

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017080902

朱宗强,王训,王衡,等.单一汞同位素示踪大气与农田作物汞的交换过程[J].环境化学,2018,37(3):419-427.

ZHU Zongqiang, WANG Xun, WANG Heng, et al. Mercury exchange process between crop foliage and atmosphere by using single mercury isotope [J]. Environmental Chemistry 2018, 37(3): 419-427.

单一汞同位素示踪大气与农田作物汞的交换过程*

朱宗强^{1,2} 王训¹ 王衡¹ LIN Che-Jen³ 冯新斌^{1**}

(1. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室,贵阳,550081;

2. 中国科学院大学,北京,100049; 3. Lamar 大学土木工程学院,Beaumont Texas, USA)

摘 要 汞是引人注目的全球性污染物,植被叶片吸收是大气汞的主要去除途径之一.然而,当前对于大气-植被叶片汞通量交换过程及吸收后的汞在植被体内的归趋等认识尚不明确之处.本文利用单一大气汞同位素标记技术,测定了大气汞浓度为 0、2、5、10 ng·m⁻³ 时, C₃ 植物水稻与 C₄ 植物玉米叶片汞交换通量的变化特征,并分析了标记的汞同位素在植被体中根-茎-叶的分布比例.结果表明: (1) 水稻和玉米叶片汞的沉降通量与大气汞浓度呈显著正相关关系; (2) 植物叶片汞的沉降通量有明显的昼夜变化,水稻和玉米的吸收通量白天均高于晚上; (3) 玉米对大气汞的补偿点白天为 0.63 ng·m⁻³, 夜间为 2.85 ng·m⁻³; 水稻白天为 1.24 ng·m⁻³, 夜间为 1.32 ng·m⁻³, 水稻对大气汞的富集能力强于玉米,但二者的补偿点均显著低于国内大气汞浓度; (4) 植被从大气吸收的汞主要集中在植物地上部,水稻叶片分布 88.92%, 茎中分布 11.08%, 而玉米叶片分布 90.95%, 茎中分布 7.09%, 根中分布 1.96%. 这些结果表明,农田系统的植被能富集大气中的汞,并主要贮存在叶片内部,向茎、根迁移量较少,是大气汞的重要汇.上述结论为进一步估算中国农田系统的大气汞汇与认识汞在大气-叶片-茎-根-土壤中循环提供了科学依据.

关键词 汞同位素标记, 大气-植被, 交换通量, 汞分配特征.

Mercury exchange process between crop foliage and atmosphere by using single mercury isotope

ZHU Zongqiang^{1,2} WANG Xun¹ WANG Heng¹ LIN Che-Jen³ FENG Xinbin^{1**}

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academic of Science,

Guiyang, 550081, China; 2. University of Chinese Academic of Science, Beijing, 100049, China;

3. School of Civil Engineering, Lamar University, Beaumont Texas, USA)

Abstract: Mercury (Hg) is a global pollutant. Uptake of atmospheric Hg by foliage is considered to be the major pathway for scavenging Hg from atmosphere. Currently, there are still knowledge gaps in atmosphere-foliage flux exchange processes, and the ultimate fate of the Hg uptake by foliage. Therefore, we used a single mercury (²⁰²Hg⁰) labelling technique to characterize processes of atmosphere-foliage Hg flux exchange, and distribution of absorbed Hg in the plants of rice (C₃ plant) and maize (C₄ plant). Results shown that Hg uptake by plant was significantly correlated to the atmospheric Hg concentration under the spike 0, 2, 5, and 10 ng·m⁻³ ²⁰²Hg⁰ concentrations. In

2017 年 8 月 9 日收稿(Received: August 9, 2017).

* 国家科技部 973 项目(2013CB430002), 国家自然科学基金重点项目(41430754) 和环境地球化学国家重点实验室开放基金(SKLEG2017906) 资助.

Supported by the National 973 Program of China (2013CB430002), Natural Science Foundation of China (41430754) and Opening Fund of the State Key Laboratory of Environmental Geochemistry (SKLEG2017906).

** 通讯联系人, Tel: +86-0851-85895728, E-mail: fengxinbin@vip.skleg.cn

Corresponding author, Tel: +86-0851-85895728, E-mail: fengxinbin@vip.skleg.cn

addition, the atmosphere-foilage Hg flux exchange exhibited a distinct diurnal variation, and much higher uptake rates were observed during the daytime. Based on the relationship between the flux and atmospheric Hg concentration, we calculated that the atmospheric Hg compensation point for corn was $0.63 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ during daytime and $2.85 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ during nighttime, and for rice was $1.24 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ during daytime and $1.32 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ during nighttime, suggesting rice has higher ability of atmospheric Hg accumulation. Both compensation points were significantly lower than domestic regional atmospheric mercury concentration. Finally, we obtained the distribution data for the uptake Hg in the plant organs. Both corn and rice exhibited that the uptake Hg was predominantly distributed in the foliage (90.95% for corn, and 88.92% for rice), followed by the stem (7.09% for corn, and 11.08% for rice), and lowest in the root (1.96% for corn, and ~ 0 for rice). Our results indicate that the vegetation in the farmland of China acts as an atmospheric Hg sink due to lower composition point when compared to the atmospheric Hg concentration, and the transport of Hg through leaf-stem-root is very difficult. Overall, it provides some insight into the estimation of Hg sink in cropland ecosystems in China, and Hg transport and accumulation in the atmosphere-foilage-soil ecosystems.

Keywords: mercury isotope labelling, atmosphere-foilage, exchange flux, mercury distribution.

汞是环境中有毒的重金属元素之一,由于其具有较强的挥发性,是在大气环境中主要以气态原子形式存在的重金属。目前,对裸露土壤地表向大气排汞的影响因素与相关机理的认识已取得较大进展^[1-3],但对植被与大气间汞的交换过程及机理的认识尚有商榷之处,仍值得进一步深入研究^[4]。鉴于植被覆盖了整个陆地表面的80%^[5],研究植被与大气间汞的交换规律,对认识全球汞的生物地球化学循环至关重要。

近年来不少研究均表明,大气与植被间汞的通量交换是一个双向的过程^[4-7],即从通量的表观监测来看,大气与植被汞的交换通量存在一个补偿点。当外界大气汞浓度高于该补偿点时,植被主要表现为吸收大气汞,是大气汞汇;当外界大气汞浓度低于该补偿点时,植被叶片表现为向大气排汞,是大气汞源。相关的研究,如Fu等^[7]的研究发现长白山水曲柳汞的补偿点为 $0.47\text{--}0.52 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$,显著低于当地的大气汞浓度,森林植被是大气的汞汇。在我国除了森林系统外,农田系统的地位也至关重要。然而当前对于农田生态系统中农作物与大气间汞交换特征方面的研究仍比较匮乏,尚不能确定农作物植被的补偿点与大气汞浓度的相关关系(即大气-农田植被叶片汞的通量交换过程),以及农田植被吸收汞后在植被体内的迁移转化特征。

单一汞同位素标记法为研究植被与大气汞的交换过程及汞在植被体内的迁移转化提供了新的契机。目前已有相关研究人员成功利用单一汞同位素,研究汞的生物地球化学循环过程。Mao等^[8]利用汞同位素标记技术研究了汞在锯齿草中的甲基化、吸收和传递过程;Cui等^[9]利用¹⁹⁸Hg研究了汞在4种典型农作物的土壤-根-茎-叶的传输与分配特征。值得注意的是,目前利用单一汞同位素标记技术进行大气-植被汞交换过程及汞在植被不同器官进一步的迁移分配的相关研究仍较少^[9-12]。

因此,本研究利用单一汞同位素标记技术并结合通量罩观测的方法,选取我国农田生态系统中种植面积最广的C₃植物水稻与C₄植物玉米为研究对象,研究大气-叶片汞的交换过程,弄清农作物从大气中吸收汞后,在植被体内的迁移分配规律,最终为正确认识汞在农田生态系统中生物地球化学循环规律提供科学依据。

1 实验部分(Experimental section)

1.1 实验装置

本研究试验装置包括以下3部分(图1所示),即汞蒸气发生器、大气汞与植被交换系统和大气汞同位素浓度在线监测系统。其中,汞蒸气发生器主要由蠕动泵和气液分离器构成。蠕动泵将SnCl₂溶液与²⁰²Hg²⁺溶液以稳定流速载入气液分离器中,气液分离器的另一端再通入脱汞的空气,以此来发生高效、

稳定的单一汞同位素蒸气,通过控制蠕动泵的转速,来产生不同汞浓度的气体.大气汞浓度在线监测系统采用 Tekran 2537A(加拿大 Tekran 公司)超痕量汞分析仪(采用时间设定为 5 min 每次,最低检测限为 $0.1 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$).汞蒸气发生器与大气汞监测系统相关详细资料见先前的研究^[13].而大气汞与植被交换系统由一个体积为 12.7 L 的硼硅玻璃罩子构成,在通量罩的底部和顶部插一根直径为 6 mm 与长度为 2.5 cm 的小管,用作气体交换.通量罩底部通入稳定、连续的单一汞同位素蒸气,与植物充分作用后,顶部出气口连接干燥管过滤水气,再连接金管富集尾气中的汞,用于上机测定.为了保证出气口和进气口浓度之差为恒定值的最小流速^[14],金管末端连接一个玻璃转子流量计,并控制流速为 $0.5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

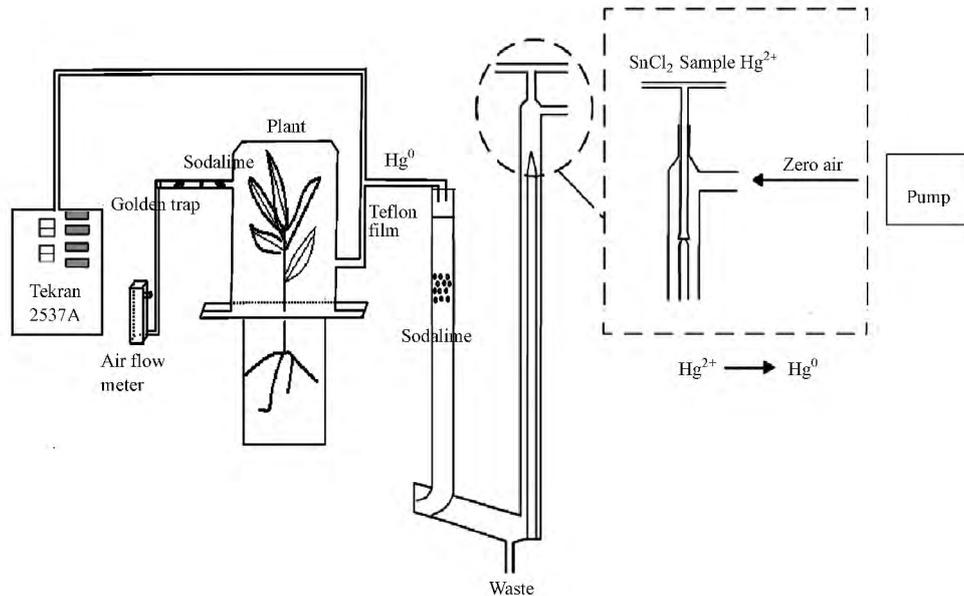


图 1 稳定汞同位素气体与植物叶片交换装置示意图

Fig.1 A sketch map of tracing atmosphere-foilage Hg exchange process using spike of $^{202}\text{Hg}^0$

1.2 实验设计

供试农作物为玉米和水稻,将发芽好的玉米和水稻种子播于 1.5 L 硼硅玻璃杯中,生长 2 个月左右,选取生长旺盛的植株,放于上述通量罩中.整个实验期间,及时给予植株补充光与适量的二氧化碳气体,保证其正常生长.将上述 6 个通量罩并联在一起同时进行实验,3 个平行种植植物,3 个作为空白.

本研究共设计 4 组大气汞浓度,分别为 $0 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ (脱汞空气)、 $2 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ (背景区大气汞浓度^[15])、 $5 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ (低污染区大气汞浓度^[16])和 $10 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ (中度污染区大气汞浓度^[17]).

依次向通量罩通入连续稳定含有 $0, 2, 5, 10 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 大气汞浓度的气体,每组大气汞浓度均通入 24 h(白天 14 h,夜间 10 h),共计培养 4 d.在此期间,浓度为 $5 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $10 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 时,每 1 h 用金管富集尾气;当浓度为 $2 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 时,金管富集时间 2 h,并利用 Tekran 2500 测定空白和植株尾气总汞含量.更换脱汞空气再培养植株两天,观测植株是否有汞的释放,此时金管富集尾气时间为 6 h(汞浓度极低,富集时间长),测定尾气汞同位素组成.

实验结束后采集植株各部分样品,并记录植物叶片面积.用自来水清洗干净,再用超纯水清洗 3 次以上,将各部分样品冷冻干燥,称其干重,粉碎后密封保存.

1.3 分析方法与实验质量控制

尾气总汞采用金管富集-两次金汞齐冷原子荧光光谱法测定(CVAFS, Tekran 2500 加拿大),该方法的最低检测限为 10^{-4} ng .准确称取 0.1—0.2 g 植物样品于 25 mL 比色管中,加入 5 mL 超纯硝酸, $95 \text{ }^\circ\text{C}$ 下水浴消解 3 h,加入 0.5 mL BrCl 充分氧化,放置 24 h 以上,再加入 0.2 mL $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 还原多余的卤素,定容至 25 mL.取适量上清液,利用金管进行预富集.最后利用 ICP-MS(美国安捷伦公司,型号: Agilent 7700x)分析该植物样品 ^{202}Hg 增量,以此来确定从大气吸收的汞在植物组织中的分布. ^{202}Hg 核素的积分时间为 20 ms,以单点跳峰模式测试,该方法的最低检出限为 $0.1 \text{ pg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ^[9,18-19].用 $1 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的 NIST 汞

标准溶液作为参照 (SRM 3313, $n=18$) ,ICP-MS 测得的 F 值(表 1 所示)与文献 [19] 报道一致.汞的交换通量计算公式为:

$$\text{Flux} = \frac{[\text{Hg}]_b - [\text{Hg}]_a}{AT} \quad (1)$$

式中, $[\text{Hg}]_b$ 为通过植物尾气总汞 (ng), $[\text{Hg}]_a$ 为通过空白尾气总汞 (ng); Flux 为植物汞的交换通量, 正值表示释放, 负值表示沉降; A 为植物叶面积 (m^2), T 为金管富集时间 (h).

表 1 汞同位素比值精度分析 (SRM 3313, $n=18$)

Table 1 Comparison of isotopic measurements for the Hg standard solution (SRM3313, $n=18$)

	$^{198}\text{Hg}/^{202}\text{Hg}$	$^{200}\text{Hg}/^{202}\text{Hg}$	$^{201}\text{Hg}/^{202}\text{Hg}$	$^{201}\text{Hg}/^{200}\text{Hg}$	$^{198}\text{Hg}/^{200}\text{Hg}$	$^{198}\text{Hg}/^{201}\text{Hg}$
实测值	0.331	0.7782	0.4411	0.5668	0.4254	0.7506
标准比值	0.3362	0.7762	0.4436	0.5716	0.4332	0.7579
F (标准值/实测值)	1.016	0.997	1.006	1.008	1.018	1.010

实验所用单一汞同位素 ($^{202}\text{Hg}^0$) 购自美国 Isoflex 公司 (San Francisco, CA). 植物样品总汞标样为柑橘叶 (GBW10020), 回收率在 94% 至 109% 之间. 模拟大气汞浓度的实测值为 $0.12 \pm 0.11 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 $2.33 \pm 0.25 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 $5.23 \pm 0.20 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $10.31 \pm 0.42 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$. 6 个通量罩平行性标准偏差 $< 1.08\%$. 大气汞监测仪 Tekran 2537A 与 Tekran 2500 之间回收率保持在 90% 至 110%.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 玉米、水稻叶片汞的沉降通量随大气汞浓度的变化趋势

玉米、水稻叶片对大气汞的吸收情况如图 2 所示. 对比空白试验, 放置植株罩子出气口的大气汞浓度显著降低 ($P < 0.001$, 图 2). 结合植株叶面积, 可计算当大气汞浓度为 2.5 、 $10 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 时, 玉米叶片汞的交换通量分别为 $-0.01 \pm 0.06 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 、 $-0.13 \pm 0.17 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 与 $-0.38 \pm 0.17 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$; 而水稻叶片汞的交换通量分别为 $-0.14 \pm 0.06 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 、 $-0.53 \pm 0.24 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 及 $-1.51 \pm 0.62 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$. 汞的交换通量与前人报道的研究范围一致, 如 Millhollen^[20] 的研究发现, 在大气汞浓度为 3.7 至 $10 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 时, 4 种草本植物汞通量的交换范围为 $-2.8 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 至 $-0.4 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$. Stamenkovic^[21] 利用人工气候箱的研究得出禾本植物汞的交换通量为 $-0.03 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 至 $-0.51 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$.

植物叶片汞的沉降通量与大气汞浓度呈显著正相关关系 (图 3). 白天玉米汞的沉降通量与大气汞浓度响应关系为 $Y = -0.0568X + 0.0356$, $R^2 = 0.995$; 水稻的响应关系为 $Y = -0.2321X + 0.2886$, $R^2 = 0.994$. Poissant^[22] 的研究指出枫树叶片-大气汞的交换通量与当地大气汞浓度呈正相关关系 ($P < 0.001$). Stamenkovic^[23] 的研究发现当大气汞浓度每升高 $1 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 时, 叶片沉降通量增加 $0.5 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$. 而本实验水稻叶片的相应增加量为 $0.23 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, 玉米为 $0.06 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$. 白天大气汞浓度为 2.5 、 $10 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 时, 玉米叶片汞的吸收比率 (吸收的总量/大气汞的总量) 分别为 9.38% 、 17.65% 与 16.70% ; 而水稻吸收比率为 27.46% 、 52.46% 与 66.28% . 上述结果说明, 在较低大气汞浓度下 ($2 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$) 植物吸收汞的能力较弱, 而随着大气汞浓度的升高 (5 — $10 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$) 植物富集汞的能力也随之加强^[24]. 综上所述, 叶片吸收汞的速率与大气汞浓度正相关, 植物叶片可作为大气汞的被动采样器, 能指示大气汞的污染状况^[25-29].

此外, 图 2 还表明植被富集大气汞的能力因植物种类而异. 本研究中, C_3 植物水稻叶片汞的沉降通量无论白天或晚上要高于 C_4 植物玉米叶片. 从昼夜均值来看, 水稻吸收大气汞的通量是玉米的 4 倍. 关于 C_3 与 C_4 植物对大气汞富集能力的研究, 前人也获得了类似的结果. Du 等^[30] 通过观测 6 种植物-大气间汞的交换通量, 发现 C_3 植物汞的沉降通量为 C_4 植物的 5 倍左右. Niu 等^[31] 的研究发现小麦 (C_3 植物) 吸收大气汞的能力要强于玉米. 进一步的研究表明^[32], 植被叶片吸收大气汞可能与叶片内部过氧化氢酶活性有关, 而过氧化氢酶对 C_3 植物富集大气汞的影响要大于 C_4 植物的影响. 此外, 叶片富集汞的能力也与气孔本身的构造、叶片表面蜡质成分以及生物量的差异有关^[21].

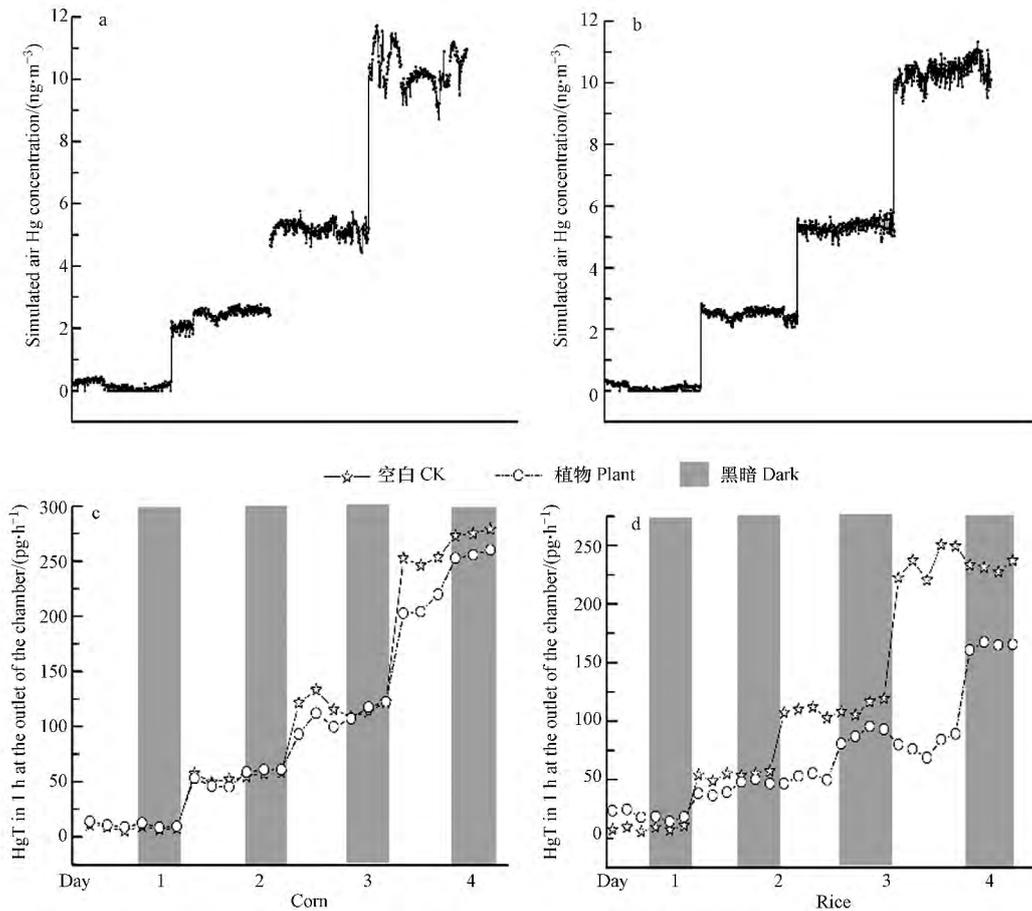


图2 模拟大气汞浓度下(a:玉米 b:水稻) 通量罩每小时流出尾气的总汞变化情况(c:玉米 d:水稻)

Fig.2 Hg total mass variations during 1 hour (c: corn, d: rice) at the outlet of the chamber under different air Hg concentrations (a, b)

2.2 农作物叶片吸收汞的昼夜变化

两种植物汞的沉降通量均表现为白天高于夜间(图3)。在夜间,玉米在低大气汞浓度($0.2 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$)时表现为释放汞,而 $5 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 时既不吸收也不释放汞,在 $10 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 条件下,夜间汞的吸收交换通量仅为白天的46.6%。而水稻在夜间大气汞浓度为 $2, 5, 10 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 时均表现为吸收大气中的汞,但其吸收通量分别为白天通量的46.9%、41.0%与44.5%。相关的文献也表明大气-植被叶片汞的通量交换存在明显的昼夜差异。Poissant等^[22]的研究发现枫树叶片白天汞沉降通量($-0.42 \pm 0.08 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)高于晚上($-0.37 \pm 0.02 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)。Luo等^[24]的研究发现马尾松白天汞的沉降通量要高于夜间,夜间通常表现为微弱的释放汞。汞通量的昼夜变化规律可能反映了叶片吸收汞的不同途径。白天,植被叶片蒸腾作用较强,气孔开合程度较大,此时叶片通过气孔吸收大气汞是其主要的途径;夜间叶片气孔开合程度较小,此时非气孔途径可能是主要的途径^[20-22]。相关研究表明,气孔途径吸收的汞通量显著大于非气孔途径^[20-22],这可能是本研究中昼夜汞吸收通量差异的主要原因。

2.3 再释放与补偿点

实验后期,将植株暴露于无汞($0 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$)空气后,发现叶片会释放少量的汞(图4)。玉米植株白天释放汞通量为 $2.11 \pm 0.59 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$,晚上为 $1.25 \pm 0.72 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$;而水稻白天为 $21.18 \pm 4.66 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$,晚上为 $7.53 \pm 3.47 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。Graydon等通过添加汞同位素的研究发现沉降的汞会重新通过光致还原从叶片释放到大气中去^[33]。因此,在低大气汞浓度下,白天由于光照的原因,汞的释放通量会高于晚上。值得注意的是,玉米白天释放汞通量仅有大气汞浓度为 $10 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 下沉降通量的0.4%,而水稻的释放通量为其1%。这表明当大气汞浓度显著下降时,只有微量的汞会重新释放发到大气中。植物叶片释放汞,不仅与大气汞浓度有关,还与土壤汞浓度、植物种类及环境因子等有关^[24]。相关研究表明植物从大气吸收

的汞超过 90% 均分布于叶片内部,且叶片内部的汞会随着植物生长在体内富集,而叶片表面和角质层部分的汞则不会累积^[34].因此,叶片表面与角质层吸附汞的再释放可能是一个重要的源.此外,叶片汁液中的汞可能在体内相关还原酶及其光照电子传递的作用下,还原为单质汞,再次释放到大气环境中^[33].

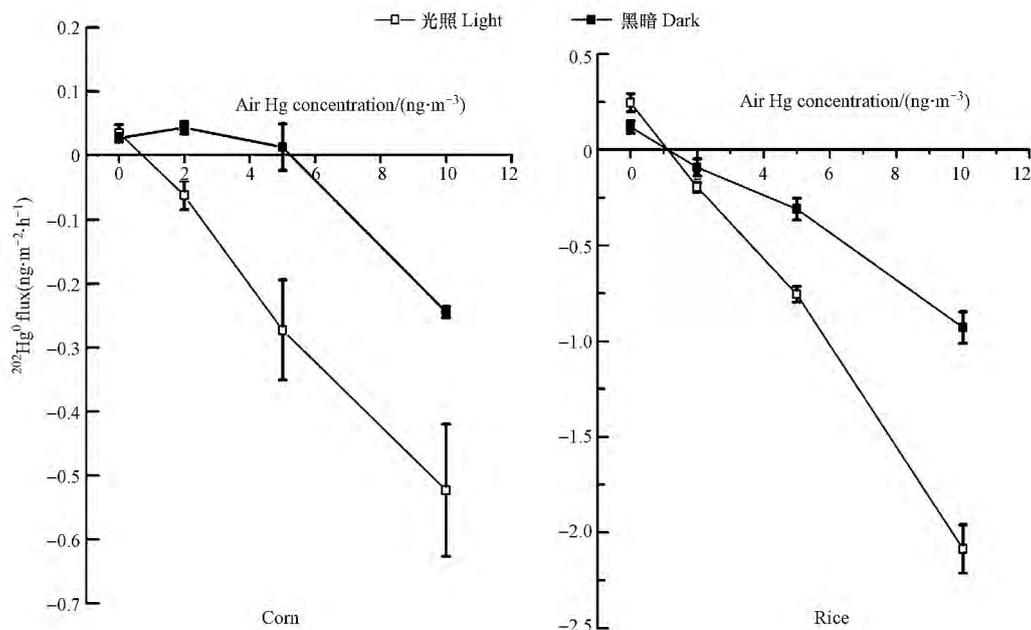


图3 不同大气汞浓度下,玉米、水稻与大气汞的交换通量

Fig.3 Mean foliar Hg flux variations under light and dark conditions

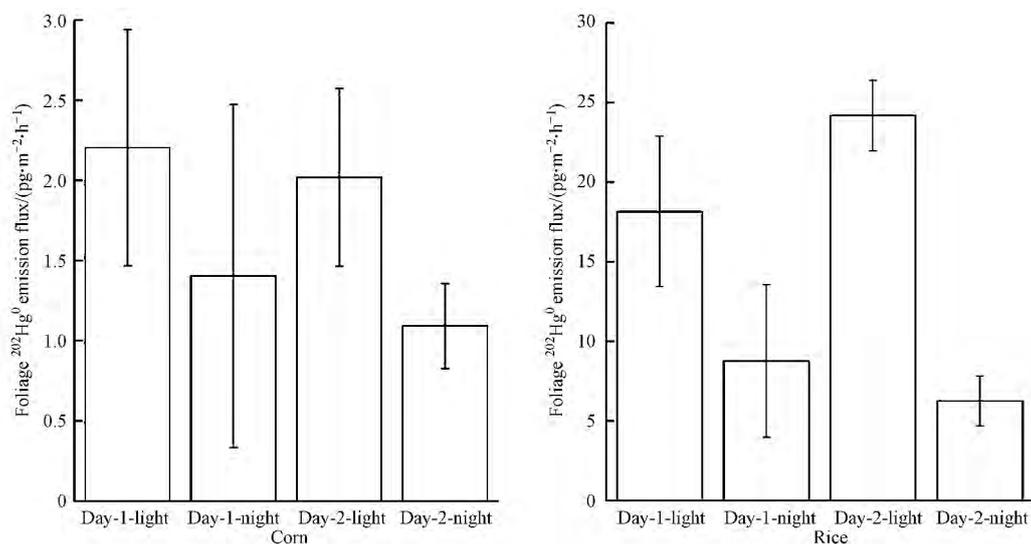


图4 脱汞空气(0 ng·m⁻³)下,玉米、水稻叶片汞的释放通量

Fig.4 Mean foliar ²⁰²Hg⁰ emission flux at the end of the experiment by zero Hg (0 ng·m⁻³) concentration air

Fu 等^[7]的研究发现长白山水曲柳白天汞的补偿点为 0.52 ng·m⁻³,夜间为 0.47 ng·m⁻³.而本研究中玉米对大气汞的补偿点为白天 0.63 ng·m⁻³,夜间 2.85 ng·m⁻³;水稻白天为 1.24 ng·m⁻³,夜间为 1.32 ng·m⁻³(图3),均低于国内背景地区大气汞浓度(>1.5 ng·m⁻³)^[7].因此,玉米与水稻叶片均表现为大气汞的汇.对比其他实验室的研究结果,Hanson 等^[6]利用开顶式气室研究了4种植被与大气汞的交换通量,发现当大气汞浓度为9—20 ng·m⁻³时,存在汞的补偿点;Graydon 等^[33]利用通量袋的方法研究表明,在大气汞浓度为2—3 ng·m⁻³时,树木叶片既不吸收,也不释放汞.通常在野外条件下,虽然也能观测到植被与大气汞的双向交换过程^[22, 24, 35],但汞的净通量往往表现为植被吸收.这说明在自然环境中,植

被汞补偿点远低于背景大气汞浓度. Poissant 等^[22]的研究指出加拿大魁北克省枫树植被汞的补偿点为 $0.6 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$. 与野外监测相比较而言, 本研究只在较低大气汞浓度下, 才能观测到水稻、玉米叶片汞的释放. 其可能的原因主要有: 首先, 在控制实验下植被的生长状态不如野外自然条件下的状态; 其次, 叶片的生长年龄等相关生理特征也可能是重要的因素. Luo 等^[24]的研究指出处于成熟期植物叶片积累汞的能力要弱于生长期的叶片, 如: 一年生马尾松叶片汞的释放通量为 $0.10 \pm 1.74 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, 远低于二年生汞的释放通量 $0.95 \pm 1.85 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$.

2.4 叶片吸收汞同位素的分布特征

植物收获后, 吸收的²⁰²Hg 在植株各部位迁移分配如图 5 所示. 玉米吸收的²⁰²Hg 有 90.95% 分布在叶片中, 7.09% 分布在茎中, 只有极少量(1.96%) 分布于根中; 而水稻根中没有检测到增加的²⁰²Hg, 其中叶片分布比例为 88.92%, 茎中为 11.08%. 相关学者研究发现植株茎中的汞可受大气、叶片传输等多种途径的共同影响^[11, 36]. 本实验植株茎也暴露在汞同位素蒸气中, 因此, 本研究茎中也有一定比例的汞同位素, 除了来自叶片的传输外, 也有可能来自于对大气的直接吸附. Cui 等^[9]的研究发现玉米和水稻从土壤中吸收的汞, 有超过 98% 的汞积累在植物根部, 进入叶片的汞少于 0.3%, 如图 6 所示. Greger 等通过水培实验发现^[10], 6 种植物从土壤吸收汞很难向地上部位迁移(0.17%—2.5%), 且迁移到地上部位的汞不会释放到大气中去. 结合以前的相关研究, 可看出汞在根-茎-叶之间的传输过程极其困难, 向上或者向下传递的量均十分有限.

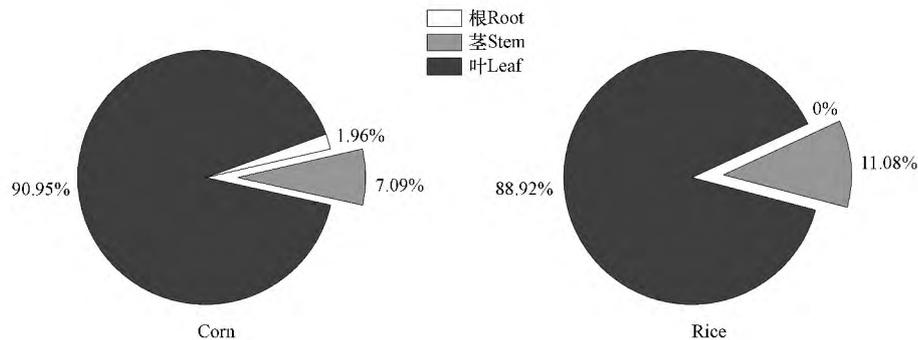


图 5 植物从大气吸收的²⁰²Hg 在植物体中的分布

Fig.5 Distribution of ²⁰²Hg in roots, stems, and leaves of the crops after exposure

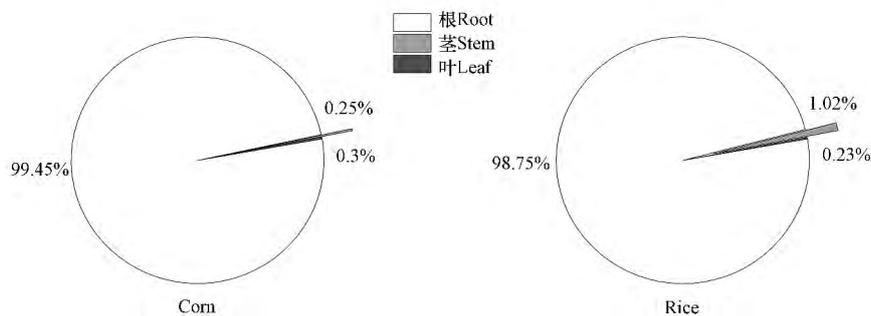


图 6 植物地下部分吸收的¹⁹⁸Hg 在植物体中的分布^[9]

Fig.6 Distribution of ¹⁹⁸Hg in roots, stems, and leaves of the crops after exposure in Hoagland solutions^[9]

3 结论(Conclusions)

(1) 本研究利用最新的单一汞同位素标记技术, 研究发现 C₃ 植物水稻与 C₄ 植物玉米叶片汞的沉降通量与大气汞的浓度呈正相关; 玉米对大气汞的补偿点白天为 $0.63 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 夜间为 $2.85 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$; 水稻白天为 $1.24 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 夜间为 $1.32 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 显著低于国内背景地区大气汞浓度, 这表明农田植被是大气汞的

重要汇.

(2) C_3 植物水稻对大气汞的富集能力强于 C_4 植物玉米; 植物叶片汞的沉降通量有明显的昼夜变化, 水稻和玉米的吸收通量白天均高于晚上.

(3) 两种农作物从大气中吸收的汞主要贮存在叶片内部, 向茎、根迁移量较少, 这说明植被的叶片可以作为大气汞的被动监测器, 反映大气汞的污染程度.

未来可通过分析植被叶片的汞浓度, 结合叶片的生物量, 进而估算中国农田系统这一大气汞汇的总量; 此外, 进一步将汞同位素标记技术应用于森林植被中, 可能有助于深入了解汞在森林生态系统中生物地球化学循环规律.

参考文献(References)

- [1] GUSTIN M S, BIESTER H, KIM C S. Investigation of the light-enhanced emission of mercury from naturally enriched substrates [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, 36(20): 3241-3254.
- [2] GUSTIN M S. Are mercury emissions from geologic sources significant? A status report [J]. *Science of the Total Environment*, 2003, 304(1-3): 153-167.
- [3] GUSTIN M S, AMOS H M, HUANG J, et al. Measuring and modeling mercury in the atmosphere: A critical review [J]. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 2015, 15(10): 5697-5713.
- [4] AGNAN Y, LE D T, MOORE C W, et al. New constraints on terrestrial surface-atmosphere fluxes of gaseous elemental mercury using a global database [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(2): 507-524.
- [5] SCHULZE E D. *Plant Life forms and their carbon, water and nutrient relations* [M]. Berlin Heidelberg: Springer, 1982: 615-676.
- [6] HANSON P J, LINDBERG S E, TABBERER T A, et al. Foliar exchange of mercury vapor: Evidence for a compensation point [J]. *Water Air & Soil Pollution*, 1995, 80(1-4): 373-382.
- [7] FU X W, ZHU W, ZHANG H, et al. Depletion of atmospheric gaseous elemental mercury by plant uptake at Mt. Changbai, Northeast China [J]. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 2016, 16(20): 1-31.
- [8] MAO Y, LI Y, RICHARDS J, et al. Investigating uptake and translocation of mercury species by sawgrass (*Cladium jamaicense*) using a stable isotope tracer technique [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(17): 9678-9684.
- [9] CUI L W, FENG X B, LIN C J, et al. Accumulation and translocation of ^{198}Hg in four crop species [J]. *Environmental Toxicology & Chemistry*, 2014, 33(2): 334-340.
- [10] GREGER M, WANG Y, NEUSCHÜTZ C. Absence of Hg transpiration by shoot after Hg uptake by roots of six terrestrial plant species [J]. *Environmental Pollution*, 2005, 134(2): 201-208.
- [11] STRICKMAN R J, MITCHELL C P. Accumulation and translocation of methylmercury and inorganic mercury in *Oryza sativa*: An enriched isotope tracer study [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 574: 1415-1423.
- [12] ASSAD M, PARELLE J, CAZAUX D, et al. Mercury uptake into poplar leaves [J]. *Chemosphere*, 2016, 146(3): 1-7.
- [13] 颜紫云, 冯新斌, LIN CHE-JEN 等. 高效稳定的单一汞同位素大气发生系统 [J]. *地球与环境*, 2014, 42(3): 413-418.
YAN Z Y, FENG X B, LIN C J, et al. The controlled atmospheric system that can produce efficient stable and single mercury isotope [J]. *Earth and Environment*, 2014, 42(3): 413-418 (in Chinese).
- [14] ECKLEY C S, GUSTIN M, LIN C J, et al. The influence of dynamic chamber design and operating parameters on calculated surface-to-air mercury fluxes [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, 44(2): 194-203.
- [15] SLEMR F, BRUNKE E G, EBINGHAUS R, et al. Worldwide trend of atmospheric mercury since 1995 [J]. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 2011, 11(1): 4779-4787.
- [16] CHEN L G, LIU M, XU Z C, et al. Variation trends and influencing factors of total gaseous mercury in the Pearl River Delta—A highly industrialised region in South China influenced by seasonal monsoons [J]. *Atmospheric Environment*, 2013, 77(7): 757-766.
- [17] 付学吾, 冯新斌, 张辉. 贵阳市大气气态总汞: Lumex RA-915AM 与 Tekran 2537A 的对比观测 [J]. *生态学杂志*, 2011, 30(5): 939-943.
FU X W, FENG X B, ZHANG H. atmospheric total gaseous mercury concentration in Guiyang measurements intercomparison with Lumex RA-915AM and Tekran 2537A [J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2011, 30(5): 939-943 (in Chinese).
- [18] RUTTER A P, SCHAUER J J, SHAFER M M, et al. Dry deposition of gaseous elemental mercury to plants and soils using mercury stable isotopes in a controlled environment [J]. *Atmospheric Environment*, 2011, 45(4): 848-855.
- [19] HINTELMANN H, OGRINC N. Determination of stable mercury isotopes by ICP/MS and their application in environmental studies [M]. Washington DC: ACS Publications, 2002: 321-338.
- [20] MILLHOLLEN A G, OBRIST D, GUSTIN M S. Mercury accumulation in grass and forb species as a function of atmospheric carbon dioxide concentrations and mercury exposures in air and soil [J]. *Chemosphere*, 2006, 65(5): 889-897.
- [21] STAMENKOVIC J, GUSTIN M S, JOHNSON D W, et al. Atmospheric mercury exchange with a tallgrass prairie ecosystem housed in

- mesocosms[J]. *Science of the Total Environment*, 2008, 406(1-2): 227-238.
- [22] POISSANT L, PILOTE M, YUMVIHOZE E, et al. Mercury concentrations and foliage/atmosphere fluxes in a maple forest ecosystem in Québec, Canada[J]. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 2008, 113: D10307.
- [23] STAMENKOVIC J, GUSTIN M S. Nonstomatal versus stomatal uptake of atmospheric mercury[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(5): 1367-1372.
- [24] LUO Y, DUAN L, DRISCOLL C T, et al. Foliage/atmosphere exchange of mercury in a subtropical coniferous forest in south China[J]. *Journal of Geophysical Research-Biogeosciences*, 2016, 121(7): 2006-2016.
- [25] 赵曦, 李娟, 黄芝, 等. 珠三角垃圾焚烧厂周边植物叶片汞含量空间格局及影响因素[J]. *生态毒理学报* 2015, 10(4): 105-114.
ZHAO X, LI J, HUANG Y, et al. Spatial pattern and influencing factors of mercury levels in leaves of plants surrounding a solid waste incinerator in the Pearl River Delta[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2015, 10(4): 105-114(in Chinese) .
- [26] 牛振川, 张晓山, 陈进生, 等. 植被在大气汞收支中作用的研究进展与展望[J]. *生态毒理学报* 2014, 9(5): 843-849.
NIU Z C, ZHANG X S, CHEN J S, et al. The role of vegetation in atmospheric mercury budgets: Progresses and perspectives[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2014, 9(5): 843-849(in Chinese) .
- [27] 刘婷, 郝祥民, 刘飞, 等. 上海市香樟树叶总汞含量时空分布及影响因素[J]. *环境化学* 2017, 36(3): 486-495.
LIU T, ZHENG X M, LIU F, et al. Seasonal and spatial distribution of mercury contents in camphora leaves and its influencing factors in Shanghai[J]. *Environmental Chemistry*, 2017, 36(3): 486-495(in Chinese) .
- [28] WANG X, BAO Z D, LIN C J, et al. Assessment of global mercury deposition through litterfall[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(16): 8548-8557.
- [29] OBRIST D, JOHNSON D W, LINDBERG S E, et al. Mercury distribution across 14 U. S. Forests. Part I: Spatial patterns of concentrations in biomass, litter, and soils[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(9): 3974-3981.
- [30] DU S H, FANG S C. Uptake of elemental mercury vapor by C₃, and C₄, species[J]. *Environmental & Experimental Botany*, 1982, 22(4): 437-443.
- [31] NIU Z C, ZHANG X, WANG Z, et al. Field controlled experiments of mercury accumulation in crops from air and soil[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(10): 2684-2689.
- [32] DU S H, FANG S C. Catalase activity of C₃, and C₄, species and its relationship to mercury vapor uptake[J]. *Environmental & Experimental Botany*, 1983, 23(4): 347-353.
- [33] GRAYDON J A, ST LOUIS V L, LINDBERG S E, et al. Investigation of mercury exchange between forest canopy vegetation and the atmosphere using a new dynamic chamber[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(15): 4680-4688.
- [34] LAACOURI A, NATER E A, KOLKA R K. Distribution and uptake dynamics of mercury in leaves of common deciduous tree species in Minnesota, U.S.A.[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(18): 10462-10470.
- [35] ZHANG H H, POISSANT L, XU X, et al. Explorative and innovative dynamic flux bag method development and testing for mercury air-vegetation gas exchange fluxes[J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 39(39): 7481-7493.
- [36] 陈剑, 王章玮, 张晓山, 等. 开顶式气室原位研究水稻汞富集对大气汞浓度升高的响应[J]. *环境科学*, 2015, 36(8): 2997-3003.
CHEN J, WANG Z W, ZHANG X S, et al. Open-top chamber for *in situ* research on response of mercury enrichment in rice to the rising gaseous elemental mercury in the atmosphere[J]. *Environmental Science*, 2015, 36(8): 2997-3003(in Chinese) .