

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2018092302

吴飞, 王训, 罗辑, 等. 青藏高原林线森林汞的空间分布格局及对大气环境汞污染的指示[J]. 环境化学, 2019, 38(7): 1619-1627.

WU Fei, WANG Xun, LUO Ji, et al. Spatial distribution of total mercury in timberline forest of tibetan plateau regions and its implications of atmospheric mercury pollution[J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(7): 1619-1627.

## 青藏高原林线森林汞的空间分布格局及 对大气环境汞污染的指示\*

吴飞<sup>1</sup> 王训<sup>2</sup> 罗辑<sup>3</sup> 李秋华<sup>1\*\*</sup>

1. 贵州师范大学贵州省山地环境信息系统和生态环境保护重点实验室, 贵阳, 550001;
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, 550082;
3. 中国科学院成都山地灾害与环境研究所山地灾害与地表过程重点实验室, 成都, 610041)

**摘要** 汞是引人关注的全球性污染物, 偏远地区汞的源汇关系是当前研究的重点. 由于其特殊的地理环境与大面积在线监测的不便, 青藏高原大气汞的污染特征尚不明确. 本研究根据青藏高原季风的传播路径, 设置了云南-西藏与四川-西藏两条采样带, 通过测定样带上林线森林各个组分的汞含量, 来反演大气汞的污染状况. 研究表明, 青藏高原林线区域的冷杉凋落物、树叶树皮与表层土壤的汞含量均表现为越靠近青藏高原腹地, 汞浓度越低. 特别冷杉凋落物在云南与西藏、四川与西藏的交界区域汞浓度为 60—70 ng·g<sup>-1</sup>, 而昌都地区汞浓度仅为 20—30 ng·g<sup>-1</sup>. 此外还发现, 凋落物与表层土壤的总汞含量在空间分布上与经度正相关, 与纬度负相关. 通过综合分析排放清单与大气环流资料, 其原因可总结为: 越靠近青藏高原腹地, 局地源的汞排放与大气环流输送的汞均显著减少, 使得大气环境汞含量降低, 进而导致植被与土壤汞含量相应下降. 本研究表明了凋落物中的总汞含量可作为大气环境汞污染的指示指标, 证实了南亚、东南亚及我国的四川盆地与云贵高原是青藏高原大气汞污染的潜在排放源.

**关键词** 青藏高原, 大气汞污染, 季风传输, 凋落物汞, 土壤汞.

## Spatial distribution of total mercury in timberline forest of tibetan plateau regions and its implications of atmospheric mercury pollution

WU Fei<sup>1</sup> WANG Xun<sup>2</sup> LUO Ji<sup>3</sup> LI Qiu-hua<sup>1\*\*</sup>

1. Key Laboratory for Information System of Mountainous Area and Protection of Ecological Environment of Guizhou Province, Guizhou Normal University, Guiyang, 550001, China;
2. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang, 550082, China;
3. Key Laboratory of Mountain Surface Processes and Ecological Regulation, Institute of Mountain Hazards and Environment, Chinese Academy of Sciences & Ministry of Water Conservancy, Chengdu, 610041, China)

**Abstract:** Mercury (Hg) is a global atmospheric pollutant, and its source-sink relationships in remote regions is the hotpot currently. Due to the specific environment and inconvenience of on-line measurements, the characteristics of atmospheric Hg pollution in Tibetan Plateau (TP) still remains unclear. In this study, two series of sampling sets (Yunnan- Southeast TP, Sichuan-Southeast TP) were set to explore such atmospheric Hg pollution by using Hg concentration in litterfall and in surface soils. The results showed that Hg concentration in litterfall, foliage, bark and surface soils

2018年9月23日收稿(Received: September 23, 2018).

\* 国家自然科学基金(41703135, 41771062, 41563012)和贵州省科技厅项目([2018]5805)资助.

**Supported by** the National Natural Science Foundation of China (41703135, 41771062, 41563012) and Science and Technology Foundation of Guizhou Province([2018]5805).

\*\* 通讯联系人, Tel: 13608511078, E-mail: qiuhua2002@126.com

**Corresponding author,** Tel: 13608511078, E-mail: qiuhua2002@126.com

decreased with the monsoon direction into TP. Specifically, Hg concentration in litterfall ranged 60—70  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  in the boundary regions of Yunnan-Tibet and Sichuan-Tibet, while ranged 20—30  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  in Changdu. Based on the Hg emission inventory and the meteorological data, we suggested that further in back-land of TP, the local anthropogenic emission dramatically decreased, and Hg transportation by general atmospheric circulation also intensively decreased, leading to reduce of Hg concentration in vegetation and surface soil. Our study suggested that the litterfall Hg concentration from Abies at timberline of TP can be as the index to predict the atmospheric Hg concentration in remote regions, and verified that South Asia, Southeast Asia, Sichuan Basin and Yunnan-Guizhou Plateau were the potential regions for Hg pollution sources in TP.

**Keywords:** Tibetan Plateau, atmospheric mercury pollution, monsoon transport, mercury concentration in litterfall, mercury concentration in surface soil.

汞(Hg)是唯一主要以气相形式存在于大气环境中的重金属.大气中汞主要有3种形态:气态元素汞(GEM, elemental gaseous mercury)、活性气态汞(RGM, reactive gaseous mercury)与颗粒态汞(PBM, particulate-bound mercury)<sup>[1]</sup>.其中,GEM所占大气总汞的比例大于95%,且反应惰性大、干沉降速率低,故GEM在大气中的滞留时间一般为0.5至1.5年左右<sup>[2-3]</sup>.RGM与PBM极易以干湿沉降的方式从大气环境中去除,因而在大气中的滞留时间为几天至数周<sup>[3-4]</sup>.正是由于特殊的生物地球化学性质,汞作为一种可通过大气进行长距离跨国界传输的全球污染物的概念,已经被国内外学者普遍接受.

当前对于偏远地区的汞污染状况认识尚不十分清楚.青藏高原,被称为“世界屋脊”或“第三极”,由于其独特的地形与气候环境,是亚洲地区生态安全的重要屏障.青藏高原平均海拔达到4000 m左右,大部分地区人烟稀少,相应的局地人为污染较少,但是青藏高原毗邻南亚、东亚、中亚、西亚等大气污染严重的泛第三极国家.在大气环流的作用下,汞可通过长距离跨国传输,并沉降到青藏高原区域,给其生态环境造成不可忽视的安全风险<sup>[5-6]</sup>.

青藏高原自然环境恶劣,山峦起伏,使得大面积在线监测大气汞的浓度变得不现实.寻找一种高效简便的替代方法十分关键.大量的汞同位素技术及在线通量监测研究已表明叶片中的汞主要来源于叶片气孔通过呼吸作用吸收大气环境中的汞,而不是通过根吸收土壤环境中的汞传递至叶片<sup>[7-9]</sup>.汞随叶片的衰老凋落进入土壤表层,凋落物腐烂分解后,大部分汞随之固定在土壤环境中<sup>[10-12]</sup>.因而在空间分布上,植物体样品与大气环境中的汞含量具有正相关关系,可作为“大气汞的被动采样器”来指示大气环境中汞的污染程度.

本研究根据青藏高原东亚及西南季风传播的特点,设置了2条样地带,共13个林线森林站点,旨在通过林线森林树叶、树皮、凋落物及土壤总汞浓度来解析藏东南地区大气汞的污染特征及对汞污染来源的问题加以讨论.

## 1 材料与方法(Materials and methods)

### 1.1 研究地点与采样方法

表1描述了了采样地点的基本地理概貌与环境因素.本研究根据季风的传播特点(如图1),设置了从四川(青藏高原东部边缘)到西藏昌都地区(B-B6)和云南到西藏昌都地区(A-A5)的两条样地带.在每条样地带,采集了林线森林的冷杉树叶、树皮、新鲜冷杉凋落物、0—5 cm有机层土壤(O层)及100 cm处C层土壤样品.其中,林线指的是山地地区适应高大乔木生长的最高海拔的分界线,高于林线,就不再有森林分布,取而代之的是灌木、高山草甸或苔原地带.样品采集时,在每一个采样点设置3个10 m×10 m的样方,每个样品按照“蛇形”采集设置9个采样点,采集0—5 cm有机层土样、100 cm处土壤与新鲜凋落物、树皮与树叶样品,然后各自混合成1个样品,装入自封袋内.样品采集后,土壤在黑暗、通风的环境下阴干;植物样品置于烘箱中,60 °C温度下烘干至恒重.

表 1 采样点的基本信息及周边环境信息

Table 1 Description of sampling sites

采样点 Sampling sites	日期 Date	经度 Longitude	纬度 Latitude	海拔 Altitude/m	地形地貌 Terrain and landform	植被类型 Vegetation form	人类活动类型 Human activity type	人类活动影响程度 Human activity influence
A	2012.7.11	94.26951	31.23009	4091	山地	暖温性针叶林	放牧	轻
A1	2012.7.16	95.78355	30.55129	4226	山地	寒温性针叶林	伐林	轻
A2	2011.8.18	97.63753	30.33918	3878	高原	寒温性针叶林	围护	轻
A3	2012.7.24	98.45554	29.6954	3858	山地	寒温性针叶林	伐林	中
A4	2012.7.25	98.68813	29.23837	4076	山地	寒温性针叶林	伐林	中
A5	2012.7.28	98.98776	28.40599	4140	山地	寒温性针叶林	伐林	中
B	2011.7.10	96.514	31.55778	4339	高原	暖性针叶林	伐林,放牧	中
B1	2011.8.09	96.5176	31.36973	3905	高原	寒温性针叶林	伐林,旅游	轻
B2	2011.8.07	96.94717	31.19842	3378	高原	寒温性针叶林	伐林	轻
B3	2012.7.05	97.5363	31.2786	3986	山地	寒温性针叶林	放牧	轻
B4	2011.8.14	98.4889	31.4268	3156	高原	温带针阔叶混交林	围护	轻
B5	2011.8.12	98.59747	30.80002	4062	高原	寒温性针叶林	伐林	中
B6	2011.8.15	101.2795	30.04475	3332	山地	寒温性针叶林	伐林	轻

注:“人类活动影响程度”是根据人为活动(如放牧、伐木等)遗留的痕迹,进行的初步判断。

Note: the impact of anthropogenic activities basing on the records of footprint from human activities.

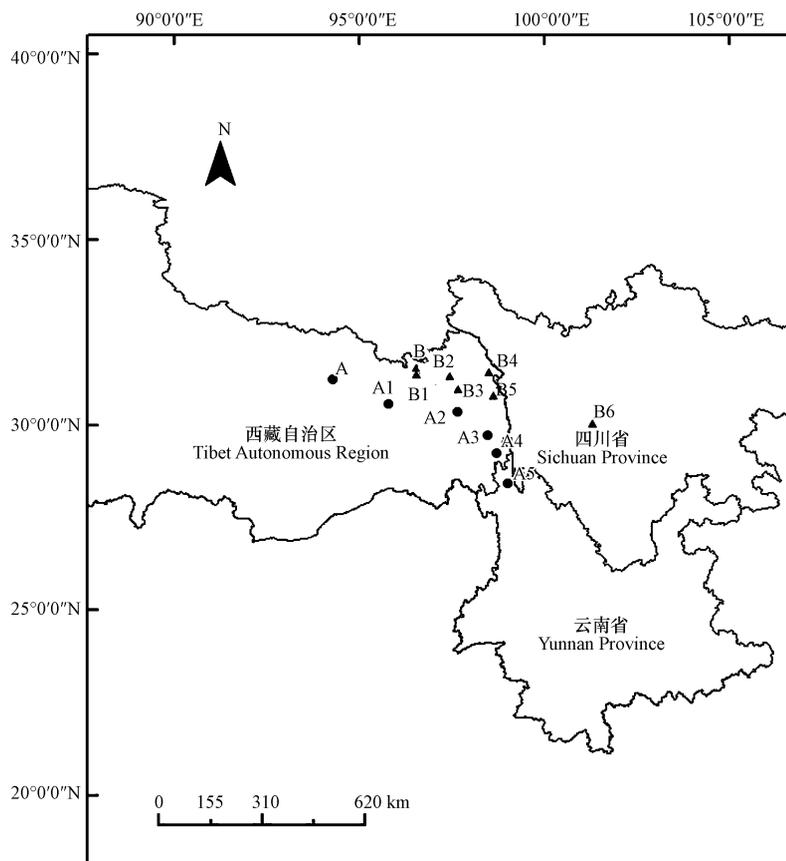


图 1 本研究采样点的空间分布

Fig.1 Description of sampling sites

## 1.2 样品的处理与检测

植物样品的处理通过粉碎机粉碎后过 40 目筛,筛摇 1 min 后装入自封袋内待测.每次样品粉碎前需

对粉碎机和 40 目筛用酒精进行清洗干净并用纸巾擦干后再进行下一个样品的粉碎,以防止样品的交叉污染.土壤样品通过研钵进行研磨 5 min 后过 200 目筛,筛摇 1 min,同一样品重复上述操作 5 次后,装于自封袋内待测.同样,每次样品研磨前,需对研钵和 200 目筛用酒精进行清洗并用纸巾擦干后再进行样品的研磨.

汞浓度的检测采用的是俄罗斯 Lumex 公司的 RA-915+塞曼效应汞自动分析仪及配套的 PYRO-915 型热解炉,该方法的检出限为  $1 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ .测定时植物样品采用 GBW10020(GSB-11)柑橘叶标准物质进行质量控制,土壤样品采用 GBW07405(GSS-5)土壤标准物质进行质量控制,称取每个样品  $0.2\pm 0.05 \text{ g}$  进行测定.每个样品测两次,平行测定的两次数据的标准偏差应小于 5%.如果相差大于 5%就需要测一次空白后再测一次标准物质看标准物质是否在给定值的  $\pm 10\%$  左右.若不在该范围内,则重复上述操作直至达到要求为止.如果仪器稳定,则每隔 10 个样品测 1 个标样,并记录数据.凋落物与土壤总 N、总 C 与总 S 采用 Elementar Vario Macro Cube C、N 及 S 测定仪测定(德国,检测下限  $\leq 10 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ).

### 1.3 后向云团轨迹预估潜在的污染区域

采用美国 NOAA 的 HYSPLIT 4 模型获得两个样地带的气团轨迹.气象场输入数据为  $1^\circ$  分辨率的 GDAS 全球再分析数据.考虑到大气环流具有一定的稳定性,相近年际间不会出现较大波动,本研究分析了每个采样点 2015-01-01 00:00 至 2015-12-31 18:00 期间的所有后向 120 h 的气团轨迹,近似代替 2011—2012 年的气团轨迹.考虑到 GDAS 全球再分析数据的时间分辨率为 6 h(每天 00:00、06:00、12:00、18:00;GTM 时间),因而所有后向气团轨迹的也相应为 6 h 的时间分辨率.本研究共获得 18980 条后向气团轨迹,并分别将两个采样带上得到的所有的轨迹点整合,得到两个样地带相应的后向气团轨迹分布图.根据获得的后向气团轨迹,可以预估潜在的污染源.其基本原理如下:将所有气团轨迹经过的区域划为  $0.25^\circ$  的网格,统计每一个网格内轨迹点的数目;数目越大表示气团轨迹经过该区域的频率也越高,因而该区域是污染源的几率也就越大.

## 2 结果与讨论(Results and Discussion)

### 2.1 林线森林各组分的总汞浓度分布特征

由图 2 可知,云南-昌都样地带 O 层土壤的总汞浓度值的变化范围为  $28\text{—}176 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (平均值为  $73\pm 46 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ),而凋落物中总汞的浓度值的变化范围为  $22\text{—}60 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (平均值为  $45\pm 17 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ).其中 O 层土壤和凋落物的总汞浓度最低值都出现在 A 点,相应的浓度值分别为  $28\pm 3 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  与  $22\pm 4 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ;而最高值出现在 A5 和 A4,相应的浓度值分别为  $176\pm 27 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  与  $62\pm 7 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ .A—A5 的 O 层土壤与 A-A5 凋落物(除 A4 点外)的总汞浓度均呈现为逐渐递增的趋势.其中土壤中 A5 点的总汞浓度是 A 点的 6.3 倍;凋落物中 A5 点的总汞浓度是 A 点的 2.7 倍.由图 2 可知,四川-昌都样地带 O 层土壤的总汞浓度值的变化范围为  $28\text{—}136 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (平均值  $83\pm 33 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ),凋落物中总汞的浓度值的变化范围为  $21\text{—}70 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (平均值为  $43\pm 16 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ).O 层土壤和凋落物的最低值均出现在 B 点,相应的浓度值分别为  $28\pm 7 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  与  $21\pm 5 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ;而最高值均出现在 B6 点,相对应的浓度值分别为  $136\pm 17 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  与  $70\pm 5 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ .与云南-昌都样地带类似,B—B6 的 O 层土壤与凋落物的总汞浓度也呈现为逐渐递增的趋势.其中土壤中 B6 点的总汞浓度是 B 点的 4.9 倍;凋落物中 B6 点的总汞浓度是 B 点的 3.2 倍.

由图 2 不难发现,O 层土壤样品汞浓度显著高于 C 层土壤的值( $P < 0.05$ ,  $T$ -检验),部分样点(如 A5 与 B6)O 层土壤汞浓度可比 C 层高 5—7 倍.这说明汞在 O 层土壤存在明显的富集,即 O 层土壤中有显著的大气汞沉降来源.植物体样品中,凋落物汞浓度 > 新鲜树叶汞浓度 > 树皮汞浓度( $P < 0.05$ ,  $T$ -检验).叶片样品中汞的浓度与其在大气环境中暴露时间正相关<sup>[7-9]</sup>,因而就不难理解汞在凋落物中的浓度显著大于还处于生长阶段的新鲜树叶的浓度.另外,叶片凋落前,还存在营养元素再迁移,而汞等重金属由于叶片质量减轻而可导致浓度进一步升高<sup>[7-9]</sup>.汞与其他重金属不同的是,大气汞主要通过叶片气孔进入植物体内,由上至下向植物根部传输<sup>[7-9]</sup>.虽然树皮表面粗糙的多孔结构也能吸收部分大气汞,但植被叶片吸收大气汞的强度远胜于树皮<sup>[8]</sup>,故树皮中的汞浓度要低于叶片的值.值得注意的是,由于新鲜叶片无法明显区分叶片年龄,树皮与新鲜叶片样品的汞浓度较低且空间分布也不如凋落物汞浓度

明显,因而凋落物样品汞含量是本研究中指示大气汞污染程度最佳指标。

C 层土壤汞浓度与林线森林其他组分的浓度值均没有明显的相关性.两个样地带,除 B2、A4 与 A5 样点 C 层土壤汞的浓度在 40—55  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  以外,其他样点的浓度值均在 20  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  以下,且没有明显的空间差异.O 层土壤汞浓度与凋落物汞浓度、树叶汞浓度及树皮汞浓度存在显著的正相关,其相关系数  $r$  值的范围为 0.57 至 0.89 ( $P < 0.05$ ,  $t$  检验).因而本研究以 O 层土壤与凋落物的汞浓度为例进行空间分布特征分析说明。

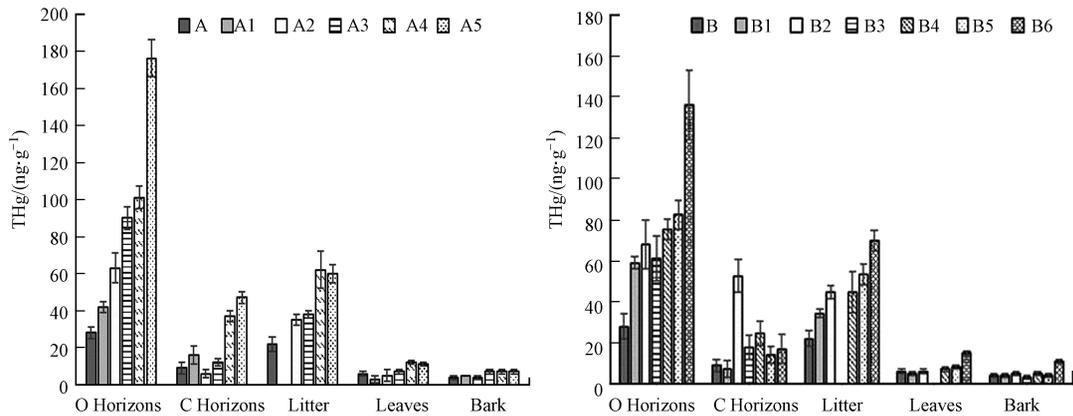


图 2 A-A5 和 B-B6 样地带土壤与凋落物中的总汞浓度分布特征

Fig.2 The mercury spatial distribution in surface soil of A-A5 sites and B- B6 sites

## 2.2 本研究与其他地区的研究结果对比

鉴于凋落物与 O 层土壤汞浓度在全球森林系统进行了广泛的研究,表 2 重点比较了本研究与其他地区的研究结果.从对比数据可知,本研究凋落物的汞浓度值与前人在青藏高原其他森林站点 ( $t$ -test,  $P=0.67$ ) 及欧洲、北美针叶林站点的报道值相近 ( $P=0.49$ ),但显著低于中国汞污染较为明显的森林站点的报道值 ( $P<0.05$ ).O 层土壤汞浓度与青藏高原其他森林站点表层土壤的测定值相近 ( $P=0.65$ ),但显著低于中国汞污染较为明显的森林站点 ( $P<0.05$ ) 及欧洲、北美针叶林站点的值 ( $P<0.05$ ).需要说明的是,本研究的采样点均为成熟的森林林地,因此表层土壤观测到的低汞浓度可能与青藏高原较低的大气汞沉降相关.例如, Gong 等<sup>[5]</sup>报道西藏冷杉凋落物的年均汞沉降为  $9.2 \mu\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{a}^{-1})^{-1}$ ,而中国其他区域、欧洲与北美站点的凋落物汞沉降比其高出 2—10 倍<sup>[13-20]</sup>.对湿沉降而言, Huang 等<sup>[29]</sup>研究的表明青藏高原的湿沉降为  $3.9 \mu\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{a}^{-1})^{-1}$ ,比中纬度低海拔区域的湿沉降低 2—5 倍<sup>[30-33]</sup>;对于干沉降而言, Zhang 等<sup>[34]</sup>通过雪中汞浓度推断的中国西部的干沉降范围为  $0.74$ — $7.89 \mu\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{a}^{-1})^{-1}$ .

表 2 本研究凋落物及表层土壤汞浓度与其他地区结果比较( $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )

Table 2 Comparison of mercury concentration in litterfall and surface soil between this study and earlier reported values( $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )

凋落物 Litter	均值 Mean value	标准差 Standard deviation	最小值 Minimum	最大值 Maximum	站点数 Number of sites
本研究	35	16	15	81	11
青藏高原其他地区 <sup>[5, 23-24, 28-30]</sup>	48	21	36	75	85
中国其他森林地区 <sup>[15-17, 25]</sup>	83	16	47	135	7
北美与欧洲 <sup>[10, 13-14, 18-22, 26-27, 31-33]</sup>	47	14	28	70	10
表层土壤 Topsoil	均值 Mean value	标准差 Standard deviation	最小值 Minimum	最大值 Maximum	站点数 Number of sites
本研究	70	37	27	187	21
青藏高原其他地区 <sup>[5, 23-24, 28-30]</sup>	85	39	59	185	85
中国其他森林地区 <sup>[15-17, 25]</sup>	135	65	44	224	16
北美与欧洲 <sup>[10, 13-14, 18-22, 26-27, 31-33]</sup>	230	57	126	420	19

### 2.3 凋落物、土壤的总汞浓度与总碳、总氮的相关关系分析

两个样地带间土壤与凋落物的总汞含量均无明显差异( $P > 0.05$ ).此外,本研究中还观测到,凋落物中的总汞浓度与土壤的总氮含量显著正相关( $R^2 = 0.78, P < 0.01$ );其次,土壤中的总汞含量与土壤总碳、总硫显著正相关( $R^2 = 0.52$ 与 $R^2 = 0.27, P < 0.05$ ).另外,图3明新鲜叶片中Hg/C值最低而C/N与C/S值的最大;C层土壤中Hg/C值最高而C/N与C/S值的最小.即 $\lg(\text{Hg}/\text{C})$ 值随着 $\lg(\text{C}/\text{N})$ 与 $\lg(\text{C}/\text{S})$ 值的逐渐降低而升高.

O层土壤的碳主要来源于凋落物的降解成土过程,能表征凋落物输入的程度<sup>[31]</sup>.土壤总汞浓度与土壤总碳、凋落物总汞浓度的显著正相关性,均表明表层土壤汞的空间分布与凋落物汞的输入紧密相关.即森林叶片吸收大气中的汞,叶片经脱落形成凋落物,进而大部分汞被固定在土壤表层,凋落物汞输入是土壤中汞的重要来源.C/N与C/S可作为森林生态系统碳“老化”的时间指标,二者均沿叶片、凋落物、O层土壤至C层土壤递减.这是因为碳在森林系统的矿化速率,显著高于氮与硫所致<sup>[32]</sup>.如图3所示, $\lg(\text{C}/\text{N})$ 与 $\lg(\text{C}/\text{S})$ 递减的过程中, $\lg(\text{Hg}/\text{C})$ 值线性随土壤深度呈线性上升.这说明有机物中碳与硫矿化时,汞逐步向土壤剖面中已老化或难于降解的碳中累积,特别是更多地与有机物中S的结合,致使Hg—S—键的不断聚合,最终有可能形成HgS的纳米颗粒<sup>[32-33]</sup>.这也使得整个土壤剖面中汞的活性越来越低,C层土壤的汞具有极强的化学惰性.先前的研究结果也表明表层土壤新近沉降汞的生物地球化学活性远大于土壤剖面深层的“老”汞的活性<sup>[15-19]</sup>.

值得注意的是,凋落物的总汞浓度与总氮含量显著正相关.先前的研究表明,决定凋落物中的总氮含量因素包括植被类型差异、影响植被生长的环境因素(如大气降雨与温度)及环境的总氮含量等<sup>[35-36]</sup>.本研究均以冷杉凋落物为研究对象,采样点的海拔、大气降雨、温度均相近,且这些因子与总汞、总氮的含量均无显著相关关系( $P > 0.05$ ).因而可以肯定,总汞与总氮浓度的空间梯度差异不是由植被与地形等相关因素引起的,而主要是由其大气环境中的浓度空间差异所导致的.

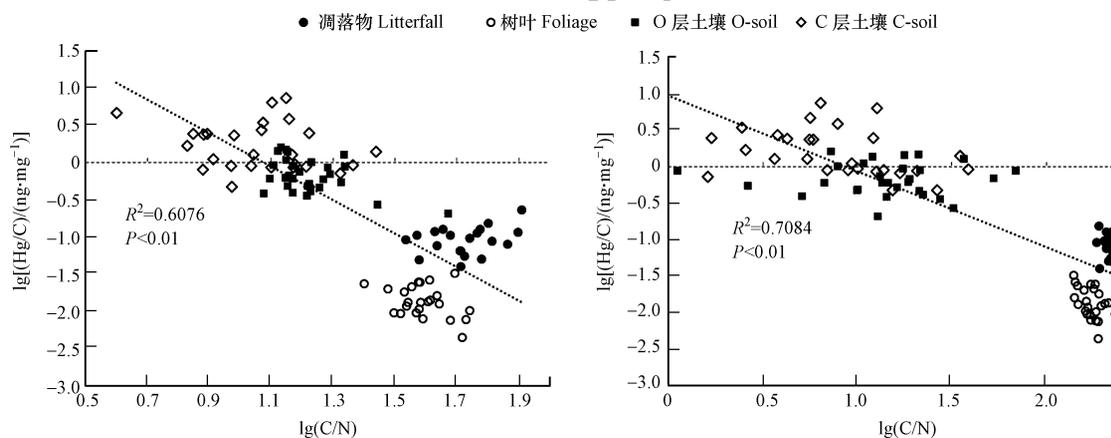


图3 样品总汞浓度与C/N及C/S的相关关系

Fig.3 Hg concentration versus C/N and C/S in all samples

### 2.4 采样区大气汞来源分析

由图4可知,本研究中2条样地带气团来源的情况.云南-昌都样地带的气团来源冬季表现为西风绕青藏高原的南支(经过南亚、东南亚等区域),夏季表现为西南季风.而四川-昌都样地带冬季同样受西风绕青藏高原的南支的影响最为显著,夏季则是西南季风与东亚季风的叠加.因此,云南-昌都样地带更容易受到我国云贵、东南亚及南亚区域的汞排放影响;而四川-昌都样地带还会受到四川盆地的排放影响.

由图5可知,青藏高原林线森林凋落物与O层土壤中的汞浓度与经度显著正相关,与纬度显著负相关( $P < 0.01$ ).因而,可进一步根据样点的空间位置预测整个青藏高原林线森林凋落物与O层土壤中的汞的空间格局分布:

$$\text{Hg}_L = -19.24 \text{ Lat} + 1.577 \text{ Lon} + 0.1598 \text{ Lon} \times \text{Lat}, R^2 = 0.79 \quad (1)$$

$$\text{Hg}_O = -36.74 \text{ Lat} + 8.197 \text{ Lon} + 0.1339 \text{ Lon} \times \text{Lat}, R^2 = 0.86 \quad (2)$$

其中,  $\text{Hg}_L$  表示凋落物总汞浓度,  $\text{Hg}_O$  表示0—5 cm有机层土壤总汞浓度, Lat表示坐标纬度, Lon表示

坐标经度.进一步结合采样点周边环境及季风方向(图4—5),分析青藏高原大气汞污染的原因可能有以下两个方面:

一是受到采样点周边人为活动的影响.越往青藏高原腹地行进,人口的分布越来越少,即人为活动造成的局地汞的排放就越少<sup>[5]</sup>.根据采样点的空间分布可知,在人为活动密集地带采集的样品的总汞浓度要远远大于没有明显人为活动影响地带采集的样品浓度(比如凋落物总汞浓度:A5>A与B6>B).众所周知,人的生产生活以及重金属的开采、冶炼等都有可能带来汞的污染,如汞矿区周边的生态系统<sup>[37]</sup>以及城郊内的土壤、大气与植被都具有异常较高浓度的汞含量<sup>[38]</sup>.我国人为源汞排放的清单表明东部发达地区人为源汞的排放可达 $20\text{--}65\text{ kg}\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ ,而青藏高原地区人为源汞的排放 $0.1\text{--}0.5\text{ kg}\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ <sup>[39]</sup>.Yin等<sup>[40]</sup>的研究表明青藏高原大气单质汞浓度在 $0.23\text{--}3.14\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ,而上海与南京等发达地区大气单质汞浓度与之相比高2—5倍.

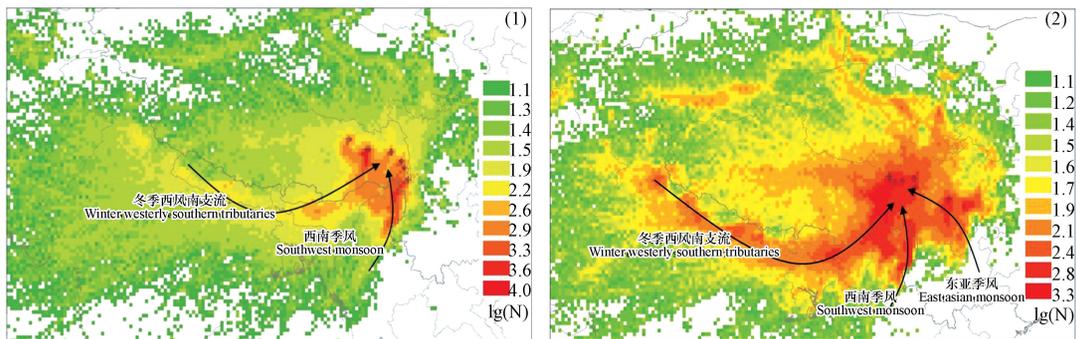


图4 (a) A-A5 样地带气团的轨迹分布;(b) B-B6 样地带的轨迹分布

图中色阶颜色变化相对应每个网格点轨迹点的对数值

Fig.4 (a) The trajectory analysis for A-A5, (b) The trajectory analysis for B-B6

The colour bar in subplot means the logarithm of endpoint in each grid cell

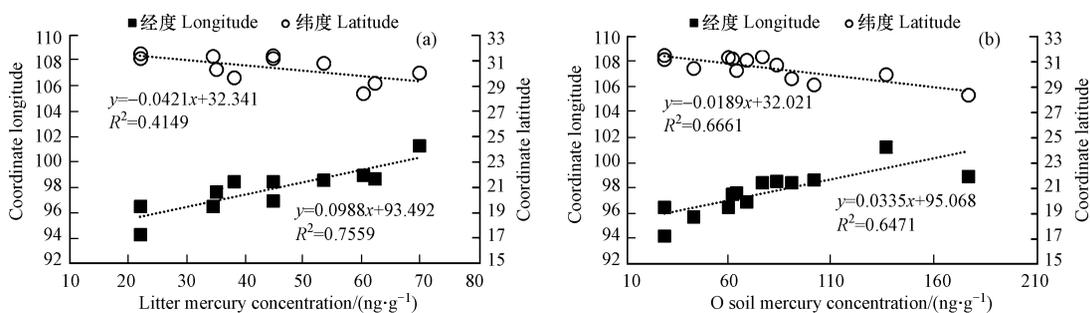


图5 (a)凋落物汞浓度与空间位置关系;(b) O层土壤汞浓度与空间位置关系

Fig.5 (a) Hg concentration in litter versus the location, (b) Hg concentration in O-soil versus the location

二是受到大气环流输送与地形的影响.南亚、东南亚国家与我国的云贵高原及四川盆地近年来工业迅速发展,随之而来的就是严重的环境问题.在冬季的西风绕流与夏季的西南季风、东亚季风的影响下,上述区域向大气排放的汞可随季风的长距离输送传输到青藏高原地带<sup>[5-6]</sup>.因而越靠近上述污染源的采样点,其相对应的土壤与凋落物等植被样品的总汞含量也就越高.Zhang等<sup>[41]</sup>与Yin等<sup>[40]</sup>在香格里拉与纳木错的大气汞观测研究,均进一步证实了夏季青藏高原东部较高的大气汞浓度水平,与西南季风的长程输送活动强度相关.另外,青藏高原的地形屏障也可能是影响大气汞长距离传输的重要因素.例如Bing等<sup>[42]</sup>的研究表明青藏高原东部的贡嘎山,其高大的山体屏障大气颗粒中镉与铅的传输,使其在迎风坡土壤与苔藓中的镉与铅浓度最高.对于汞,目前尚无明确的研究结果佐证高原与山体的屏障作用,因而需要进一步的实验予以验证.

综上所述,越往青藏高原腹地,人为源活动的强度与大气环流输送的能力均显著下降,这是林线森林各组分中汞的浓度明显降低的主因.Gong等<sup>[5]</sup>也发现越靠近中国内陆,青藏高原冷杉叶片中的总汞

浓度越高,并推测是靠近内陆区域具有较高的人为源排放所致.相比于 Gong 等<sup>[5]</sup>的研究,本研究还证实了,沿着西南季风的方向,如云南-昌都样地带凋落物与表层土壤中的总汞浓度均表现为逐渐递减的趋势.即南亚与东南亚也是青藏高原大气汞污染的潜在排放源.

### 3 结论 (Conclusion)

(1) 沿着季风传播的方向,越靠近青藏高原腹地,林线森林土壤、凋落物、树皮等植物体样品的汞浓度越低.这主要反映了局地人为活动的汞排放与大气环流输送的共同作用.

(2) 本研究证实了南亚、东南亚及我国的四川盆地与云贵高原是青藏高原大气汞污染的潜在来源.

(3) 揭示了偏远地区同等自然环境下单一树种的凋落物中的总汞含量,可作为大气环境汞污染的指示指标.

致谢:感谢张福栋在处理样品时的大力协助.

#### 参考文献 (References)

- [ 1 ] PLEIJEL K, MUNTHE J. Modeling the atmospheric chemistry of mercury[J]. *Water Air & Soil Pollution*, 1995, 80(1-4):317-324.
- [ 2 ] SHEU G R, MASON R P. An examination of methods for the measurements of reactive gaseous mercury in the atmosphere[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(6):1209-1216.
- [ 3 ] FITZGERALD W F. Is Mercury increasing in the atmosphere? The Need for an atmospheric mercury Network (Amnet)[M]// *Mercury as a Global Pollutant*. Springer Netherlands, 1995:245-254.
- [ 4 ] LAMBORG C H, FITZGERALD W F, O' DONNELL J, et al. A non-steady-state compartmental model of global-scale mercury biogeochemistry with interhemispheric atmospheric gradients[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2002, 66(7):1105-1118.
- [ 5 ] GONG P, WANG X P, XUE Y G, et al. Mercury distribution in the foliage and soil profiles of the Tibetan forest: Processes and implications for regional cycling[J]. *Environmental Pollution*, 2014, 188(5):94-101.
- [ 6 ] KANG S, HUANG J, WANG F, et al. Atmospheric mercury depositional chronology reconstructed from lake sediment and ice cores in the Himalayas and Tibetan Plateau[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(6):2859-2869.
- [ 7 ] BISHOP K H, LEE Y H, MUNTHE J, et al. Xylem sap as a pathway for total mercury and methylmercury transport from soils to tree canopy in the boreal forest[J]. *Biogeochemistry*, 1998, 40(2/3):101-113.
- [ 8 ] COCKING D, ROHRER M, THOMAS R, et al. Effects of root morphology and Hg concentration in the soil on uptake by terrestrial vascular plants[J]. *Water Air & Soil Pollution*, 1995, 80(1-4):1113-1116.
- [ 9 ] SCHWESIG D, KREBS O. The role of ground vegetation in the uptake of mercury and methylmercury in a forest ecosystem[J]. *Plant & Soil*, 2003, 253(2):445-455.
- [ 10 ] RUDD J W, KELLY C A, HALL B D, et al. Importance of the forest canopy to fluxes of methyl mercury and total mercury to boreal ecosystems[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(15):3089-3098.
- [ 11 ] XIAO Z, SOMMAR J, LINDQVIST O, et al. Atmospheric mercury deposition to grass in southern Sweden[J]. *Science of the Total Environment*, 1998, 213(213):85-94.
- [ 12 ] LEE Y H, BISHOP K H, MUNTHE J. Do concepts about catchment cycling of methylmercury and mercury in boreal catchments stand the test of time? Six years of atmospheric inputs and runoff export at Svarfberget, northern Sweden[J]. *Science of the Total Environment*, 2000, 260(1):11-20.
- [ 13 ] MA M, WANG D, DU H, et al. Mercury dynamics and mass balance in a subtropical forest, southwestern China[J]. *Atmospheric Chemistry & Physics Discussions*, 2016, 15(24):35857-35880.
- [ 14 ] SLEMR F, ANGOT H, DOMMERGUE A, et al. Comparison of mercury concentrations measured at several sites in the Southern Hemisphere[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, 14(22):3125-3133.
- [ 15 ] WANG Z, ZHANG X, XIAO J, et al. Mercury fluxes and pools in three subtropical forested catchments, southwest China[J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157(3):801-808.
- [ 16 ] ZHOU J, FENG X, LIU H, et al. Examination of total mercury inputs by precipitation and litterfall in a remote upland forest of Southwestern China[J]. *Atmospheric Environment*, 2013, 81(x):364-372.
- [ 17 ] ZHOU J, WANG Z, ZHANG X, et al. Distribution and elevated soil pools of mercury in an acidic subtropical forest of southwestern China[J]. *Environmental Pollution*, 2015, 202(7):187-195.
- [ 18 ] CHOI H D, HOLSEN T M, HOPKE P K. Atmospheric mercury (Hg) in the Adirondacks: Concentrations and sources[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(15):5644-5653.

- [19] DEMERS J D, DRISCOLL C T, FAHEY T J, et al. Mercury cycling in litter and soil in different forest types in the Adirondack region, New York, USA[J]. *Ecological Applications*, 2007, 17(5):1341-1351.
- [20] LARSEN T, DE H W, WIKER M, et al. Mercury budget of a small forested boreal catchment in southeast Norway[J]. *Science of the Total Environment*, 2008, 404(2):290-296.
- [21] MASON R P, LAWSON N M, SHEU G R, et al. Annual and seasonal trends in mercury deposition in Maryland[J]. *Atmospheric Environment*, 2000, 34(11):1691-1701.
- [22] SCHWESIG D, MATZNER E. Pools and fluxes of mercury and methylmercury in two forested catchments in Germany[J]. *Science of the Total Environment*, 2000, 260(1):213-223.
- [23] TANG R, WANG H, LUO J, et al. Spatial distribution and temporal trends of mercury and arsenic in remote timberline coniferous forests, eastern of the Tibet Plateau, China[J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2015, 22(15):11658-11668.
- [24] FU X W, FENG X, DONG Z Q, et al. Atmospheric gaseous elemental mercury (GEM) concentrations and mercury depositions at a high-altitude mountain peak in south China[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, 10(5):2425-2437.
- [25] LUO Y, DUAN L, WANG L, et al. Mercury concentrations in forest soils and stream waters in northeast and south China[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 496:714-720.
- [26] NAVRATIL T, SHANLEY J, ROHOVEC J, et al. Distribution and pools of mercury in czech forest soils[J]. *Water Air & Soil Pollution*, 2014, 225(3):1829.
- [27] 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.
- [28] HUANG J, KANG S, WANG S, et al. Wet deposition of mercury at Lhasa, the capital city of Tibet[J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 447(1):123-132.
- [29] HUANG J, KANG S, ZHANG Q, et al. Characterizations of wet mercury deposition on a remote high-elevation site in the southeastern Tibetan Plateau[J]. *Environmental Pollution*, 2015, 206:518-526.
- [30] HUANG J, KANG S, ZHANG Q, et al. Spatial distribution and magnification processes of mercury in snow from high-elevation glaciers in the Tibetan Plateau[J]. *Atmospheric Environment*, 2012, 46(1):140-146.
- [31] BLACKWELL B D, DRISCOLL C T. Deposition of mercury in forests along a montane elevation gradient[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(9):5363-70.
- [32] GRIGAL D F. Inputs and outputs of mercury from terrestrial watersheds: A review[J]. *Environmental Reviews*, 2002, 10(1):1-39.
- [33] HUANG J, KANG S, ZHANG Q, et al. Wet deposition of mercury at a remote site in the Tibetan Plateau: Concentrations, speciation, and fluxes[J]. *Atmospheric Environment*, 2012, 46(15):540-550.
- [34] QIANGGONG ZHANG, JIE HUANG, FEIYUE WANG, et al. Mercury distribution and deposition in glacier snow over Western China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(10):5404-5413.
- [35] BLACKWELL B D, DRISCOLL C T. Using foliar and forest floor mercury concentrations to assess spatial patterns of mercury deposition[J]. *Environmental Pollution*, 2015, 202:126-134.
- [36] EAMUS D, MYERS B, DUFF G, et al. A cost-benefit analysis of leaves of eight Australian savanna tree species of differing leaf life-span [J]. *Photosynthetica* 1999, 36, (4), 575-586.
- [37] 仇广乐. 贵州省典型汞矿区汞的环境地球化学研究[D]. 贵阳:中国科学院研究生院(地球化学研究所), 2005.  
QIU G L. Environmental geochemistry of mercury in typical mercury deposits in Guizhou Province [D]. Guiyang: Graduate University of Chinese Academy of Sciences(Institute of Geochemistry), 2005(in Chinese).
- [38] 王之峰, 汤丽玲, 马生明, 等. 城市汞污染土壤中 Hg 的形态特征[J]. *物探与化探*, 2014, 38(2):345-348.  
WANG Z F, TANG L L, MA S M, et al. Morphological characteristics of Hg in urban mercury contaminated soil [J]. *Geophysical and Geochemical Exploration*. 2014, 38(2):345-348(in Chinese).
- [39] WANG S, ZHANG L, LI G, et al. Mercury emission and speciation of coal-fired power plants in China[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, 10(3): 1183-1192.
- [40] YIN X, KANG S, FOY B D, et al. Multi-year monitoring of atmospheric total gaseous mercury at a remote high-altitude site (Nam Co, 4730 m a.s.l.) in the inland Tibetan Plateau region[J]. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 2018, 18(14):1-44.
- [41] ZHANG H, FU X, LIN C J, et al. Monsoon-facilitated characteristics and transport of atmospheric mercury at a high-altitude background site in southwestern China[J]. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 2016, 16(20):13131-13148.
- [42] BING H, ZHOU J, WU Y, et al. Barrier effects of remote high mountain on atmospheric metal transport in the eastern Tibetan Plateau[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 628-629:687-696.