

ISSN 0564-3929

# Acta Pedologica Sinica 土壤学报

Turang Xuebao



中国土壤学会 主办  
科学出版社 出版

2016

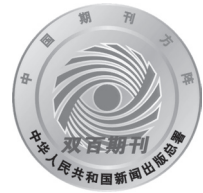
第53卷 第1期

Vol.53 No.1



# 土壤学报

( Turang Xuebao )



第 53 卷 第 1 期 2016 年 1 月

## 目 次

### 综述与评论

人工纳米材料对植物-微生物影响的研究进展 ..... 曹际玲 冯有智 林先贵 ( 1 )

### 新视角与前沿

2015年诺贝尔生理学或医学奖的启示——土壤微生物分离培养推动了寄生虫病防治 ..... 贾仲君 ( 12 )

### 研究论文

中国农田土壤中有机物料腐解特征的整合分析 ..... 王金洲 卢昌艾 张文菊等 ( 16 )

基于RUSLE模型的安徽省土壤侵蚀及其养分流失评估 ..... 赵明松 李德成 张甘霖等 ( 28 )

模拟降雨下覆沙坡面侵蚀颗粒特征研究 ..... 汤珊珊 李 鹏 任宗萍等 ( 39 )

河南省典型土系的特定土层特征与分类研究 ..... 鞠 兵 吴克宁 李 玲等 ( 48 )

土壤数据源和制图比例尺对旱地土壤有机碳储量估算的影响 ..... 李晓迪 王淑民 张黎明等 ( 58 )

基于传统土壤图的土壤-环境关系获取及推理制图研究 ..... 黄 魏 罗 云 汪善勤等 ( 72 )

添加生物炭对黄绵土耕层土壤可蚀性的影响 ..... 吴媛媛 杨明义 张风宝等 ( 81 )

中国主要土壤类型的土壤容重传递函数研究 ..... 韩光中 王德彩 谢贤健 ( 93 )

咸水滴灌下塔克拉玛干沙漠腹地人工防护林土壤水盐动态 ..... 丁新原 周智彬 徐新文等 ( 103 )

古尔班通古特沙漠南缘固定沙丘土壤水分时空变化特征 ..... 朱 海 胡顺军 陈永宝 ( 117 )

秸秆深还对土壤团聚体中胡敏素结构特征的影响 ..... 朱 姝 窦 森 关 松等 ( 127 )

开垦年限对稻田土壤腐殖质组成和胡敏酸结构特征的影响 ..... 刘 鑫 窦 森 李长龙等 ( 137 )

连续解吸中离子强度对可变电荷土壤和高岭石体系pH的影响 ..... 罗文贱 张政勤 陈 勇等 ( 146 )

土壤矿物和胡敏酸对阿特拉津的吸附-解吸作用研究 ..... 黄玉芬 刘忠珍 李衍亮等 ( 155 )

太湖地区稻麦轮作农田改葡萄园对土壤氮转化过程的影响 ..... 王 敬 张金波 蔡祖聪 ( 166 )

长期不同施肥措施对雨养条件下陇东旱塬土壤氮素的影响 ..... 王 婷 李利利 周海燕等 ( 177 )

三峡库区农桑配置对地表氮磷流失的影响 ..... 张 洋 樊芳龄 周 川等 ( 189 )

长期施用氮磷钾肥和石灰对红壤性水稻土酸性特征的影响 ..... 鲁艳红 廖育林 聂 军等 ( 202 )

灰漠土小麦-玉米-棉花轮作体系钾平衡与钾肥利用率 ..... 王西和 吕金岭 刘 骅 ( 213 )

一种准确测定土壤空气汞浓度的采样方法研究 ..... 吴晓云 郑有飞 林克思 ( 224 )

啮虫啉在土壤中的降解动态及对土壤微生物的影响 ..... 谢 慧 朱鲁生 谭梅英 ( 232 )

不同种植年限宁夏枸杞根际微生物多样性变化 ..... 纳小凡 郑国琦 彭 励等 ( 241 )

色季拉山4种林型土壤呼吸及其影响因子 ..... 马和平 郭其强 李江荣等 ( 253 )

不同质地土壤中荒漠灌木梭梭“肥岛”的初步探讨 ..... 曹艳峰 丁俊祥 于亚军等 ( 261 )

### 研究简报

施磷处理对中性紫色土土壤硝化作用的影响 ..... 赵浩淳 周志峰 秦子娴等 ( 271 )

### 信息

《土壤学报》2014年度优秀论文评选揭晓 ..... ( 188 )

封面图片：三峡库区“农桑配置”生态保育系统 (由张 洋、倪九派提供)

征稿简则 ..... ( 276 )

DOI: 10.11766/trxb201504200029

# 一种准确测定土壤空气汞浓度的采样方法研究\*

吴晓云<sup>1, 2</sup> 郑有飞<sup>1, 2†</sup> 林克思<sup>3</sup>

(1 南京信息工程大学中国气象局气溶胶与云降水重点开放实验室, 南京 210044)

(2 南京信息工程大学大气物理学院, 南京 210044)

(3 南京三和环保技术有限责任公司, 南京 210048)

**摘要** 自然源汞释放对全球大气汞的贡献和循环具有重要影响, 地表过程释汞是大气汞重要的自然源, 土壤空气汞浓度与大气汞浓度差决定着土壤/大气汞的交换通量。基于目前测定土壤空气中汞浓度的缺点, 建立了一种新的测定土壤空气汞浓度的方法。本研究在南京六合循环农业生态区采集了水稻土壤剖面空气, 并对样品总汞浓度进行了分析。利用本实验装置, 真空泵在低流量下连续抽取土壤剖面空气并预富集于金管上, 并结合冷原子荧光法 (CVAFS) 测定。实验结果显示方法检出限为  $0.023 \text{ ng m}^{-3}$ , 水稻土壤空气汞浓度变化范围在  $6.0 \sim 18.9 \text{ ng m}^{-3}$ 。平行实验装置在同时测定实验室大气和田间土壤空气汞浓度时, 相对标准偏差 (RSD) 均小于  $< 15\%$ , 同时对比实验证明没有采集土壤表层大气。实验装置简单, 野外操作方便, 能准确和精确的测定水分不饱和土壤空气中汞浓度。

**关键词** 土壤空气; 气态汞; 冷原子荧光法; 金管

**中图分类号** X142 **文献标识码** A

土壤空气是存在于土壤中气体的总称, 常以自由态存在于土壤孔隙、溶解态存在于土壤水溶液或吸附态存在于土壤颗粒。土壤空气是土壤重要组成成分之一, 对于植物生长和土壤形成有重大意义, 是研究土壤学、农学、地球化学、环境科学和化学等学科领域研究的一个重要方面, 而土壤空气的采样方法是土壤空气研究的一个重要的基础。

汞被认为是一种可以通过大气进行长距离跨界迁移的全球性污染物<sup>[1-2]</sup>, 随着人们对全球环境的关注和对汞的毒性及危害的深入认识, 关于人为源和自然源排汞的研究日益加强<sup>[2]</sup>。大量的野外和模型研究表明对自然源排汞量的估算存在着巨大的不确定性, 而地球表面通过与大气交换而释放的汞占自然源的  $19\% \sim 51\%$  左右<sup>[3]</sup>, 是重要的大气汞源。由于土壤与大气汞交换通量的研究受到很多条件的影响, 存在着很多的不确定性。比如, 有研

究表明汞矿区由于较高的土壤汞含量, 土壤与大气汞交换通量是背景区的几百至几万倍; 光合有效辐射能使土壤表层汞发生光致还原作用能显著增加土壤汞的排放<sup>[4-5]</sup>; 还有一些其他的条件, 例如土壤含水量、温度、大气臭氧浓度、和大气汞浓度等均对土壤/大气汞通量有重要影响<sup>[4-8]</sup>。另一个可能影响通量的重要因素常常被人们忽视, 即土壤空气汞浓度, 它与大气汞浓度差往往决定着土壤汞的释放与沉降。

国内关于对非饱和土壤空气汞浓度的研究鲜有报道, 国外报道也较少, 且这些研究的方法存在着一定的缺陷性, 例如Kromer等<sup>[5]</sup>所采用的方法检测限较高 ( $200 \text{ ng m}^{-3}$ ), 在无污染区此方法无法实现; Wallschlager等<sup>[6]</sup>使用Tekran 2537A自动在线汞分析仪测定土壤空气汞浓度时, 由于仪器装置采集气体流量过大, 容易采集到大气; Sigler和Lee<sup>[7]</sup>

\* 国家自然科学基金项目 (41075114) 资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 41075114)

† 通讯作者 Corresponding author, E-mail: myheartwillgoonk@163.com

作者简介: 吴晓云 (1984—), 女, 安徽芜湖人, 博士研究生, 讲师, 主要从事环境工程与大气环境方面的研究。E-mail: hjjelks2014@163.com

收稿日期: 2015-04-20; 收到修改稿日期: 2015-06-10

和Johnson等<sup>[8]</sup>为避免采集到大气,采用注射器和土壤空气采样袋采集,这种方法的局限性在于空气中汞可能富集在采样器壁上,还可能造成泄漏和无法重复等;Obrist等<sup>[9]</sup>采用透气疏水薄膜埋置在土壤中连接Tekran 2537测定,这种方法与Wallschlager等<sup>[6]</sup>使用的方法相似,空气流速较大,容易采集到大气。因此,一种简单方便而且可以准确和精确地测定土壤空气中汞浓度的方法显得尤为重要。本实验在前人的基础上,通过实验室和野外实验,设计土壤空气的采样新方法并验证实验结果的可靠性。

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 研究区域

野外实验在江苏南京六合循环农业生态区进行(东经118° 84.3',北纬32° 21.5'),是江苏的重要粮食产区和循环生物农业示范基地,土壤以渗育型水稻土为主。

### 1.2 实验装置和材料

主要设备有:锂电池(12 V, 20 Ah),真空泵(12 V, 流量大于 $>1.5 \text{ L min}^{-1}$ );玻璃7通(单边一个出口,对边6个出口);浮子流量计(0~60 ml);质量流速计;高硼硅酸玻璃漏斗(口径10 cm, 外径1/4, 内径1/8);特氟龙连接管(外径

1/4, 内径1/8);黄金(纯度99.99%)和石英砂(250~180  $\mu\text{m}$ );冷原子荧光测汞仪(CVAFS)(Brooks Rand III, 美国);Tekran2537A汞蒸气分析仪(加拿大Tekran公司);石英坩埚;马弗炉。

### 1.3 实验室预处理

镀金石英砂制备参考汤庆合等<sup>[10]</sup>所采用的方法,先将预先准备好的纯黄金溶于王水中( $\text{HCl}:\text{HNO}_3=3:1, \text{V/V}$ ),之后再加入石英砂,在140  $^\circ\text{C}$ 下加热至王水恰能浸没石英砂,降低加热温度至80  $^\circ\text{C}$ ,王水微干后,停止加热并转移至坩埚中,放入马弗炉中,在450~550  $^\circ\text{C}$ 下继续加热约0.5 h,即完成石英金砂制备,制备好的石英金砂大约1.5 g填充到石英管中,完成金管制备。

为保证实验质量,漏斗和特氟龙连接管在使用10%的硝酸浸泡24 h,再经自来水、超纯水冲洗干净,在无尘烘箱内烘干。特氟龙连接管与玻璃漏斗相连接,再连接至Tekran2537A汞气分析仪上测实验室大气汞浓度,测量出实验室大气汞浓度不受实验装置影响(图1),再用金管串联在装置的进气口处测定系统的空白值,未检测到汞,所以两组实验结果表明系统空白低于检测限。同时检查整套装置的气密性,用氮气施压,密封出气口,用水验证气密性,保证在 $1.2 \times 10^5 \text{ Pa}$ 下气密性完好。实验采样流量为 $20 \text{ ml min}^{-1}$ ,所有浮子流量计经质量流速计校准后的实际流量作为采样流量。

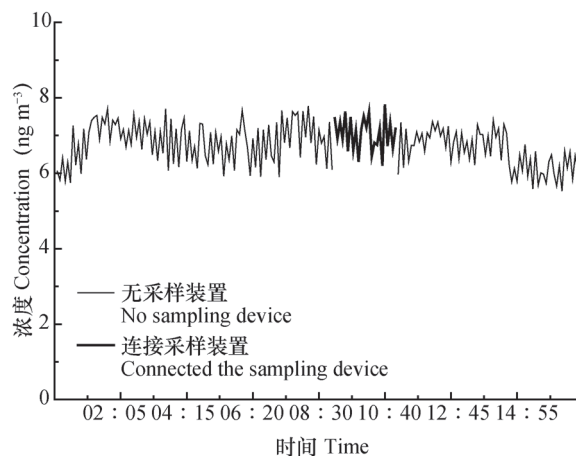


图1 连接实验装置前后测定的实验室大气汞浓度

Fig. 1 Concentrations of mercury in the air of the lab measured with or without using the device

### 1.4 野外装置连接

土壤空气样品采集装置连接如图2所示,本实验在2014年9月初采样,为保证实验采集土壤气体可靠性,2014年7月底将漏斗安装在试验点,实验

设置两个平行,平行实验采用如图2的相同装置,两平行点相隔2 m左右。每个点分5层装5个漏斗采集土壤空气:6、10、20、40 cm,同时也采集地表2 cm处大气,每层地面水平相距20 cm左右,以保

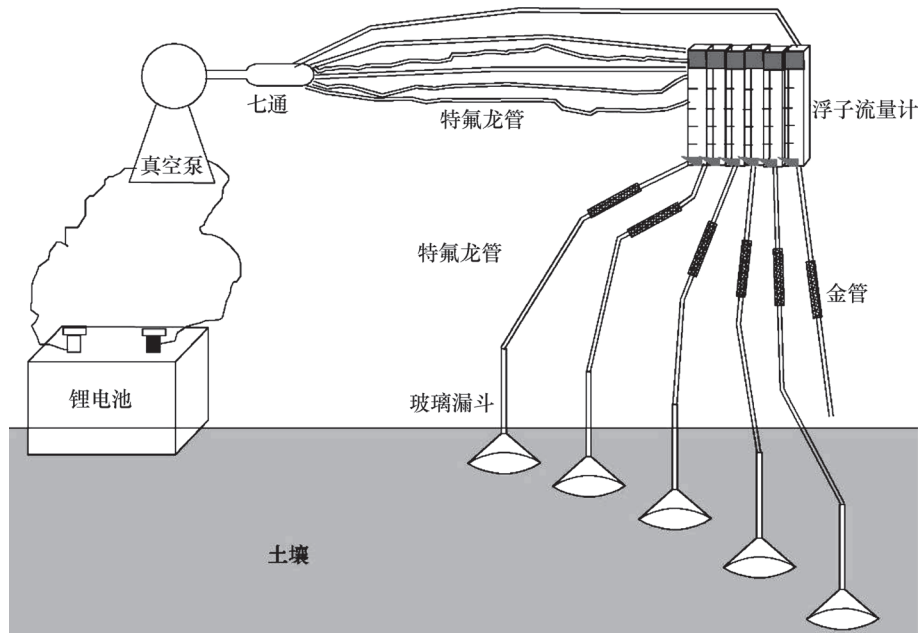


图2 土壤空气野外采样装置

Fig. 2 Soil air sampling device in the field

证安装过程中侧向上对土壤空气干扰的最小化。用小塑料铲挖一个垂直的洞，口径略大于漏斗直径，漏斗埋好后，将原状土复位盖在漏斗上，尽量达到最小化干扰。

### 1.5 土壤空气采集与分析

采样前将浮子流量计锁死，开泵后，将浮子流量计调至 $25 \text{ ml min}^{-1}$ ，这时不将金管串联在这个装置中，1 h后，装置中的残余空气被全部抽出，再将金管放在指定位置富集土壤空气中汞，目的在于刚开始整个装置中有大量的空气，当空气被真空泵抽走后开始用经过富集气体中汞。为保证采样过程中，表层3 cm处不采集到地表大气，在采集土壤空气之前做对照实验，将一组实验采集装置的气体流速控制在 $20 \text{ ml min}^{-1}$ ，另一组采集装置实验流速分别设为10、20、30、40和 $50 \text{ ml min}^{-1}$ ，与第一组实验做比较。

每个点6路气体同时采样，每次共采集12个金管样品，采样时间为3 h，采集好后用特氟龙堵头堵住金管两头放入自封袋中，带回实验室分析。在实验室用冷原子荧光测汞仪（Brooks Rand III）分析金管，仪器PMT调制 $550 \text{ V}$ ，载气（高纯氩气）流速为 $50 \text{ ml min}^{-1}$ ，仪器稳定2 h后可以样品测定，用 $600^\circ\text{C}$ 的电加热丝（镍丝）加热金管，当金管加热到 $450^\circ\text{C}$ 左右时，富集在金砂上的汞开始释放，通过载气进入冷原子荧光测汞仪检测，通过对

应的峰面积计算汞绝对量。

用饱和汞蒸气作标准曲线，用微型注射器吸取0、1、3、5、8  $\mu\text{l}$ 的已知温度的饱和汞气，对应的汞的量分别为0、29、88、147、235  $\mu\text{g}$ ，每个点重复两次，用汞的绝对量（ $\mu\text{g}$ ）为横坐标，对应的积分面积为纵坐标制作标准曲线，如图3所示，当标准曲线的相关系数 $R^2 > 0.99$ 时开始分析采集土壤空气的金管样品，所测样品的绝对汞量均在标准曲线范围内。根据冷原子荧光测汞仪的检测限为0.1  $\mu\text{g}$ ，对应的土壤空气汞浓度检测为 $0.023 \text{ ng m}^{-3}$ 。根据峰面积计算土壤空气汞浓度（ $C_s$ ），公式如下：

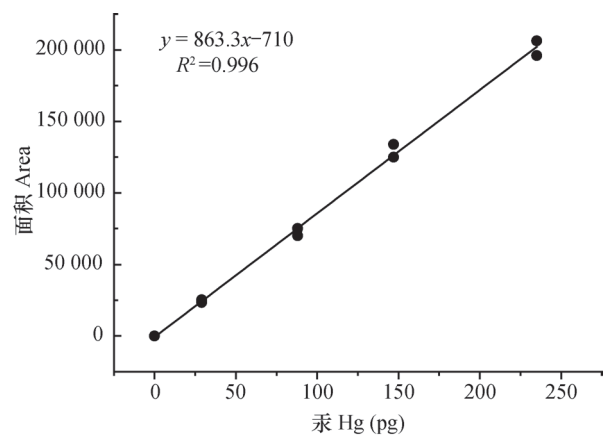


图3 汞气量所做标准曲线

Fig. 3 Standard curve based on mercury vapour mass

$$C_s = M / (F \times t)$$

式中,  $M$ 为检测出富集在金管上汞的量( $\text{ng}$ ),  $F$ 为通过金管气体流速( $\text{ml min}^{-1}$ ),  $t$ 为采样时间。

## 2 结果与讨论

### 2.1 土壤汞浓度分布

南京六合地区土壤汞释放是大气重要的自然汞来源<sup>[11]</sup>, 土壤空气汞浓度与大气汞浓度差决定着土壤汞的释放速率, 因此, 本研究将该地区的水稻田(无水时期)的土壤作为监测对象。本次实验地的土壤为黏性水稻土, 表层土壤湿度为28.5%, 剖面有机质含量在0.38~1.40  $\text{g kg}^{-1}$ 之间, 土壤汞浓度在44~152  $\text{ng g}^{-1}$ 之间, 并随着土壤剖面深度的增加逐渐下降(图4)。之前的大量研究认为表层土壤中的汞主要来自大气沉降, 沉降至土壤表层后与土壤的有机质和矿物颗粒相结合后, 富集在土壤表层<sup>[1, 9]</sup>。本研究土壤汞剖面分布与之前研究的相似<sup>[1, 3]</sup>, 且与土壤有机质浓度显著相关, 进一步证明土壤中汞主要和土壤有机质相结合。

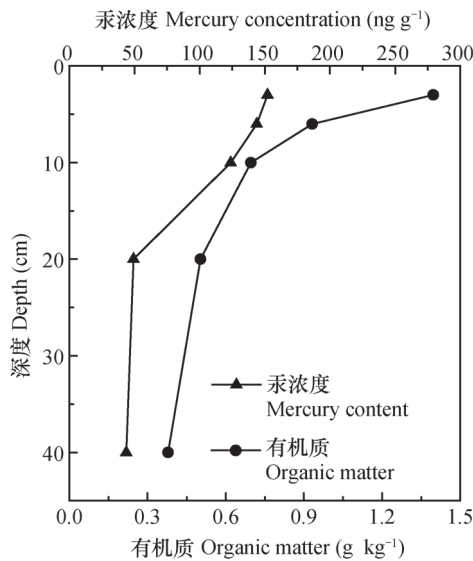


图4 土壤汞浓度和有机质剖面分布

Fig. 4 Distributions of mercury concentrations and organic matter contents in the soil profile

### 2.2 实验方法的精密度和准确度

为检测金管的富集效率, 将两根金管串联在一起采集大气汞3~12 h来检测金管富集效率, 结果发现, 第二根金管上富集的汞均低于检测限, 说明所有金管的富集效率达到100%。而野外采集土壤

空气汞浓度的时间和富集在金管上汞的量均小于实验室采集空气的量, 所以土壤空气中的汞能全部富集在金管上。

检测本实验装置的精确度, 在实验室, 将装置的6个采集气体通道在流速为20  $\text{ml min}^{-1}$ 下同时采集大气汞3 h, 测得平均大气汞浓度为 $4.16 \pm 0.62 \text{ ng m}^{-3}$ , 精密度 $\text{RSD} < 6.2\%$ , 与之前Moore等<sup>[12]</sup>用金管采集大气所检测的金管平行性研究结果相似。

Sigler和Lee<sup>[7]</sup>研究表明当提取土壤空气时流速大于30  $\text{ml min}^{-1}$ 时, 就会采集到土壤表层空气, 本实验在流速为20  $\text{ml min}^{-1}$ 下进行, 可以认为抽取的气体均为土壤孔隙中的气体。本实验对表层土壤空气在不同采集流量下与流量在20  $\text{ml min}^{-1}$ 采集时的对比实验结果见表1, 当采集流量在30  $\text{ml min}^{-1}$ 以下时, 各组与对照组精密度 $\text{RSD} < 10.0\%$ , 当流速增大, 差异性也同时增大, 采集的土壤空气浓度开始降低, 可能已经采集到表层大气。因此, 表明本实验采集土壤空气的流速(20  $\text{ml min}^{-1}$ )没有采集到空气, 实验的精密度和准确度较高。

表1 不同采样流速与对照组浓度对比

Table 1 Comparison between treatments different in sampling flow rate and control in mercury concentration

流量 Flow rate ( $\text{ml min}^{-1}$ )	实验组 Experimental group	对照组 Control group	RSD (%)
10	8.5	8.2	2.5
20	9.4	9.1	2.3
30	8.5	9.8	10
40	8.1	9.9	14.1
50	7.6	9.8	17.9

野外实验从早上7点开始, 至晚上5点结束, 每个深度采集3个样品, 一共36个样品, 两个点平行样品之间的所有RSD均小于15%(图5), 与所测大气汞浓度的RSD相似。土壤空气汞浓度变化范围在6.0~18.9  $\text{ng m}^{-3}$ , 在中午表层土壤空气汞浓度最高, 原因是由于表层土壤在中午期间受到大气温度、光照和有效辐射影响, 汞的光化学反应加强, 导致空气汞浓度升高<sup>[6]</sup>。虽然表层土壤汞浓度相差不大(图4), 且表层土壤汞直接受到光照作用, 增加光致还原作用使土壤转化为 $\text{Hg}^0$ , 然而

最高大气汞浓度出现在6 cm处, 其次是3 cm处, 可能原因是表层土壤空气中汞与大气汞存在浓度差, 而且表层扩散阻力较小, 光致还原作用产生的汞可能迅速释放到大气中, 而6 cm处扩散阻力较大, 产生的 $Hg^0$ 没有随着浓度差迅速扩散, 形成较高的浓度。此外, 由于高温作用, 6 cm处土壤含水率要高于3 cm处, 之前研究发现土壤水能溶解更多的土壤固相中的汞, 存在于土壤水中的汞更容易转化为 $Hg^0$ <sup>[14-16]</sup>, Zarate-Valdez等<sup>[17]</sup>还认为土壤水增加了土壤的氧化还原电位, 促进了 $Hg^{2+}$ 向 $Hg^0$ 的转化。底层土壤空气相对稳定, 变化较小, 也进一步证明此方法的可靠性。

检测金管的准确度通过准确注射定量的饱和汞气 (176 pg), 36根金管的平均汞回收在179 pg, 变异系数为4.0% (表2); 回收量和注射量的百分比差异为2.4%, 最大差异为5.4%, 明显优于

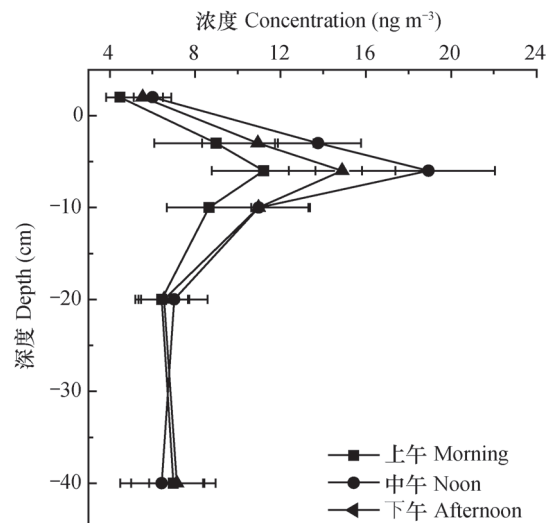


图5 不同土壤剖面空气汞浓度分布

Fig. 5 The distribution of soil air mercury concentration in different soil profile

表2 金管吸附176 pg汞回收量与百分比差异

Table 2 Difference between gold traps in mercury recovery rate in percentage in the test designed to recover 176 pg mercury

金管编号 Gold trap number	汞回收率 Mercury recovery	差异 Difference (%)	金管编号 Gold trap number	汞回收率 Mercury recovery	差异 Difference (%)
1	1.017	1.70	19	1.080	7.95
2	1.028	2.84	20	1.040	3.98
3	0.994	0.57	21	1.034	3.41
4	1.017	1.70	22	1.051	5.11
5	0.977	2.27	23	1.034	3.41
6	1.040	3.98	24	1.080	7.95
7	1.080	7.95	25	1.068	6.82
8	1.011	1.14	26	1.046	4.55
9	1.040	3.98	27	0.989	1.14
10	0.943	5.68	28	1.040	3.98
11	1.074	7.39	29	1.011	1.14
12	1.068	6.82	30	0.960	3.98
13	0.954	4.55	31	0.932	6.82
14	0.983	1.70	32	1.023	2.27
15	1.006	0.57	33	1.057	5.68
16	1.017	1.70	34	1.068	6.82
17	0.983	1.70	35	0.989	1.14
18	0.938	6.25	36	0.994	0.57

其他文献报道的 < 15%。因此，本实验方法测定土壤空气中汞浓度具有很强的可靠性。

### 2.3 实验方法优缺点

本实验方法有以下优点：实验过程中用锂电池供电，给野外实验带来很大用电方便，仪器轻巧，方便野外操作；可以同时采集不同深度土壤空气，使观测土壤剖面汞浓度变化达到时间和空间上的同步；避免之前空气采样使用采样袋等造成的二次污染和损失；实验的准确性和精度高，达到野外观测的要求；检测限低，且适合不同类型的土壤空气采样。

但是需要指出的是本实验有以下缺点：本实验只能在非饱和土壤水分的条件下进行，当土壤水分达到饱和，土壤水会随着管道进入采样系统，损害采样设备；为节约成本，本实验采用质量流速计校正浮子流量计的方法，可能给流量测量上带来误差，给实验精确度带来一定的影响，所以在成本允许的情况下每个采样管道都配有质量流速计可使实验效果更好。

## 3 结 论

自然源汞排放已成为当前研究大气汞的热点，而土壤空气汞浓度直接影响着土壤汞排放。根据实验室检测和野外实验观察，本实验方法和准确、精确的测定非饱和土壤空气中的汞含量，在不破坏土壤剖面的情况下可以同时测定不同土壤坡面上空气汞浓度变化。所测得的南京六合循环农业生态区水稻土壤空气汞浓度范围在  $6 \sim 18.94 \text{ ng m}^{-3}$ ，平行试验  $\text{RSD} < 15\%$ ，实验装置简单，空白低，精确度高，方便野外操作，明显优于其他测定土壤空气中汞采样方法。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] 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. *Atmospheric Environment*, 2013, 81: 364—372
- [ 2 ] 周俊, 刘鸿雁, 吴龙华, 等. 不同Hg浓度下水稻中Hg的分布累积特征. *生态学杂志*, 2013, 32 ( 6 ) : 1532—1538
- Zhou J, Liu H Y, Wu L H, et al. Distribution and accumulation characteristics of Hg in rice (*Oryza sativa* L.) under different concentrations of soil Hg ( In Chinese ). *Chinese Journal of Ecology* 2013, 32 ( 6 ) : 1532—1538
- [ 3 ] Zhou J, Wang Z, Zhang X, et al. Distribution and elevated soil pools of mercury in an acidic subtropical forest of southwestern China. *Environmental Pollution*, 2015, 202: 187—195
- [ 4 ] Park S, Holsen T M, Kim P, et al. Laboratory investigation of factors affecting mercury emissions from soils. *Environment Earth Science*, 2014, 72: 2711—2721
- [ 5 ] Kromer E, Friedrich G, Wallner P. Mercury and mercury compounds in surface air, soil gas, soils and rocks. *Journal of Geochemical Exploration*, 1981, 15 ( 1 ) : 51—62
- [ 6 ] Wallschläger D, Kock H H, Schroeder W H, et al. Estimating gaseous mercury emissions from contaminated flood plain soils to the atmosphere with simple field measurement techniques. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2002, 135 ( 1 ) : 39—54
- [ 7 ] Sigler J M, Lee X. Gaseous mercury in background forest soil in the northeastern United States. *Journal of Geophysical Research-Biogeosciences*, 2006, 111, DOI: 10.1029/2005JG000106
- [ 8 ] Johnson D W, Benesch J A, Gustin M S, et al. Experimental evidence against diffusion control of Hg evasion from soils. *Science of the Total Environment*, 2003, 304 ( 1 ) : 175—184
- [ 9 ] Obrist D, Pokharel A K, Moore C. Vertical profile measurements of soil air suggest immobilization of gaseous elemental mercury in mineral soil. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48: 2242—2252
- [ 10 ] 汤庆合, 王文华, 黄丽华. 镀金石英砂吸附大气中痕量汞的直接测定方法. *分析测试学报*, 2007, 26 ( 2 ) : 252—254
- Tang Q H, Wang W H, Huang L H. Determination of trace mercury in atmosphere using gold coated quartz sand as adsorbent ( In Chinese ). *Journal of Instrumental Analysis*, 2007, 26 ( 2 ) : 252—254
- [ 11 ] Zhu J, Wang T, Talbot R, et al. Characteristics of atmospheric Total Gaseous Mercury (TGM) observed in urban Nanjing, China. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012, 12: 12103—12118
- [ 12 ] Moore C W, Castro M S, Brooks S B. A simple and accurate method to measure total gaseous mercury concentrations in unsaturated soils. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2011, 218 ( 1/4 ) : 3—9
- [ 13 ] Gustin M S. Are mercury emissions from geologic



- sources significant? A status report. *Science of the Total Environment*, 2003, 304 ( 1 ) : 153—167
- [ 14 ] Koeman D, Horvat M. A laboratory based experimental study of mercury emission from contaminated soils in the River Idrija catchment. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, 10: 1417—1426
- [ 15 ] Gustin M S, Stamenkovic J. Effect of watering and soil moisture on mercury emissions from soils. *Biogeochemistry*, 2005, 76: 215—232
- [ 16 ] Xin M, Gustin M, Johnson D. Laboratory investigation of the potential for re-emission of atmospherically derived Hg from soils. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41: 4946—4951
- [ 17 ] Zarate-Valdez J L, Zasoski R J, Lauchli A. Short-term effects of moisture content on soil solution pH and soil Eh. *Soil Science*, 2006, 171: 423—431

## A Soil Sampling Method for Accurate Measurement of Mercury Concentration in Soil Air

WU Xiaoyun<sup>1, 2</sup> ZHENG Youfei<sup>1, 2†</sup> LIN Kesi<sup>3</sup>

( 1 Key Laboratory for Aerosol-Cloud-Precipitation of China Meteorological Administration, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China )

( 2 School of Atmospheric Physics, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China )

( 3 Nanjing Sanhe Environmental Protection Technology Co., LTD, Nanjing 210048, China )

**Abstract** Mercury emission from natural resources contributes greatly to global atmospheric mercury, thus having an important impact on circulation of atmospheric mercury. Mercury emission during the earth surface processes is a major natural source of mercury in the atmosphere. In view of the shortcomings of the current methods for determining mercury concentration in soil air, this study has developed a new method. To test the method, soil air was collected from profiles of paddy soils in the Nanjing Liuhe Circular Agriculture Ecological Zone for analysis of total mercury. Using the experimental device, an inverted funnel, soil air in the soil profile was pumped continuously at a low flow rate, into a gold-coated pipe for pre-enrichment of mercury in the soil air. Gold-coated quartz sands were used as adsorbent to collect gaseous mercury in the soil air and the adsorption process lasted 3 hours with adsorption efficiency reaching nearly as high as 100% and relative standard deviation being 2.4% ~ 5.4%. The highest mercury concentration was detected in the soil air extracted from the topsoil layer ( 0 ~ 3 cm ) and the concentration decreased significantly with soil depth, but leveled off after the depth went beyond 20 cm. The experiment on effect of sampling flow on accuracy of the measurement, shows that when the sampling flow rate was below 30 ml min<sup>-1</sup> RSD of the measurement was < 10.0% and when the sampling flow rate went beyond 30 ml min<sup>-1</sup>, RSD increased, which indicates that at a higher flow rate than 30 ml min<sup>-1</sup>, the device may suck some air from the atmosphere into its chamber, and a flow rate of 20 ml min<sup>-1</sup> is a safe one that enables the device to extract soil air merely from the soil profile. Then the air samples were analyzed with the cold vapor atomic fluorescence ( CVAFS ) method. Results show that the absolute detection limit is 0.023 ng m<sup>-3</sup>. Air mercury concentration in the paddy soils varied in range from 6 to 18.94 ng m<sup>-3</sup>. When the parallel experimental device was used to determine mercury concentrations of the air in the laboratory and soil air in the farmland simultaneously relative standard deviations of two measurements were both < 15%. The comparison experiments show that the device collects air samples merely from soil profiles, rather than from the atmosphere above the soil surface. Mercury concentration of the soil air in paddy soils peaked at noon, which may be attributed to the higher temperature in the topsoil, intensive light and effective radiation during the noon time, enhancing photochemical reactions of mercury and increasing mercury concentration in the soil air. The highest concentration of gaseous mercury in the soil air

was detected in soils at 6 cm in depth of the soil profile and then in soils at 3 cm in depth, which suggests that mercury in the soil air of the topsoil escapes into the atmosphere rapidly and its diffusion at 6 cm is retarded by soil. Additionally, the higher water content at 6 cm than at 3 cm may provide profitable additions for mercury in soil and soil water to convert into  $\text{Hg}^0$  in soil air. The soil air in underlying soil layers is relatively stable and less changed, which further proves the method is reliable. This method has the following advantages: during the experiment, lithium batteries power the device, which is easy to operate in the field and capable of collecting soil air at different depths, and enables spatio-temporal synchronization of observation of mercury concentrations in the soil profile. But it should be noted that this experiment can only be carried out in paddy fields unsaturated with soil water and the use of rotameter may lead to errors in flow measurement. This experiment is characterized by simplicity of the devices, and easy operation in field and can be used to precisely and accurately measure gaseous mercury concentrations in soil air in unsaturated paddy fields.

**Key words** Soil air; Gaseous mercury; Cold vapor atomic fluorescence; Gold trap

(责任编辑: 卢 萍)

CONTENTS

**Reviews and Comments**

Review of Researches on Influences of Engineered Nanomaterials on Plant-microorganisms .....  
 ..... CAO Jiling, FENG Youzhi, LIN Xiangui ( 10 )

**Insights and Perspectives**

2015 Nobel Prize and Soil Microbiology—Culture-dependent Study Warrants More Attention .....  
 ..... JIA Zhongjun ( 15 )

**Research Articles**

Decomposition of Organic Materials in Cropland Soils across China: A Meta-analysis .....  
 ..... WANG Jinzhou, LU Chang' ai, ZHANG Wenju, et al. ( 25 )

Evaluation of Soil Erosion and Soil Nutrient Loss in Anhui Province Based on RUSLE Model .....  
 ..... ZHAO Mingsong, LI Decheng, ZHANG Ganlin, et al. ( 37 )

Particle Size Composition of Sediment from Sand-covered Slope under Simulated Rainfall .....  
 ..... TANG Shanshan, LI Peng, REN Zongping, et al. ( 47 )

Characteristic Horizons and Classification of Soil Series Typical of Henan Province .....  
 ..... JU Bing, WU Kening, LI Ling, et al. ( 57 )

Impacts of Source of Soil Data and Scale of Mapping on Assessment of Organic Carbon Storage in Upland Soil .....  
 ..... LI Xiaodi, WANG Shumin, ZHANG Liming, et al. ( 70 )

Knowledge of Soil-landscape Model Obtain from a Soil Map and Mapping .....  
 ..... HUANG Wei, LUO Yun, WANG Shanqin, et al. ( 79 )

Effect of Biochar Application on Erodibility of Plow Layer Soil on Loess Slopes .....  
 ..... WU Yuanyuan, YANG Mingyi, ZHANG Fengbao, et al. ( 91 )

Pedotransfer Functions for Prediction of Soil Bulk Density for Major Types of Soils in China .....  
 ..... HAN Guangzhong, WANG Decai, XIE Xianjian ( 101 )

Dynamics of Soil Water and Salt in Soil under Artificial Plantation Shelterbelt Drip-irrigated with Saline Water  
 in the Center of the Taklimakan Desert ..... DING Xinyuan, ZHOU Zhibin, XU Xinwen, et al. ( 115 )

Spatio-temporal Variation of Soil Moisture in Fixed Dunes at the Southern Edge of Gurbantunggut Desert ...  
 ..... ZHU Hai, HU Shunjun, CHEN Yongbao ( 125 )

Effect of Corn Stover Deep Incorporation on Composition of Humin in Soil Aggregates .....  
 ..... ZHU Shu, DOU Sen, GUAN Song, et al. ( 136 )

Composition of Humus and Structure of Humic Acid as a Function of Age of Paddy Field .....  
 ..... LIU Xin, DOU Sen, LI Changlong, et al. ( 144 )

Effect of Ionic-strength Change on the System pH of Variable Charge Soils and Kaolinite during Successive  
 Desorption ..... LUO Wenjian, ZHANG Zhengqin, CHEN Yong, et al. ( 153 )

Effects of Humic Acids and Minerals on Adsorption-desorption of Atrazine in Soil .....  
 ..... HUANG Yufen, LIU Zhongzhen, LI Yanliang, et al. ( 164 )

Effects of Conversion of Paddy Field into Vineyard on Soil Nitrogen Transformation in the Taihu Lake Region  
 of China ..... WANG Jing, ZHANG Jinbo, CAI Zucong ( 175 )

Effects of Long-term Fertilization on Soil Nitrogen under Rainfed Farming in Loess Plateau of East Gansu ...  
 ..... WANG Ting, LI Lili, ZHOU Haiyan, et al. ( 187 )

Effects of Crop/Mulberry Intercropping on Surface Nitrogen and Phosphorus Losses in Three Gorges Reservoir  
 Area ..... ZHANG Yang, FAN Fangling, ZHOU Chuan, et al. ( 200 )

Effect of Long-term Fertilization and Lime Application on Soil Acidity of Reddish Paddy Soil .....  
 ..... LU Yanhong, LIAO Yulin, NIE Jun, et al. ( 211 )

Potassium Balance and Use Efficiency in Grey Desert Soil under Continuous Wheat-maize-cotton Crop Rotation  
 System ..... WANG Xihe, LÜ Jinling, LIU Hua ( 223 )

A Soil Sampling Method for Accurate Measurement of Mercury Concentration in Soil Air .....  
 ..... WU Xiaoyun, ZHENG Youfei, LIN Kesi ( 230 )

Degradation Dynamics of IPP in Soil and Its Effects on Soil Microorganisms .....  
 ..... XIE Hui, ZHU Lusheng, TAN Meiyang ( 239 )

Microbial Biodiversity in Rhizosphere of *Lycium Bararum* L. Relative to Cultivation History .....  
 ..... NA Xiaofan, ZHENG Guoqi, PENG Li, et al. ( 251 )

Soil Respiration and Its Affecting Factors Relative to Type of Forest in the Sygera Mountains of Southeast  
 Tibetan Plateau ..... MA Heping, GUO Qiqiang, LI Jiangrong, et al. ( 260 )

Preliminary Studies on *Haloxylon Amodendron* 'Fertile Islands' in Desert Soils Different in Texture ...  
 ..... CAO Yanfeng, DING Junxiang, YU Yajun, et al. ( 269 )

**Research Notes**

Influence of Phosphorus Application on Nitrification of Neutral Purple Soil .....  
 ..... ZHAO Haochun, ZHOU Zhifeng, QIN Zixian, et al. ( 275 )

**Cover Picture:** Ecological Conservation System of Crop/Mulberry Intercropping in Three Gorges Reservoir Area  
 (by ZHANG Yang, NI Jiupai)

# 《土壤学报》编辑委员会

主 编：史学正

执行编委：(按姓氏笔画为序)

丁维新	巨晓棠	王敬国	王朝辉	史 舟	宇万太	朱永官
李永涛	李芳柏	李保国	李 航	吴金水	沈其荣	张玉龙
张甘霖	张福锁	陈德明	邵明安	杨劲松	杨明义	杨林章
林先贵	依艳丽	周东美	周健民	金继运	逢焕成	胡 锋
施卫明	骆永明	赵小敏	贾仲君	徐国华	徐明岗	徐建明
崔中利	常志州	黄巧云	章明奎	蒋 新	彭新华	雷 梅
窦 森	廖宗文	蔡祖聪	蔡崇法	潘根兴	魏朝富	

编辑部主任：陈德明

责任编辑：卢 萍 檀满枝 陈荣府

## 土 壤 学 报

### Turang Xuebao

(双月刊, 1948年创刊)

第 53 卷 第 1 期 2016 年 1 月

## ACTA PEDOLOGICA SINICA

(Bimonthly, Started in 1948)

Vol. 53 No. 1 Jan., 2016

编 辑 《土壤学报》编辑委员会  
地址：南京市北京东路 71 号 邮政编码：210008  
电话：025 - 86881237  
E-mail: actapedo@issas.ac.cn

Edited by Editorial Board of Acta Pedologica Sinica  
Add: 71 East Beijing Road, Nanjing 210008, China  
Tel: 025 - 86881237  
E-mail: actapedo@issas.ac.cn

主 编 史 学 正  
主 管 中 国 科 学 院  
主 办 中 国 土 壤 学 会  
承 办 中国科学院南京土壤研究所

Editor-in-Chief Shi Xuezheng  
Superintended by Chinese Academy of Sciences  
Sponsored by Soil Science Society of China  
Undertaken by Institute of Soil Science,  
Chinese Academy of Sciences

出 版 科 学 出 版 社  
地址：北京东黄城根北街 16 号 邮政编码：100717

Published by Science Press  
Add: 16 Donghuangchenggen North Street,  
Beijing 100717, China

印刷装订 北京中科印刷有限公司  
总发行 科 学 出 版 社  
地址：北京东黄城根北街 16 号 邮政编码：100717  
电话：010 - 64017032  
E-mail: journal@mail.sciencep.com

Printed by Beijing Zhongke Printing Limited Company  
Distributed by Science Press  
Add: 16 Donghuangchenggen North Street,  
Beijing 100717, China  
Tel: 010 - 64017032  
E-mail: journal@mail.sciencep.com

国外发行 中国国际图书贸易总公司  
地址：北京 399 信箱 邮政编码：100044

Oversea distributed by China International Book Trading Corporation  
Add: P. O. Box 399, Beijing 100044, China

国内统一连续出版物号：CN 32-1119/P

国内邮发代号：2-560

国外发行代号：BM45

定价：60.00 元

国 内 外 公 开 发 行



ISSN 0564-3929

