

土壤湿度和浇水对紫色土土/气界面汞释放通量的影响*

刘 潇^{1,2} 张 成^{1,2} 朱金山^{1,2} 王定勇^{1,2,3**}

(1. 西南大学资源环境学院, 重庆, 400716; 2. 西南大学三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆, 400715;
3. 重庆市农业资源环境研究重点实验室, 重庆, 400716)

摘 要 以重庆市的主要耕作土壤——紫色土为研究对象,用动力通量箱与 RA-915⁺ 汞分析仪联用技术,通过室内模拟实验研究土壤湿度和浇水对紫色土土/气界面汞交换通量的影响. 结果表明,加入外源硝酸汞的土壤汞交换通量大于加入硝酸亚汞的土壤汞交换通量,对照土壤的汞释放通量最小. 随着土壤含水量的增加,土/气界面汞交换通量有增加的趋势,在土壤湿度接近土壤饱和和含水量的 60% 时达到最大,但随着土壤湿度的继续增加,汞通量急剧下降. 浇水对土/气界面汞交换通量也有较大的影响,当向土壤中均匀加水后,土壤中汞的释放量急剧下降,下降幅度达到 42.4%—73.5%;水分在土壤中混合均匀后,土/气界面汞释放量又逐渐增加,约 2—3 h 后,汞释放通量才会达到或超过加水以前的水平.

关键词 紫色土(紫色常湿锥形土), 汞, 土/气界面, 释放通量.

大量研究证实土壤中的汞可以释放到大气中,是区域汞多介质环境污染的重要特征之一^[1-4]. 土气界面汞交换通量的大小与土壤汞含量有密切关系^[3-4]. 气象参数如光照^[4-6]、温度^[7-8]、降水^[9-10]等都是影响土壤汞释放的重要因素. 近期研究也表明,土壤湿度可能在控制土壤汞释放方面也起着重要作用^[11-12]. 目前,关于浇水对土/气界面汞交换通量的影响已有一些研究,大多数研究者发现降雨过程对土壤汞的释放有一定的促进作用^[13-15]. 但他们都是在降雨之前就把通量箱放置在土壤表面,由于通量箱覆盖的土壤在降雨过程中保持一定的干燥度,或者说通量箱内不受降雨影响,降雨过程中通量箱外产生的气态 Hg 可能通过土壤孔隙进入通量箱内,或者雨水通过土壤孔隙进入通量箱覆盖的土壤孔隙,通过排气作用导致了土壤释汞通量的增加^[15-16].

本文以重庆市的主要耕作土壤——紫色土(紫色常湿锥形土, Purpli-Udic Cambosols)为研究对象,用动力通量箱与 RA-915⁺ 汞分析仪联用技术,通过室内模拟实验研究土壤湿度和浇水对紫色土土/气界面汞交换通量的影响. 其结果对于正确认识土壤挥发性汞的影响因素及重庆市耕作土壤、大气汞污染防治都有积极的理论和现实意义.

1 实验部分

1.1 供试材料

供试土壤为采自西南大学国家紫色土肥力与肥料效益监测基地(N:29°48'36.1", E:106°24'36.8")的中性紫色土(Typic Purpli-Udic Cambosols),其基本理化性质如表 1 所示.

表 1 供试土壤的基本性质
Table 1 The properties of tested soil

土壤类型	pH	汞含量 /(mg·kg ⁻¹)	有机质 /(g·kg ⁻¹)	CEC /(cmol·kg ⁻¹)	粒径/%		
					>0.02 mm	0.02—0.002 mm	<0.002 mm
中性紫色土	7.11 ± 0.03	0.115 ± 0.004	16.05 ± 2.64	11.24 ± 0.75	53 ± 3.57	35 ± 5.41	14 ± 2.91

土样经风干、粉碎后,分别过 2 mm 和 0.149 mm 筛备用. 模拟试验地点在西南大学第 30 教学楼楼

2010 年 9 月 24 日收稿.

* 国家自然科学基金(40973079, 40673063),西南大学生态学重点学科“211 工程”建设经费资助.

** 通讯联系人, E-mail: dywang@swu.edu.cn

顶(N:29°48′51.3″,E:106°24′48.2″),楼顶空旷,用简易器材搭置玻璃罩,四周通风,使土壤不至于被雨水淋湿,又能让阳光透过玻璃.

1.2 实验方法

选取供试土样 3 组,每组 5 份,每份称取土样 10.5 kg,其中两组土样分别加入 $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液使土壤汞含量增加 $1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. 每组土样分别加入去离子水 1、1.5、2、2.5、3 L,其土壤湿度相应分别为 11%、15%、19%、22%、25%,陈化 2 周后取 0.5 kg 土样测土壤汞含量(表 2). 然后分别称取 10 kg 土样到长、宽、高大约分别为 60 cm、40 cm、20 cm 的塑料盆中,均匀放置,压实力度大致相当. 每天监测土气界面汞释放通量,直到界面汞释放基本达到稳定. 另取一份已陈化的加入 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液的中性紫色土(土壤湿度为 15%)于塑料盆中做浇水实验,具体方法是把一定量的自来水均匀洒在土壤表面,保证土壤表面全部被润湿,监测土气界面汞交换通量的变化趋势. 为消除其它气象因素对土气界面汞释放的影响,该实验分别于气象因素差异较小的 12 月 9 日、11 日、17 日和 19 日进行. 土/气界面汞交换通量的测定参照 Wang 的方法进行^[10].

表 2 模拟前土壤汞含量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

Table 2 Mercury content of soil before experiment($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

加水量/土壤湿度	1 L / 11%	1.5 L / 15%	2 L / 19%	2.5 L / 22%	3 L / 25%
中性紫色土	0.106 ± 0.02	0.098 ± 0.01	0.101 ± 0.01	0.108 ± 0.05	0.091 ± 0.03
中性紫色土 + $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$	0.683 ± 0.05	0.676 ± 0.07	0.685 ± 0.14	0.701 ± 0.04	0.696 ± 0.06
中性紫色土 + $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	1.125 ± 0.07	1.078 ± 0.04	1.193 ± 0.12	1.108 ± 0.09	1.205 ± 0.10

2 结果与讨论

2.1 土壤湿度对土/气界面汞交换通量的影响

从表 3 中可以看出,当土壤湿度在 11%—19% 范围内,土/气界面汞交换通量平均值随着土壤湿度的增加而增大,在土壤含水量为 19% 时达到峰值,而后随着土壤含水量的增加汞交换通量却急剧减少. 另外,土壤湿度为 25% 的汞交换通量要比土壤湿度为 22% 的略大,这主要是由于土壤湿度为 25% 的土壤因后期土壤积水而停止了监测($n=30$),因而其汞交换通量平均值要比土壤湿度为 22% 的大一些. 但从图 1 中可以看出土壤湿度为 25% 的土壤汞交换通量值要比土壤湿度为 22% 的小,即土/气界面汞交换通量随土壤湿度的增加而增加,在土壤含水量为土壤饱和湿度(32.2%)的 60% 左右时,汞交换通量值最大,当土壤含水量继续增加,土/气界面的汞交换通量却逐渐减少. 这可能是由于在土壤含水量较低的时候,土壤中的水会促进被土壤吸附的汞的释放,导致汞交换通量的增加,而随着土壤含水量的增加,大量的水堵塞土壤中的孔隙,造成土壤通气性下降、光照减弱甚至温度降低,因此导致汞交换通量减小.

表 3 不同土壤湿度条件下土壤汞交换通量

Table 3 Mercury exchange fluxes in neutral purple soils of different moisture

土壤含水量/%	样本数 (n)	不加汞			加硝酸亚汞			加硝酸汞		
		平均值 $/(\text{ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1})$	标准偏差	变异系数 /%	平均值 $/(\text{ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1})$	标准偏差	变异系数 /%	平均值 $/(\text{ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1})$	标准偏差	变异系数 /%
11	50	34.5	56.2	162.9	317.7	685.6	215.8	607.5	1576.6	259.5
15	50	43.8	79.7	182.0	397.5	1018.2	256.2	867.9	2303.7	265.4
19	50	84.9	109.5	129.0	684.6	1409.9	205.9	1136.4	2749.3	241.9
22	50	11.7	37.7	322.3	129.0	293.2	227.3	235.8	627.5	266.1
25	30	12.5	25.8	206.0	183.4	219.9	119.9	259.0	413.8	159.8

从表 3 和图 1 还可以看出,各处理土样的汞交换通量的变异系数都很高,都超过了 100%,最高达到 322.3%. 不同土壤湿度条件下各处理土样的汞交换通量在监测初期都急剧下降,但很快趋于稳定. 由于

前两组实验的时间是从 8 月初开始进行,而后一组实验是 11 月初才开始,在 8、9、10 月重庆的天气多变,而汞交换通量的变化很大程度上受到气象条件的影响,因而变化幅度较大,土壤中汞的释放需要稳定的时间也越长;相比之下,11 月和 12 月气温相对较低,晴天较少,虽然监测初期汞的释放通量值较大,但达到稳定的时间却很短.

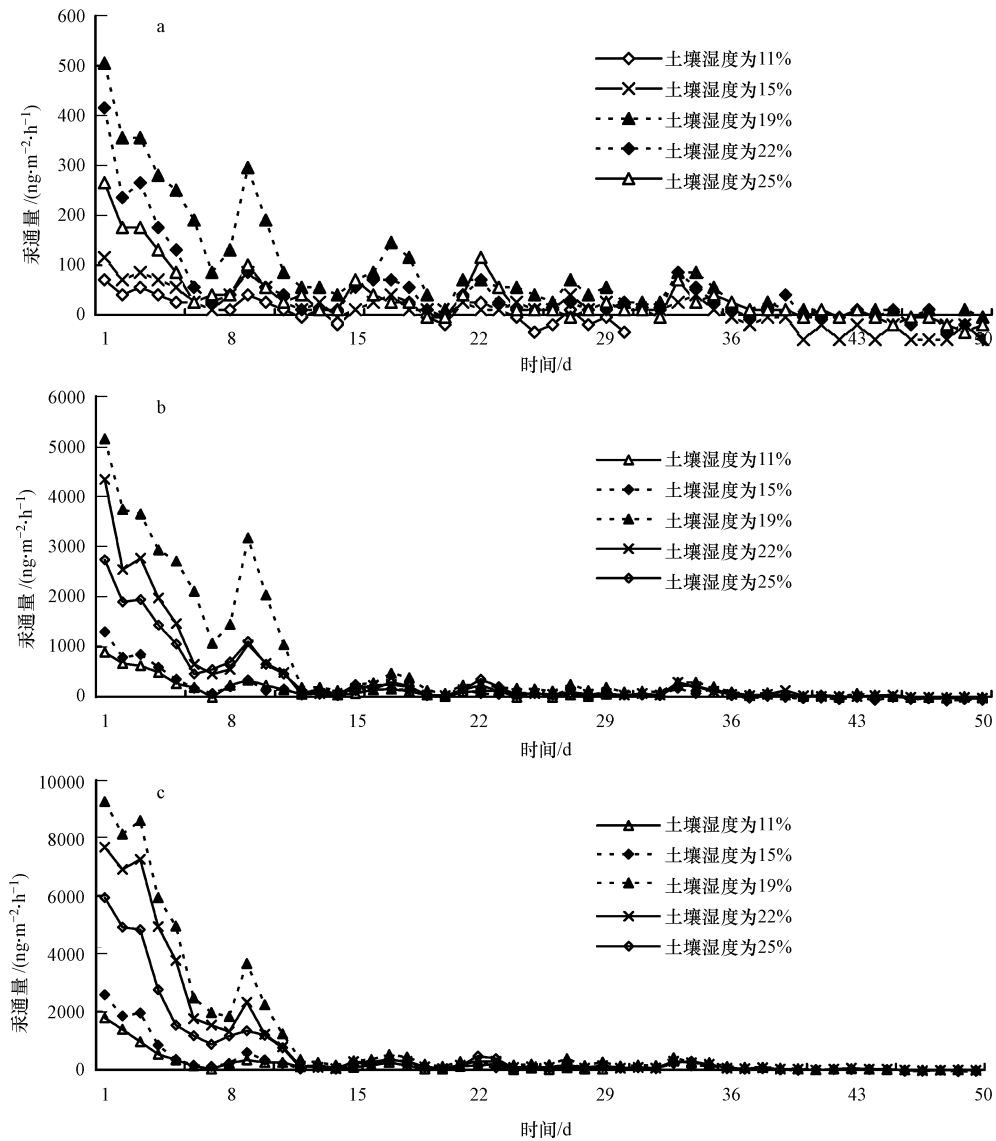
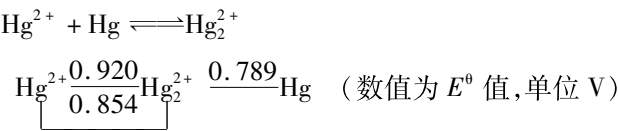


图 1 不同湿度条件下土/气界面汞交换通量
a. 中性紫色土;b. 中性紫色土 + 硝酸亚汞;c. 中性紫色土 + 硝酸汞
Fig.1 Temporal change of mercury exchange fluxes in neutral purple soils at different moisture

2.2 汞的不同价态对土/气界面汞通量的影响

由表 3 可知,加入硝酸汞的土壤汞交换通量明显要大于加入硝酸亚汞的土壤汞交换通量,而对照土壤的汞交换通量最小. 可能的原因如下:由于亚汞离子为双原子离子 $[Hg_2^{2+}]$,两个 $Hg(I)$ 共用 1 对 6s 电子,彼此达到稳定的电子构型. Hg_2^{2+} 离子在酸性溶液中可稳定存在,并且 $E^0(Hg^{2+}/Hg_2^{2+})$ 大于 $E^0(Hg_2^{2+}/Hg)$ (见下式),故 Hg_2^{2+} 不易发生歧化反应,相反在溶液中 Hg^{2+} 可氧化 Hg 而生成 Hg_2^{2+} ,若溶液中 Hg^{2+} 和 Hg 存在,反应达到平衡时 Hg 和 Hg^{2+} 基本都转化成为 Hg_2^{2+} [17]:



在土壤环境中,土/气界面的汞交换受到各种环境因子的影响,包括土壤性质、生物、水分、气象等因素^[4].当硝酸亚汞和硝酸汞加入到土壤以后,土壤中的 Hg^{2+} 以及孔隙水中的 Hg^{2+} 通过光致还原、热还原和微生物还原等作用转化产生 Hg^0 ,并从土壤中挥发出来进入大气^[10],而 Hg_2^{2+} 在各种还原作用下产生 Hg^0 的同时也会有一部分转化成 Hg^{2+} ,并且硝酸汞易溶于水,而硝酸亚汞的溶解度相对更小,约为 60%,加入外源汞后,土壤中实际的汞含量是加入硝酸汞后土壤汞含量的 55%—62%^[18].因此 Hg_2^{2+} 生成 Hg^0 的速率比 Hg^{2+} 慢,其生成 Hg^0 的量也更小,因而硝酸亚汞处理的土壤汞交换通量明显要比硝酸汞处理的土壤汞交换通量小.

2.3 浇水对土/气界面汞通量的影响

在实际的降雨过程中,土壤表面不可能是干燥的,特别是在雨量较大时,土壤都会被雨水淋湿.本文对浇水后引起的汞交换通量变化进行了模拟实验,结果发现,浇水后立即监测的土壤汞释放通量急剧下降(图 2),下降幅度最高可达 73.5%,范围为 42.4%—73.5%.约 2—3 h 后,汞的释放通量才增加到与浇水前相当或更高的水平.这可能是由于刚加入水后,由于水分在土壤中混合还不均匀,使其在土壤表面结成一层水膜,堵塞土壤中的大小孔隙而造成土壤通气性的下降,抑制 Hg^0 从土壤中挥发,随着时间的推移,水分在土壤中逐渐混匀,并且由于水分的挥发,土壤汞释放量才逐渐增加.

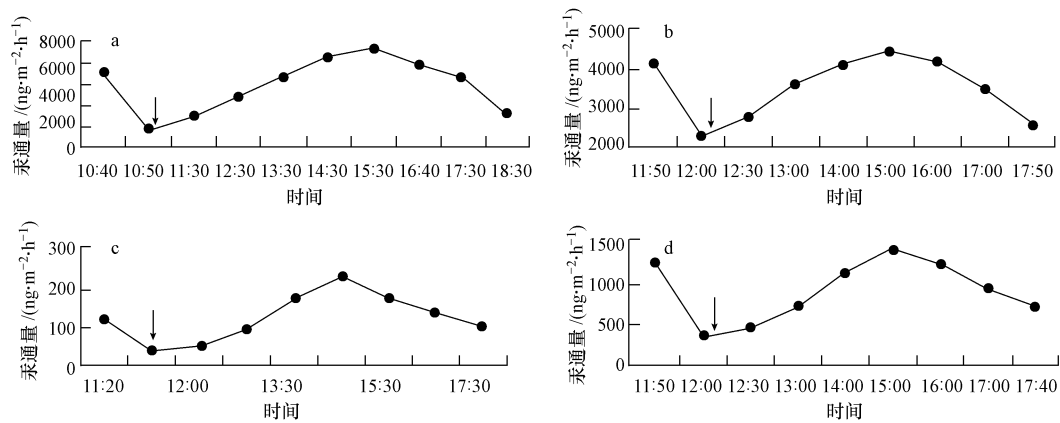


图 2 浇水对土壤汞释放的影响
“↓”表示浇水; a 为 12 月 9 日, b 为 12 月 11 日, c 为 12 月 17 日, d 为 12 月 19 日

Fig. 2 Influence of watering on mercury fluxes of soil/air interface

3 结论

随着土壤湿度的增加,汞交换通量有增加的趋势,在接近土壤饱和湿度的 60% 时达到最大,当土壤湿度继续增加,汞通量却急剧下降.浇水对土壤汞的交换通量也有较大的影响,土壤中汞释放量在刚加水时急剧下降,2—3 h 后,汞释放通量才会达到或超过加水以前的汞释放通量水平.就外源不同形态汞而言,加入硝酸汞的土壤汞交换通量明显要大于加入硝酸亚汞的土壤汞交换通量值,而对照土壤的汞交换通量最小.

参 考 文 献

[1] 方风满,王启超.城市地表汞释放通量时空特征分析[J].环境化学,2004,23(1):109-110
[2] Gustin M S, Coolbaugh M, Engle M, et al. Atmospheric mercury emissions from mine wastes and surrounding geologically enriched terrains [J]. Environmental Geology, 2003, 43: 339-351
[3] 谭红,何锦林,花金兰,等.汞矿区大气汞的流通量与汞干湿沉降研究[J].环境化学,1999,18(1):34-38
[4] 王少锋.汞矿化带土壤/大气界面汞交换通量研究[D].中国科学院研究生院博士学位论文,2006
[5] 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: 3241-3254
[6] Zhang H, Lindberg S E, Marsik F J, et al. Mercury air/surface exchange kinetics of background soils of the Tahquamenon river watershed

- in the Michigan upper Peninsula [J]. *Water Air Soil Pollution*, 2001, 126:151-169
- [7] Lindberg S E, Jackson D R, Huckabee J W, et al. Atmospheric emission and plant uptake of mercury from agricultural soils near the Almaden mercury mine [J]. *J Environ Qual*, 1979, 8:572-578
- [8] Gustin M S, Taylor Jr G E, Maxey R A. Effect of temperature, wind velocity and concentration on the flux of elemental mercury from mill tailings to the atmosphere [J]. *J Geophys Res*, 1997, 102:3891-3898
- [9] Lindberg S E, Zhang H, Gustin M S, et al. Increases in mercury emissions from desert soils in response to rainfall and irrigation [J]. *J Geophys Res*, 1999, 104:21873-21878
- [10] Wang S, Feng X, Qiu G, et al. Mercury emission to the atmosphere from Lanmuchang Hg-Tl mining area, Southwestern Guizhou, China [J]. *Atmos Environ*, 2005, 39:7459-7473
- [11] Gustin M S, Stamenkovic J. Effect of watering and soil moisture on mercury emission from soils [J]. *Biogeochemistry*, 2005, 76: 215-232
- [12] Ericksen J A, Gustin M S, Xin M, et al. Air-soil exchange of mercury from background soils in the United States [J]. *The Science of Total Environment*, 2006, 366:851-863
- [13] 王少锋, 冯新斌, 仇广乐, 等. 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[J]. *环境科学*, 2004, 25(1):123-127
- [14] 李仲根, 冯新斌, 王少锋, 等. 封闭垃圾填埋场通过地表向大气释放汞的测定[J]. *生态环境*, 2005, 14(3): 313-315
- [15] Wallschlaiger D, Turner R R, London J, et al. Factors affecting the measurement of mercury emissions from soils with flux chambers [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1999, 104(D17): 21859-21871
- [16] Allschlager D, Kock H H, Schroeder W H, et al. Mechanism and significance of mercury volatilization from contaminated flood plains of the German river Elbe [J]. *Atmospheric Environment*, 2000, 34: 3745-3755
- [17] 朱裕贞. 现代基础化学[M]. 北京:化学工业出版社, 1998
- [18] 张成. 紫色土/气界面汞交换特征及其影响因素研究[D]. 西南大学硕士学位论文, 2006

EFFECT OF SOIL MOISTURE ON MERCURY RELEASE FLUXES FROM PURPLE SOIL/AIR INTERFACE

LIU Xiao^{1,2} ZHANG Cheng^{1,2} ZHU Jinshan^{1,2} WANG Dingyong^{1,2,3}

(1. College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing, 400716, China;

2. Key Laboratory of Eco-environments in Three Gorges Reservoir Region (Ministry of Education), Southwest University, Chongqing, 400715, China; 3. Chongqing Key Laboratory of Agricultural Resources and Environment, Chongqing, 400716, China)

ABSTRACT

The predominant cultivated soils in Chongqing (Purpli-Udic Cambosols) were used as experimental materials to investigate the influences of soil moisture and watering on mercury exchange between air and soil surface. The mercury fluxes from soils were measured by dynamic chamber technique with a RA-915⁺ mercury analyzer under differen soil moisture regimes. The mercury fluxes were higher in the soils amended with Hg(NO₃)₂ than in the soils amended with Hg₂(NO₃)₂. The controls without receiving any exogenous mercury compounds showed the lowest mercury fluxes from soils. The fluxes of mercury from soil to the atmosphere increased with increasing soil moisture and reached the maximum when the soil moisture approximated 60% of saturation content. The mercury fluxes reduced rapidly to 42.4%—73.5% of the maximum during the initial period of water addition to soil. However, the mercury fluxes recovered to or even surpassed the previous levels 2—3 hours later, after water percolated and distributed uniformly in the soil.

Keywords: Purpli-Udic Cambosols, mercury, soil/air interface, flux, soil moisture.