

中国表层土壤汞和硒分布空间异质性的因素分析

孙国新^{1,2}, 张召阳^{1,2}

1. 中国科学院生态环境研究中心, 城市与区域生态国家重点实验室, 北京 100085

2. 中国科学院大学, 北京 100049

摘要 在大尺度(中国)范围内, 季风和降水等因素可能对土壤中挥发性元素汞和硒的含量具有显著影响, 但影响表层土壤中汞和硒差异的关键因子及其贡献率仍未知。分析了干、湿沉降, 微生物挥发作用对土壤中汞和硒积累的贡献, 结果显示表层土壤汞和硒的积累是一个动态的过程。在全国尺度上, 湿沉降对表层土壤中硒的贡献率达到91.5%, 对汞的贡献率为49.4%; 植被覆盖指数对土壤中汞的贡献为23.4%。由于汞和硒在大气中存在方式不同, 汞以不溶于水的元素汞为主, 而硒以易溶于水的甲基硒为主, 干、湿沉降对二者的贡献有明显差异。

关键词 表层土壤; 土壤汞; 土壤硒

汞(Hg)是一种对人体有害的挥发性重金属元素^[1-3], 研究表明, 陆生植物, 特别是水稻籽粒中积累较高的汞, 对食用人群健康造成潜在的威胁^[4-6]。植物体内的汞除从大气中吸收外, 主要来自于其生长的土壤, 因此土壤中汞的浓度及分布受到人们的关注。在区域尺度的研究发现多种因素, 如矿业活动和化石燃料燃烧是影响中国表层土壤中汞积累的主要因素^[7], 而土壤性质、pH值、有机质含量等诸多因素对区域地区的土壤汞含量均有影响, 在不同

地区不同影响因子的贡献有显著差异。但是关于全国尺度表层土壤中汞的分布成因研究较少。在全国尺度上, 因土壤类型, 土壤性质、人为活动等因素均差异显著, 主要影响因素可能与区域尺度有所不同, 但哪些因素影响土壤中汞的积累, 关键因子是什么还不是很清楚。

硒(Se)是另一种可挥发的类金属元素, 作为人体必需的微量元素之一^[8-9], 人摄入硒的主要来源为食物, 特别是粮食作物^[10-12]。而中国绝大部分地

收稿日期: 2021-06-28; 修回日期: 2021-11-21

基金项目: 中国科学院第二次青藏高原综合考察研究项目(2019QZKK0306)

作者简介: 孙国新, 研究员, 研究方向为土壤重金属污染修复及元素生物地球化学循环, 电子信箱: gxsun@rcees.ac.cn

引用格式: 孙国新, 张召阳. 中国表层土壤汞和硒分布空间异质性的因素分析[J]. 科技导报, 2022, 40(3): 121-129; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2022.03.011

区土壤中硒含量很低,属于缺硒大国之一^[13-14]。土壤中硒缺乏造成作物中硒含量较低,进而造成中国人体中摄入的硒含量不足^[13-14]。硒在土壤中分布的影响因素,特别是大范围内硒分布的影响因素仍不够明确。土壤中硒含量差异成因研究主要集中在富硒地区,如恩施、紫阳等。这些地区主要是由于成土母质中硒含量高,造成土壤中硒含量较高。但在全国范围土壤硒含量分布规律为西北和东南地区硒含量较高,东北到西南地区硒含量较低,存在一条典型的低硒带。有研究从土壤母质差异尝试解释低硒带的成因,但并不理想^[15]。土壤低硒带的产生原因仍鲜有报道,除成土母质外其他哪些因素起关键作用,还不够明确。

无论是维持人体健康的元素硒,还是对人体有毒害作用的元素汞,土壤含量决定了粮食作物中元素含量,影响作物品质,理解汞和硒在表层土壤中的积累机制对维持人体健康至关重要。

1 中国表层土壤汞和硒的分布概况

地壳中汞的质量分数约为 $0.05 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[16],中国地壳中汞平均质量分数为 $0.065 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[17-18],略高于世界其他地区。在中国西北地区土壤汞含量很低,而东南沿海地区土壤汞质量分数较高(图1(a)),达到 $0.08\sim 0.2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,显著高于土壤背景值。在长三角和珠三角地区,平均土壤汞质量分数分别达到 $0.59 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $0.50 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,是地壳中汞平均质量分数的10倍^[19],个别地区甚至达到20倍($1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[20]。由于经济的发展以及化石能源的大量使用,中国向空气中释放大量的汞^[21-23],大气中的汞最终沉降到土壤环境中。考虑到中国是典型的大陆性季风气候,汞的沉降受季风等气候条件影响较大。中国东南地区表层土壤中过高的汞含量,特别是大尺度范围内土壤汞含量较高,除地质成因外,干湿沉降等成因可能是关键影响因素。

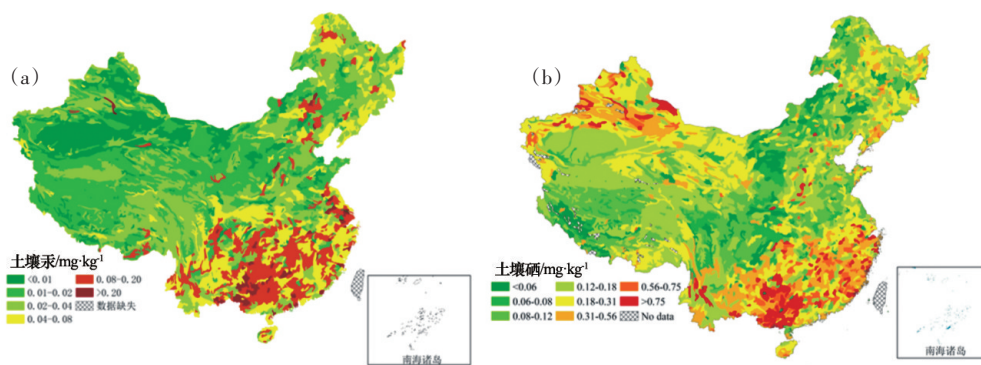


图1 中国表层土壤中汞分布(a)及硒分布(b)
(数据来源于《中华人民共和国土壤环境背景值图集》)

中国陆地表层土壤硒分布存在着一定规律性,在东南沿海和西北靠近沙漠的地区,土壤中硒质量分数较高,但从东北到西南地区存在着一条典型的低硒带^[24](图1(b))。据报道,西北地区土壤中硒平均质量分数为 $0.19 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、东南沿海为 $0.23 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,显著高于中国地壳中硒平均质量分数($0.058 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$),说明表层土壤中硒除了地质来源外,有其他外源输入,才会造成大范围内土壤中硒显著高于地质背景。而中部低硒带土壤平均硒质量分数

为 $0.13 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[25],与西北和东南地区相比明显偏低,说明该地区其他来源输入较少或积累不如西北和东南地区大。大气中的硒主要来自海洋中硒的挥发,海洋中挥发的硒通过季风作用被带入陆地系统,最终沉降在陆地系统,表层土壤是大气中硒的汇。在大尺度范围内季风、降水等气候条件的差异可能是影响硒的沉降,从而造成表层土壤中硒浓度异质性的关键因素^[14,26]。

表层土壤中汞和硒含量均显著高于其土壤母

质,说明除土壤母质外土壤中汞和硒有其他外源输入。如果只是矿业活动等人为活动影响土壤中元素含量,通过只能影响局地或区域范围内,全国尺度范围内人为活动造成影响的概率很低。考虑到2种元素均为挥发性元素,唯一可能在大尺度范围内影响二者的因素就是大气干湿沉降,显然,大气沉降可能是土壤中汞和硒输入的关键。即土壤中元素因挥发而减少,经大气流动传输,通过干湿沉降重新回到土壤中。经此过程土壤中元素经过再分配,影响了表层土壤中元素含量,造成大尺度范围内分布差异。研究表明,影响土壤中汞和硒分布不均的原因众多。影响土壤硒含量的过程主要有3个,分别是干湿沉降、生物挥发和土壤性质^[27]。本文主要探讨在中国大陆地区,表层土壤中汞和硒分布不均的气候因素。

2 表层土壤中汞和硒的来源

2.1 湿沉降

大气中的汞以不溶于水的元素汞(Hg^0)为主。研究表明,当降水量 >800 mm时,汞沉降通量为 $77.1\sim 105.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$,其中湿沉降通量为 $26.1\sim 39.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ ^[28-31]。在全球尺度,湿沉降对土壤中汞的贡献率为 $24.8\%\sim 50.6\%$,明显低于湿沉降对土壤中硒的贡献率(60%)^[25]。中国东南部地区土壤汞分布受化石燃料燃烧等人为活动释放汞的影响,大气中汞含量相对较高;并且距离海洋较近,降水量大,湿沉降输入土壤的汞含量较多,分析显示,在全国尺度上,湿沉降对表层土壤中汞的贡献率为 49.4% ^[32-33]。据报道,易溶于水的气态氧化汞主要在对流层上层和平流层下层^[34-36],是雨水中汞的主要来源^[37]。雷暴天气可将不溶于水的 Hg^0 转变为易溶于水的氧化汞,显著增加雨水中汞含量^[38]。中国南部和东南沿海地区年均雷暴天数很高,超过 80 d^[39],表明更多的元素汞被转化为易溶于水的氧化态汞,随湿沉降进入土壤,这可能是东南地区土壤汞含量较高的另一个原因。

硒与汞不同,大气中硒以易溶于水的有机硒为主,海洋是重要的硒库,是大气中硒的主要来

源^[24,40],海洋中微生物通过甲基化作用将无机硒甲基化为挥发性的有机硒化合物(甲基硒,二甲基硒等),将硒从海洋挥发进入大气,随季风进行远距离传输和扩散^[41-42]。挥发性有机硒化合物易溶于水,能够溶解于雨雪中,并通过湿沉降进入表层土壤^[13],大尺度范围内这被认为是表层土壤中硒的一个重要来源。研究表明,降水中硒的质量浓度为 $0.03\sim 0.59 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,一般为 $0.1\sim 0.2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[43]。在中国东南部季风区,土壤中硒的质量浓度和降水量(图2(a))显著正相关($R^2=0.84$)。湿沉降对土壤中硒的贡献率为 91.5% 。随着与海洋距离的增加,季风能够为大陆地区带去的水汽也随之减少,降水量降低;土壤中通过湿沉降积累的硒浓度也随之减少,土壤中硒浓度随着降水量的减少而减少。Ross等研究显示,硒沉降通量为 $4.2\times 10^9\sim 12.6\times 10^9 \text{g}\cdot\text{a}^{-1}$,其中湿沉降通量为 $3.6\times 10^9\sim 10.0\times 10^9 \text{g}\cdot\text{a}^{-1}$ ^[44]。Jones等通过模型对全球表层土壤中硒分布进行了分析,结果表明,降水量可解释大约 60% 的土壤硒分布^[27]。Blazina等通过分析黄土高原沉积土壤并重建古气候,发现古东亚夏季季风(湿沉降)与相应的土壤硒浓度之间呈显著正相关^[26]。可见,湿沉降是硒进入土壤的重要方式之一。

2.2 干沉降

在中国中部地区,降水量为 $400\sim 800$ mm,湿沉降不足以导致土壤汞大量积累,但土壤汞浓度相对于西北部地区高(图1(a))。Zhang等的研究表明,土壤汞浓度和归一化植被覆盖指数(NDVI)(图2(b))之间呈显著正相关($R^2=0.94$)^[32]。全国范围内植被覆盖指数对土壤中汞的贡献达到 23.4% ^[32]。有植被覆盖的表层土壤中汞沉降通量大于无植被覆盖的土壤^[45]。主要是因为植被可通过气孔吸收空气中的元素汞,这被看作是汞进入土壤的重要路径之一^[46-47]。植物体内的汞有2种方式进入土壤,一是通过植物自身的生理生化作用,经植物体内维管运输通过根部进入土壤;另一种是以凋落物的形式进入土壤,后者为主要土壤汞输入方式^[48]。据报道在中国东南部地区,通过凋落物形式进入地表的汞干沉降通量 $71.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ ^[49]。在大量植被覆盖的地区,比如中国东北部, $72\%\sim 90\%$ 的土壤汞都来源

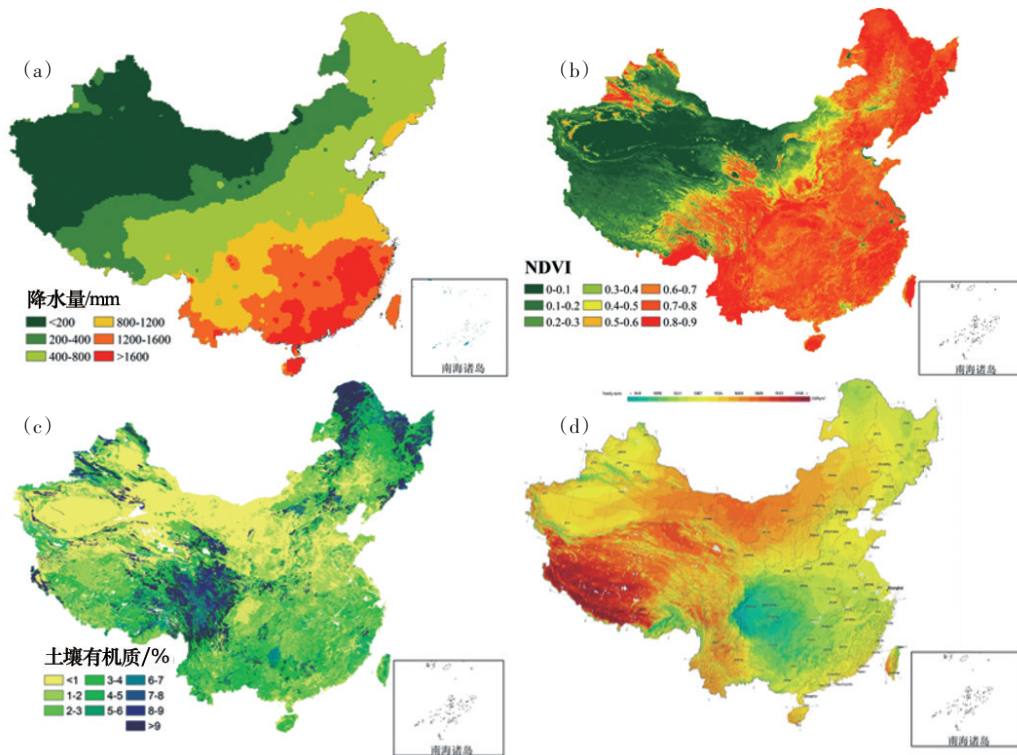


图2 降水量(a)、归一化植被指数(NDVI)(b)、土壤有机质含量(c)和太阳辐射(d)在全国的分布

于大气汞干沉降^[50],干沉降通量大概是湿沉降通量的2倍^[34,47]。并且不同植被覆盖类型下土壤汞质量分数具有显著性差异,其中森林覆盖地区最高,达到 $0.055 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,高于农用地 $0.050 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,草地/灌丛覆盖地区较低,为 $0.036 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,而荒漠地区最低,为 $0.015 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[37]。重庆缙云山地区,4种不同植被覆盖下土壤汞释放通量依次为:楠竹林 $[17.77 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}]>$ 草地 $[17.58 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}]>$ 灌木林 $[16.87 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}]>$ 常绿阔叶林 $[14.32 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}]$ ^[51]。大量植被覆盖的地区,NDVI值高,叶面积指数(leaf area index)越高,吸收的大气元素汞越多,所以有植被覆盖的地区土壤汞浓度高于较少植被覆盖的地区,叶面积指数较大的地区土壤汞质量分数高于较小的地区。并且,由于草本类植物多分布于牧区,被牲畜采食,农田区粮食作物也被定期收割移除,其通过凋落物回到地表的通量有限,所以上述2种植被覆盖下土壤汞含量较低。另外,与裸露的土壤相比,任何土壤覆盖都可减少土壤中的汞挥发,甚至导致大气净挥发向大气净沉降的转变^[52]。可见干沉降是汞进入地表的一种重要方式。

在中国西北地区,土壤中硒含量相较于中部地区高,但是该地区降水量较小,年降水量<200 mm,湿沉降通量不足(图1(a))。可见,湿沉降不足以解释中国西北地区土壤中硒质量分数较高的情况。Chau等的研究显示,大气气溶胶中的硒质量分数远高于土壤母质中^[53]。比对西北地区土壤硒分布图和沙漠分布图,发现二者很好的吻合^[24]。在新疆焉耆盆地,年降水量仅为79.8 mm,但是该地平均土壤硒质量分数达到 $0.47 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,并随着采样深度的增加,土壤硒含量呈急剧降低趋势^[54],这表明,除土壤母质外,表层土壤中的硒还有其他来源,并不是通过湿沉降的方式输入。考虑到该地靠近亚洲尘源,冬季盛行西北风,气溶胶中的硒会随着降尘落入地表,从而在表层土壤中积累。以上证据表明,表层土壤硒含量可能和东亚冬季季风主导的干沉降有关。干沉降是土壤硒积累的重要因素^[32,55]。

3 土壤中汞和硒的挥发

土壤中的汞和硒处在一个动态的变化过程中。

除沉降外,土壤中微生物可转化并挥发土壤中的汞和硒,减少土壤中2种元素含量,因此土壤汞和硒的挥发是影响土壤汞和硒积累的另一个重要因素。

3.1 土壤汞的挥发

有机质对土壤汞积累的影响与对土壤硒的影响类似,当土壤有机质质量分数 $<8\%$ 时,土壤汞质量分数会随着土壤有机质质量分数的增加而增加,这是由于土壤中有有机碳中官能团(如硫醇)对汞具有较高的吸附固定能力^[56-57],因而能够使得土壤汞留存在土壤中。例如,永冻土中,由于气温低土壤有机质很难分解^[58],土壤有机质含量高,土壤汞含量也较高^[59]。全国范围内有机质对土壤汞的贡献率为 9.3% ^[32]。

研究表明,土壤汞含量与太阳辐射强度(图2(d))呈显著负相关($R^2=0.89$)^[32]。说明强烈的光照会加速汞从土壤中释放出去。土壤中气态元素汞的挥发被认为是陆地生态系统中汞损失的重要方式^[32]。太阳辐射催化的光化学还原反应可生成元素汞,催化元素汞的生成与挥发。尽管其他生物(微生物)和非生物(有机质)因素^[7]影响土壤汞含量,但光化学介导的还原作用使土壤中的离子汞(Hg^{2+})转化为挥发性元素汞是土壤汞损失的关键因素^[33]。相对于大量植被覆盖的地区,中国西北部地区植被覆盖低或无植被覆盖,太阳辐射可直接到达地表,加速土壤中汞的释放,所以西北部土壤汞浓度偏低。

3.2 土壤硒的挥发

中国中部地区,从东北到西南地区存在一条低硒带^[24],该地由于距离海洋较远,湿沉降通量较小,挥发性有机硒化合物通过降水输到中部土壤的含量有限。另外,大兴安岭—阴山—贺兰山—巴颜喀拉山—冈底斯山等山脉阻挡了西北部上空的尘埃颗粒物,干沉降通量也不足^[14]。该地区干湿沉降通量均较小,而土壤硒挥发量较大,造成了该地区土壤硒积累较低,形成了低硒带。可见,硒挥发是土壤中硒浓度的重要影响因素。

通过对比土壤硒浓度分布图(图1(b))和土壤有机质含量分布图(图2(c)),发现在低硒带上,土壤有机质含量丰富,但是土壤硒质量分数却较低。

分析显示,当土壤有机质质量分数 $<5\%$ 时,土壤硒质量分数随着土壤有机质的增加而增加;但当土壤有机质质量分数 $>5\%$ 时,这种促进作用并不明显,甚至表现为负相关关系,即土壤硒质量分数会随着土壤有机质浓度的增加而增加。Johnsson等的研究也表明,当土壤有机质质量分数超过 11% 时,土壤硒质量分数会随着土壤有机质质量分数的增加而降低^[60]。土壤有机质对于土壤硒的影响主要分为2个方面:当土壤有机质质量分数较低时,此时土壤有机质对硒起固定作用,主要是因为土壤有机质为硒提供了吸附位点,使得硒能够固留在土壤中;但当土壤有机质质量分数较高时,此时土壤有机质不仅能够提供吸附位点,同时也能为微生物充当足够的碳源,使得微生物丰度较高,微生物甲基化的作用增强,从而将土壤中的硒转化为具有挥发性的有机硒化合物释放出去,造成硒损失^[61]。Cooke和Hansen估计,在湿地生态系统中,高达 30% 的土壤硒通过硒挥发而损失^[62-63]。另外,在易发生土壤侵蚀的地区,降雨对土壤硒存在淋溶作用,主要是因为提高了可溶态硒的迁移,加快可溶态硒的流失^[27]。

4 土壤中汞和硒的净积累

4.1 汞的净积累

如图3(a)所示,西北地区由于离聚集工业区较远,人为释放的汞通量较小,无植被覆盖或少植被覆盖造成干沉降通量较小;并且距离海洋较远,降水量较少,湿沉降通量同样较小;同时西北地区土壤有机质质量分数较低,土壤固定汞能力差;植被覆盖较少,太阳辐射直达地表,催化土壤汞的挥发,多种因素造成该地区土壤中汞含量较低。东北地区植被覆盖量大,因而汞干沉降通量较大,适中的降水可以补充一部分湿沉降,由于该地土壤有机质质量分数较高,能有效固定土壤中的汞而减少挥发,造成该地区土壤汞积累而含量较高。在中国东南沿海地区,化石燃料使用率高,人为汞排放通量较大,大气中汞含量相对较高;高植被覆盖使得汞干沉降通量较大,降水充沛导致湿沉降通量较大,

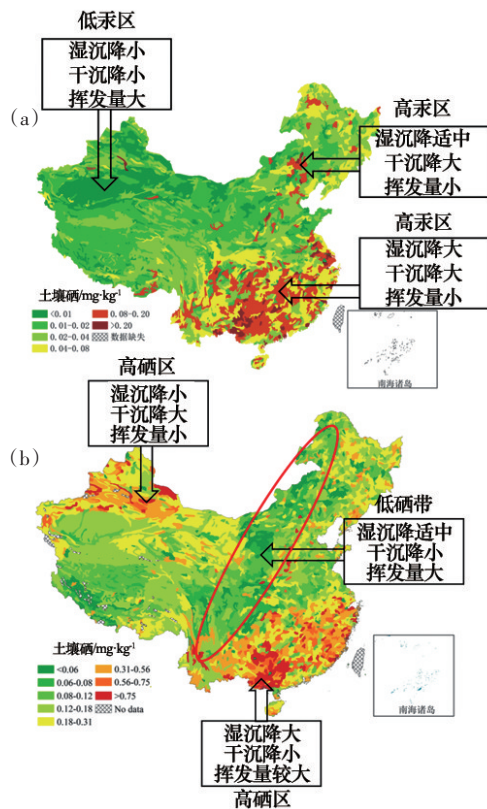


图3 中国不同地区土壤中汞(a)和硒(b)的沉降与挥发示意

并且该地土壤有机质质量分数较高,使得汞易赋存在土壤中。此外,由于该地区植被茂密,有效的遮蔽太阳辐射对土壤汞挥发的影响,造成土壤汞含量较高或者土壤汞污染。

4.2 硒的净积累

如图3(b)所示,西北地区,距离亚洲尘源较近,硒干沉降通量较大,并且由于土壤有机质含量低、水分少、气候干燥,导致土壤微生物丰度低,硒挥发量小,输入量大于挥发量,造成表层土壤硒积累。东南地区,距离海洋较近,硒湿沉降通量较大,虽然土壤有机质质量分数较高,土壤微生物丰度大,土壤硒挥发量也大;但硒沉降量高于挥发量,而造成土壤硒积累。而东北到西南地区的低硒带地区,距离海洋较远,湿沉降通量不足;且该低硒带距离亚洲尘源较远,由于山脉阻隔,干沉降通量缺乏;但该地土壤有机质丰富,土壤微生物丰度高,促进土壤挥发释放。较大的挥发通量抵消的较少的沉降通量,造成土壤中硒净积累较少,导致中国中部

地区土壤硒含量较低,接近或略高于土壤硒背景值,形成了典型的低硒带。Jones等预测,在全球变暖的背景下,中国西北部和中部地区未来将进一步缺硒,到2080—2099年,土壤硒总量可能减少10%^[27]。

5 结论

对于挥发性元素汞和硒,在全国尺度上土壤中的分布并非由于土壤母质的显著差异造成,同时受到干湿沉降、土壤理化性质、人为活动等的影响。全球存在多个气候分区,这些不同的气候条件以及土壤理化性质,可能导致表层土壤中汞和硒的空间异质性。另外,由于汞和硒与人体健康息息相关,而食物链是土壤中的汞和硒向人体转移的重要途径,所以有必要解析常规农田土壤中驱动汞和硒累计或者释放的生物学机制。

参考文献 (References)

- [1] Zhang H, Feng X, Larssen T, et al. In inland China, rice, rather than fish, is the major pathway for methylmercury exposure[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2010, 118(9): 1183–1188.
- [2] Boening D W. Ecological effects, transport, and fate of mercury: A general review[J]. *Chemosphere*, 2000, 40(12): 1335–1351.
- [3] Wang X, Lin C J, Yuan W, et al. Emission-dominated gas exchange of elemental mercury vapor over natural surfaces in China[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, 16(17): 11125–11143.
- [4] Feng X, Ping L I, Qiu G, et al. Human exposure to methylmercury through rice intake in mercury mining areas, Guizhou province, China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(1): 326–332.
- [5] Zhang H, Feng R, Larssen T, et al. Bioaccumulation of methylmercury versus inorganic mercury in rice (*Oryza sativa* L.) grain[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(12): 4499–4504.
- [6] 黄中伟. 稻田生态系统中总汞和甲基汞的分布研究: 以河南省稻产区信阳市为例[D]. 焦作: 河南理工大学, 2012.
- [7] Li P, Feng X B, Qiu G L, et al. Mercury pollution in

- Asia: A review of the contaminated sites[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 168(2/3): 591–601.
- [8] Carey A, Lombi E, Donner E, et al. A review of recent developments in the speciation and location of arsenic and selenium in rice grain[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2012, 402(10): 3275–3286.
- [9] Combs G F, Selenium in global food systems[J]. *British Journal of Nutrition*, 2001, 85(5): 517–547.
- [10] Sun G X, Liu X, Williams P N, et al. Distribution and translocation of selenium from soil to grain and its speciation in paddy rice (*Oryza sativa* L.)[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(17): 6706–6711.
- [11] Williams P N, Lombi E, Sun G X, et al. Selenium characterization in the global rice supply chain[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(15): 6024–6030.
- [12] Sun G X, Tom V D W, Alava P, et al. Bioaccessibility of selenium from cooked rice as determined in a simulator of the human intestinal tract (SHIME)[J]. *Journal of the Science of Food & Agriculture*, 2017, 97(11): 3540–3545.
- [13] 陈松灿, 孙国新, 陈正, 等. 植物硒生理及与重金属交互的研究进展[J]. *植物生理学报*, 2014(5): 612–624.
- [14] Sun G X, Meharg A A, Li G, et al. Distribution of soil selenium in China is potentially controlled by deposition and volatilization?[J]. *Scientific Reports*, 2016, doi: <https://doi.org/10.1038/srep20953>.
- [15] Wang Z, Gao Y. Biogeochemical cycling of selenium in Chinese environments[J]. *Applied Geochemistry*, 2001, 16: 1345–1351.
- [16] Pirrone N, Mahaffey K R. Where we stand on mercury pollution and its health effects on regional and global scales[M]. *Dynamics of Mercury Pollution on Regional and Global Scales: Atmospheric Processes and Human Exposures Around the World*, Boston: Springer, 2005: 1–21.
- [17] 文雪琴, 迟清华. 中国汞的地球化学空间分布特征[J]. *地球化学*, 2007, 36(6): 621.
- [18] SEPAC, The background levels of element in soil in China[M]. Beijing: Chinese Environmental Science Press, 1990.
- [19] Zheng Y M, Liu Y R, Hu H Q, et al. Mercury in soils of three agricultural experimental stations with long-term fertilization in China[J]. *Chemosphere*, 2008, 72(9): 1274–1278.
- [20] Zhang H, Chen J, Zhu L, et al. Anthropogenic mercury enrichment factors and contributions in soils of Guangdong province, south China[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2014, 144: 312–319.
- [21] Pacyna E G, Pacyna J M, Sundseth K, et al. Global emission of mercury to the atmosphere from anthropogenic sources in 2005 and projections to 2020[J]. *Atmospheric Environment*, 2010, 44(20): 2487–2499.
- [22] Streets D G, Devane M K, Lu Z, et al. All-time releases of mercury to the atmosphere from human activities[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(24): 10485–10491.
- [23] Streets D G, Zhang Q, Wu Y. Projections of global mercury emissions in 2050[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(8): 2983–2988.
- [24] 孙国新, 李媛, 李刚, 等. 我国土壤低硒带的气候成因研究[J]. *生物技术进展*, 2017, 7(5): 387–394.
- [25] 中华人民共和国地方病与环境图集编纂委员会. 中华人民共和国地方病与环境图集[M]. 北京: 科学出版社, 1989.
- [26] Blazina T, Sun Y, Voegelin A, et al. Terrestrial selenium distribution in China is potentially linked to monsoonal climate[J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 4717.
- [27] Jones G D, Droz B, Greve P, et al. Selenium deficiency risk predicted to increase under future climate change [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2017, 114(11): 2848–2853.
- [28] Fu X, Feng X, Zhu W, et al. Elevated atmospheric deposition and dynamics of mercury in a remote upland forest of southwestern China[J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(6): 2324–2333.
- [29] Pan L, Lin C J, Carmichael G R, et al. Study of atmospheric mercury budget in East Asia using STEM-Hg modeling system[J]. *Science of the Total Environment*, 2010, 408(16): 3277–3291.
- [30] Xiao Z F, Sommar J, Lindqvist O, et al. Atmospheric mercury deposition on Fanjing mountain nature reserve, Guizhou, China[J]. *Chemosphere*, 1998, 36(10): 2191–2200.
- [31] Liu F, Cheng, H, Yang K, et al., Characteristics and influencing factors of mercury exchange flux between soil and air in Guangzhou City[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2014, 139: 115–121.
- [32] Zhang Z Y, Li G, Yang L, et al. Mercury distribution in the surface soil of China is potentially driven by precipitation, vegetation cover and organic matter[J]. *Environmental Sciences Europe*, 2020, 32(1): 89–99.

- [33] Amyot M, Mierle G, Lean D R S, et al. Sunlight-induced formation of dissolved gaseous mercury in lake waters[J]. *Environmental Science & Technology*, 1994, 28(13): 2366–2371.
- [34] Shanley J B, Engle M A, Scholl M, et al. High mercury wet deposition at a "clean air" site in Puerto Rico[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(20): 12474–12482.
- [35] Swartzendruber P C, Jaffe D A, Prestbo E M, et al. Observations of reactive gaseous mercury in the free troposphere at the mount bachelor observatory[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2006, 111(D24): D24301.
- [36] Driscoll C T, Mason R P, Chan H M, et al. Mercury as a global pollutant: Sources, pathways, and effects[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(10): 4967–4983.
- [37] Lindberg S, Bullock R, Ebinghaus R, et al. A synthesis of progress and uncertainties in attributing the sources of mercury in deposition[J]. *Ambio*, 2007, 36(1): 19–32.
- [38] Holmes C D, Krishnamurthy N P, Caffrey J M, et al. Thunderstorms increase mercury wet deposition[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(17): 9343–9350.
- [39] Shi J, Wen K, Cui L. Patterns and trends of high-impact weather in China during 1959–2014[J]. *Natural Hazards and Earth System Sciences*, 2016, 16(3): 855–869.
- [40] Blazina T, Laderach A, Jones G D, et al. Marine primary productivity as a potential indirect source of selenium and other trace elements in atmospheric deposition[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(1): 108–118.
- [41] Amouroux D, Liss P S, Tessier E, et al. Role of oceans as biogenic sources of selenium[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2001, 189(3–4): 277–283.
- [42] Wen H, Carignan J. Ocean to continent transfer of atmospheric Se as revealed by epiphytic lichens[J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157(10): 2790–2797.
- [43] 朱发庆, 谭见安. 我国降水、降尘中硒、碘、氟的研究[J]. *环境科学学报*, 1988, 8(4): 46–55.
- [44] Ross H B. An atmospheric selenium budget for the region 30° N to 90° N[J]. *Tellus Series B: Chemical & Physical Meteorology*, 1985, 37(2): 78–90.
- [45] Zhang L, Wright L P, Blanchard P. A review of current knowledge concerning dry deposition of atmospheric mercury[J]. *Atmospheric Environment*, 2009, 43(37): 5853–5864.
- [46] Kuiken T, Gustin M, Zhang H, et al. Mercury emission from terrestrial background surfaces in the eastern USA. II: Air/surface exchange of mercury within forests from south Carolina to New England[J]. *Applied Geochemistry*, 2008, 23(3): 356–368.
- [47] Gustin M S, Ericksen J A, Schorran D E, et al. Application of controlled mesocosms for understanding mercury air-soil-plant exchange[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(22): 6044–6050.
- [48] Wang X, Yuan W, Feng X. Global review of mercury biogeochemical processes in forest ecosystems[J]. *Progress in Chemistry*, 2017, 29(9): 970–980.
- [49] 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: 364–372.
- [50] Fu X W, Zhang H, Yu B, et al. Observations of atmospheric mercury in China: A critical review[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, 15(16): 9455–9476.
- [51] 杨光, 孙涛, 安思危, 等. 重庆缙云山4种典型植被覆盖下汞的释放通量及影响因素[J]. *环境科学*, 2017, 38(11): 4774–4781.
- [52] Kuiken T, Zhang H, Gustin M, et al. Mercury emission from terrestrial background surfaces in the eastern USA. Part I: Air/surface exchange of mercury within a southeastern deciduous forest (Tennessee) over one year[J]. *Applied Geochemistry*, 2008, 23(3): 345–355.
- [53] Chau Y K, Wong P T S, Silverberg B A, et al. Methylation of selenium in the aquatic environment[J]. *Science*, 1976, 192(4244): 1130–1131.
- [54] 王刚, 涂其军, 马宏超, 等. 焉耆盆地富硒土壤地球化学特征及成因探讨[J]. *新疆地质*, 2019, 37(4): 473–478.
- [55] Wang X, Yuan W, Lin C J, et al. Climate and vegetation as primary drivers for global mercury storage in surface soil[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(18): 10665–10675.
- [56] Obrist D, Pearson C, Webster J, et al. A synthesis of terrestrial mercury in the western united states: Spatial distribution defined by land cover and plant productivity[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 568(15): 522–535.
- [57] Mauclair C, Layshock J, Carpi A. Quantifying the effect of humic matter on the emission of mercury from artifi-

- cial soil surfaces[J]. Applied Geochemistry, 2008, 23(3): 594–601.
- [58] Pegoraro E F, Mauritz M E, Ogle K, et al. Lower soil moisture and deep soil temperatures in thermokarst features increase old soil carbon loss after ten years of experimental permafrost warming[J]. Global Change Biology, 2021, 27(6): 1293–1308.
- [59] Sun S, Kang S, Huang J, et al. Distribution and variation of mercury in frozen soils of a high-altitude permafrost region on the northeastern margin of the Tibetan Plateau [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2017, 24(17): 15078–15088.
- [60] Johnsson L. Selenium uptake by plants as a function of soil type, organic matter content and pH[J]. Plant and Soil, 1991, 133(1): 57–64.
- [61] Kausch M, Ng P, Ha J, et al. Soil-aggregate-scale heterogeneity in microbial selenium reduction[J]. Vadose Zone Journal, 2012, 11(2): 1–11.
- [62] Cooke T D, Bruland K W. Aquatic chemistry of selenium: Evidence of biomethylation[J]. Environmental Science & Technology, 1987, 21(12): 1214–1219.
- [63] Hansen D, Duda P J, Zayed A, et al. Selenium removal by constructed wetlands: Role of biological volatilization [J]. Environmental Science & Technology, 1998, 32(5): 591–597.

Spatial distribution heterogeneity of Hg and Se in surface soil in China and its plausible reason

SUN Guoxin^{1,2}, ZHANG Zhaoyang^{1,2}

1. State Key Laboratory of Urban and Regional Ecology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract At a large scale (China), climatic factors such as monsoon and precipitation probably provide significant contributions to spatial distribution of mercury (Hg) and selenium (Se) in soil considering their volatile properties. However, it is still unclear which factors influence Hg and Se accumulations in surface soil and what their contribution rates are. This study mainly analyzes the contributions of dry and wet depositions and volatilization to accumulations of Hg and Se in surface soil, and argues that the accumulation of Hg and Se in surface soil is a dynamic process. At a national scale, the contribution rates of wet deposition to surface soil Se and Hg are 91.5% and 49.4%, respectively. The contribution of normalized difference vegetation index (*NDVI*) to soil Hg is 23.4%. Since mercury and selenium exist in different ways in the atmosphere, Hg is dominated by insoluble Hg⁰, while Se is dominated by soluble methylated Se. The contributions of dry and wet depositions to Hg and Se are significantly different. This study systematically presents the climatic factors affecting the distributions of Hg and Se in surface soil, and has important guiding significance for comprehensive understanding of the biogeochemical cycles of Hg and Se.

Keywords surface soil; soil mercury; soil selenium ●



(责任编辑 徐丽娇)