素汞的形式(也有一些重要的例外)。因此,未经扰动的大气汞的自然来源很少受到局地的影响,它们的影响主要是在全球尺度上与前述的大气化学反应相呼应。这对大尺度的表层汞排放同样如此,都有自然的和人为的因素。对汞循环这两种组成的区别有必要对自然相对于人为来源总体上的意义进行准确的评估,但这种区别一般是很困难的。

我们可以有信心地说,元素汞比较有惰性,可以在全球传播,而氧化汞化合物比较活跃,运移很短的距离就会沉降下来。然而,关于支配着大气汞氧化状态的化学和反应速度存在着相当的不确定性。还有一些不确定性关于活性汞沉降速度,以及为总的汞沉降通量做贡献的作用距离。沉降速度的不确定性减少了我们评价人为活动影响导致的中间和区域尺度来源的信心。例如,无论是在空气中,还是在大气水中元素汞的更迅速的氧化,都会增加自然和人为元素汞在全球尺度的排放和任意地点的汞沉降。被释放的活性汞更迅速的沉降减少了这些释放的传播距离和对总体沉降通量的影响。对迅速汞氧化和活性汞排放的迅速沉降的假设见图7(假设案例1)。如果相反的情况属实,减慢汞氧化和活性汞排放沉降的减慢这会出现完全不同的结果,如图8所示(假设案例2)。在这个假设案例中,更多的支配沉降通量的活性汞应该是直接来自排放源,而不是Hg²⁺在大气的氧化。不能确切地了解大气汞的化学动力学和汞沉降过程,评估中间的和区域尺度源的重要性时非常困难的。

在调整行动中所建议的环境政策制定者需要考虑的另一个问题就是所预期的减少大气汞沉降的时间尺度。此外,关于大气汞化学动力学的不确定性使得确信评估变得困难。我们知道全球汞排放到大气的通量应该与全球汞沉降通量基本平衡,因为所观测到的全球空气中的平均汞负荷比较平稳,至少在一般可接受的关于大气汞循环的时间

尺度。大气中汞的氧化越迅速，意味着通常有比较高的必须通过人类活动影响导致的排放和自然表层的排放来加以平衡的总沉降通量。

虽然我们对主要的人为排放有比较好地了解，但这不属于自然的和循环的汞沉降后再释放的汞）排放的情况。假设剧烈的大气汞氧化意味着有力的表面自然排放必须进行补偿。在这种情况下，减少或消除人为的汞排放对总排放通量的影响比预期的更小。在目前参与全球尺度循环的相当部分的汞被通过某种方法孤立起来，否则重大的沉降作用的减少不会发生（比如地质形成，与人类工业化以前一样）。然而，如果大气汞氧化很慢，更多的所观测到的沉降通量应该是来自活性汞的人为排放。在这种情况下，汞的人为排放的减少会导致更多的总的汞沉降通量的减少。为了政策的制定而要解决这个问题的重要性很清楚。有关的不确定性严重的影响着我们预报所建议的任何排放控制战略的能力。

总结与结论

在我们综合分析过去10年所取得的进步的时候，专家组改变了对来源问题的选择。最初，专家组被分为“是”，“不是”（我们还不能确定各地方的来源）和“可能”几种意见。在综合分析之后，专家组一致同意的回答为“性质上是”。这种性质强烈地依赖于我们的回答中我们可以接受的不确定性水平有多高。我们同意，不确定性强烈依赖于尺度，无论是靠近还是远离汞来源，我们所提出的问题是可以有信心回答的（如果我们接受“全球汞库”作为公认的“源”）。不幸的是，很多感兴趣的地方（从生态系统暴露角度来说）位于那些有很大程度的不确定的来源之间。这种情形只有在很好地了解大气汞化学动力问题和沉降过程的情况下才能加以改善。专家组还同意气候变化预报的所有方面都有影响汞循环的潜力，从而增加了对来源的不确定性。

专家组觉得问题的回答将来自两个主要的措施：直接测量与模拟，这两者都存在着不确定问题。利用同位素信号和便利示踪器测量手段的应用（比如痕量金属，一氧化碳）要求广泛的高精度的采样，但要保证分析技术要改进。虽然这些措施典型的应用于大气浓度，但可以用来提供关于湿和干沉降来源的数据，这些数据接近于表现出很好特点的来源。

模拟污染物传输、转换和沉降的模拟“框架”比较成熟，如果我们知道所要求的模拟参数值（比如化学动力速度），随时可以用在汞测量方面。模型存在了，但精度受限制。确定现有模型精度的能力由于缺乏干沉降测量而严重地受到限制；汞种类高度分布的不确定性；在大气，特别是不同种类的反应速度，汞排放的种类形成，发展中国家汞沉降速度的不确定，以及用于干沉降和气象的模型参数的确定等。

重要的进步

专家组注意到在过去10年中我们了解大气汞过程中很多重要的进步对来源问题有着很重要的意义。这些包括：

- 了解在偏远地区汞沉降作用变化的广泛一致性（增加 3 ± 1 倍）；
- 改进关于反应动力的实验室数据和新的野外测量，表明Hg⁰的快速氧化在某些环境中会发生（比如季节性的在极地，在海洋边界层，以及在对流层上部）；

——改进对Hg⁰生命周期的认识，它不是一个固定值，可能会随季节、纬度和周围大气中氧化剂浓度的不同而有很大的变化；

- 用于测量大气汞的浓度、物种形成、和表面通量的自动化仪器广泛的可用性；
- 改进局地、区域和全球尺度的模拟；
- 建立大规模的国家汞湿沉降网络；
- 发展精确的量化汞同位素的方法。

研究需求

专家组还注意到对很多方面继续研究的重要性：

——气候变化各个方面的影响，包括野火、大气汞循环必须要了解，因为这些现象可能是影响汞在全球和区域尺度的进一步分布的主要因素；

- 改进对卤素和OH根化学在大气汞中的作用；
- 改进对全球2个最大的通量的测量和模拟：汞干沉降和跨水空界面的逃脱（特别是在海洋系统）；
- 需要有一个全球的汞监测网络来评估大气汞浓度的长期变化和湿+干沉降作用；
- 评估自工业化前以来的，特别是表层海洋（0~100m）的海洋汞库变化的量级；
- 精确的确定目前在地球表面生物地质化学比较活跃的蓄水库中的汞是否增加或减少；
- 需要很好地了解发展中国家人类活动影响导致的汞排放来改进全球汞循环模型的精度；
- 要精确的了解空气/表面汞交换的增加比例，只有小尺度的野外测量是不可能的，还要依靠大尺度的模拟工作，改进对影响这些过程的物理和生物机制的了解。

结 论

最后，我们的综合分析所得出的主要结论如下：

长期人类活动影响的变化

——即使是在偏远的地方都存在有相当部分由于人类活动影响导致的汞沉降作用。

——我们确信自工业革命以来全球汞沉降的增加（增加因数为 3 ± 1 ）。

——全球汞循环不仅受到人为汞排放的影响，也受到工业革命以来大气中臭氧浓度的增加的影响。

当前的排放和沉降趋势

——自20世纪70年代中期，北半球的大气汞库规模没有可辨别的变化。

——北美和欧洲的排放在减少，亚洲和非洲在增加，后者的变化缺乏很好的抑制。

——减少局地排放导致了近现场沉降的减少。

化学转换与循环

——在分析和采样方法上有了很大的发展，为大气汞种类的行为提供了一个很清晰地描述。

——由于干沉降、陆地表面排放和海洋逃脱形成的汞通量具有全

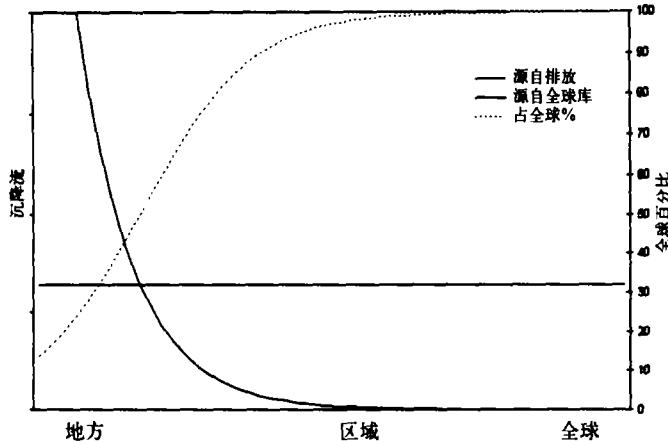


图7 假设案例1图解：汞的迅速大气氧化和活性汞排放的迅速沉积。注意来自全球影响的沉积百分比在区域尺度人为来源的传输范围内较高。传输尺度=X轴

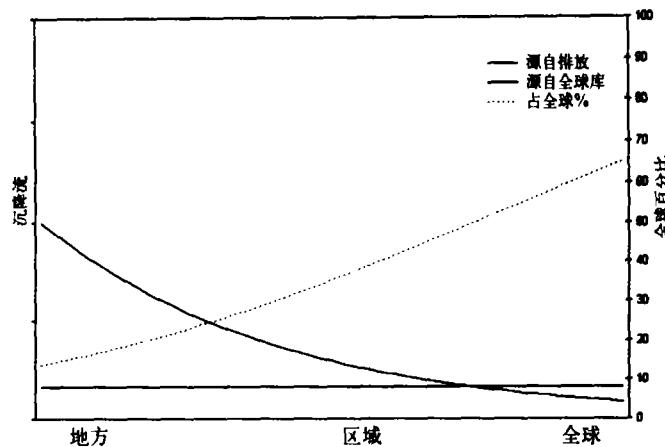


图8 假设案例2图解：汞的慢速大气氧化和活性汞排放的慢速沉积。注意来自全球影响的沉积百分比在区域尺度人为来源的传输范围内比较低。传输尺度=X轴

球性的意义，但也反映出在测量、数据和了解上很大的差距。

——对海洋边界层汞循环的新的了解，和在大气中更迅速的循环（快速的化学反应导致比预期更多不同种类的大气），使我们对模拟的结果更加不确定。

——汞氧化还原作用化学的相对重要性在时空上有很大的不同，在那些氧化还原反应和物理转换的不确定性大的影响着建立来源/接收器相互关系的能力。

模拟与不确定性

——在测量技术上所取得的进步与精确的全球—排放清单有很大的差异。

——高精度的排放估计可以促进对模型确认的改进。

——同位素信号和便利示踪器有把握进行来源跟踪，特别是在局地尺度。

——要让政策制定者了解和理解对现有模型的不确定性。

底 线

对“我们是否可以为汞沉降来源做出判断？”问题的回答是有资格的“是”。

参考文献与注释

1. Expert Panel on Mercury Atmospheric Processes. 1994. Mercury Atmospheric Processes: A Synthesis Report. Workshop Proceedings. September 1994. EPR/TR-104214, Tampa, Florida. 23 pp.
2. Mason, R.P., Fitzgerald, W.F. and Morel, F.M.M. 1994. The biogeochemical cycling of elemental mercury: anthropogenic influences. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 191–198.
3. Schroeder, W.H., Anlauf, K.G., Barrie, L.A., Lu, J.Y., Steffen, A., Schneeberger, D.R. and Berg, T. 1998. Arctic springtime depletion of mercury. *Nature*, 394, 31–32.
4. Lindberg, S.E., Brooks, S., Lin, C.-J., Scott, K.J., Landis, M.S., Stevens, R.K., Goodsite, M. and Richter, A. 2002. Dynamic oxidation of gaseous mercury in the Arctic troposphere at polar sunrise. *Environ. Sci. Technol.* 36, 1245–1256.
5. Temme, C., Einax, J.W., Ebinghaus, R. and Schroeder, W.H. 2003. Measurements of atmospheric mercury species at a coastal site in the Antarctic and over the south Atlantic Ocean during polar summer. *Environ. Sci. Technol.* 37, 2–31.
6. Laurier, F.J.G., Mason, R.P., Whalin, L. and Kato, S. 2003. Reactive gaseous mercury formation in the North Pacific Ocean's marine boundary layer: A potential role of halogen chemistry. *J. Geophys. Res.* 108, (D17): 4529, doi:10.1029/2003JD003625.
7. Mason, R. P. and Sheu, G.-R. 2002. Role of the ocean in the global mercury cycle. *Global Biogeochem. Cycles* 16, (4): 1093, doi:10.1029/2001GB001440.
8. Pacyna, E.G. and Pacyna, J.M. 2002. Global emission of mercury from anthropogenic sources in 1995. *Water Air Soil Pollut.* 137, 49–65.
9. Pacyna, E., Pacyna, J.M., Steenhuizen, F. and Wilson, S.J. 2000. Global anthropogenic mercury emission inventory for 2000. *Atmos. Environ.* 40, 4048–4063.
10. Gustin, M.S. and Lindberg, S. 2005. Terrestrial Hg fluxes: is the net exchange up, down, or neither? In: *Dynamics of Mercury Pollution on Regional and Global Scales: Atmospheric Processes and Human Exposure Around the World*. 2005. Pirrone, N. and Mahaffey, K. (eds). Springer Publisher, Norwell, Mass, pp. 241–261.
11. Hedgecock, I.M. and Pirrone, N. 2004. Chasing quicksilver: modeling the atmospheric lifetime of Hg8(g) in the marine boundary layer at various latitudes. *Environ. Sci. Technol.* 38, 69–76.
12. Mason, R.P. and Sheu, G.-R. 2002. Role of the ocean in the global mercury cycle. *Glob. Biogeochem. Cycles* 16, 093, 10.1029/2001GB001440.
13. Fitzgerald, W.F., Engstrom, D.R., Mason, R.P. and Nater, E.A. 1998. The case for atmospheric mercury contamination in remote areas. *Environ. Sci. Technol.* 32, 1–7.
14. Engstrom, D.R. and Swain, E.B. 1997. Recent declines in atmospheric mercury deposition in the upper Midwest. *Environ. Sci. Technol.* 31, 60–67.
15. Bindler, R., Renberg, I., Appleby, P.G., Anderson, N.J. and Rose, N.L. 2001. Mercury accumulation rates and spatial patterns in lake sediments from west Greenland: a coast to ice margin transect. *Environ. Sci. Technol.* 35, 736–741.
16. Biester, H., Kilian, R., Franzen, C., Woda, C., Mangini, A. and Schöler, H.F. 2002. Elevated mercury accumulation in a peat bog of the Magellanic Moorlands, Chile (53°S)—An anthropogenic signal from the Southern Hemisphere. *Earth Planet. Sci. Lett.* 201, 609–620.
17. Lamborg, C.H., Fitzgerald, W.F., Damman, A.W.H., Benoit, J.M., Balcom, P.H. and Engstrom, D.R. 2002. Modern and historic atmospheric mercury fluxes in both hemispheres: global and regional mercury cycling implications. *Glob. Biogeochem. Cycles* 16, 104, doi:10.1029/2001GB1847.
18. Schuster, P.F., Krabbenhoft, D.P., Naftz, D.L., Cecil, L.D., Olson, M.L., Dewild, J.F., Susong, D.D., Green, J.R. et al. 2002. Atmospheric mercury deposition during the last 270 years: a glacial ice core record of natural and anthropogenic sources. *Environ. Sci. Technol.* 36, 303–310.
19. Bindler, R. 2003. Estimating the natural background atmospheric deposition rate of mercury utilizing ombrotrophic bogs in southern Sweden. *Environ. Sci. Technol.* 37, 46.
20. Roos-Barracough, F. and Shotyk, W. 2003. Millennial-scale records of atmospheric mercury deposition obtained from ombrotrophic and minerotrophic peatlands in the Swiss Jura Mountains. *Environ. Sci. Technol.* 37, 35–44.
21. Zhang, H. and Lindberg, S.E. 1999. Processes influencing the emission of mercury from soils: a conceptual model. *J. Geophys. Res.* 04, 21889–21896.
22. Hintelmann, H., Harris, R., Heyes, A., Hurley, J.P., Kelly, C.A., Krabbenhoft, D.P., Lindberg, S., Rudd, J.W.M. et al. 2002. The reactivity and mobility of new and old mercury deposition in Boreal forest ecosystem during the first year of the METAALICUS study. *Environ. Sci. Technol.* 36, 5034–5040.
23. Amyot, M., Southworth, G., Lindberg, S.E., Hintelmann, H., Lalonde, J.D., Ogrinc, N., Pouliant, A.J. and Sandilands, K.A. 2004. Formation and evasion of dissolved gaseous mercury in large enclosures amended with 200HgCl. *Atmospheric Environment*, 38, 4279–4289.
24. Erickson, J., Gustin, M., Lindberg, S., Olund, S. and Krabbenhoft, D. 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.
25. Munthe, J., Hultberg, H., Lee, Y.-H., Parkman, H., Iverfeldt, A. and Renberg, I. 1995. Trends of mercury and methylmercury in deposition, run-off water and sediments

- in relation to experimental manipulations and acidification. *Water Air Soil Pollut.* 85, 743–748.
26. Bindler, R., Olofsson, C., Renberg, I. and Frech, W. 2001. Temporal trends in mercury accumulation in lake sediments in Sweden. *Water, Air Soil Pollut. Focus* 1, 43–55.
 27. Kamman, N.C. and Engstrom, D.R. 2002. Historical and present fluxes of mercury to Vermont and New Hampshire lakes inferred from 210Pb dated sediment cores. *Atmos. Environ.* 36, 599–609.
 28. Mason, R.P. and Gill, G.A. 2005. Mercury in the marine environment. In: *Mercury Sources, Measurements, Cycles, and Effects, Short Course Series Vol. 34*. Parsons, M.B. and Percival, J.B. (eds). Mineralogical Association of Canada, Halifax, Nova Scotia, pp. 179–216.
 29. NADP-MDN (National Atmospheric Deposition Program-Mercury Deposition Network). 2006. Mercury Deposition Network Public Database, <http://nadp.sws.uiuc.edu/mdn>, (NRSP-3), NADP Program Office, Illinois State Water Survey, Champaign, Ill.
 30. Ebinghaus, R., Kock, H.H., Coggins, A.M., Spain, T.G., Jennings, S.G. and Temme, C. 2002. Long-term measurements of atmospheric mercury at Mace Head, Irish west coast between 1995 and 2001. *Atmos. Environ.* 36, 5267–5276.
 31. Lindberg, S.E., Southworth, C., Prestbo, E.M., Wallschläger, D., Bogle, M.A. and Price, J. 2005. Gaseous methyl- and inorganic mercury in landfill gas from landfills in Florida, Minnesota, and California. *Atmos. Environ.* 39, 249–258.
 32. St. Louis, V.L., Sharp, M.J., Steffen, A., May, A., Barker, J., Kirk, J.A., Kelly, D.J.A., Arnott, S.E. et al. 2005. Some sources and sinks of monomethyl and inorganic mercury on Ellesmere Island in the Canadian High Arctic. *Environ. Sci. Technol.* 39, 2686–2701.
 33. Slemr, F., Brunke, E., Ebinghaus, R., Temme, C., Munthe, J., Wängberg, I., Schroeder, W., Steffens, A. et al. 2003. Worldwide trend of atmospheric mercury since 1977. *Geophys. Res. Lett.* 30, 1516, doi:10.1029/2003GL016954.
 34. Pirrone, N., Keefer, G.J. and Nriagu, J.O. 1996. Regional differences in worldwide emissions of mercury to the atmosphere. *Atmos. Environ.* 30, 2981–2987.
 35. Munthe, J., Kindbom, K., Kruger, O., Peterson, G., Pacyna, J. and Iverfeldt, Å. 2001. Examining source-receptor relationships for mercury in Scandinavia. *Water Air Soil Pollut. Focus* 1, 99–110.
 36. Fitzgerald, W.F., Gill, G.A. and Kim, J.P. 1984. An equatorial Pacific Ocean source of atmospheric mercury. *Science* 224, 597–599.
 37. Fitzgerald, W.F. 1986. Cycling of mercury between the atmosphere and ocean. In: *The Role of Air-Sea Exchange in Geochemical Cycling*. Buat-Ménard, P. (ed). NATO Advance Study Institute Publication. Reidel, Dordrecht, The Netherlands, pp. 363–408.
 38. Kim, J.P. and Fitzgerald, W.F. 1986. Sea-air partitioning of mercury in the equatorial Pacific Ocean. *Science* 231, 1131–1133.
 39. Foucher, D. and Hintelmann, H. 2006. High precision measurement of mercury isotope ratios in sediments using cold-vapor generation multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. Bioanal. Chem.* 384, 1470–1478.
 40. Graney, J.R., Dvorchak, J.T. and Keefer, G.J. 2004. Use of multi-element tracers to source apportion mercury in south Florida aerosols. *Atmos. Environ.* 38, 1715–1726.
 41. Jaffe, D., Prestbo, E., Swartzendruber, P., Weiss-Penzias, P., Kato, S., Takami, A., Hatakeyama, S. and Kajii, Y. 2005. Export of mercury from Asia. *Atmos. Environ.* 39, 3029–3038.
 42. Pyle, D.M. and Mather, T.A. 2003. The importance of volcanic emissions for the global atmospheric mercury cycle. *Atmos. Environ.* 37, 5115–5124.
 43. Gustin, M.-S., Lindberg, S.E., Casimir, A., Ebinghaus, R., Edwards, G., Fitzgerald, C., Kemp, J., Kock, H.H. et al. 1999. The Nevada STORMS Project: measurement of mercury emissions from naturally enriched surfaces. *J. Geophys. Res.* 104, 21831–21844.
 44. Zhang, H., Lindberg, S.E., Barnett, M.O., Vette, A.F. and Gustin, M.S. 2002. Dynamic flux chamber measurement of gaseous mercury emission fluxes over soils, part 1: simulation of gaseous mercury emissions from soils measured with dynamic flux chambers using a two-resistance exchange interface model. *Atmos. Environ.* 36, 35–46.
 45. Landis, M.S., Stevens, R.K., Schaechlich, F. and Prestbo, E.M. 2002. Development and characterization of an denuder methodology for the measurement of inorganic reactive gaseous mercury in ambient air. *Environ. Sci. Technol.* 36, 3000–3009.
 46. Cobos, D.R., Baker, J.M. and Nater, E.A. 2002. Conditional sampling for measuring mercury vapor fluxes. *Atmos. Environ.* 36, 4309–4321.
 47. Lalonde, J.D., Poulain, A.J. and Amyot, M. 2002. The role of mercury redox reactions in snow-to-air mercury transfer. *Environ. Sci. Technol.* 36, 174–178.
 48. Friedli, H.R., Radke, L.F., Lu, J.Y., Banic, C.M., Leitch, W.R. and MacPherson, J.I. 2003. Mercury emissions from burning of biomass from temperate North American forests: laboratory and airborne measurements. *Atmos. Environ.* 37, 253–267.
 49. Grigal, D.F. 2002. Inputs and outputs of mercury from terrestrial watersheds: a review. *Environ. Rev.* 10, 39–50. St. Louis, V., Rudd, J., Kelly, C., Bodaly, D., Paterson, M., Beatty, K., Heslein, R., Heyes, A. et al. 2004. The rise and fall of mercury methylation in an experimental reservoir. *Environ. Sci. Technol.* 38, 1348–1358.
 50. Ryaboshapko, A., Bullock, R., Ebinghaus, R., Ilyin, I., Lohman, K., Munthe, J., Petersen, G., Seigneur, C. et al. 2002. Comparison of mercury chemistry models. *Atmos. Environ.* 36, 3881–3898.
 51. Ariya, P., Dastoor, A., Amyot, M., Schroeder, W.H., Barrie, L., Arslan, K., Raofie, F., Ryzhkov, A. et al. 2004. The Arctic: a sink for mercury. *Tellus* 56B, 397–403.
 52. Seigneur, C., Wrobel, J. and Constantinou, E. 1994. A chemical kinetic mechanism for atmospheric inorganic mercury. *Environ. Sci. Technol.* 28, 1589–1597.
 53. Hall, B. 1995. The gas-phase oxidation of elemental mercury by ozone. *Water Air Soil Pollut.* 80, 301–315.
 54. Munthe, J. 1992. The aqueous oxidation of elemental mercury by ozone. *Atmos. Environ.* 26, Part A(26), 1461–1468.
 55. Pal, B. and Ariya, P.A. 2004. Studies of ozone initiated reactions of gaseous mercury: kinetics product studies, and atmospheric implications. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6, 572–579.
 56. Calvert, J.G. and Lindberg, S.E. 2005. Mechanisms of mercury removal by O₃ and OH in the atmosphere. *Atmos. Environ.* 39, 3355–3367.
 57. Sommar, J., Gao, J., Gao, J., Stroemberg, D. and Feng, X. 2001. A kinetic study of the gas-phase reaction between the hydroxyl radical and atomic mercury. *Atmos. Environ.* 35, 3049–3054.
 58. Pal, B. and Ariya, P.A. 2004. Gas-phase HO_•-initiated reactions of elemental mercury: kinetics, product studies and atmospheric implications. *Environ. Sci. Technol.* 38, 5555–5566.
 59. Ariya, P.A., Khalizov, A. and Gidas, A. 2002. Reactions of gaseous mercury with atomic and molecular halogens: kinetics, product studies, and atmospheric implications. *J. Phys. Chem.* 106, 7310–7320.
 60. Murphy, D.M., Hudson, P.K., Thomson, D.S., Sheridan, P.J. and Wilson, J.C. 2006. Observations of mercury-containing aerosols. *Environ. Sci. Technol.* (in press).
 61. Lin, C.J. and Pehkonen, S.O. 1997. Aqueous-free radical chemistry of mercury in the presence of iron oxides and ambient aerosol. *Atmos. Environ.* 31, 4125–4137.
 62. Gårdfeldt, K., Sommar, J., Stroemberg, D. and Feng, X. 2001. Oxidation of atomic mercury by hydroxyl radicals and photoinduced decomposition of methylmercury in the aqueous phase. *Atmos. Environ.* 35, 303–304.
 63. Lin, C.J. and Pehkonen, S.O. 1998. Oxidation of elemental mercury by aqueous chlorine (HOCl/OCl[•]): implications for tropospheric mercury chemistry. *J. Geophys. Res.* 103, 28093–28102.
 64. Munthe, J., Xiao, Z.F. and Lindqvist, O. 1991. The aqueous reduction of divalent mercury by sulfite. *Water Air Soil Pollut.* 56, 621–630.
 65. van Loon, L., Mader, E. and Scott, S.L. 2000. Reduction of the aqueous mercuric ion by sulfite: UV spectrum of HgS O₃ and its intramolecular redox reactions. *J. Phys. Chem.* 104, 1621–1626.
 66. van Loon, L.L., Mader, E.A. and Scott, S.L. 2001. Sulfite stabilization and reduction of the aqueous mercuric ion: kinetic determination of sequential formation constants. *J. Phys. Chem.* 105, 3190–3195.
 67. Pehkonen, S.O. and Lin, C.J. 1998. Aqueous photochemistry of divalent mercury with organic acids. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 48, 144–150.
 68. Gårdfeldt, K. and Johnson, M. 2003. Is bimolecular reduction of Hg(II)-complexes possible in aqueous systems of environmental importance? *J. Phys. Chem.* 107, 4478–4482.
 69. Prestbo, E., Levin, L., Jansen, J.J., Monroe, L., Lauder, D., Schulz, R., Dunham, G., Aljoe, W. et al. 2004. Interconversion of emitted atmospheric mercury species in coal-fired power plant plumes. 7th International Conference on Mercury as a Global Pollutant, 27 June–2 July 2004, Ljubljana, Slovenia. *RMZ-Materials and Geoenvironment*, 51, 1732–1733.
 70. Edgerton, E., Hartsell, B. and Jansen, J. 2006. Mercury speciation in coal-fired power plant plumes. *Environ. Sci. Technol.* 40, 4563–4570.
 71. Seigneur, C., Abeck, H., Chia, G., Reinhardt, M., Bloom, N., Prestbo, E. and Saxena, P. 1998. Mercury adsorption to elemental carbon (soot) particles and atmospheric particulate matter. *Atmos. Environ.* 32, 2649–2657.
 72. Scott, S.L., Yusuf, H., Lahoutifard, N. and Maundur, K. 2003. Homogeneous and heterogeneous reactions of atmospheric mercury (II) with sulfur (IV). *J. Phys. IV France* 107, 1201.
 73. Raofie, F. and Ariya, P.A. 2004. Product study of the gas-phase BrO-initiated oxidation of Hg⁰: evidence for stable HgI_n compounds. *Environ. Sci. Technol.* 38, 4319–4326.
 74. Goodsite, M.E., Plane, J.M. and Skov, H. 2004. A theoretical study of the oxidation of Hg(0) to HgBr₂ in the troposphere. *Environ. Sci. Technol.* 38, 1772–1776.
 75. Skov, H., Christensen, J.H., Goodsite, M.E., Heidam, N.Z., Jensen, B., Wahlin, P. and Geernaert, G. 2004. Fate of elemental mercury in the Arctic during atmospheric mercury depletion episodes and the load of atmospheric mercury to the Arctic. *Environ. Sci. Technol.* 38, 2373–2382.
 76. Fitzgerald, W.F., Engstrom, D.R., Lamborg, C.H., Tseng, C.-M. and Balcom, P.H. 2003. Modern and historic atmospheric mercury fluxes in northern Alaska: Global sources and Arctic depletion. *Environ. Sci. Technol.* 39, 57–58.
 77. Malcolm, E.G. and Keefer, G.J. 2002. Measurements of mercury in dew: atmospheric removal of mercury species to a wetted surface. *Environ. Sci. Technol.* 36, 2815–2821.
 78. Landis, M.S., Lynam, M. and Stevens, R.K. 2005. The monitoring and modeling of mercury species in support of local regional and global modeling. In: *Dynamics of Mercury Pollution on Regional and Global Scales*: 2005. Pirrone, N. and Mahaffey, K.R. (eds). Kluwer Academic Publishers, New York, 123–152.
 79. Vermette, S.J., Lindberg, S.E. and Bloom, N. 1995. Field tests for a regional mercury deposition network: sampling design and test results. *Atmos. Environ.* 29, 247–1252.
 80. Keefer, G.J., Gratz, L.E. and Al-Wali, K. 2005. Long-term atmospheric mercury wet deposition at Underhill, Vermont. *Ecotoxicology* 14, 71.
 81. Mason, R.P., Lawson, N.M. and Sheu, G.R. 2000. Annual and seasonal trends in mercury deposition in Maryland. *Atmos. Environ.* 34, 1691.
 82. Dvorchak, J.T., Graney, J.R., Marsik, F.J., Keefer, G.J. and Stevens, R.K. 1998. An investigation of source-receptor relationships for mercury in south Florida using event precipitation data. *Sci. Total Environ.* 213, 95.
 83. Munthe, J., Hultberg, H., Lee, Y.-H., Parkman, H., Iverfeldt, Å. and Renberg, I. 1995. Trends of mercury and methyl-mercury in deposition, run-off water and sediments in relation to experimental manipulations and acidification. *Water Air Soil Pollut.* 85, 43–48.
 84. Lindberg, S.E., Meyers, T.P., Taylor, G.E. and Turner, R.R. 1992. Atmospheric/surface exchange of mercury in a forest: Results of modeling and gradient approaches. *J. Geophys. Res.* 97, 2519.
 85. Hanson, P.J., Lindberg, S.E., Tabberer, T.A., Owens, J.G. and Kim, K.-H. 1995. Foliar exchange of mercury vapor: evidence for a compensation point. *Water Air Soil Pollut.* 80, 73–382.
 86. Lu, J.Y., Schroeder, W.H., Barrie, L.A., Steffen, A., Welch, H.E., Martin, K., Lockhart, L., Hunt, R.V. et al. 2001. Magnification of atmospheric mercury deposition to polar regions in springtime: the link to troposphere ozone depletion chemistry. *Geophys. Res. Lett.* 28, 3219–3222.
 87. Douglas, T.A., Sturm, M., Simpson, W., Brooks, S., Lindberg, S. and Perovich, D. 2005. Elevated mercury measured in snow and frost flowers near arctic sea ice leads. *Geophys. Res. Lett.* 32, L04502, doi:10.1029/2004GL022132.
 88. Dommergues, A., Ferrari, C.P., Gauchard, P.-A., Bouton, C.F., Poissant, L., Pilote, M., Jitaru, P. and Adams, F.C. 2003. The fate of mercury species in a sub-Arctic snowpack during snowmelt. *Geophys. Res. Lett.* 30, 1621.
 89. Gildemeister, A.E., Graney, J. and Keefer, G.J. 2005. Source proximity reflected in spatial and temporal variability in particle and vapor phase Hg concentrations in Detroit, Mich. *Atmos. Environ.* 39, 353.
 90. Sakata, M. and Marumoto, K. 2002. Formation of atmospheric particulate matter in the Tokyo metropolitan area. *Atmos. Environ.* 36, 239.
 91. Mast, M.A., Campbell, D.H., Krabbenhoft, D.P. and Taylor, H.E. 2005. Mercury transport in a high-elevation watershed in the Rocky Mountain National Park, Colorado. *Water Air Soil Pollut.* 164, 21.
 92. Weathers, K.C., Simkin, S.M., Lovett, G.M. and Lindberg, S.E. 2006. Predicting hotspots of atmospheric deposition in heterogeneous landscapes. *Ecol. Appl.* 16, 1590–1607.
 93. Guentzel, J., Landing, W.M., Gill, G.A. and Pollman, C.D. 1998. Mercury and major ions in rainfall, throughfall, and foliage from the Florida Everglades. *Sci. Total Environ.* 213, 43–51.
 94. Wetherbee, G., Gay, D., Brunette, R.C. and Sweet, C. 2006. Estimated variability of National Atmospheric Deposition Program—Mercury Deposition Network (NADP-MDN) measurements using co-located samplers (submitted).
 95. Poissant, L., Pilote, M., Constant, P., Beauvais, C., Zhang, H.H. and Xu, X. 2004. Mercury gas exchanges over selected bare soil and flooded sites in the bay St. Francis wetlands (Québec, Canada). *Atmos. Environ.* 38, 4205.
 96. Engle, M.A., Gustin, M.S., Lindberg, S.E., Gerlert, A.W. and Ariya, P.A. 2005. The influence of ozone on atmospheric emissions of gaseous elemental mercury and reactive gaseous mercury from substrates. *Atmos. Environ.* 39, 7506–7517.
 97. Hicks, B.B., Wesley, M.L., Lindberg, S.E. and Bromberg, S.M. (eds). 1986. Proceedings of the Dry Deposition Workshop of the National Acid Precipitation Assessment Program, March 25–27, 1986. NOAA/ATDD, Oak Ridge, TN, 78 pp.
 98. Munthe, J., Hultberg, H. and Iverfeldt, A. 1995. Mechanisms of deposition of methylmercury and mercury to coniferous forests. *Water Air Soil Pollut.* 80, 363–371.
 99. Johnson, D.W. and Lindberg, S.E. 1995. Sources, sinks, and cycling of mercury in forested ecosystems. *Water Air Soil Pollut.* 80, 1069–1077.
 100. Lindberg, S.E. 1996. Forests and the global biogeochemical cycle of mercury. In: *Regional and Global Mercury Cycles: Sources, Fluxes and Mass Balances*. Baeyens, W., Ebinghaus, R. and Vasiliiev, O. (eds). Kluwer, Dordrecht, Netherlands, pp. 359–

102. Risch, M.R., Prestbo, E.M. and Hawkins, L. 2006. Measurement of atmospheric mercury species with manual-collection and analysis methods (submitted to Water, Air and Soil Pollution).
103. Lindberg, S.E., Dong, W. and Meyers, T. 2002. Transpiration of gaseous mercury through vegetation in a subtropical wetland in Florida. *Atmos. Environ.* 36, 5200–5219.
104. Skov, H., Goodsite, M.E., Brooks, S.B., Lindberg, S.E., Meyers, T.P., Landis, M.S., Larsen, M.R.B., McConville, G. et al. 2006. Fluxes of reactive gaseous mercury measured with a newly developed method using relaxed eddy accumulation. *Atmos. Environ.* 40, 5452–5463.
105. CAMNet 2006. Canadian Atmospheric Mercury Measurement Network (CAMNet) http://www.msc.ec.gc.ca/argp/camnet_e.cfm.
106. Guentzel, J.L., Landing, W.M., Gill, G.A. and Pollman, C.D. 2001. Processes influencing rainfall deposition of mercury in Florida. *Environ. Sci. Technol.* 35, 863.
107. Prestbo, E.M., Leutner, J.M. and Pollman, C.D. 2006. Abrupt decrease in mercury wet-deposition concentration and annual flux in Seattle, Washington due to emission point-source changes. In: *Proceedings of the International Conference on Mercury as a Global Pollutant*. Madison, www.mercury2006.org.
108. Sakata, M. and Marumoto, K. 2005. Wet and dry deposition fluxes of mercury in Japan. *Atmos. Environ.* 39, 3139.
109. Zhang, H., Poissant, L., Xuc, X. and Pilote, M. 2005. Explorative and innovative dynamic flux bag method: development and testing for mercury air—vegetation gas exchange fluxes. *Atmos. Environ.* 39, 7481–7493.
110. Bullock, O.R. and Brehme, K.A. 2002. Atmospheric mercury simulation using the CMAQ model: formulation description and analysis of wet deposition results. *Atmos. Environ.* 36, 2135–2146.
111. Cohen, M., Artz, R., Draxler, R., Miller, P., Poissant, L., Niemi, D., Ratte, D., Deslauriers, M. et al. 2004. Modeling the atmospheric transport and deposition of mercury to the Great Lakes. *Environ. Res.* 95, 247.
112. Dastoor, A.P. and Larocque, Y. 2004. Global circulation of atmospheric mercury: a modeling study. *Atmos. Environ.* 38, 147–161.
113. Seigneur, C., Vijayaraghavan, K., Lohman, K., Karamchandani, P. and Scott, C. 2004. Global source attribution for mercury deposition in the United States. *Environ. Sci. Technol.* 38, 555–569.
114. Kim, K.H., Lindberg, S.E. and Meyers, T.P. 1995. Micrometeorological measurements of mercury fluxes over background forest soils in eastern Tennessee. *Atmos. Environ.* 27, 267–282.
115. Erickson, J., Gustin, M.S., Schorran, D., Johnson, D., Lindberg, S. and Coleman, J. 2003. Accumulation of atmospheric mercury in forest foliage. *Atmos. Environ.* 37, 1613–1622.
116. Lindberg, S.E. and Stratton, W.J. 1998. Atmospheric mercury speciation: concentration and behavior of reactive mercury in ambient air. *Environ. Sci. Technol.* 32, 49–57.
117. Rea, A.W., Lindberg, S.E. and Keeler, G.J. 2001. Dry deposition and foliar leaching of mercury and selected trace elements in deciduous forest throughfall. *Atmos. Environ.* 35, 1352–1364.
118. Munthe, J., Bishop, K., Driscoll, C., Graydon, J., Hultberg, H., Lindberg, S., Matzner, E., Porvari, P. et al. 2004. Input-output of Hg in forested catchments in Europe and North America. *RMZ-Materials and Geoenvironment* 51, 1243–1246.
119. Pai, P., Karamchandani, P. and Seigneur, C. 1997. Simulation of the regional atmospheric transport and fate of mercury using a comprehensive Eulerian model. *Atmos. Environ.* 31, 2717–2732.
120. Bergan, T., Gallardo, L. and Rodhe, H. 1999. Mercury in the global atmosphere: a three-dimensional model study. *Atmos. Environ.* 33, 1575–1585.
121. Shia, R.L., Seigneur, C., Pai, P., Ko, M. and Sze, N.D. 1999. Global simulation of atmospheric mercury concentrations and deposition fluxes. *J. Geophysical Res.—Atmos.* 104, 23747–23760.
122. Xu, X., Yang, X., Miller, D.R., Helble, J.J. and Carley, R.J. 2000. A regional scale modeling study of atmospheric transport and transformation of mercury. I. Model development and evaluation. *Atmos. Environ.* 34, 4933–4944.
123. Petersen, G., Bloxam, R., Wong, S., Munthe, J., Krüger, O., Schmolke, S.R. and Kumar, A.V. 2001. A comprehensive Eulerian modelling framework for airborne mercury species: model development and applications in Europe. *Atmos. Environ.* 35, 3063–3074.
124. Seigneur, C., Karamchandani, P., Lohman, K. and Vijayaraghavan, K. 2001. Multiscale modeling of the atmospheric fate and transport of mercury. *J. Geophys. Res.—Atmos.* 106, 27795–27809.
125. U.S. EPA. 1995. *User's Guide for the Industrial Source Complex (ISC3) Dispersion Models. Vol. II, Description of Model Algorithms*. EPA-454/B-95-003b. Office of Air Quality Planning and Standards, Research Triangle Park, NC, 120 pp.
126. Abbott, M.L., Susong, D.D., Krabbenhoft, D.P. and Rood, A.S. 2002. Mercury deposition in snow near an industrial emission source in the western U.S. and comparison to ISC3 model predictions. *Water Air Soil Pollut.* 139, 95–114.
127. Seigneur, C., Wu, X.A., Constantinou, E., Gillespie, P., Bergstrom, R.W., Sykes, I., Venkatram, A. and Karamchandani, P. 1997. Formulation of a second-generation reactive plume and visibility model. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 47, 176–184.
128. Constantinou, E. and Seigneur, C. 1993. A mathematical model for multimedia health risk assessment. *Environ. Software* 8, 231–246.
129. U.S. EPA. 2005. Technical support document for the final Clean Air Mercury Rule—Air Quality Modeling. Office of Air Quality Planning and Standards. Available online. http://www.epa.gov/ttn/atw/utility/aqm_oar-2002-0056-6130.pdf
130. Landis, M.S. and Keeler, G.J. 2002. Atmospheric mercury deposition to Lake Michigan during the Lake Michigan Mass Balance Study. *Environ. Sci. Technol.* 36, 4518–4524.
131. Han, Y.-J., Holsten, T.M., Hopke, P.K. and Yi, S.-M. 2005. Comparison between backtrajectory based modeling and Lagrangian backward dispersion modeling for locating sources of reactive gaseous mercury. *Environ. Sci. Technol.* 39, 1715–1723.

Steve Lindberg博士是专家组组长,是橡树岭国家实验室退休人员,在密歇根、田纳西及内华达大学担任副教授。他的地址: P.O. Box 1895, Graeagle, CA 96103。

Lindberg@Now2000.com

Russell Bullock 是美国国家海洋和大气局(NOAA)空气资源实验室一名气象学家, 参与了美国环境保护局的工作。他的地址: ORD, Mail Drop E-243-03, Research Triangle Park, NC 27711。

Bullock.Russell@epa.gov

Ralf Ebinghaus教授是分析与环境化学家, GKSS研究中心海岸研究所环境化学室主任, 德国 Lüneburg 大学教授。他的地址: GKSS Research Centre, Inst. for Envir. Chem., Max Planck Str. 1, Geestacht, D-21502, Germany。

ralf.ebinghaus@gkss.de

Dan Engstrom博士是明尼苏达科学博物馆 St.Croix 流域研究站站长, 明尼苏达大学副教授。他的地址: Science Museum of Minnesota, 16910 152nd St. N, Marine on St. Croix, MN 55047-9794。

dre@smm.org

冯新斌博士是中国科学院贵阳地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室副主任、研究员。他的地址: 550002 贵州省贵阳市观水路46号, 环境地球化学国家重点实验室。

xinbin.feng@mail.gyig.ac.cn

William Fitzgerald博士是康涅狄格大学海洋科学系董事会杰出教授。他的地址: University of Connecticut, Dept. Marine Sci., 1080 Shennecossett Rd., Groton, CT 06340。

wfitzger@uconnvm.uconn.edu

Nicola Pirrone博士是Rende区意大利国家研究会大气污染研究所所长, 密歇根大学副教授。他的地址: CNR-Institute of Atmospheric Pollution, Rende, 87036 Italy。

n.pirrone@cs.ilia.cnr.it

Eric Prestbo博士是华盛顿州西雅图前沿地球科学有限公司的首席科学家、资深学者。他的地址: Frontier Geosciences, 414 Pontius Ave. N, Seattle, WA 98109。

ericp@frontiergeosciences.com

Christian Seigneur博士是加利福尼亚圣雷蒙大气与环境研究有限公司(Atmospheric and Environmental Research, Inc., San Ramon, California)副总裁, 这是一家私人的研究与咨询公司。他的地址: Atmospheric and Environmental Research, 2682 Bishop Dr., Suite 120, San Ramon, CA 94583。

cseigne@aeer.com

〔赵绪才译〕

Abstracts

Methylmercury Exposure and Health Effects in Humans: A Worldwide Concern

The Panel on Health Risks and Toxicological Effects of Methylmercury:
Donna Mergler, Henry A. Anderson, Laurie Hing Man Chan, Kathryn R. Mahaffey,
Michael Murray, Mineshi Sakamoto and Alan H. Stern

The paper builds on existing literature, highlighting current understanding and identifying unresolved issues about MeHg exposure, health effects, and risk assessment, and concludes with a consensus statement. Methylmercury is a potent toxin, bioaccumulated and concentrated through the aquatic food chain, placing at risk people, throughout the globe and across the socioeconomic spectrum, who consume predatory fish or for whom fish is a dietary mainstay. Methylmercury developmental neurotoxicity has constituted the basis for risk assessments and public health policies. Despite gaps in our knowledge on new bioindicators of exposure, factors that influence MeHg uptake and toxicity, toxicokinetics, neurologic and cardiovascular effects in adult populations, and the nutritional benefits and risks from the large number of marine and freshwater fish and fish-eating species, the panel concluded that to preserve human health, all efforts need to be made to reduce and eliminate sources of exposure.

Ambio, Vol. 36, No. 1, pp. 3 ~ 10, 2007

Effects of Environmental Methylmercury on the Health of Wild Birds, Mammals, and Fish

Anton M. Scheuhammer, Michael W. Meyer,
Mark B. Sandheinrich and Michael W. Murray

Wild piscivorous fish, mammals, and birds may be at risk for elevated dietary methylmercury intake and toxicity. In controlled feeding studies, the consumption of diets that contained Hg (as methylmercury) at environmentally realistic concentrations resulted in a range of toxic effects in fish, birds, and mammals, including behavioral, neurochemical, hormonal, and reproductive changes. Limited field-based studies, especially with certain wild piscivorous bird species, e.g., the common loon, corroborated laboratory-based results, demonstrating significant relations between methylmercury exposure and various indicators of methylmercury toxicity, including reproductive impairment. Potential population effects in fish and wildlife resulting from dietary methylmercury exposure are expected to vary as a function of species life history, as well as regional differences in fish-Hg concentrations, which, in turn, are influenced by differences in Hg deposition and environmental methylation rates. However, population modeling suggests that reductions in Hg emissions could have substantial benefits for some common loon populations that are currently experiencing elevated methylmercury exposure. Predicted benefits would be mediated primarily through improved hatching success and development of hatchlings to maturity as Hg concentrations in prey fish decline. Other piscivorous species may also benefit from decreased Hg exposure but have not been as extensively studied as the common loon.

Ambio, Vol. 36, No. 1, pp. 11 ~ 17, 2007

A Synthesis of Progress and Uncertainties in Attributing the Sources of Mercury in Deposition

Panel on Source Attribution of Atmospheric Mercury:
Steve Lindberg, Russell Bullock, Ralf Ebinghaus, Daniel Engstrom, Xinbin Feng,
William Fitzgerald, Nicola Pirrone, Eric Prestbo and Christian Seigneur

A panel of international experts was convened in Madison, Wisconsin, in 2005, as part of the 8th International Conference on Mercury as a Global Pollutant. Our charge was to address the state of science pertinent to source attribution, specifically our key question was: "For a given location, can we ascertain with confidence the relative contributions of local, regional, and global sources, and of natural versus anthropogenic emissions to mercury deposition?" The panel synthesized new research pertinent to this question published over the past decade, with emphasis on four major research topics: long-term anthropogenic change, current emission and deposition trends, chemical transformations and cycling, and modeling and uncertainty. Within each topic, the panel drew a series of conclusions, which are presented in this paper. These conclusions led us to concur that the answer to our question is a "qualified yes," with the qualification being dependent upon the level of uncertainty one is willing to accept. We agreed that the uncertainty is strongly dependent upon scale and that our question as stated is answerable with greater confidence both very near and very far from major point sources, assuming that the "global pool" is a recognizable source. Many regions of interest from an ecosystem exposure standpoint lie in between, where source attribution carries the greatest degree of uncertainty.

Ambio, Vol. 36, No. 1, pp. 18 ~ 30, 2007

Recovery of Mercury-Contaminated Fisheries

John Munthe, R. A. (Drew) Bodaly, Brian A. Branfireun, Charles T. Driscoll,
Cynthia C. Gilmour, Reed Harris, Milena Horvat,
Marc Lucotte and Olaf Malm

In this paper, we synthesize available information on the links between changes in ecosystem loading of inorganic mercury (Hg) and levels of methylmercury (MeHg) in fish. Although it is widely hypothesized that increased Hg load to aquatic ecosystems leads to increases in MeHg in fish, there is limited quantitative data to test this hypothesis. Here we examine the available evidence from a range of sources: studies of ecosystems contaminated by industrial discharges, observations of fish MeHg responses to changes in atmospheric load, studies over space and environmental gradients, and experimental manipulations. A summary of the current understanding of the main processes involved in the transport and transformation from Hg load to MeHg in fish is provided. The role of Hg loading is discussed in context with other factors affecting Hg cycling and bioaccumulation in relation to timing and magnitude of response in fish MeHg. The main conclusion drawn is that changes in Hg loading (increase or decrease) will yield a response in fish MeHg but that the timing and magnitude of the response will vary depending of ecosystem-specific variables and the form of the Hg loaded.

Ambio, Vol. 36, No. 1, pp. 31 ~ 41, 2007

Socioeconomic Consequences of Mercury Use and Pollution

Edward B. Swain, Paul M. Jakus, Glenn Rice, Frank Lupi, Peter A. Maxson,
Jozef M. Pacyna, Alan Penn, Samuel J. Spiegel and Marcello M. Vciga

In the past, human activities often resulted in mercury releases to the biosphere with little consideration of undesirable consequences for the health of humans and wildlife. This paper outlines the pathways through which humans and wildlife are exposed to mercury. Fish consumption is the major route of exposure to methylmercury. Humans can also receive toxic doses of mercury through inhalation of elevated concentrations of gaseous elemental mercury. We propose that any effective strategy for reducing mercury exposures requires an examination of the complete life cycle of mercury. This paper examines the life cycle of mercury from a global perspective and then identifies several approaches to measuring the benefits of reducing mercury exposure, policy options for reducing Hg emissions, possible exposure reduction mechanisms, and issues associated with mercury risk assessment and communication for different populations.

Ambio, Vol. 36, No. 1, pp. 42 ~ 57, 2007

The Madison Declaration on Mercury Pollution

This declaration summarizes the scientific and technical conclusions presented by four expert panels in their critical synthesis manuscripts and in plenary sessions at the Eighth International Conference on Mercury as a Global Pollutant, convened in Madison, Wisconsin, USA, on 6–11 August 2006. The 1150 registered participants in this conference constituted a diverse, multinational body of scientific and technical expertise on environmental mercury pollution. This declaration conveys the panels' principal findings and their consensus conclusions on key policy-relevant questions concerning atmospheric sources of mercury, methylmercury exposure and its effects on humans and wildlife, socioeconomic consequences of mercury pollution, and recovery of mercury-contaminated fisheries.

Ambio, Vol. 36, No. 1, pp. 58 ~ 61, 2007

Medical Geology Papers

Prof.Dr. Rolf Hallberg

Thirteen articles in this issue of Ambio deal with the subject of Medical Geology.^{1–3} Medical Geology is the science dealing with the relationship between natural geological factors and health in man and animals, and understanding the influence of such relationships on the geographical distribution of health problems. Our environment is the entire web of geological and biological interactions that characterize the relationship between life and planet Earth, and as such has an important bearing on health and well-being. Many of us take for granted that nature will provide a benign environment. It may even be that we do not think of our natural environment as important for our health. However, some naturally occurring elements are necessary for health and well-being while others may have detrimental effects. Geological processes along with human activities have redistributed metals from sites where they are fairly harmless to new sites where they have negative effects on humans and animals (Lindh, Munthe). Essential and toxic elements in bedrock or soils are ingested via food and water, and inhaled via the air we breathe, and may become the underlying cause of endemic diseases (Appleton).

Ambio, Vol. 36, No. 1, pp. 62 ~ 112, 2007