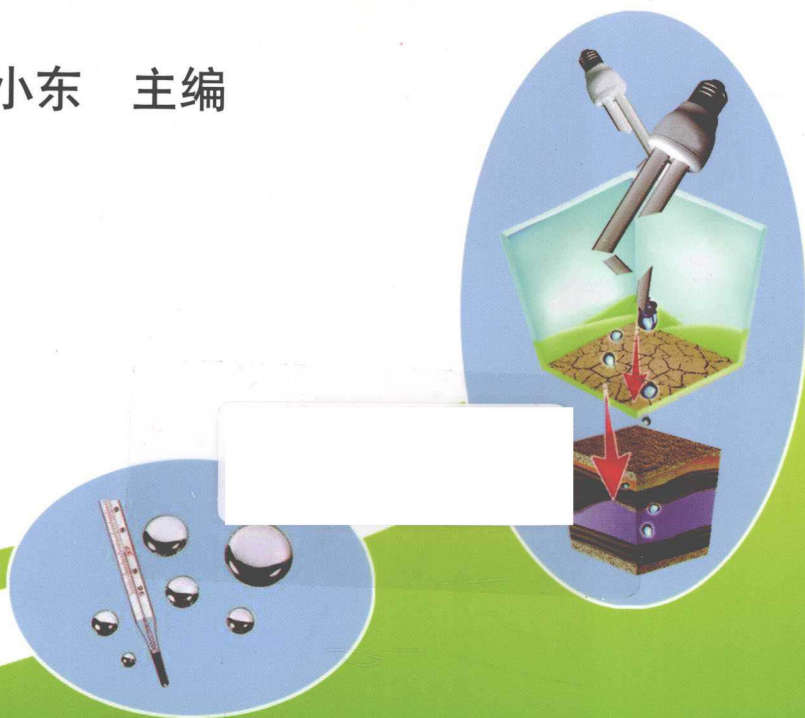


汞污染防治 技术与对策

Mercury Pollution Control Technologies and Countermeasures

菅小东 主编



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

汞污染防治技术与对策

Mercury Pollution Control Technologies and Countermeasures

主 编 菅小东

副主编 沈英娃 葛海虹 王玉晶

北 京

冶金工业出版社

2013

内 容 简 介

本书介绍了汞污染的来源,汞污染的控制技术及管理对策。内容包括汞污染及其危害、全球汞的供需和排放、汞减量减排技术、全球汞的削减控制战略,以及我国汞污染的防治对策等。

本书可供有色金属冶炼、电石法聚氯乙烯生产、含汞电光源生产、含汞电池生产、含汞血压计和体温计生产等相关行业的技术和管理人员,以及从事汞污染防治管理工作的人员参考,也可作为环境保护相关专业的科研和教学参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

汞污染防治技术与对策/菅小东主编. —北京:冶金工业出版社, 2013. 5

ISBN 978-7-5024-6252-9

I. ①汞… II. ①菅… III. ①汞污染—污染防治—研究
IV. ①X5

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 096480 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 yjchs@cnmip.com.cn

责任编辑 于昕蕾 美术编辑 彭子赫 版式设计 孙跃红

责任校对 李 娜 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-6252-9

冶金工业出版社出版发行; 各地新华书店经销; 北京慧美印刷有限公司印刷
2013 年 5 月第 1 版, 2013 年 5 月第 1 次印刷

169mm×239mm; 14.5 印张; 1 彩页; 285 千字; 224 页

48.00 元

冶金工业出版社投稿电话:(010)64027932 投稿信箱:tougao@cnmip.com.cn

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100010) 电话:(010)65289081(兼传真)

(本书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

前 言

汞是唯一在常温下呈液态的金属。在自然界中，汞主要以金属汞、无机汞和有机汞化合物的形式存在，煤炭、金属矿物、天然气等资源中均含有不同含量的汞。汞及其化合物广泛应用于化工、仪器仪表、电池、照明、医疗器械等行业，煤、金属、天然气等更是人类生产和生活不可或缺的资源。但是，人类在利用汞及含汞资源的同时，也带来了广泛而持久的汞污染问题，大气、水和土壤中的汞含量在逐年增加，汞污染正在随着城市化进程的加快和工业化水平的提高不断加剧。

进入 21 世纪以来，汞污染问题日益成为国际社会关注的焦点。联合国环境规划署（UNEP）于 2002 年组织开展全球汞评估，在全球范围内收集数据信息，分析和识别汞排放源，评估汞在环境中的迁移转化及产生的环境风险和危害，并呼吁全球共同应对和解决汞污染问题。为促进全球采取一致行动，UNEP 多次组织开展国际行动或区域行动，一方面促进人们提高对汞污染的防范意识，另一方面收集各国关于汞的生产、使用和排放信息，研究全球管控措施及实施的可行性，并于 2010 年召集政府间谈判委员会（INC），启动国际汞公约谈判，于 2013 年 1 月完成谈判并通过了公约文本。汞公约针对汞生产、使用、贸易、排放、汞废物、污染场地等制定了不同程度的管控措施。我国的汞产量和需求量大居全球首位，燃煤、有色金属冶炼、水泥生产等行业汞排放量较大，汞公约的制定和实施对我国的汞污染防治提出了更高要

求,我国未来履约形势严峻。因此,推广应用无汞/低汞替代技术、汞减排技术、含汞废物处理处置技术等,制定和实施可行对策,不仅是履行国际公约的需要,更是我国加强汞污染防治的必要需求。

本书在国际汞公约谈判的大背景下编著完成,书中既汇编了全球汞评估报告中大量翔实的数据和信息,也分析编入了汞公约谈判各次INC会议所附信息文件中的重要内容。特别是结合近几年环境保护部开展的典型行业汞使用和排放清单研究、全国汞污染排放源调查、典型行业汞使用量和排放量估算方法研究、汞公约谈判国内技术支持等项目研究成果,书中系统地分析了我国汞生产、使用和排放现状及近年来的变化情况,从我国国情出发提出了我国汞污染防治对策。书中汇编的背景数据和研究成果尽可能全面、详细,力求为国内汞污染防治科研和管理工作提供有用参考。

本书由环境保护部化学品登记中心管小东负责编写第4~7章的部分内容,沈英娃负责编写第3章和第7章部分内容,葛海虹负责编写第1章和第2章,王玉晶负责编写第3章、第4章和第7章部分内容。本书编写过程中,化学品登记中心田祎、赵静、李克、王磊协助编写了第4~6章的部分内容,同时田祎还协助完成了全文校对和修改工作,在此表示衷心感谢。北京科技大学研究生曹丽霞、傅川、朱亦郡、李洋子、徐士森、高琨、王泽甲、薛秋玉、刘芳、温子龙等协助翻译和整理了大量英文资料,在此表示诚挚谢意。

书中不妥之处,敬请批评指正。

管小东

2013年2月

目 录

1 汞污染及其危害	1
1.1 汞的自然形态及特性	1
1.1.1 汞的存在形式	1
1.1.2 汞及其化合物的化学特性和毒性	2
1.1.3 汞在各圈层的迁移转化	5
1.2 汞暴露及人体健康风险	9
1.2.1 暴露途径	9
1.2.2 健康与暴露风险水平	11
1.2.3 食用鱼类的暴露风险	12
1.2.4 部分国家或地区鱼类体内的汞浓度及限值	16
1.3 生态系统风险	23
1.3.1 生态毒理效应	24
1.3.2 处于风险中的生态系统和易受影响物种	27
1.3.3 生态风险评价	30
1.4 汞污染典型案例	32
1.4.1 日本水俣病	32
1.4.2 伊拉克种子中毒事件	33
1.4.3 加拿大汞中毒事件	34
1.4.4 委内瑞拉汞污染事件	34
1.4.5 中国松花江汞污染事件	35
2 环境中汞的释放	36
2.1 自然释放源	36
2.2 人为释放源	37
2.2.1 含汞杂质物料的使用	37
2.2.2 用汞工艺和产品	39
2.2.3 其他人为汞释放源	42
2.3 人为汞排放源示例	44

2.3.1 不同环境介质的汞排放源	44
2.3.2 汞向各环境介质的释放量	46
2.4 全球和区域汞释放量	49
3 全球汞的供需与人为排放	51
3.1 汞的供应	51
3.1.1 汞矿开采	51
3.1.2 氯碱工厂废弃汞电解池中汞的收集	53
3.1.3 有色金属提炼和天然气净化的副产品	53
3.1.4 含汞产品和工艺中回收的汞	54
3.1.5 积累储存的库存汞	55
3.2 汞的贸易	56
3.2.1 汞国际贸易现状	56
3.2.2 国际汞价的变化情况	58
3.2.3 主要国家或地区的汞贸易发展情况	59
3.3 汞的需求	63
3.3.1 有意用汞产品	63
3.3.2 有意用汞工艺	68
3.3.3 全球汞需求量及趋势	70
3.4 汞的人为大气排放	73
3.4.1 燃料燃烧	73
3.4.2 金属生产	74
3.4.3 水泥生产	74
3.4.4 废物焚烧	75
3.4.5 氯碱生产	75
3.4.6 齿科汞合金材料	76
3.4.7 全球大气汞的人为排放量	76
3.5 全球汞的消费和排放格局	79
3.5.1 全球汞消费区域分布	79
3.5.2 全球大气汞排放区域分布	81
4 全球汞削减战略对策	84
4.1 应对全球汞问题的国际进程	84
4.1.1 全球汞评估	84
4.1.2 全球汞伙伴关系	86

4.1.3	汞文书谈判历程	87
4.1.4	涉汞国际公约和区域协议	94
4.2	汞削减和污染控制技术	96
4.2.1	减少汞的生产和供应	96
4.2.2	推广无汞/低汞替代产品	96
4.2.3	采用无汞替代工艺	103
4.2.4	减少汞的大气排放	104
4.2.5	无害化处理含汞废物及修复污染场地	106
4.3	主要国家对汞的管控	108
4.3.1	欧盟	110
4.3.2	美国	120
4.3.3	日本	125
4.3.4	除欧盟立法外的成员国立法	126
4.3.5	亚洲其他国家	129
4.3.6	拉美地区汞问题领域及管理情况	129
5	我国汞的供需与排放	131
5.1	汞供应来源	131
5.1.1	汞矿开采	131
5.1.2	副产品汞的生产	137
5.1.3	汞的回收	137
5.1.4	汞产量及进出口贸易	138
5.2	有意用汞的主要产品和工艺	142
5.2.1	电石法聚氯乙烯 (PVC) 生产及相关行业	142
5.2.2	含汞电池及相关行业	149
5.2.3	含汞电光源及相关行业	155
5.2.4	含汞体温计和血压计	158
5.2.5	其他用汞产品和工艺	161
5.2.6	汞需求量	161
5.3	大气汞排放源	164
5.3.1	燃煤	164
5.3.2	有色金属冶炼	167
5.3.3	水泥生产	170
5.3.4	废物焚烧	171
5.3.5	其他大气汞排放源	172

5.3.6 大气汞排放量	172
6 我国汞污染控制技术及管控措施	174
6.1 汞污染控制技术	174
6.1.1 替代技术	174
6.1.2 减排技术	181
6.1.3 汞回收及含汞三废处理处置技术	185
6.2 现行管控措施	191
6.2.1 进出口贸易管理	191
6.2.2 含汞产品的管理	191
6.2.3 用汞工艺的管理	193
6.2.4 无意排放的管理	194
6.2.5 环境与安全管理	195
7 我国汞污染防治对策建议	201
7.1 我国汞污染防治现状与趋势	201
7.1.1 汞供应现状及削减趋势	201
7.1.2 汞需求现状及削减趋势	202
7.1.3 汞减排现状及趋势	209
7.2 我国汞污染防治对策建议	210
7.2.1 我国汞污染防治面临的挑战	210
7.2.2 汞污染防治对策建议	212
参考文献	216

1 汞污染及其危害

1.1 汞的自然形态及特性

1.1.1 汞的存在形式

汞能以多种形态存在于自然环境中。一般而言，汞存在的形态可分为金属汞、无机汞和有机汞三大类，如图 1-1 所示。

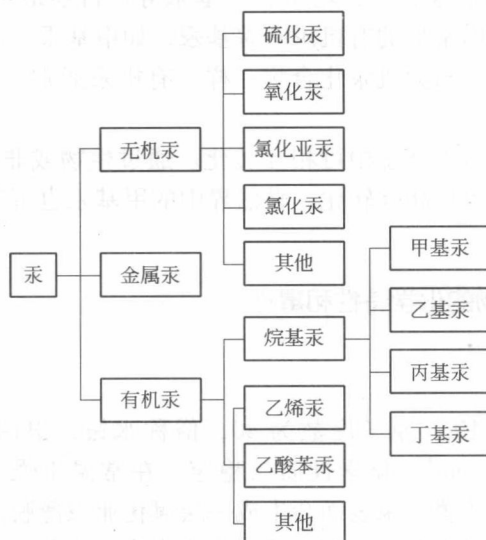


图 1-1 汞的种类

金属汞，也称元素汞，用 $\text{Hg}(0)$ 或 Hg^0 表示。金属汞在常温下是有光泽的银白色液态金属，常用为温度计指示液，也可与金、银、锌、锡、铬、铅等金属形成汞齐（也称汞剂）。金属汞沸点低，在常温下会蒸发，产生汞蒸气，且温度越高，蒸发量越大。

由于汞的特殊理化性质，自然界中几乎不存在纯净的液态金属汞，大多数情况下以汞化合物（也称汞盐）的形式存在。根据汞结合元素的不同，汞化合物又可分为无机汞化合物和有机汞化合物。在无机汞化合物中，汞可以以一价或二价形态与其他元素结合，分别用 $\text{Hg}(\text{I})$ 和 $\text{Hg}(\text{II})$ 或 Hg^+ 和 Hg^{2+} 表示。常

见的无机汞化合物有硫化汞 (HgS)、氯化亚汞 (Hg_2Cl_2)、氯化汞 (HgCl_2) 及氧化汞 (HgO) 等。这些无机汞化合物除硫化汞是红色, 遇光会变黑外, 其余大多数无机汞化合物是白色粉末或晶体。天然硫化汞主要以矿石形态存在, 是制造金属汞的主要原料, 也用于生漆、印泥、印油和绘画和医药及防腐剂等方面。氯化亚汞又称为甘汞, 曾用于制作泻剂及利尿剂等药物。氯化汞, 俗称升汞, 可用于木材和解剖标本的保存、皮革鞣制和钢铁锈蚀, 是分析化学的重要试剂, 还可作消毒剂和防腐剂。氧化汞, 亮红色或橙红色鳞片状结晶或结晶性粉末, 当粉末极细时为黄色, 质重, 无气味, 露置光线下分解成汞和氧, 主要用于电池制造。

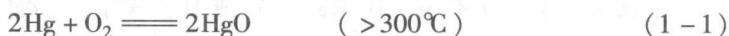
有机汞化合物是指汞与碳结合形成的化合物, 多半是由汞取代有机物中的氢、氮、卤素或其他金属原子反应而成。在自然环境中存在着许多有机汞化合物, 如二甲基汞、苯基汞、二乙基汞、甲基汞等, 目前最常见的是甲基汞。动物、植物、微生物体内常见的有机汞有烷基汞, 如甲基汞、乙基汞。此外, 还有部分芳香族烃基汞等。与无机汞化合物一样, 有机汞通常也是以汞盐形式存在, 如氯化甲基汞。

不同形态的汞在自然环境中可相互转化。通过生物或非生物的甲基化过程, 有机汞和无机汞之间可以相互转化。自然界中的甲基汞也可通过生物和化学途径降解为甲烷和金属汞。

1.1.2 汞及其化合物的化学特性和毒性

1.1.2.1 汞

汞, 化学符号为 Hg , 原子序数为 80, 俗称水银, 银白色液态金属, 易流动, 密度为 $13.5939\text{g}/\text{cm}^3$ 。化学性质较稳定, 在常温干燥空气中不易被氧化, 在潮湿的空气中长期放置, 汞表面会生成一层氧化亚汞薄膜。高温时汞会与氧气发生反应, 该反应也可由紫外线和电子轰击来激发。在加热到 300°C 以上时形成氧化汞 HgO , 若再加热到 400°C 以上时, 氧化汞会分解, 汞再度游离出来。汞在室温下可被臭氧氧化, 生成 HgO 。汞与氧气的反应方程式如下:



金属汞在常温干燥气体中表现为稳定元素, 与氢气和惰性气体亦不起反应, 但会在室温下与所有的卤素元素反应生成卤化汞。汞易与硫发生反应生成硫化物, 因此在实验室通常用硫单质去处理撒漏的汞。除硫之外, 元素硒和碲也可直接与汞起反应。氮、磷、砷、碳、硅、锆等元素不直接与汞发生反应。室温下汞对氧化物如 SO_2 、 SO_3 、 N_2O 、 NO 、 CO 、 CO_2 成惰性, 但与 NO_2 强烈反应生成亚硝酸汞, 最终生产硝酸汞。

汞与稀盐酸和稀硫酸均不发生反应，但中等浓度的盐酸（6mol/L）和硫酸（3mol/L）会与汞起轻微反应，并生成少量汞盐。热的浓硫酸会溶解汞生成 Hg_2SO_4 、 HgSO_4 和 SO_2 。汞除与热的浓硫酸发生反应外，还能与硝酸发生反应，依据反应条件的不同，可生成一系列产物：如 $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Hg}(\text{NO}_2)_2$ 、 NO 和 NO_2 等。汞与磷酸不发生反应，但与王水反应，生成氯化汞。汞通常不与碱起反应。

汞可以同某些化合物的水溶液反应，如与 KI 溶液反应生成 K_2HgI_4 ，与 ZnI_2 溶液反应生成红 HgI_2 ，也可被某些氧化剂，如过硫酸酸、碱性 $\text{Mn}(\text{VII})$ 、酸性 $\text{Cr}(\text{VI})$ 和 $\text{Fe}(\text{III})$ 等氧化为 Hg^+ 或 Hg^{2+} ，但由于 Hg^+ 化学性质不稳定，常以中间产物形态存在。此外，汞还可以溶解多种金属，如金、银、钾、钠、锌等，溶解后形成汞与这些金属的合金，俗称汞齐，又称汞合金。天然汞齐有银汞齐和金汞齐。人工制备的较多，如钠汞齐、锌汞齐、锡汞齐、钛汞齐等。当汞含量少时，汞齐一般为固态；当汞含量多时，汞齐一般为液态。

汞是一种分布广泛的重金属，其毒性效应已经过充分的科学证实。汞具有高度扩散性和脂溶性，因此其一旦进入人体血液里，很容易蓄积在脑组织中，易造成脑部的严重损害。金属汞暴露的主要途径是蒸气吸入，吸入的蒸气有 80% 左右被肺部组织吸收。汞蒸气也很容易穿过血脑屏障，造成人类的中枢神经系统损伤及行为紊乱，高浓度的汞蒸气还会造成呼吸衰竭，最终导致死亡。有关研究表明，皮肤接触液态汞后，人体的各项生物学指标水平显著提高。对于普通人来说，金属汞蒸气来源主要是口腔用的汞齐。而对于医疗工作者来说，其接触的主要是金属汞，包括仪器事故泄露的汞，主要的暴露方式是皮肤接触。对于涉汞职业工作人员，其暴露频次和暴露程度可能在某些情况下会超出普通大众许多倍。

1.1.2.2 汞的无机化合物

常见的无机汞化合物有硫化汞（ HgS ）、氯化汞（ HgCl_2 ）、氯化亚汞（ Hg_2Cl_2 ）等，其化学性质不同，但一般都具有毒性。

硫化汞，分子式为 HgS ，熔点为 583.5°C ，沸点为 584°C ，密度为 $8.1\text{g}/\text{cm}^3$ ，不溶于水、盐酸和硝酸，但溶于王水和硫化钠溶液，有毒。硫化汞有黑色和红色两种晶体，黑色硫化汞受热至 386°C 即转变为红色硫化汞。自然界存在的辰砂是红色硫化汞，又称朱砂或丹砂，是一种很高质素的颜料，常用于印泥。自古以来，对金属汞的商业开采主要来自辰砂，将其加热至 540°C 以上，就可从中提炼出金属汞。

氯化汞，俗称升汞，分子式为 HgCl_2 ，为共价型化合物，氯原子以共价键与汞原子结合成直线型分子 $\text{Cl}-\text{Hg}-\text{Cl}$ 。氯化汞为白色晶体、颗粒或粉末；熔点

为 276℃, 沸点为 302℃, 密度为 5.44g/cm³ (25℃), 有剧毒, 溶于水、醇、醚和乙酸。在水中解离度很小, 主要以 HgCl₂ 分子形式存在, 遇光逐渐分解成氯化亚汞, 且有剧毒。氯化汞可与氢氧化钠作用生成黄色沉淀。氯化汞溶液中加入过量氨水, 可得白色氯化氨基汞沉淀。氯化汞可用于木材和解剖标本的保存、皮革鞣制和钢铁锈蚀, 是分析化学的重要试剂, 医药上用作消毒剂和防腐剂, 也用作有机反应的催化剂。

氯化亚汞, 俗称甘汞, 分子式为 Hg₂Cl₂, 白色有光泽的结晶或粉末, 难溶于水、乙醇、乙醚、稀酸, 溶于浓硝酸、硫酸。氯化亚汞在 400 ~ 500℃ 时升华, 在日光下渐渐分解成氯化汞和汞, 需密闭保存。溶于浓硝酸或硫酸时, 生成相应的汞盐。氯化亚汞与氨水或碱溶液反应可生成二价汞与单质汞。同时, 也会被碱金属碘化物、溴化物或氰化物溶液分解为相应的高汞盐和汞。遇氢氧化钠和氨水颜色会变黑。氯化亚汞可用于制作饱和甘汞电极, 少量的氯化亚汞无毒, 在医药上可用作泻剂和利尿剂。

大部分的无机汞化合物都具有皮肤刺激性, 唇、舌等部位一旦接触会出现水泡或溃疡, 高浓度暴露的会引起皮疹、多汗、过敏、肌肉抽搐、体虚及高血压等症状。严重的将导致肾衰竭和胃肠损伤。无机汞化合物不能穿越血脑屏障, 但可达到肾脏, 使其严重受损。对于多数人来说, 饮食是无机汞化合物最重要的来源。但是, 对于部分人群, 使用含汞的美白面霜和香皂、在植物栽培或传统药物中使用汞, 也能造成无机汞的暴露。

1.1.2.3 汞的有机化合物

汞与碳结合形成有机化合物, 常见的有机化合物有甲基汞、二甲基汞、二乙基汞等。

甲基汞, 分子式为 CH₃Hg, 是一种具有神经毒性的环境污染物。某些生物过程和化学过程, 如细菌微生物的代谢, 可使环境中的无机汞转化为甲基汞, 易于在河流或湖泊中发现, 通过水生食物链进行累积和富集, 最终危害到处于食物链顶端的人类。20 世纪 50 年代日本所爆发的水俣病即是甲基汞中毒。

二甲基汞, 分子式为 (CH₃)₂Hg, 相对密度为 3.1874, 熔点为 -43℃ (98.7kPa)。常温常压下为无色液体, 具有挥发性, 易燃, 有毒, 易溶于乙醇和乙醚, 不溶于水。它也是已知最危险的有机汞化合物之一, 对胎儿的神经系统、智商和记忆等有危害, 数微升即可致死。

二乙基汞, 分子式为 (C₂H₅)₂Hg, 相对密度为 2.446, 具有刺激性气味的无色有毒液体。遇明火能燃烧, 能与氧化性物质发生反应。不溶于水, 微溶于乙醇, 易溶于乙醚。当受热分解或接触酸、酸气能发出有毒的汞蒸气。

有机汞化合物中, 烷基汞化合物毒性最大, 尤其是乙基汞和甲基汞, 历史上

曾用作杀虫剂。而其他有机汞化合物,如苯汞,其毒性类似于无机汞。甲基汞在有机汞化合物中占有特殊地位,是毒性最大的烷基汞化合物。甲基汞侵入人体,会破坏细胞的基本功能和代谢、破坏肝脏细胞的解毒作用,还可中断肝脏的解毒过程、损害肝脏合成蛋白质的功能。甲基汞能使细胞膜的通透性变差,从而破坏细胞离子平衡,抑制营养物质进入细胞,并引起离子渗出细胞膜,导致细胞坏死。甲基汞还引起神经系统的损害,使末梢神经中感觉神经元出现强烈的变性、脱落,产生感觉障碍。此外,甲基汞对胎儿会产生较大的毒性,脐带和胎儿脑组织中的甲基汞都比母体高,这会造成胎儿早亡或功能不全。一些研究发现,甲基汞暴露增加一点都可能引起心脑血管系统的不良反应,从而使死亡率增加。按照国际癌症研究机构所述并结合其综合评价,甲基汞化合物被认为是可能导致人类致癌的物质。

1.1.3 汞在各圈层的迁移转化

汞在自然界的分布较广,主要分布在地壳表层,但与其他元素相比,含量较少,且不能被降解。随着自然演化,各种环境介质中都可能含有汞或汞的化合物,形成汞的天然本底。汞能以0、+1、+2价的价位和不同元素结合,形成多种形态在自然界中存在。同时,受到自然环境及微生物等的作用,不同形态的汞及其化合物间可相互进行迁移或转化。本节主要介绍汞在大气圈、水圈、土壤圈中的迁移转化机理。

1.1.3.1 汞在大气圈中的迁移转化

元素汞及其多种化合物均具有较高的挥发性,在环境中易于迁移转化,特别是通过大气环流向全球各个地区扩散,并通过干、湿沉降向生态系统的各个环节渗透,进而通过食物链进入动物和人体体内,从而造成不可逆转的危害。因此,汞在大气环境中的行为对全球汞循环具有重大的影响。

大气中的汞主要来源于地表的自然源释放和人为源排放。自然源释放是指一系列涉及汞排放和再排放的自然过程,包括火山喷发、森林火灾、湖泊和海洋的去气作用、地热活动以及汞矿化带的释放等地幔和地壳物质的脱气作用,以及从表层土壤、植物表面的挥发过程。再排放是指经过沉降后的汞的再次挥发或释放。一般认为,汞自然排放的主要形态是 HgO ,但是也有其他形态的汞的排放,某些自然过程,如火山活动或者土壤侵蚀可产生与颗粒物相联系的汞。人为源主要指化石燃料的燃烧、垃圾焚烧,包括市政及医疗废物焚烧、排污、金属冶炼、制造和精炼、化工和其他用汞工业等,这些也是目前发达国家主要的汞污染排放源。自工业化开始以来,人为源排汞量与自然源释汞量相比已大大增加。各种人为活动不仅增加了汞在大气中的循环通量,同时也增加了水圈、土壤圈、生物圈

的汞负荷,改变了汞固有的生物地球化学循环特征。

大气环境中汞的存在形式有元素态(Hg^0)、水溶性无机汞化合物(Hg^{2+})、有机汞化合物和颗粒态汞,其中95%以上的是以元素态(Hg^0)形式存在,颗粒态汞只占总气态汞的0.3%~0.9%。大气中重要的有机汞化合物主要是甲基汞和二甲基汞,它们在空气中会发生光化学分解,并可随雨水带入陆地生态系统。颗粒态汞主要是以 HgO 为代表的二价无机汞化合物,通过沉降进入各圈层,参与各圈层的循环。

元素态 Hg^0 在大气中停留时间较长,并能够参与长距离的传输,这也是造成全球汞污染的一个重要因素。大气中的 Hg^0 能与 O_3 、 O 、 NO_2 、 H_2O_2 等氧化剂和卤族元素等发生氧化反应,转化为 Hg^{2+} 。与 Hg^0 相比, Hg^{2+} 在大气中的停留时间较短,从几天到几个星期不等,并趋于溶解在大气水蒸气中或吸附在雨滴、颗粒的表面,沉降过程比 Hg^0 快。这是大气汞(Hg^{2+})通过湿沉降进入陆地生态系统的主要形式。

大气中的颗粒态汞主要通过降水湿沉降的方式进入陆地与水生生态系统,除此之外,还可以经重力沉降、湍流扩散等干沉降过程沉降于陆地与水生生态系统中。颗粒物的粒径对颗粒态汞的干沉降速率有一定的影响,一般粗粒径颗粒态汞的干沉降速率大于细粒径颗粒态汞的干沉降速率。

酸沉降与大气汞沉降之间也有着某种程度的同源性和协同性。酸沉降的增加可以增加湖泊系统中总汞的输入量,即使大气中汞的浓度维持不变,酸沉降也会造成大气汞干湿沉降的增加。

1.1.3.2 汞在水体中的迁移转化

自然水体面积约占全球总面积的70%,其作为大气汞重要的“汇”,同时也是大气汞重要的“源”,因此汞在水生生态系统中的行为,在汞的生物地球化学循环演化中占有重要地位。

天然水体是由水相、固相、生物相组成的复杂体系。在这些相中,汞具有多种存在状态。在水相中,汞主要以 Hg^{2+} 、 $\text{Hg}(\text{OH})_{n(n-1)}$ 、 CH_3Hg^+ 、 $\text{CH}_3\text{Hg}(\text{OH})$ 、 CH_3HgCl 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg}^+$ 等形态存在;在固相中,主要以 Hg^{2+} 、 Hg^0 、 HgO 、 HgS 、 $\text{CH}_3\text{Hg}(\text{SR})$ 、 $(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{S}$ 等形态存在;在生物相中,主要以 Hg^{2+} 、 CH_3Hg^+ 、 CH_3HgCH_3 等形态存在。它们之间会随着环境条件的变化而发生改变。研究证明,水体中汞的存在形态会受氧化还原条件和pH值的影响,同时也受 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、DOC等有机和无机配体的影响。也有研究报道,水体中汞的存在形态还和水体温度、盐度、浊度、 O_2 浓度、总悬浮物(total suspended particulate, TSP)、沉积物以及颗粒态有机碳(particulate organic carbon, POC)含量相关。

水体中的 Hg^0 有不同的来源, 最重要的来源是 Hg^{2+} 被水中的微生物还原, 此外还来自于非生物机制, 主要是腐质酸和有机汞的分解。近来研究表明, 水体中 Hg^{2+} 的光还原是形成 Hg^0 的另一个重要机制。 Hg^0 虽稳定, 但在氯离子存在的条件下能被氧化成 Hg^{2+} 。相对于大气来说, 大部分水体具有超饱和的 Hg^0 。因此, 汞很容易从水体挥发, 这说明汞从海洋表面的挥发在全球汞循环中扮演很重要的角色, 同时也说明 Hg^0 的产生是减少下层 Hg^{2+} 甲基化的一个重要机制。

水体底部的沉积物是重要的汞贮存库, 以沉积物结合态存在的汞在一定的环境条件下, 会重新释放进入水生生态系统造成二次污染, 这一过程往往历时数十年甚至更长的时间。在水体中, 无机汞通过微生物的作用会转变成毒性更大的烷基汞。甲基汞有很强的亲脂能力, 化学性质稳定, 容易被水生生物吸收, 进而通过食物链逐级富集与转移, 威胁人类健康与安全。研究证实, 浮游动物如水蚤, 在水生食物链中对甲基汞的高度富集和传递起到重要的作用。藻类等浮游植物和水生植物可将水中的汞浓缩至 $1/17000 \sim 1/2000$; 鱼类可蓄积比周围水体环境高 1000 倍的汞, 而贝壳类从水生动植物中吸收的汞约为水中的 1000 ~ 3000 倍。汞的生物迁移过程, 实际上主要是甲基汞的迁移与累积过程。

在水环境中甲基汞的形成受到多种因素的影响。汞的生物甲基化效率取决于微生物的活性和汞的生物可利用浓度 (而不是总汞的数量), 而这些又受到温度、pH 值、氧化还原电位、无机和有机复合物等参数的制约。当 pH 值小于 5.67 时, 最佳 pH 值为 4.5, 有利于甲基汞的生成。在 pH 值大于 5.67 时, 则有利于二甲基汞的生成。甲基汞和二甲基汞之间可以相互转化, 二甲基汞在微酸性条件下可以转化为甲基汞。研究表明, 汞在海水中的甲基化速率通常比在淡水中低, 这主要是受盐以及带电荷的氯配合物和硫配合物的影响。此外, 对淡水和河口环境的研究表明, 汞的甲基化主要发生在低氧条件下, 由硫酸盐还原菌完成。如果有合适的甲基供体存在, 那么汞的纯化学甲基化也是可能的。 Hg^{2+} 在乙醛、乙醇、甲醇作用下, 经紫外线照射作用可甲基化。

自然环境中的甲基汞也可通过微生物和化学两种途径发生降解, 即脱甲基作用, 这是自然环境向大气散发汞的重要途径。甲基汞的微生物降解是一种生物酶催化分解过程, 其最终产物为 Hg^0 和甲烷, 这种反应无论是好氧或厌氧条件均可发生。已知多种细菌具有脱甲基的能力, 包括好氧菌和厌氧菌, 但脱甲基作用主要还是由好氧菌完成。甲基汞的化学降解主要是通过光化学反应发生, 经紫外线照射可分解为 $\text{CH}_3 \cdot$ 与 Hg^0 。

1.1.3.3 汞在土壤中的迁移转化

土壤作为陆生生态系统赖以生存和发展的物质基础之一, 也是汞在全球汞循

环中重要的“汇”和“源”。土壤中的汞按化学形态可分为金属汞、无机结合态汞和有机结合态汞。在正常的土壤氧化还原电位 (Eh) 和 pH 值条件下, 土壤中可能存在的无机结合态汞有 HgS 、 HgO 、 HgCO_3 、 HgHPO_4 、 HgSO_4 、 HgCl_2 、 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 等, 其中大部分化合物溶解度相对较低, 在土壤中的迁移能力很弱, 但在土壤微生物的作用下, 可向甲基汞方向转化。有机结合态汞包括烷基汞、土壤腐殖质与汞形成的配合物和有机汞农药, 如醋酸苯汞等。

在一定条件下, 土壤中各种形态的汞之间可以相互转化。大量研究表明, 这种转化特征是与土壤质地和土壤环境紧密相关的, 其中包括土壤 pH 值、Eh 值、有机质含量、微生物等因素。汞在土壤中的转化模式如图 1-2 所示。

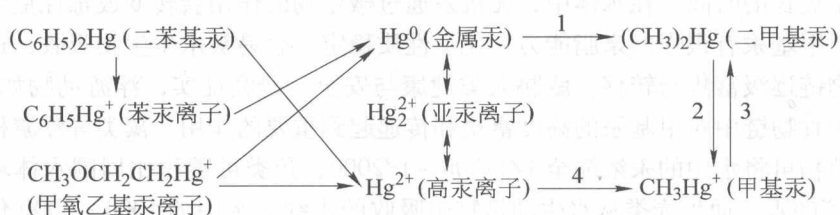


图 1-2 汞在土壤中的转化模式

1—酶的转化 (厌氧); 2—酸性环境; 3—碱性环境; 4—化学转化 (好氧)

由于土壤及其组分对汞有强烈的表面吸附和离子交换吸附作用, 土壤中的汞主要为固定态。汞进入土壤后, 95% 以上能迅速被土壤吸附或固定。 $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$ 可被带负电的土壤胶体吸附; HgCl^{3-} 可被带正电荷的土壤胶体吸附; 土壤胶体腐殖酸对汞的吸附比黏土矿物高很多, 原因是离子汞对含 S 基团有很高的亲和力。被固定的汞会受土壤种类、汞浓度、土壤性质和土壤微生物的影响, 再度释放出来, 有的呈溶解态, 有的呈挥发态。受上述原因的影响, 土壤中蓄积的汞会长时间持续地释放到地表水和其他介质中。土壤中汞的释放主要是由于土壤中微生物的还原作用、化学还原作用及甲基汞的光致还原作用, 使无机汞转化为易挥发的有机汞 (如二甲基汞) 及元素汞。元素汞 Hg^0 很容易从土壤中释放出来, 是土壤向大气释放汞的主要形态。

汞在土壤中也能够通过食物链进行迁移和富集, 使食物链各位点上的微生物、植物等受到危害。一般情况下, 植物主要是通过根系从土壤中吸收汞, 根系吸收汞后可将其运输至体内各组织。此外, 植物还可通过叶、茎的表面直接吸收大气中的汞, 植物吸收的汞也能重新释放到大气中。