

我国自然源汞排放研究进展

谭清友¹ 付学吾^{2*} 何天容¹

(¹贵州大学喀斯特环境与地质灾害防治重点实验室, 贵阳 550025; ²中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081)

摘要 由于特殊的物理化学性质,汞是唯一主要以气态单质形式存在于大气的重金属污染物,可通过大气环流进行全球性的传输。大气汞主要来自于人为活动和自然过程的汞排放。建立和优化全球和区域大气汞排放清单对研究全球大气汞的迁移转化规律及其环境健康效应具有重要意义。由于影响因素较为复杂,目前国内外自然源清单研究与人为源清单研究相比较为滞后。我国约十分之一的国土面积位于环太平洋汞矿化带上,且我国主要自然源汞排放通量与欧洲和北美同类型地区相比偏高。近些年来,国内研究人员在自然源汞排放研究领域开展了大量的研究工作,为建设和优化我国的自然源汞排放清单提供了重要的科学依据。本文总结了近年来我国自然源汞排放的研究进展,分析水体、土壤和植被等自然源汞排放通量分布规律、内在机理和影响因素;同时对我国自然源汞排放存在的不足及未来需要开展的工作进行了展望。

关键词 汞; 自然源; 释放通量

Mercury emission from natural sources in China: A critical review. TAN Qing-you¹, FU Xue-wu^{2*}, HE Tian-rong¹ (¹Key Laboratory of Karst Environment and Geohazard Prevention, Guizhou University, Guiyang 550025, China; ²State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China).

Abstract: Due to its specific physicochemical nature, mercury (Hg) is a unique heavy metal pollutant that occurs mainly in gaseous elemental form (GEM) in the atmosphere and could be transported globally. Atmospheric Hg could be derived from both anthropogenic and natural sources. The establishment and improvement of global and regional Hg emission inventories play an important role in the studies of global cycling and environmental health perspective of Hg. Due to influence of complicated environmental factors, natural emissions of Hg in China and other regions worldwide are far from well studied compared to anthropogenic Hg emissions. Approximately one-tenth of mainland China is located in the circum-Pacific mercuriferous belts and Hg emission fluxes from various landscapes in China are larger than those of the same type areas of Europe and North America. Over the past two decades, numerous studies regarding Hg emission fluxes from natural sources have been made in China, which contributed significantly to the development of the emission inventory of natural sources in China. In this study, we provide a comprehensive synthesis of the natural Hg emissions in China. This review examines the distribution patterns, influencing factors, and potential mechanisms underlying the Hg emission fluxes from natural sources in China. Additionally, we also highlight the limitations and research needs for natural Hg emissions in future studies.

Key words: mercury; natural sources; emission flux.

汞是环境中毒性最强的重金属元素之一,具有极强的生理毒性和神经毒性。由于特殊的物理化学

性质,汞是唯一主要以气态形式存在于大气的重金属元素。作为环境中汞的重要传输通道,大气在全球汞的生物地球化学循环中起着极其重要的作用 (Lindqvist *et al.*, 1991; Johansson *et al.*, 2001; Scholtz

国家自然科学基金项目(41473025)资助。

收稿日期: 2016-08-15 接受日期: 2016-12-11

* 通讯作者 E-mail: fuxuewu@mail.gyig.ac.cn

et al. 2003)。近年来,人们对全球人为源的汞排放清单进行了大量的研究,目前普遍认为,全球人为源每年约向大气排放 2100 t 汞,其中气态单质汞、活性气态汞和颗粒汞的排放量分别为 1480、480 和 140 t (Pacyna et al. 2006)。与人为源不同,自然源以气态单质汞的释放为主。由于大气汞的自然来源复杂多样,且受环境因素的影响较为显著,因此目前对自然源汞释放的精确估算还存在一定难度。目前普遍接受的一个释放量范围是 1000~4000 t·a⁻¹。由此可知,自然源汞释放也是全球大气汞的一个不可忽视的重要来源。

我国西南地区处于环太平洋汞矿化带上,被誉为“西南大面积低温成矿域”(涂光炽,1998),总面积约达 90 万 km²,约占国土面积的 1/10(王少锋,2006)。研究指出,全球汞矿化带等土壤汞相对富集区域的汞释放是非常重要的自然源汞释放源(Lindberg et al.,1998)。且我国主要自然源汞释放(裸土、水体、植被覆盖土壤等)与欧洲和北美等类型地区相比明显偏高(Fu et al.,2012),由此可知,我国自然源的汞释放也是一个不容忽视的问题。自然源排汞过程主要包括火山与地热活动、土壤和水体汞释放、植物蒸腾作用、森林火灾等(Gustin,2003; Ferrara et al.,2000; Pyle et al.,2003; Obrist,2007)。近些年来,我国研究人员对不同类型的自然源汞释放通量开展了大量的工作,这些研究对认识我国自然源汞释放的分布规律和控制机理起到了积极的推动作用。本文在前人工作的基础上,对我国自然源汞释放通量进行了概括和总结,分析了其内在的影响因素以及存在的问题。这一工作对建立和优化我国的自然源汞释放清单具有积极的意义。

1 观测方法比较与数据可比性验证

早在 20 世纪 80 年代末,科学家们就开始致力于地表排汞通量观测(Schroeder et al.,1989; Xiao et al.,1991),我国在这方面的研究与国外发达国家相比相对滞后(冯新斌等,1996)。汞交换通量的观测方法主要包括动态通量箱法(DFC)、界面气体交换模型(界面模型)和微气象梯度法。由于价格便宜和操作简单等优点,动态通量箱法应用最为广泛。我国在地表汞释放通量的研究工作中,基本上都是采用动态通量箱法。

目前国际上还没有形成一套标准的方法。不同的研究团队在仪器类型的选择、参数设置、观测时间

和周期等方面存在较大差异,这就导致前期观测结果的数据可比性较差,不利于全球自然源汞释放量的精确估算。观测仪器目前通常采用双通道汞蒸气自动分析仪(Tekran 2537)和塞曼原子吸收光谱仪(Lumex RA-915⁺)。Tekran 2537 的检测限 < 0.1 ng·m⁻³,但是其预富集的时间至少需 2.5 min,无法获得更高时间分辨率的观测数据。Lumex RA-915⁺没有金管预富集,检测限为 1 ng·m⁻³左右,能够获得高时间分辨率的(<10 s)观测数据。我国背景区和城市地区的大气汞浓度通常在 1.5 ng·m⁻³以上,因此采用 Tekran 和 Lumex RA-915⁺测定的大气汞数据是具有可比性的。Zhang 等(2002)和 Lindberg 等(2002)从理论和实验两方面研究了通量箱的形状、气体流速和土壤释汞通量之间的关系,发现土壤释汞通量的测定值主要与抽气的流速有关,而受通量箱的形状和体积变化的影响较小,他们建议的最佳流速为 15~40 L·min⁻¹。王少锋(2006)研究了通量箱抽气流速与通量测定值之间的关系,发现通量测定值与抽气流速具有很好的正相关关系,但是当抽气流速在 10~25 L·min⁻¹时,通量测定值受抽气流速的影响变化不大。国内通量箱法观测普遍采用的抽气流速为 15 L·min⁻¹(表 1、表 2),因此国内采用通量箱法测定的地表汞释放通量数据是具有较高的可比性的。尽管 Zhang 等(2002)与 Lindberg 等(2002)的研究称汞释放通量受通量箱的形状和体积影响较小,但付学吾等(2013)研究发现,汞通量测定值不但与抽气流速有关,还与气体在通量箱内部的滞留时间(TOT)有关,也就是通量测定也受到通量箱形状和体积的影响。

综上所述,无论改变抽气流速还是通量箱的形状和体积,其最终影响的是气体在通量箱内部的滞留时间,国内研究所用通量箱规格基本一致,主要是抽气流速存在一些差异,但是均在 10~25 L·min⁻¹的范围内,因此,可以认为国内研究关于通量的监测结果具有相对较好的可比性。

动态通量箱测定地表-大气汞交换通量的原理如方程所示:

$$F = \frac{(C_{out} - C_{in}) Q}{A} \quad (1)$$

式中 F 是 Hg⁰通量(ng·m⁻²·h⁻¹), Q 是通量箱气体流速(m³·h⁻¹), A 是通量箱底部面积(m²), C_{out} 和 C_{in} 分别是出通量和进通量箱的气体汞浓度(ng·m⁻³)。

表 1 国内水体汞释放通量测定统计

Table 1 The statistics of mercury emission flux in Chinese waters

类型	采样点	采样方法	采样时间	通量箱材质	通量箱流速 (L·min ⁻¹)	TOT (min)	参考文献
淡水	百花湖	DFC	2001.10.31—11.4 2002.5.23—30 2003.3.31—4.6	石英玻璃	15	0.6	Feng <i>et al.</i> 2004
	红枫湖	DFC	2003.1.10—12 2003.3.10—13 2004.3.9—12 2004.11.7—12	石英玻璃	15	0.6	Feng <i>et al.</i> 2008
	乌江渡和 索风营水库	DFC	2006.5.8—14 2007.1.31—2.6 2006.10.13—19 2007.1.21—27	石英玻璃	15	0.6	Fu <i>et al.</i> 2010
	普定水库	DFC	2008.9 与 2008.12	石英玻璃	10	0.9	Fu <i>et al.</i> 2013
咸水	乌江流域水库	DFC	-	石英玻璃	8~15	0.7~1.2	Fu <i>et al.</i> 2013
	黄海	界面模型	2012.5.1—16 2012.11.2—17	-	-	-	Ci <i>et al.</i> 2015
	南海	界面模型	2007.8.10—28	-	-	-	Fu <i>et al.</i> 2010
	黄海	界面模型	2010.7	-	-	-	Ci <i>et al.</i> 2011a
	黄海	界面模型	2008—2009	-	-	-	Ci <i>et al.</i> 2011b
	东海	界面模型	2013 年夏季和秋季	-	-	-	Wang <i>et al.</i> 2016
	南海	界面模型	2015.1.27—2.8	-	-	-	Ci <i>et al.</i> 2016

表 2 国内土壤汞释放通量测定统计

Table 2 The statistics of mercury emission flux in Chinese soils

类型	采样点	采样方法	采样时间	通量箱材质	通量箱流速 (L·min ⁻¹)	TOT (min)	参考文献
矿区	万山	DFC	2002.11.17—23 2004.7.31—8.11	石英玻璃	15	0.6	王少锋等 2006
	务川	DFC	2003.12.9—26 2004.12.18—25	石英玻璃	15	0.3	Wang <i>et al.</i> 2007
	滥木厂	DFC	2002.12 2003.5	石英玻璃	15	0.6	Wang <i>et al.</i> 2005
城市	长春	DFC	1999.7—2000.7	有机玻璃	1.81	-	Fang <i>et al.</i> 2004
	重庆	DFC	2003.8—2004.4	石英玻璃	20	1.2	Wang <i>et al.</i> 2006
	重庆	DFC	-	石英玻璃	20	0.8	Yang <i>et al.</i> 2007
	广州	DFC	-	石英玻璃	14~15	0.6~0.64	Fu <i>et al.</i> 2012
	广州	DFC	2009.3—2009.4	石英玻璃	-	-	Liu <i>et al.</i> 2013
	贵阳	DFC	2005 年春季与夏季	石英玻璃	15	0.6	付学吾等 2007
	贵阳	DFC	-	石英玻璃	15	0.6	侯亚敏等 2005
	重庆	DFC	-	石英玻璃	20	0.314	申源源 2013
	贵阳	DFC	2003.5.23—6.16	石英玻璃	15	0.6	Feng <i>et al.</i> 2005
	重庆	DFC	2008 年 4、5、6、10、11 月	石英玻璃	20	1.2	Zhu <i>et al.</i> 2011
偏远地区	重庆缙云山	DFC	2011.4—2012.3	石英玻璃	20	1.2	Ma <i>et al.</i> 2013
	红枫湖	DFC	2002.7.23—27	石英玻璃	15	0.6	王少锋等 2004
	贡嘎山	DFC	2005.10—2006.9	石英玻璃	10	0.45	Fu <i>et al.</i> 2008
	三峡库区	DFC	-	石英玻璃	20	1.2	赵铮 2015
	四面山	DFC	2012 年春—2013 年冬	石英玻璃	20	1.2	Ma <i>et al.</i> 2016

2 水-气界面汞交换通量

2.1 水体汞形态

水体汞主要来自于大气汞的干湿沉降 (Pirrone *et al.* 2006)。水体中汞的形态比较复杂,目前对水

体汞形态的具体分类还没有明确的科学认识。为了便于科学研究,研究人员通常按照试验方法和物理化学性质分为颗粒态汞和溶解态汞。而溶解态汞又分为活性汞、有机态汞(主要为甲基汞)、溶解性气态汞和部分无法确定具体化学形态的汞。水体中溶

解性气态汞的生成是水体汞释放的直接驱动力。水体中溶解性气态汞主要由活性汞、甲基汞和颗粒汞通过还原和分解过程产生,具体参与的机制包括光化学还原和生物还原过程,而这些过程受到水体物理化学性质(DOC(Gu *et al.*, 2011), Fe(III)(Zhang *et al.*, 2001a, b)、微生物活动(Amyot *et al.*, 1997; O’Driscoll *et al.*, 2008)和气象因素(光照强度(Zhang *et al.*, 2001a)等的影响。

2.2 水体汞排放通量分布规律

水体汞释放通量研究方法除了动态通量箱法(DFC)外,还有界面交换模型法和微气象梯度法(表1)。Fu等(2013)在研究中除了使用动态通量箱对汞释放通量进行监测之外,还使用界面交换模型法对汞释放通量进行了计算(图1)结果表明,使用动态通量箱监测的数据明显高于界面模型交换法计算出来的数据。这种差异一方面来自于不同方法测定数据的不确定性,同时也说明界面模型中采用的各种参数化指标还有待进一步完善。界面模型通常只考虑到溶解性气态汞在水/气界面的交换过程,而缺乏对表层水体汞光致还原后直接排放到大气可能性的充分认识,因此其模拟结果可能大大低估了水体汞排放通量的真实值。

本综述对我国近十年来水体汞释放通量数据进行了总结。从观测结果来看(图2),淡水水体汞释放通量(均值 $3.7\pm 3.6 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)要明显低于海水汞释放通量(均值 $11.3\pm 11.2 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)。由于我国淡水(主要采用动态通量箱法)和海洋(主要采用界面模型)水体汞交换通量所采用的方法不同,

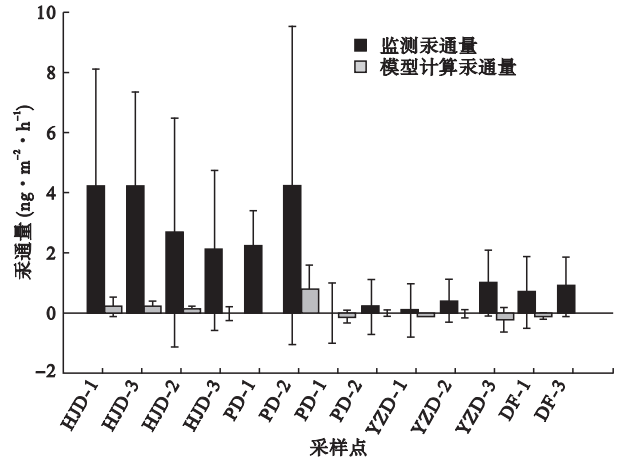


图1 DFC法监测汞通量与模型计算汞通量比较(Fu *et al.*, 2013)

Fig.1 Comparison of Hg flux obtained from DFC measurement and model method

目前还很难对海洋水体汞释放通量高于淡水水体作出定论。需要指出的是,海洋地区通常具有较强的风速和水体波动等气象条件,这些因素通常是有利于水体汞向大气排放的(Feng *et al.*, 2004)。

由于参考文献中海水体汞释放通量只有暖季的数据,没有冷季的数据,故这里只将淡水冷暖两季汞释放通量进行了比较(图3),结果表明,我国湖泊和水库等淡水水体汞排放通量具有明显的季节变化特征,其中暖季的平均汞释放通量为 $3.7\pm 2.3 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 约是冷季汞释放通量($2.9\pm 2.9 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)的1.3倍。

2.3 水体汞排放通量影响因素

从热动力学平衡上讲,水-气界面间汞交换由亨

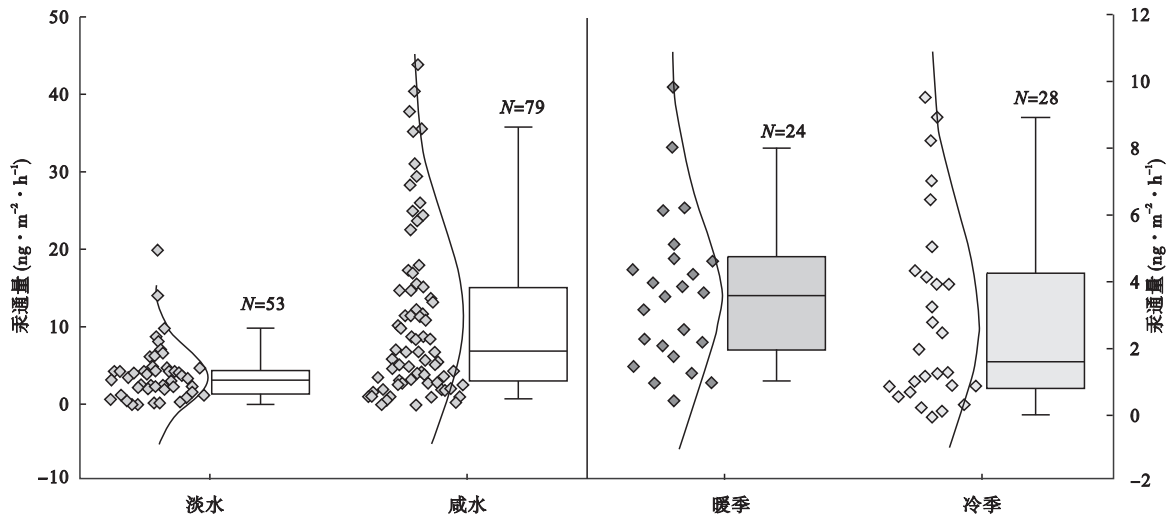


图2 不同水体类型和不同季节汞的释放通量

Fig.2 The mercury fluxes of the different water types and different seasons

Fu *et al.*, 2002, 2004, 2008, 2013; Fu *et al.*, 2010; Ci *et al.*, 2011, 2015.

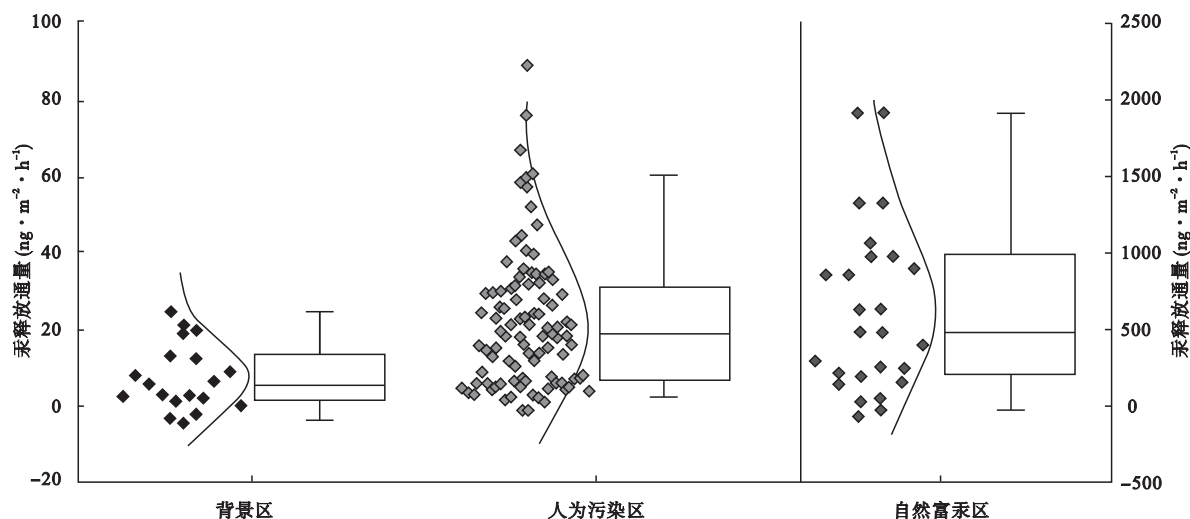


图3 我国不同区域土壤汞释放通量

Fig.3 The mercury fluxes of soils of different areas in China

利定律决定。而从动力学方面来讲,水气间汞交换则由多个过程决定,包括光致还原、化学和生物等氧化还原等过程(Zhang *et al.*, 2000)。除此之外,水体中汞形态对水体 Hg^0 的生产和排放也有重要影响。Fu 等(2013)研究发现,水体 Hg^0 的浓度及水体汞排放通量均与水体中活性汞和总汞浓度存在显著的正相关关系。水体中活性汞是生成 Hg^0 的重要来源,因此较高的水体总汞和活性汞浓度能够促进水体 Hg^0 的生成。从界面模型来看,水体汞排放通量受到水/气界面 Hg^0 梯度、水体温度、风速和水体粘滞系数等因素的影响(Fu *et al.*, 2013),较高的水体 Hg^0 生成速率、水体温度和风速以及较低的水体粘滞系数都有利于水体向大气排放汞。光致还原过程被认为是水体 Hg^0 生成的一个最重要驱动力,而这一过程主要出现在表层水体(Feng *et al.*, 2004, 2008; Fu *et al.*, 2010),不过也有研究观测到溶解性气态汞在夜间生成的现象,说明水体的微生物和化学还原作用对水体 Hg^0 的生成也不可忽视(Fu *et al.*, 2013)。此外,研究还发现,富营养化程度较高的水体汞排放通量明显高于富营养化程度低的水体(Fu *et al.*, 2010)。尽管其内部的机理还不是很清楚,但我国淡水湖泊和水库多存在一定程度的富营养化,这极有可能增加我国淡水水体的汞排放。

3 土-气界面汞交换

3.1 土壤汞来源和形态

土壤中的汞主要来源于大气汞的干湿沉降和地质背景(Grigal, 2003)。不同土壤的吸附能力、有机

质含量和汞的反应活性有很大的差异(Gabriel *et al.*, 2004)。尽管地表径流和向地下水的入渗会造成土壤汞一定程度的流失(Johnson *et al.*, 1995),但研究普遍认为土壤汞向大气的排放是土壤汞流失的最主要途径(Carpi *et al.*, 1997),土壤中的 Hg^0 还能够被水分子取代(Gustin *et al.*, 2005),之后通过土壤孔隙扩散到大气中(Zhang *et al.*, 2001b)。

3.2 土壤汞释放通量分布规律

从以前的众多研究中,我们可以总结出土壤汞释放通量呈现出区域分布差异、季节变化差异和日变化差异,及其土地利用类型差异等分布规律。本综述对这些分布规律进行了总结概括,发现背景区汞释放通量($12.2 \pm 29.2 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, $N=21$) < 人为污染区汞释放通量($37.3 \pm 81.5 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, $N=104$) < 自然富汞区($403 \pm 1598 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, $N=30$),如图3所示。其中背景区指的是受人为活动影响较小的偏远地区,人为污染区指人为活动频繁,如城市商业区和居民区等,自然富汞区则主要指汞矿区。

不同区域土壤汞释放通量数据按季节分为暖季和冷季,其中暖季为夏秋季,冷季为冬春季。在此之前,还考虑到我国幅员辽阔,气候分布复杂,如此简单的分为冷暖两季是否合理,但是我们的数据源基本上来源于我国西南和华南,而西南是典型的亚热带季风气候,华南为典型的热带季风气候和亚热带季风气候,这两种气候类型都呈现夏秋暖和,冬春相对寒冷的规律,所以我们将夏秋季拟定为暖季,冬春季拟定为冷季。对不同区域的土壤汞释放通量进行

统计发现,有部分数值超出 $\text{mean} \pm 3\text{SD}$ 的范围,将其舍去,我们发现(图4):背景区暖季土壤汞释放通量($11.9 \pm 9 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, $N=19$)明显高于背景区冷季汞释放通量($4.5 \pm 13.8 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, $N=9$)。人为污染区暖季土壤汞释放通量($24.3 \pm 12.8 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, $N=38$)明显高于人为污染区冷季土壤汞释放通量($15.2 \pm 12.6 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, $N=45$)。自然富汞区暖季土壤汞释放通量($744 \pm 669 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, $N=11$)明显高于自然富汞区冷季土壤汞释放通量($550 \pm 325 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, $N=10$)。

对付学吾等(2012)和方凤满等(2004)的研究成果总结发现,土壤汞释放通量呈现出明显的日变化规律。如图5所示,所有采样点的土壤汞释放通量均表现出白天明显高于夜间的现象。峰值一般出

现在正午前后,而谷值则一般出现在凌晨。

将各研究成果中的土地利用类型分成5类,分别是林地、草地、耕地、裸地和稻田。从图6可以看出,土壤汞释放通量表现为林地($11.6 \pm 8.2 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, $N=28$) < 稻田($16.8 \pm 14.7 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, $N=17$) < 草地($23.4 \pm 23.9 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, $N=13$) < 耕地($25.3 \pm 32 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, $N=18$) < 裸地($31.9 \pm 32.4 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, $N=25$)。此结果表明,地表覆盖类型对土壤汞释放通量会产生影响。

3.3 土壤汞释放通量影响因素

土壤汞释放通量受多种因素相互作用的影响。

(1) 地表基质的汞含量。研究表明,土壤汞释放通量与土壤汞含量呈对数正线性关系(Gustin *et al.*, 2000; Coolbaugh *et al.*, 2002; Schroeder *et al.*, 2005),

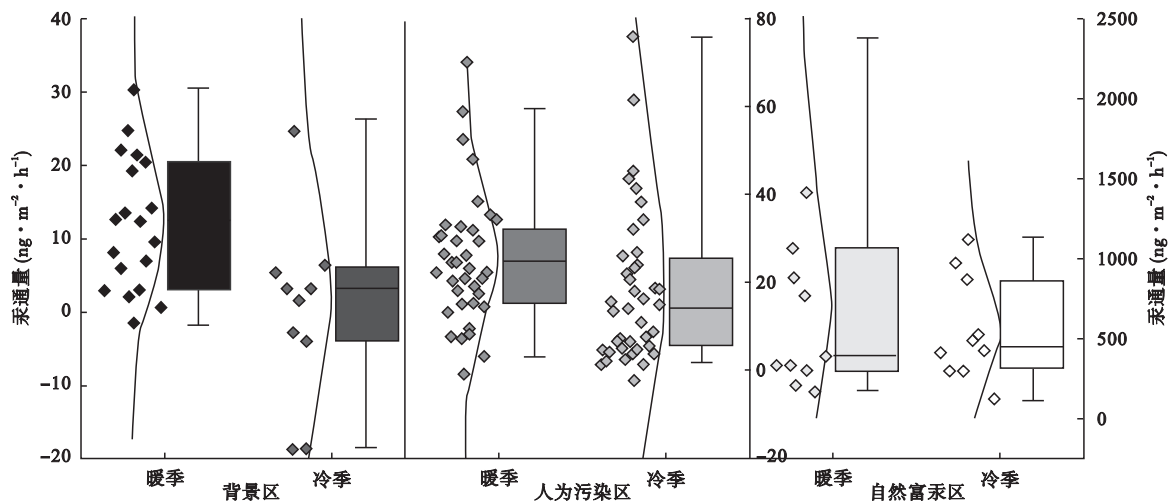


图4 我国不同区域冷暖季土壤汞释放通量

Fig.4 The mercury fluxes of soils of different areas in cold and warm season in China

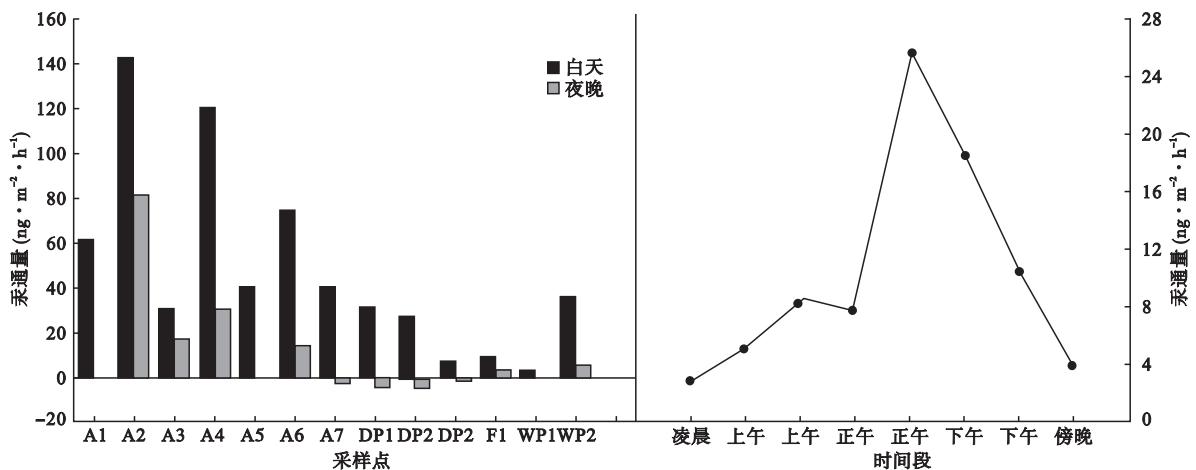


图5 土壤汞释放通量日变化

Fig.5 Diurnal variation of mercury fluxes of soils

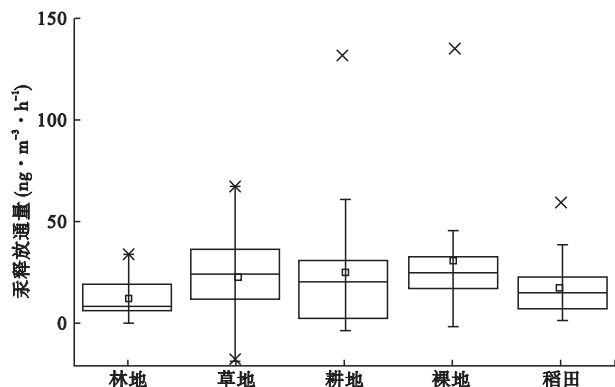


图6 不同土地利用类型汞释放通量

Fig.6 The mercury fluxes of different land use types

这说明随着土壤汞含量的升高,汞释放通量会出现明显升高。土壤汞有两个来源,一是自然来源;二是人为来源(通常为人为过程导致的大气汞沉降的升高;还有部分来自人为的直接排放,如污水排放和垃圾填埋)。通常而言,自然过程下的汞分布较为均匀,具有区域分布特征。在这种情况下自然源可近似为均匀的面源,便于进行模型估算。不过,人为作用则会扰乱了土壤汞含量的均匀分布,从而给模型估算带来难度。另外,大气沉降的汞(如干湿沉降的溶解态汞、活性汞)通常具有较高的活性,容易被还原成 Hg^0 释放到大气中。这就意味着受人为影响的地区可能具有较高的气态单质汞(GEM)释放通量。

(2) 辐射强度。大量的野外观测发现,地表的GEM释放通量和辐射强度之间存在显著的正线性相关关系(Carpi *et al.*, 1997; Poissant *et al.*, 1998; Boudala *et al.*, 2000; Feng *et al.*, 2005; Fu *et al.*, 2008)。而实验室的研究结果进一步表明(Baijlmann *et al.*, 2004; Moore *et al.*, 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升高土壤的GEM释放通量。研究还表明(Moore *et al.*, 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。

(3) 土壤和大气温度。与辐射强度类似,人们发现土壤和气温与土壤汞释放通量之间存在显著的正线性关系。不过,由于辐射强度和温度的变化具有一致性,因此很难通过这种相关性来确定温度的影响。研究指出,在所有的气象因素中,辐射强度的影响是最重要的,而其他因素的影响相对较小。Baijlmann等(2004)则通过室内试验指出,温度对土

壤汞释放通量的影响极小。不过也有研究指出,温度同样是一个重要影响因素。比如 Moore等(2005)通过室内试验就指出,土壤温度的升高,能够促进GEM释放的增强。此外, Fu等(2008)通过对避光条件下GEM释放通量日变化的研究指出,土壤温度可能是一个重要的影响因素。主要原因是土壤温度可能与土壤的物理化学性质和生物多样性存在联系,而短期的实验室研究可能无法模拟复杂的野外环境条件,而温度的影响可能是一个更为长效的作用。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),温度对土壤汞释放通量的影响就比辐射强度明显(Choi *et al.*, 2008)。

(4) 风速。风速对地表GEM释放通量的影响主要是通过改变地表湍流状况实现的。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作用,从而促进汞的释放(Lindberg *et al.*, 1999; Wallschläger *et al.*, 1999; Gillis *et al.*, 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(汞矿区)汞的释放通量对风速的响应较为明显,而风速对低汞含量土壤汞的释放通量影响相对较小(Gustin *et al.*, 1997; Poissant *et al.*, 1999)。需要指出的是,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局限的。一般来说,通量箱法采用的是以恒定流速抽取箱体气体以达到箱体内部和周围环境类似的观测条件,这大大改变了箱体内和外界的湍流状态,从而给测量带来误差。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 *et al.*, 2000)。Zhang等(2002)通过模型研究指出通量箱内部空气的流速最佳值为 $15 \sim 40 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$,而不受通量箱体积的大小和形状影响。不过,模型结果可能与实际情况有所偏差,特别是对于低汞含量的土壤,应该适当降低换气流速(Choi *et al.*, 2008)。

(5) 大气GEM浓度。土壤的GEM释放通量取决于壤中气和大气汞含量的梯度(Zhang *et al.*, 2002),这意味着土壤汞的释放通量会因大气汞浓度的升高而受到抑制(Gillis *et al.*, 2000)。Xin等(2007)研究发现,低汞含量的土壤会随大气汞浓度的升高而出现线性降低,甚至出现明显沉降。不过,在无明显人为汞释放源的情况下,土壤中气汞浓度通常是大气汞浓度和土壤光致还原汞生成量的叠

加,因此明显大于大气汞浓度。在这种情况下,大气汞浓度对土壤汞释放通量的影响比较弱。不过,随着人为活动汞释放的增加,大气汞浓度会出现显著的升高和波动,会导致个别沉降事件的发生。如,Wang等(2007a)和Fu等(2008)在对务川汞矿区和贡嘎山地区的研究就表明,人为汞释放强度的增强,会导致明显的大气汞向土壤沉降。

除上述因素外,土壤GEM释放通量还受到其它多种因素的影响。比如,土壤水分和pH的升高都能一定程度上促进土壤汞释放(Lindberg *et al.*, 1999; Gillis *et al.*, 2000; Johnson *et al.*, 2003; Gustin *et al.*, 2005),而土壤有机质则对土壤释放通量具有一定抑制作用(Mauclair *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、土壤类型等对GEM释放通量也有一定影响。

4 植被-大气汞交换

植物和大气的GEM交换及其对全球汞生物地球化学循环的影响是目前研究的一个重点,同时也是一个难点,存在着较多的争议。这主要是因为目前缺乏可靠的观测植物和大气GEM交换通量的方法。目前植物和大气GEM交换通量的方法包括通量箱(通量袋)法和微气象梯度法。通量箱和微气象梯度法主要应用于农田、森林和草地与大气GEM交换通量的观测(付学吾等,2007; Fu *et al.*, 2008; Wang *et al.*, 2009; Sommar *et al.*, 2016)。微气象梯度法无法有效单独测量农田、森林和草地生态系统中植物叶片与大气GEM的交换通量,因此通常反应的是农田、森林和草地整体(包括植被叶片和下覆土壤)和大气GEM的交换情况。通量袋法可以直接测定植被叶片和大气GEM交换通量,不过国内还未见相关的报道。研究指出,微气象梯度法和通量箱法的测定结果具有明显不一致性,其中微气象法观测结果通常是通量箱法测定结果2~6倍(Poisant *et al.*, 1999)。另一方面,通量袋法也存在一定缺陷。通量袋封闭的环境条件会影响植物的生理特性,从而给通量测量带来误差(Zhang *et al.*, 2005)。

早期的一些研究认为,植物是大气GEM的净源。比如Shetty等(2008)采用土壤溶液的汞含量和植被的蒸腾速率估算了我国植被每年向的大气排汞约350 t,约占到我国自然源GEM排放总量的75%。而这一结果要远高于Quan等(2008)的估算结果($79\sim 177\text{ t}\cdot\text{a}^{-1}$)

然而,越来越多的研究表明,植物是大气GEM的汇(Ericksen *et al.*, 2004; Greger *et al.*, 2005; Bush-ey *et al.*, 2008; Stamenkovic *et al.*, 2009)。比如Cui等(2014)采用单一汞同位素加入法研究了水稻、小麦、玉米和油菜与大气和培养液之间的汞交换特征,其结果显示,植物吸收的汞绝大部分局限在植物的根系部分,传输到植物茎部和叶片部分的汞只占到植物吸收溶液汞的2%,而植物从溶液吸收汞并释放到大气部分近乎为零。这主要是因为植物根部组织存在阻碍溶液汞向茎部和叶片迁移的屏障。此外,我国研究人员通过对万山和贡嘎山地区草地和大气GEM交换通量的观测发现,大气GEM向草地沉降显著,而且其沉降通量要远高于周边裸露土壤的大气GEM沉降通量(Wang *et al.*, 2007a, b; Fu *et al.*, 2008)。这说明草地植物叶片是大气汞的净汇。王训等(2016)采用改进的植物和大气GEM交换双向阻抗模型,估算了我国陆地植被每年吸收的大气GEM的量约为100 t。

5 我国自然源汞排放估算研究进展

对全球大气汞释放量的估算是研究全球汞生物地球化学循环的基础(Selin, 2009; Streets *et al.*, 2009, 2011; Wang *et al.*, 2014; Song *et al.*, 2015)。大气汞来源包括人为源和自然源。人为源排汞清单相对较为成熟,而我国和全球自然源排汞清单还存在很大的不确定性,这一定程度上限制了全球汞循环模型的建立(Wang *et al.*, 2014; Song *et al.*, 2015)。估算自然源汞排放量的挑战之一是如何将大气和地表汞交换的复杂过程简化为遵循物理运动规则的模式。尽管采用双向阻抗模型来描述气态单质汞交换可能是恰当的(Bash *et al.*, 2010; Wang *et al.*, 2014),但是受到土壤性质、 Hg^{2+} 还原动力学和界面交换中的物理特征等物理化学参数的限制(Bash *et al.*, 2010; Wang *et al.*, 2014),导致模拟结果与实测结果不一致。其他的挑战包括将同步的气象参数、土地使用类型、土壤汞含量和湿度数据加入到模型中来等(Wang *et al.*, 2014)。我国对自然源汞释放量估计的工作还比较少。从我国当前的监测数据来看,我国自然源汞释放通量主要集中在 $10\sim 100\text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$,欧美地区自然源汞释放通量大概在 $2.5\sim 10\text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ (Agnan *et al.*, 2015)。因此,我国自然源汞释放通量超出欧美地区大约一个数量级。此外,Pirrone等(2010)的研究表明,全球自然源排汞

量约为 $5207 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$, 超出人为源排放量 ($2320 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$) 的 2 倍。这说明就全球尺度而言, 自然源汞在全球汞的生物地球化学循环中扮演着极为重要的角色。就我国而言, 自然源汞远高于欧美地区, 是大气汞的重要来源。

Shetty 等(2008)运用模型的方法估算了中国的自然源汞量约为 $462 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$ 。付学吾等(2015)利用统计的方法估算了中国自然源汞排放量约为 $528 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$, 该值与 Shetty 等(2008)的模型估算值相当接近。Wang 等(2014)针对当前自然源汞释放模型的缺陷, 在基于对最新阻抗理论的认识, 更新了自然源释放的双向阻抗模型, 克服了传统模型中经验关系往往只在特殊的区域成立, 当外推到全局, 会过分简化环境因子作用的固有缺陷。为模型的进一步优化提供了理论依据。Wang 等(2014)利用双向阻抗模型估算了中国自然地表汞排放量为 $465.1 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$ 。由此看来, 尽管自然源汞排放研究还存在很大的不确定性, 但是只要不断的优化和更新, 使之更加精细化, 模型估算将会越来越准确, 对将来全面理解汞循环起到重要作用。

此外, 我国区域汞排放量估算也取得一定进展, 这方面的工作主要集中于城市地区和高汞区。例如 Wang 等(2006)估算了重庆市地表汞释放量约为 $1.787 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$, Feng 等(2005)估算了贵阳市汞释放量约为 $408 \text{ kg} \cdot \text{a}^{-1}$, Zheng 等(2011)估算了珠江三角洲地区自然源汞释放量约为 $1.55 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$, Wang 等(2005)估算了滥木厂汞矿区的汞释放量约为 $1.22 \text{ kg} \cdot \text{a}^{-1} \cdot \text{km}^{-2}$ 。

6 展 望

界面汞交换通量及其机理的研究是为了更加精确的预测自然源汞排放量, 同时对于深入了解汞的生物地球化学循环起着至关重要的作用。尽管近些年来我国研究人员在我国自然源汞排放领域开展了大量的工作, 但仍存在某些薄弱的环节, 有待开展进一步的研究工作:

(1) 开发更加可靠的通量测定技术。目前通量箱法和微气象梯度法在测定结果方面仍存在较大的差异, 而且对产生这种差异的认识还不清楚。微气象梯度法具有较广阔的应用前景, 特别对研究森林、草地、农田等生态系统整体的排放和沉降通量具有较大的优势, 但是这一方法仍需要进一步的优化。另外, 开发高时间分辨率的大气测汞仪对改进微气

象梯度法的观测精度也是非常重要的。

(2) 地表汞释放通量影响因素有待进一步研究。地表汞释放通量通常受到多种环境因素共同作用的影响, 目前的研究仍然无法确定单个影响因素的具体贡献份额, 而开展高质量的实验室条件控制试验工作可能是解决这一瓶颈的一个有效途径。

(3) 植被与大气汞交换。目前普遍的研究认为, 植物生态系统在全球大气汞的循环中起着非常关键的作用。然而目前对植物叶片吸收大气汞的过程和机理还认识不清。比如, 目前普遍认为, 植物叶片中汞主要来自于大气 GEM 沉降, 这说明可以通过采集植物叶片可以预测大气 GEM 的沉降通量。不过, 现在还无法确定大气 GEM 对植物叶片汞的贡献份额, 其他过程比如大气活性汞和降水汞对植物叶片汞的贡献还不能够完全排除。

(4) 生物质燃烧、岩石风化、冰雪覆盖区、戈壁沙漠地区、火山地热等排汞通量的认识不足。生物质燃烧(包括森林火灾)是全球大气汞的一个重要污染来源。研究表明, 全球生物质燃烧每年的排汞量约为 675 t , 约占全球排汞总量 8% (Friedli *et al.*, 2009)。我国是生物质燃烧较为严重的国家之一。Streets 等(2003)的研究指出, 我国生物质燃烧年均一氧化碳的排放量为 $1.6 \times 10^7 \text{ t}$ 。Fu 等(2015)总结了全球生物质燃烧过程的 Hg/CO 比值, 结果为 $0.48 \sim 1.68 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。因此, 可以估算出我国生物质燃烧的年均大气汞排放量约在 $7.7 \sim 26.9 \text{ t}$ 。目前有关岩石风化、冰雪覆盖区、戈壁沙漠区、火山地热的排汞通量的相关研究还是一个空白, 这给科学估算我国自然源排汞通量带来了一定的不确定性。将来有待加强这些方面的研究。

(5) 地表汞释放过程的汞同位素分馏。汞同位素是目前国际地球科学和环境科学的一个重要研究方向, 目前国内外有关地表汞释放过程的同位素分馏的研究还非常缺乏, 已经成为制约全球汞同位素分馏体系建立和完善的一个关键环节。与人为源相比, 自然源汞排放是一个相对“缓慢”物理化学过程, 在光照、温度、微生物等环境因素的影响下, 会在排放和吸收大气汞过程中导致显著的汞同位素质量和非质量分馏, 因此自然源汞排放可能是目前全球大气和表生生态系统中观测到汞同位素分馏的一个重要原因。

参考文献

方凤满, 王起超. 2004. 城市地表汞释放通量时空特征分析.

- 环境化学, **23**(1): 109–110.
- 冯新斌, 陈业材, 朱卫国. 1996. 土壤挥发性汞释放通量的研究. *环境科学*, **17**(2): 20–22.
- 付学吾, 冯新斌, 王少锋, 等. 2007. 贵阳市2种不同类型草地的汞释放通量. *环境科学研究*, **20**(6): 33–37.
- 侯亚敏, 冯新斌, 王少锋, 等. 2005. 贵阳市及其郊区土壤-大气界面间汞交换通量的初步研究. *土壤学报*, **42**(1): 52–58.
- 申源源. 2013. 缙云山自然保护区森林系统土壤-大气界面的汞交换通量(硕士学位论文). 重庆: 西南大学.
- 涂光炽. 1998. 低温地球化学. 北京: 科学出版社.
- 王少锋, 冯新斌, 仇广乐, 等. 2004. 贵州红枫湖地区冷暖两季土壤/大气界面间汞交换通量的对比. *环境科学*, **25**(1): 123–127.
- 王少锋, 冯新斌, 仇广乐, 等. 2006. 万山汞矿区地表与大气界面间汞交换通量研究. *环境科学*, **27**(8): 1487–1494.
- 王少锋. 2006. 汞矿化带土壤/大气界面汞交换通量研究(博士学位论文). 北京: 中国科学院研究生院.
- 赵铮. 2015. 三峡库区典型农田小流域汞的输入输出通量及质量平衡研究(博士学位论文). 重庆: 西南大学.
- Agnan Y, Le Dantec T, Moore CW, et al. 2015. New constraints on terrestrial surface-atmosphere fluxes of gaseous elemental mercury using a global database. *Environmental Science & Technology*, **50**: 507–524.
- Amyot M, Mierle G, Lean D, et al. 1997. Effect of solar radiation on the formation of dissolved gaseous mercury in temperate lakes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**: 975–987.
- Bajilman E, Ebinghaus R, Ruck W. 2004. Influence of solar radiation on mercury emission fluxes from soils. *Materials and Geoenvironment*, **51**: 787–790.
- Bash, Jesse O. 2010. Description and initial simulation of a dynamic bidirectional air-surface exchange model for mercury in Community Multiscale Air Quality (CMAQ) model. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, **115**: 620–631.
- Boudala FS, Folkins I, Beauchamp S, et al. 2000. Mercury flux measurements over air and water in Kejimikujik National Park, Nova Scotia. *Water, Air, and Soil Pollution*, **122**: 183–202.
- Bushey JT, Nallana 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 & Technology*, **31**: 2085–2091.
- Choi HD, Holsen TM. 2008. Gaseous mercury fluxes from the forest floor of the Adirondacks. *Environmental Pollution*, **157**: 592–600.
- Ci Z, Wang C, Wang Z, et al. 2015. Elemental mercury (Hg(0)) in air and surface waters of the Yellow Sea during late spring and late fall 2012: Concentration, spatial-temporal distribution and air/sea flux. *Chemosphere*, **119**: 199–208.
- Ci Z, Zhang X, Wang Z, et al. 2011a. Distribution and air-sea exchange of mercury (Hg) in the Yellow Sea. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **11**: 2881–2892.
- Ci Z, Zhang X, Wang Z. 2011b. Elemental mercury in coastal seawater of Yellow Sea, China: Temporal variation and air-sea exchange. *Atmospheric Environment*, **45**: 183–190.
- Ci Z, Zhang X, Wang Z. 2016. Air-sea exchange of gaseous mercury in the tropical coast (Luhuitou fringing reef) of the South China Sea, the Hainan Island, China. *Environmental Science and Pollution Research*, **23**: 11323–11329.
- Coolbaugh M, Gustin M, Rytuba J. 2002. Annual emissions of mercury to the atmosphere from natural sources in Nevada and California. *Environmental Geology*, **42**: 338–349.
- Cui L, Feng X, Lin CJ, et al. 2014. Accumulation and translocation of ¹⁹⁸Hg in four crop species. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **33**: 334–340.
- Erickson 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.
- Fang F, Wang Q, Li J. 2004. Urban environmental mercury in Changchun, a metropolitan city in Northeastern China: Source, cycle, and fate. *Science of the Total Environment*, **330**: 159–170.
- Feng X, Sommar JG, Rdfeldt K, et al. 2002. Exchange flux of total gaseous mercury between air and natural water surfaces in summer season. *Science in China Series D: Earth Sciences*, **45**: 211–220.
- Feng X, Wang S, Qiu G, et al. 2005. Total gaseous mercury emissions from soil in Guiyang, Guizhou, China. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, **110**: 1891–1904.
- Feng X, Wang S, Qiu G, et al. 2008. Total gaseous mercury exchange between water and air during cloudy weather conditions over Hongfeng Reservoir, Guizhou, China. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **113**: 797–801.
- Feng X, Yan H, Wang S, et al. 2004. Seasonal variation of gaseous mercury exchange rate between air and water surface over Baihua reservoir, Guizhou, China. *Atmospheric Environment*, **38**: 4721–4732.
- Ferrara R, Mazzolai B, Lanzillotta E, et al. 2000. Volcanoes as emission sources of atmospheric mercury in the Mediterranean basin. *Science of the Total Environment*, **259**: 115–121.
- Friedli HR, Arellano AF, Cinnirella S, et al. 2009. Initial estimates of mercury emissions to the atmosphere from global biomass burning. *Environmental Science & Technology*, **43**: 3507–3521.
- Fu X, Feng X, Guo Y, et al. 2013. Distribution and production of reactive mercury and dissolved gaseous mercury in surface waters and water/air mercury flux in reservoirs on Wujiang River, Southwest China. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **118**: 3905–3917.
- Fu X, Feng X, Sommar J, et al. 2012. A review of studies on

- atmospheric mercury in China. *Science of the Total Environment* , **421–422**: 73–81.
- Fu X , Feng X , Wan Q , *et al.* 2010. Probing Hg evasion from surface waters of two Chinese hyper/meso-eutrophic reservoirs. *Science of the Total Environment* , **408**: 5887–5896.
- 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: Atmospheres* , **113**: 253–270.
- Fu X , Feng X , Yin R , *et al.* 2013. Diurnal variations of total mercury , reactive mercury , and dissolved gaseous mercury concentrations and water/air mercury flux in warm and cold seasons from freshwaters of southwestern China. *Environmental Toxicology and Chemistry* , **32**: 2256–2265.
- Fu X , Feng X , Zhang G , *et al.* 2010. Mercury in the marine boundary layer and seawater of the South China Sea: Concentrations , sea/air flux , and implication for land outflow. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* , **115**: 620–631.
- Fu X , Feng X , Zhang H , *et al.* 2012. Mercury emissions from natural surfaces highly impacted by human activities in Guangzhou province , South China. *Atmospheric Environment* , **54**: 185–193.
- Fu X , Zhang H , Lin CJ , *et al.* 2015. Correlation slopes of GEM/CO , GEM/CO₂ , and GEM/CH₄ and estimated mercury emissions in China , South Asia , the Indochinese Peninsula , and Central Asia derived from observations in northwestern and southwestern China. *Atmospheric Chemistry & Physics* , **15**: 1013–1028.
- Gabriel MC , Williamson DG. 2004. Principal biogeochemical factors affecting the speciation and transport of mercury through the terrestrial environment. *Environmental Geochemistry and Health* , **26**: 421–434.
- 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.
- Greger M , Wang Y , Neusch TZC. 2005. Absence of Hg transpiration by shoot after Hg uptake by roots of six terrestrial plant species . *Environmental Pollution* , **134**: 201–208.
- Grigal D. 2003. Mercury sequestration in forests and peatlands. *Journal of Environmental Quality* , **32**: 393–405.
- Gu B , Bian Y , Miller CL , *et al.* 2011. Mercury reduction and complexation by natural organic matter in anoxic environments. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* , **108**: 1479–1483.
- Gustin MS , Lindberg SE , Austin K , *et al.* 2000. Assessing the contribution of natural sources to regional atmospheric mercury budgets. *Science of the Total Environment* , **259**: 61–71.
- Gustin MS , Stamenkovic J. 2005. Effect of watering and soil moisture on mercury emissions from soils. *Biogeochemistry* , **76**: 215–232.
- Gustin MS , Taylor GE , Maxey RA. 1997. Effect of temperature and air movement on the flux of elemental mercury from substrate to the atmosphere. *Journal of Geophysical Research Atmospheres* , **102**: 3891–3898.
- Gustin MS. 2003. Are mercury emissions from geologic sources significant? A status report. *Science of the Total Environment* , **304**: 153–167.
- Johansson K , Bergb CKB , Tylek G. 2001. Impact of atmospheric long range transport of lead , mercury and cadmium on the Swedish forest environment. *Water , Air , and Soil Pollution: Focus* , **1**: 279–297.
- Johnson D , Lindberg S. 1995. The biogeochemical cycling of Hg in forests: Alternative methods for quantifying total deposition and soil emission. *Water , Air , and Soil Pollution* , **80**: 1069–1077.
- Johnson DW , Benesch JA , Gustin MS , *et al.* 2003. Experimental evidence against diffusion control of Hg evasion from soils. *Science of the Total Environment* , **304**: 175–184.
- Lindberg S , Hanson P , Meyers TA , *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 M , *et al.* 1999. Increases in mercury emissions from desert soils in response to rainfall and irrigation. *Journal of Geophysical Research Atmospheres* , **104**: 21879–21888.
- Lindberg SE , Zhang H , Vette AF , *et al.* 2002. Dynamic flux chamber measurement of gaseous mercury emission fluxes over soils: Part 2. Effect of flushing flow rate and verification of a two-resistance exchange interface simulation model. *Atmospheric Environment* , **36**: 847–859.
- Lindqvist O , Johansson K , Bringmark L , *et al.* 1991. Mercury in the Swedish environment: Recent research on causes , consequences and corrective methods. *Water , Air , and Soil Pollution* , **55**: 1–261.
- Liu F , Cheng H , Yang K , *et al.* 2013. Characteristics and influencing factors of mercury exchange flux between soil and air in Guangzhou City. *Journal of Geochemical Exploration* , **139**: 115–121.
- Ma M , Wang D , Du H , *et al.* 2016. Mercury dynamics and mass balance in a subtropical forest , southwestern China. *Atmospheric Chemistry and Physics* , **16**: 4529–4537.
- Ma M , Wang D , Sun R , *et al.* 2013. Gaseous mercury emissions from subtropical forested and open field soils in a national nature reserve , southwest China. *Atmospheric Environment* , **64**: 116–123.
- 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** , DOI: 10.1029/2004JD005567.
- O’ Driscoll N , Poissant L , Can Rio J , *et al.* 2008. Dissolved gaseous mercury concentrations and mercury volatilization in a frozen freshwater fluvial lake. *Environmental Science & Technology* , **42**: 5125–5130.

- Obrist D. 2007. Atmospheric mercury pollution due to losses of terrestrial carbon pools? *Biogeochemistry*, **85**: 119–123.
- Pacyna EG, Pacyna JM, Steenhuisen F, et al. 2006. Global anthropogenic mercury emission inventory for 2000. *Atmospheric Environment*, **40**: 4048–4063.
- Pirrone N, Cinnirella S, Feng X, et al. 2010. Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **10**: 5951–5964.
- Pirrone N, Mahaffey KR. 2006. Where we stand on mercury pollution and its health effects on regional and global scales. // Pirrone N, Mahaffey KR, eds. *Dynamics of Mercury Pollution on Regional and Global Scales: Atmospheric Processes and Human Exposures around the World*. New York: Springer Science + Business Media, Inc.: 1–21.
- 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 Atmospheres*, **104**: 21845–21857.
- Pyle DM, Mather TA. 2003. The importance of volcanic emissions for the global atmospheric mercury cycle. *Atmospheric Environment*, **37**: 5115–5124.
- Quan J, Zhang X, Shim SG. 2008. Stimulation of vegetative mercury emissions in China. *Journal of Environmental Sciences*, **20**: 1070–1074.
- Scholtz MT, van Heyst BJ, Schroeder WH. 2003. Modelling of mercury emissions from background soils. *Science of the Total Environment*, **304**: 185–207.
- Schroeder WH, Beauchamp S, Edwards G, et al. 2005. Gaseous mercury emissions from natural sources in Canadian landscapes. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, **110**: 2419–2429.
- 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.
- Selin NE. 2009. Global biogeochemical cycling of mercury: A review. *Annual Review of Environment & Resources*, **34**: 43–63.
- Shetty SK, Lin CJ, Streets DG, et al. 2008. Model estimate of mercury emission from natural sources in East Asia. *Atmospheric Environment*, **42**: 8674–8685.
- Sommar J, Zhu W, Shang L, et al. 2016. Seasonal variations in metallic mercury (Hg^0) vapor exchange over biannual wheat-corn rotation cropland in the North China Plain. *Biogeosciences*, **13**: 2029–2049.
- Song S, Selin NE, Soerensen AL, et al. 2015. Top-down constraints on atmospheric mercury emissions and implications for global biogeochemical cycling. *Atmospheric Chemistry & Physics*, **15**: 5269–5325.
- Stamenkovic J, Gustin MS. 2009. Nonstomatal versus stomatal uptake of atmospheric mercury. *Environmental Science & Technology*, **43**: 1367–1372.
- Streets DG, Devane MK, Lu Z, et al. 2011. All-time releases of mercury to the atmosphere from human activities. *Environmental Science & Technology*, **45**: 10485–10491.
- Streets DG, Yarber KF, Woo JH, et al. 2003. Biomass burning in Asia: Annual and seasonal estimates and atmospheric emissions. *Global Biogeochemical Cycles*, **17**: 1759–1768.
- Streets DG, Zhang Q, Wu Y. 2009. Projections of global mercury emissions in 2050. *Environmental Science & Technology*, **43**: 2983–2988.
- Wallschläger D, Turner RR. 1999. Factors affecting the measurement of mercury emissions from soils with flux chambers. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, **1042**: 21859–21872.
- Wang C, Ci Z, Wang Z, et al. 2016. Air-sea exchange of gaseous mercury in the East China Sea. *Environmental Pollution*, **212**: 535–543.
- Wang D, He L, Shi X, et al. 2006. Release flux of mercury from different environmental surfaces in Chongqing, China. *Chemosphere*, **64**: 1845–1854.
- Wang S, Feng X, Qiu G, et al. 2005. Mercury emission to atmosphere from Lanmuchang Hg-Fl mining area, southwestern Guizhou, China. *Atmospheric Environment*, **39**: 7459–7473.
- Wang S, Feng X, Qiu G, et al. 2007a. Mercury concentrations and air/soil fluxes in Wuchuan mercury mining district, Guizhou province, China. *Atmospheric Environment*, **41**: 5984–5993.
- Wang S, Feng X, Qiu G, et al. 2007b. Characteristics of mercury exchange flux between soil and air in the heavily air-polluted area, eastern Guizhou, China. *Atmospheric Environment*, **41**: 5584–5594.
- Wang X, Lin CJ, Feng X. 2014. Sensitivity analysis of an updated bidirectional air-surface exchange model for elemental mercury vapor. *Atmospheric Chemistry & Physics*, **14**: 6273–6287.
- Wang X, Lin CJ, Yuan W, et al. 2016. Emission-dominated gas exchange of elemental mercury vapor over natural surfaces in China. *Atmospheric Chemistry & Physics*, **16**: 11125–11143.
- Wang Z, Zhang X, Xiao J, et al. 2009. Mercury fluxes and pools in three subtropical forested catchments, southwest China. *Environmental Pollution*, **157**: 801–808.
- Xiao ZF, Munthe J, Schroeder WH, et al. 1991. Vertical fluxes of volatile mercury over forest soil and lake surfaces in Sweden. *Tellus Series B: Chemical & Physical Meteorology*, **43**: 267–279.
- Xin M, Gustin MS. 2007. Gaseous elemental mercury exchange with low mercury containing soils: Investigation of controlling factors. *Applied Geochemistry*, **22**: 1451–1466.
- Yang Y, Zhang C, Shi X, et al. 2007. Effect of organic matter and pH on mercury release from soils. *Journal of Environmental Sciences*, **19**: 1349–1354.

- Zhang H , Lindberg S , Marsik F , *et al.* 2001b. 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 I: Simulation of gaseous mercury emissions from soils using a two-resistance exchange interface model. *Atmospheric Environment* , **36**: 835-846.
- Zhang H , Lindberg SE. 2000. Air/water exchange of mercury in the Everglades. I: The behavior of dissolved gaseous mercury in the Everglades Nutrient Removal Project. *Science of the Total Environment* , **259**: 123-133.
- Zhang H , Lindberg SE. 2001a. Sunlight and iron(III) -induced photochemical production of dissolved gaseous mercury in freshwater. *Environmental Science & Technology* , **35**: 928-935.
- Zhang HH , Poissant L , Xu X , *et al.* 2005. Explorative and innovative dynamic flux bag method development and testing for mercury air-vegetation gas exchange fluxes. *Atmospheric Environment* , **39**: 7481-7493.
- Zheng J , Ou J , Mo Z , *et al.* 2011. Mercury emission inventory and its spatial characteristics in the Pearl River Delta region , China. *Science of the Total Environment* , **412-413**: 214-222.
- Zhu J , Wang D , Liu X , *et al.* 2011. Mercury fluxes from air/surface interfaces in paddy field and dry land. *Applied Geochemistry* , **26**: 249-255.
-
- 作者简介 谭清友 男 ,1991 年生 ,硕士研究生。主要从事汞的环境地球化学研究。E-mail: 18785136510@163.com
责任编辑 魏中青
-