



“十三五”国家重点出版物出版规划项目

持久性有机污染物

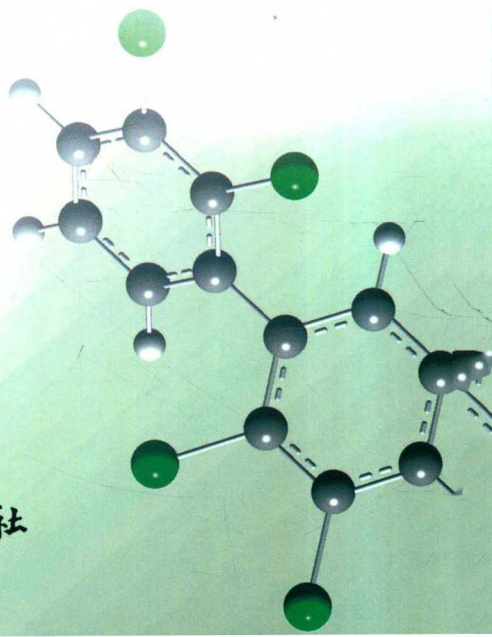
POPs 研究系列专著

汞的分子转化与长距离传输

史建波 阴永光 江桂斌/著



科学出版社





国家出版基金项目
NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

“十三五”国家重点出版物出版规划项目

持久性有机污染物

POPs 研究系列专著

汞的分子转化与长距离传输

史建波 阴永光 江桂斌/著

科学出版社

北京

内 容 简 介

汞是重金属中唯一能以气态长距离传输的全球污染物,具有特殊的物理化学性质。分子转化和长距离传输是汞的两个重要特征,各形态汞之间的转化直接影响其环境行为及毒性,而长距离传输导致汞污染在全球范围广泛分布,并对环境和人体健康造成潜在危害。本书系统总结了有关汞的氧化/还原、甲基化/去甲基化、大气长距离传输、高山及极地地区生物地球化学循环等方面研究进展,同时介绍了同位素技术在汞分子转化及长距离传输研究中的应用。

本书可供环境化学、地球科学、污染控制及环境管理等相关领域的科研和技术人员参考,也可作为相关学科本科生及研究生的学习参考书。

审图号: GS(2019)2415 号

图书在版编目(CIP)数据

汞的分子转化与长距离传输/史建波,阴永光,江桂斌著. —北京:科学出版社, 2019.7

(持久性有机污染物(POPs)研究系列专著)

“十三五”国家重点出版物出版规划项目 国家出版基金项目

ISBN 978-7-03-061905-1

I. ①汞… II. ①史… ②阴… ③江… III. ①汞污染—污染控制
IV. ①X5

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2019) 第 147039 号

责任编辑: 朱 丽 杨新政 / 责任校对: 杜子昂

责任印制: 肖 兴 / 封面设计: 黄华斌

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京画中画印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2019 年 7 月第 一 版 开本: 720×1000 1/16

2019 年 7 月第一次印刷 印张: 20 插页: 4

字数: 403 000

定价: 138.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《持久性有机污染物 (POPs) 研究系列专著》

丛书编委会

主 编 江桂斌

编 委 (按姓氏汉语拼音排序)

蔡亚岐 陈景文 李英明 刘维屏

刘咸德 麦碧嫻 全 燮 阮 挺

王亚韡 吴永宁 尹大强 余 刚

张爱茜 张 干 张庆华 郑明辉

周炳升 周群芳 朱利中

丛 书 序

持久性有机污染物 (persistent organic pollutants, POPs) 是指在环境中难降解 (滞留时间长)、高脂溶性 (水溶性很低), 可以在食物链中累积放大, 能够通过蒸发-冷凝、大气和水等的输送而影响到区域和全球环境的一类半挥发性且毒性极大的污染物。POPs 所引起的污染问题是影响全球与人类健康的重大环境问题, 其科学研究的难度与深度, 以及污染的严重性、复杂性和长期性远远超过常规污染物。POPs 的分析方法、环境行为、生态风险、毒理与健康效应、控制与削减技术的研究是最近 20 年来环境科学领域持续关注的一个最重要的热点问题。

近代工业污染催生了环境科学的发展。1962 年, *Silent Spring* 的出版, 引起学术界对滴滴涕 (DDT) 等造成的野生生物发育损伤的高度关注, POPs 研究随之成为全球关注的热点领域。1996 年, *Our Stolen Future* 的出版, 再次引发国际学术界对 POPs 类环境内分泌干扰物的环境健康影响的关注, 开启了环境保护研究的新历程。事实上, 国际上环境保护经历了从常规大气污染物 (如 SO_2 、粉尘等)、水体常规污染物 [如化学需氧量 (COD)、生化需氧量 (BOD) 等] 治理和重金属污染控制发展到痕量持久性有机污染物削减的循序渐进过程。针对全球范围内 POPs 污染日趋严重的现实, 世界许多国家和国际环境保护组织启动了若干重大研究计划, 涉及 POPs 的分析方法、生态毒理、健康危害、环境风险理论和先进控制技术。研究重点包括: ① POPs 污染源解析、长距离迁移传输机制及模型研究; ② POPs 的毒性机制及健康效应评价; ③ POPs 的迁移、转化机理以及多介质复合污染机制研究; ④ POPs 的污染削减技术以及高风险区域修复技术; ⑤ 新型污染物的检测方法、环境行为及毒性机制研究。

20 世纪国际上发生过一系列由于 POPs 污染而引发的环境灾难事件 (如意大利 Seveso 化学污染事件、美国拉布卡纳尔镇污染事件、日本和中国台湾米糠油事件等), 这些事件给我们敲响了 POPs 影响环境安全与健康的警钟。1999 年, 比利时鸡饲料二噁英类污染波及全球, 造成 14 亿欧元的直接损失, 导致该国政局不稳。

国际范围内针对 POPs 的研究, 主要包括经典 POPs (如二噁英、多氯联苯、含氯杀虫剂等) 的分析方法、环境行为及风险评估等研究。如美国 1991~2001 年的二噁英类化合物风险再评估项目, 欧盟、美国环境保护署 (EPA) 和日本环境厅先后启动了环境内分泌干扰物筛选计划。20 世纪 90 年代提出的蒸馏理论和蚂蚱跳效应较好地解释了工业发达地区 POPs 通过水、土壤和大气之间的界面交换而长距离

迁移到南北极等极地地区的现象,而之后提出的山区冷捕集效应则更加系统地解释了高山地区随着海拔的增加其环境介质中 POPs 浓度不断增加的迁移机理,从而为 POPs 的全球传输提供了重要的依据和科学支持。

2001 年 5 月,全球 100 多个国家和地区的政府组织共同签署了《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》(简称《斯德哥尔摩公约》)。目前已有包括我国在内的 179 个国家和地区加入了该公约。从缔约方的数量上不仅能看出公约的国际影响力,也能看出世界各国对 POPs 污染问题的重视程度,同时也标志着在世界范围内对 POPs 污染控制的行动从被动应对到主动防御的转变。

进入 21 世纪之后,随着《斯德哥尔摩公约》进一步致力于关注和讨论其他同样具 POPs 性质和环境生物行为的有机污染物的管理和控制工作,除了经典 POPs,对于一些新型 POPs 的分析方法、环境行为及界面迁移、生物富集及放大,生态风险及环境健康也越来越成为环境科学研究的热点。这些新型 POPs 的共有特点包括:目前为正在大量生产使用的化合物、环境存量较高、生态风险和健康风险的数据积累尚不能满足风险管理等。其中两类典型的化合物是以多溴二苯醚为代表的溴系阻燃剂和以全氟辛基磺酸盐(PFOS)为代表的全氟化合物,对于它们的研究论文在过去 15 年呈现指数增长趋势。如有关 PFOS 的研究在 Web of Science 上搜索结果为从 2000 年的 8 篇增加到 2013 年的 323 篇。随着这些新增 POPs 的生产和使用逐步被禁止或限制使用,其替代品的风险评估、管理和控制也越来越受到环境科学研究的关注。而对于传统的生态风险标准的进一步扩展,使得大量的商业有机化学品的安全评估体系需要重新调整。如传统的以鱼类为生物指示物的研究认为污染物在生物体中的富集能力主要受控于化合物的脂-水分配,而最近的研究证明某些低正辛醇-水分配系数、高正辛醇-空气分配系数的污染物(如 HCHs)在一些食物链特别是在陆生生物链中也表现出很高的生物放大效应,这就向如何修订污染物的生态风险标准提出了新的挑战。

作为一个开放式的公约,任何一个缔约方都可以向公约秘书处提交意在将某一化合物纳入公约受控的草案。相应的是,2013 年 5 月在瑞士日内瓦举行的缔约方大会第六次会议之后,已在原先的包括二噁英等在内的 12 类经典 POPs 基础上,新增 13 种包括多溴二苯醚、全氟辛基磺酸盐等新型 POPs 成为公约受控名单。目前正在进行公约审查的候选物质包括短链氯化石蜡(SCCPs)、多氯萘(PCNs)、六氯丁二烯(HCBD)及五氯苯酚(PCP)等化合物,而这些新型有机污染物在我国均有一定规模的生产和使用。

中国作为经济快速增长的发展中国家,目前正面临比工业发达国家更加复杂的环境问题。在前两类污染物尚未完全得到有效控制的同时,POPs 污染控制已成为我国迫切需要解决的重大环境问题。作为化工产品大国,我国新型 POPs 所引起的环境污染和健康风险问题比其他国家更为严重,也可能存在国外不受关注但在我国

环境介质中广泛存在的新型污染物。对于这部分化合物所开展的研究工作不但能够为相应的化学品管理提供科学依据,同时也可为我国履行《斯德哥尔摩公约》提供重要的数据支持。另外,随着经济快速发展所产生的污染所致健康问题在我国的集中显现,新型 POPs 污染的毒性与健康危害机制已成为近年来相关研究的热点问题。

随着 2004 年 5 月《斯德哥尔摩公约》正式生效,我国在国家层面上启动了对 POPs 污染源的研究,加强了 POPs 研究的监测能力建设,建立了几十个高水平专业实验室。科研机构、环境监测部门和卫生部门都先后开展了环境和食品中 POPs 的监测和控制措施研究。特别是最近几年,在新型 POPs 的分析方法学、环境行为、生态毒理与环境风险,以及新污染物发现等方面进行了卓有成效的研究,并获得了显著的研究成果。如在电子垃圾拆解地,积累了大量有关多溴二苯醚(PBDEs)、二噁英、溴代二噁英等 POPs 的环境转化、生物富集/放大、生态风险、人体赋存、母婴传递乃至人体健康影响等重要数据,为相应的管理部门提供了重要的科学支撑。我国科学家开辟了发现新 POPs 的研究方向,并连续在环境中发现了系列新型有机污染物。这些新 POPs 的发现标志着我国 POPs 研究已由全面跟踪国外提出的目标物,向发现并主动引领新 POPs 研究方向发展。在机理研究方面,率先在珠穆朗玛峰、南极和北极地区“三极”建立了长期采样观测系统,开展了 POPs 长距离迁移机制的深入研究。通过大量实验数据证明了 POPs 的冷捕集效应,在新的源汇关系方面也有所发现,为优化 POPs 远距离迁移模型及认识 POPs 的环境归宿做出了贡献。在污染物控制方面,系统地摸清了二噁英类污染物的排放源,获得了我国二噁英类排放因子,相关成果被联合国环境规划署《全球二噁英类污染源识别与定量技术导则》引用,以六种语言形式全球发布,为全球范围内评估二噁英类污染来源提供了重要技术参数。以上有关 POPs 的相关研究是解决我国国家环境安全问题的重大需求、履行国际公约的重要基础和我国在国际贸易中取得有利地位的重要保证。

我国 POPs 研究凝聚了一代代科学家的努力。1982 年,中国科学院生态环境研究中心发表了我国二噁英研究的第一篇中文论文。1995 年,中国科学院武汉水生生物研究所建成了我国第一个装备高分辨色谱/质谱仪的标准二噁英分析实验室。进入 21 世纪,我国 POPs 研究得到快速发展。在能力建设方面,目前已经建成数十个符合国际标准的高水平二噁英实验室。中国科学院生态环境研究中心的二噁英实验室被联合国环境规划署命名为“Pilot Laboratory”。

2001 年,我国环境内分泌干扰物研究的第一个“863”项目“环境内分泌干扰物的筛选与监控技术”正式立项启动。随后经过 10 年 4 期“863”项目的连续资助,形成了活体与离体筛选技术相结合,体外和体内测试结果相互印证的分析内分泌干扰物研究方法体系,建立了有中国特色的环境内分泌污染物的筛选与研究规范。

2003 年,我国 POPs 领域第一个“973”项目“持久性有机污染物的环境安全、演变趋势与控制原理”启动实施。该项目集中了我国 POPs 领域研究的优势队伍,

围绕 POPs 在多介质环境的界面过程动力学、复合生态毒理效应和焚烧等处理过程中 POPs 的形成与削减原理三个关键科学问题,从复杂介质中超痕量 POPs 的检测和表征方法学;我国典型区域 POPs 污染特征、演变历史及趋势;典型 POPs 的排放模式和运移规律;典型 POPs 的界面过程、多介质环境行为;POPs 污染物的复合生态毒理效应;POPs 的削减与控制原理以及 POPs 生态风险评价模式和预警方法体系七个方面开展了富有成效的研究。该项目以我国 POPs 污染的演变趋势为主,基本摸清了我国 POPs 特别是二噁英排放的行业分布与污染现状,为我国履行《斯德哥尔摩公约》做出了突出贡献。2009 年,POPs 项目得到延续资助,研究内容发展到以 POPs 的界面过程和毒性健康效应的微观机理为主要目标。2014 年,项目再次得到延续,研究内容立足前沿,与时俱进,发展到了新型持久性有机污染物。这 3 期“973”项目的立项和圆满完成,大大推动了我国 POPs 研究为国家目标服务的能力,培养了大批优秀人才,提高了学科的凝聚力,扩大了我国 POPs 研究的国际影响力。

2008 年开始的“十一五”国家科技支撑计划重点项目“持久性有机污染物控制与削减的关键技术与对策”,针对我国持久性有机物污染物控制关键技术的科学问题,以识别我国 POPs 环境污染现状的背景水平及制订优先控制 POPs 国家名录,我国人群 POPs 暴露水平及环境与健康效应评价技术,POPs 污染控制新技术与新材料开发,焚烧、冶金、造纸过程二噁英类减排技术,POPs 污染场地修复,废弃 POPs 的无害化处理,适合中国国情的 POPs 控制战略研究为主要内容,在废弃物焚烧和冶金过程烟气减排二噁英类、微生物或植物修复 POPs 污染场地、废弃 POPs 降解的科研与实践方面,立足自主创新和集成创新。项目从整体上提升了我国 POPs 控制的技术水平。

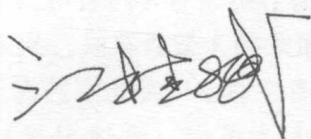
目前我国 POPs 研究在国际 SCI 收录期刊发表论文的数量、质量和引用率均进入国际第一方阵前列,部分工作在开辟新的研究方向、引领国际研究方面发挥了重要作用。2002 年以来,我国 POPs 相关领域的研究多次获得国家自然科学奖励。2013 年,中国科学院生态环境研究中心 POPs 研究团队荣获“中国科学院杰出科技成就奖”。

我国 POPs 研究开展了积极的全方位的国际合作,一批中青年科学家开始在国际学术界崭露头角。2009 年 8 月,第 29 届国际二噁英大会首次在中国举行,来自世界上 44 个国家和地区的近 1100 名代表参加了大会。国际二噁英大会自 1980 年召开以来,至今已连续举办了 38 届,是国际上有关持久性有机污染物(POPs)研究领域影响最大的学术会议,会议所交流的论文反映了当时国际 POPs 相关领域的最新进展,也体现了国际社会在控制 POPs 方面的技术与政策走向。第 29 届国际二噁英大会在我国的成功召开,对提高我国持久性有机污染物研究水平、加速国际化进程、推进国际合作和培养优秀人才等方面起到了积极作用。近年来,我国科学家

多次应邀在国际二噁英大会上作大会报告和大会总结报告,一些高水平研究工作产生了重要的学术影响。与此同时,我国科学家自己发起的 POPs 研究的国内外学术会议也产生了重要影响。2004 年开始的“International Symposium on Persistent Toxic Substances”系列国际会议至今已连续举行 14 届,近几届分别在美国、加拿大、中国香港、德国、日本等国家和地区召开,产生了重要学术影响。每年 5 月 17~18 日定期举行的“持久性有机污染物论坛”已经连续 12 届,在促进我国 POPs 领域学术交流、促进官产学研结合方面做出了重要贡献。

本丛书《持久性有机污染物 (POPs) 研究系列专著》的编撰,集聚了我国 POPs 研究优秀科学家群体的智慧,系统总结了 20 多年来我国 POPs 研究的历史进程,从理论到实践全面记载了我国 POPs 研究的发展足迹。根据研究方向的不同,本丛书将系统地对 POPs 的分析方法、演变趋势、转化规律、生物累积/放大、毒性效应、健康风险、控制技术以及典型区域 POPs 研究等工作加以总结和理论概括,可供广大科技人员、大专院校的研究生和环境管理人员学习参考,也期待它能在 POPs 环保宣教、科学普及、推动相关学科发展方面发挥积极作用。

我国的 POPs 研究方兴未艾,人才辈出,影响国际,自树其帜。然而,“行百里者半九十”,未来事业任重道远,对于科学问题的认识总是在研究的不断深入和不断学习中提高。学术的发展是永无止境的,人们对 POPs 造成的环境问题科学规律的认识也是不断发展和提高的。受作者学术和认知水平限制,本丛书可能存在不同形式的缺憾、疏漏甚至学术观点的偏颇,敬请读者批评指正。本丛书若能对读者了解并把握 POPs 研究的热点和前沿领域起到抛砖引玉作用,激发广大读者的研究兴趣,或讨论或争论其学术精髓,都是作者深感欣慰和至为期盼之处。



2017 年 1 月于北京

前 言

汞是重金属中唯一能以气态长距离传输的全球污染物，其环境行为与其他重金属显著不同。同时，汞化合物具有持久性有机污染物 (POPs) 的四大特征：持久性、长距离传输、高毒性和生物累积，可以看作是一类“特殊”的 POPs。鉴于汞化合物特殊的物理化学性质及环境行为，经过 5 次政府间谈判委员会会议讨论，最终在 2013 年 1 月达成一项专门针对汞的国际公约——《关于汞的水俣公约》(简称《水俣公约》)，标志着汞污染已成为当前重要的全球环境问题。

我国是汞使用量和排放量最大的国家，每年通过人为活动向大气排放的汞量为 500~700 t，约占全球人为排放量的 30% 左右。如此大量排放的汞在环境中的分布、迁移、转化以及归宿尚不完全清楚，对我国乃至全球造成的环境和健康影响仍不可预知。中国科学院生态环境研究中心是国内较早开展汞污染研究的单位之一，早在 20 世纪 70 年代就对蓟运河、第二松花江等区域的汞污染开展了深入研究。作者所在课题组在 80 年代末建立了气相色谱-原子吸收在线联用系统，应用于环境和生物样品中汞的形态分析研究，并于大气样品中发现了二甲基汞。近年来，课题组在汞的形态分析方法、联用仪器、区域污染、分子转化过程及同位素技术等方面开展持续研究，积累了丰富的经验。

分子转化和长距离传输是汞的两个重要特征。汞的毒性并不完全取决于其总量，而是与其存在的形态密切相关。环境中的汞可以无机和有机多种形态存在，通常有机汞的毒性和生物可利用性远大于无机汞，甲基汞是已知毒性最大的汞形态，也是环境和生物体中分布最广、最主要的有机汞形态。大气、土壤和水体中各种汞形态之间可通过生物作用或者化学过程发生相互转化 (氧化/还原、甲基化/去甲基化等)，由于各形态汞化合物的环境行为和毒性存在显著差异，其形态转化必然影响汞的生物地球化学循环及毒性。

早期发生的汞污染事件大部分是由化工过程使用和排放汞造成的，属于区域性污染。但随着经济的发展，燃煤、金属冶炼和水泥生产等无意排放逐渐成为环境中汞的主要人为源。由于汞的长距离传输，即使在没有明显汞污染源的高山 (如青藏高原) 和极地地区，也检测到汞的污染，全球大气、水和土壤中汞含量显著升高，对环境和人体健康造成潜在危害。因此，汞污染已不再是区域性的问题，需要更多地从全球污染物角度去认识汞污染并采取措施。

因此，本书围绕汞的这两个重要特征，系统总结了近年来在汞的氧化/还原、

甲基化/去甲基化、大气长距离传输、高山及极地地区生物地球化学循环等方面的研究进展，同时介绍了同位素技术在汞分子转化及长距离传输研究中的应用。

全书共7章。第1章由中国科学院生态环境研究中心史建波和江桂斌撰写，第2章由中国科学院生态环境研究中心阴永光、史建波和胡立刚撰写，第3章由南开大学张彤、华中农业大学刘玉荣和南京大学钟寰撰写，第4章由天津大学孙若愚撰写，第5章由中国科学院地球化学研究所付学吾撰写，第6章由中国科学院青藏高原研究所张强弓撰写，第7章由中国海洋大学李雁宾撰写。江桂斌院士全程参与了书稿的策划和统稿工作。科学出版社朱丽和杨新改对本书进行了认真细致的编校工作。在此向所有参与本书撰写和出版的人员表示衷心的感谢！

由于汞污染的复杂性以及作者的认知局限，书中内容难免有疏漏和不妥之处，敬请广大读者批评指正。

作者

2019年5月于北京

目 录

丛书序

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 汞的物理化学性质	1
1.2 汞的毒性	2
1.2.1 甲基汞的毒性效应	2
1.2.2 无机汞的毒性效应	3
1.3 汞的形态与分子转化	4
1.3.1 汞的氧化与还原	5
1.3.2 汞的甲基化与去甲基化	6
1.4 汞的长距离传输	6
1.5 汞污染与《关于汞的水俣公约》	8
1.5.1 汞的使用与排放	8
1.5.2 汞污染	10
1.5.3 《关于汞的水俣公约》	11
1.6 我国汞研究进展与挑战	12
参考文献	15
第 2 章 汞的氧化与还原	19
2.1 单质汞、氧化态汞与汞的循环	19
2.2 汞的化学氧化与生物氧化	20
2.2.1 大气气相汞化学氧化	20
2.2.2 大气水相汞氧化	25
2.2.3 汞氧化与大气汞“亏损”事件	27
2.2.4 表层水汞化学氧化	28
2.2.5 土壤中汞的氧化	31
2.2.6 冰雪中汞的氧化	31
2.2.7 冰冻引发汞的氧化	32
2.2.8 汞氧化过程的生物作用	33

2.3 汞的化学与生物还原	35
2.3.1 大气气相汞化学还原	35
2.3.2 大气水相汞化学还原	36
2.3.3 表层水均相汞还原	39
2.3.4 表层水非均相汞还原	45
2.3.5 土壤表面汞的还原	47
2.3.6 底泥中汞的还原	52
2.3.7 冰雪中汞的还原	52
2.3.8 汞还原过程的生物作用	55
2.4 展望	59
参考文献	59
第3章 汞的甲基化与去甲基化	82
3.1 甲基汞的物理化学性质	82
3.2 甲基汞的人体暴露与健康风险	83
3.3 甲基汞的环境行为与归趋	85
3.3.1 甲基汞的环境分布	85
3.3.2 甲基汞的生物积累与放大效应	94
3.4 汞的甲基化研究	99
3.4.1 汞的微生物甲基化	99
3.4.2 汞的非生物甲基化过程	108
3.5 甲基汞的去甲基化	110
3.5.1 甲基汞的微生物去甲基化	110
3.5.2 甲基汞在其他生物体内的去甲基化过程	111
3.5.3 甲基汞的非生物去甲基化过程	112
3.6 展望	117
参考文献	118
第4章 同位素技术在汞分子转化及区域传输研究中的应用	139
4.1 汞同位素分馏的基本概念和理论	139
4.1.1 质量分馏	141
4.1.2 非质量分馏	142
4.2 汞分子转化过程中同位素分馏规律及应用	144
4.2.1 汞在无机转化过程中的同位素分馏规律	148
4.2.2 汞在无机-有机转化过程中的同位素分馏规律	150
4.2.3 汞分子转化过程中同位素分馏效应的应用	152

4.3 汞同位素在大气汞转化和跨区域传输方面的应用	155
4.3.1 大气形态汞同位素样品的采集与预处理技术	155
4.3.2 实地观测的大气形态汞同位素组成	157
4.3.3 人为/自然源大气汞排放的同位素数据库	163
4.3.4 大气形态汞转化过程中的同位素分馏效应	169
4.3.5 大气形态汞同位素组成对汞来源的解析	174
4.4 基于汞同位素的全球汞循环传输模型	176
参考文献	177
第5章 大气汞的长距离传输	185
5.1 大气汞形态和理化性质	185
5.1.1 大气汞形态分类	185
5.1.2 大气汞物理化学性质和形态转化	186
5.1.3 不同形态大气汞测定方法	191
5.2 大气汞的来源和分布特征	194
5.2.1 大气汞的来源	194
5.2.2 全球大气汞区域分布特征	195
5.2.3 我国大气汞区域分布特征	198
5.3 大气汞长距离传输研究方法	201
5.3.1 基于监测数据的源汇关系模型	201
5.3.2 区域大气汞循环模型	205
5.3.3 全球大气汞循环模型	206
5.4 国内外大气汞长距离传输研究进展	207
5.4.1 我国大气汞传输过程和特征	207
5.4.2 亚洲其他地区大气汞传输过程和特征	214
5.4.3 北美大气汞传输过程和特征	216
5.4.4 欧洲大气汞传输过程和特征	219
5.4.5 其他地区大气汞长距离传输过程和特征	221
5.5 展望	222
参考文献	223
第6章 高山地区汞的生物地球化学循环	239
6.1 高山地区生态环境与汞的生物地球化学循环	239
6.1.1 高山地区生态环境	239
6.1.2 高山地区汞的生物地球化学循环	240
6.2 高山地区汞的重要环境行为	240

6.2.1	大气汞形态和特征	240
6.2.2	大气汞沉降	243
6.2.3	海拔梯度分布及效应	246
6.3	高山地区汞的历史记录	248
6.3.1	湖泊沉积物	248
6.3.2	冰芯	250
6.3.3	其他环境介质	253
6.3.4	高山多环境介质汞历史记录的集成研究	254
6.4	高山地区汞的关键生物地球化学过程	255
6.4.1	山地冰川消融和汞的迁移释放	255
6.4.2	冻土的汞库效应	258
6.4.3	高山森林汞的生物地球化学过程	260
6.5	高山汞循环的复杂性及其变化趋势	262
6.5.1	高山地区汞循环的复杂性和重要性	262
6.5.2	高山地区汞循环的变化趋势	263
6.5.3	高山地区汞循环研究的未来趋势	264
	参考文献	264
第7章	极地地区汞的生物地球化学循环	272
7.1	极地地区汞的主要来源	272
7.1.1	极地汞的主要来源与收支	272
7.1.2	极地大气汞“亏损”事件对汞输入贡献	273
7.2	极地地区环境介质中汞的分布与影响因素	275
7.2.1	极地地区大气汞及其影响因素	275
7.2.2	极地地区陆地和水环境汞及其影响因素	282
7.2.3	极地地区生物及人体中汞及其影响因素	284
7.3	极地地区汞的关键生物地球化学过程	285
7.3.1	汞大气化学过程	285
7.3.2	水环境汞关键生物地球化学过程	286
7.3.3	雪、海冰中汞生物地球化学过程	289
7.4	展望	290
	参考文献	290
	附录 缩略语(英汉对照)	301
	索引	303
	彩图	

第 1 章 绪 论

本章导读

- 汞是常温常压下唯一以液态存在的金属，具有特殊的物理化学性质。
- 汞的毒性与其形态密切相关，不同形态在环境中可以发生相互转化。
- 汞可以随大气进行长距离传输，为一种全球污染物。重点介绍汞的使用、排放及全球污染。
- 《关于汞的水俣公约》的签署使我国汞污染研究与控制面临国内环境保护和国际履约的双重压力。

1.1 汞的物理化学性质

汞，俗称水银，元素符号为 Hg，在元素周期表中位于第 6 周期，第 II B 族，原子序数为 80。汞是常温常压下唯一以液态存在的金属，沸点为 356.6°C ，熔点为 -38.87°C ，密度为 13.59 g/cm^3 。这些特性使得元素汞易于进入气相，并随大气环流进行长距离传输和全球分布。

汞是一种自然产生的地壳元素，在各种环境和生物介质（如岩石、土壤、大气、水和生物）中都有广泛的存在。作为一种剧毒非必需元素，汞在地壳中的平均含量很小，被认为是稀有金属。它有 7 种稳定同位素，平均丰度分别为： ^{196}Hg (0.15%)、 ^{198}Hg (9.97%)、 ^{199}Hg (16.87%)、 ^{200}Hg (23.10%)、 ^{201}Hg (13.18%)、 ^{202}Hg (29.86%)、 ^{204}Hg (6.87%) (Cohen et al., 2008)。

单质汞的化学性质较为稳定，其金属活性低于锌和镉，不能与大多数的酸（例如稀硫酸）和碱等发生反应；但是氧化性较强的酸，例如浓硫酸、浓硝酸和王水可以溶解汞从而形成+1 价或+2 价的硫酸盐、硝酸盐和氯化物。除了氧化性酸，汞还可以与一些强氧化剂如氯气等发生反应生成相应的含汞盐类。汞具有强烈的亲硫性和亲铜性，在常温下即可与硫或铜单质发生化合反应生成稳定的化合物，汞与单质硫反应会生成硫化汞（俗称朱砂或辰砂），在实验室中通常利用这一反应

去处理泄漏的汞。此外，汞易与大部分普通金属（如金、银、钠、铝、锰、铜和锌等）形成合金，这些汞合金统称为汞齐。例如，当汞和铝的纯金属接触时，它们易于形成铝汞齐，由于铝汞齐可以破坏金属铝的氧化层，所以即使很少量的汞也能严重腐蚀金属铝；而钠汞齐是有机合成中常用的还原剂，也被用于高压钠灯中。

1.2 汞的毒性

汞是一种具有持久性的高毒性物质，它具有极强的遗传毒性和神经毒性，严重时可导致人体行动迟缓、记忆力衰减和语言功能障碍等，并可以在母婴之间传递从而对新生儿产生严重的毒性作用。汞化合物对生物体的毒性不仅与其存在形态密切相关，也与暴露的浓度、途径以及生物体自身的特征差异有关。汞及其化合物很容易与一些含硫的基团如巯基、二巯基等结合，因此各种形态的汞在进入生物体后可使蛋白质的三级、四级结构发生改变从而在生物体的各个水平（亚细胞、细胞、组织、器官、个体）产生毒性作用。环境中的汞可以分为无机汞（如汞单质、含汞盐类等）和有机汞（如甲基汞、乙基汞和苯基汞等）。整体看来，有机汞的毒性显著高于无机汞，其中甲基汞被认为是毒性最大的汞形态。

1.2.1 甲基汞的毒性效应

甲基汞具有较强的急性毒性[啮齿动物半数致死量(median lethal dose, LD_{50})约为 10~40 mg/kg 体重(JECFA, 2004)]、肾毒性、肝毒性、神经毒性、生殖毒性、发育毒性和免疫毒性等，并可能具有致癌性。甲基汞对人体最主要的致毒机制是作用于神经系统而引起神经毒性和神经发育毒性(JECFA, 2000; WHO, 1990)，以及生殖毒性、免疫毒性和心脏/心血管毒性(Choi et al., 2009; Grandjean et al., 2004; JECFA, 2004; Stern, 2005)。而且，甲基汞对成人和儿童的毒性效应有所不同(JECFA, 2000, 2004; WHO, 1990)，胎儿以及儿童处于发育中的中枢神经系统比成年人的神经系统对甲基汞毒性损伤更为敏感(WHO, 1990)。出生前的甲基汞暴露，会影响胎儿神经元的正常发育，进而改变大脑结构、减小脑体积；甲基汞也可能在中枢神经系统形成的关键期通过抑制微管系统的功能而影响细胞分裂，从而抑制大脑的正常发育(WHO, 1990)。此外，甲基汞的毒性作用可能存在潜伏期，使得甲基汞对儿童发育影响的表现更为复杂(Davidson et al., 2006)，成年后的某些神经认知功能障碍甚至可能与出生前甲基汞暴露有关(Debes et al., 2016; Oulhote et al., 2017)。

甲基汞可以经消化道、呼吸道和皮肤黏膜等方式进入生物体，并随血液传输到达各个组织器官。此外，甲基汞有很强的生物富集和生物放大能力，可以沿食