

【编者按】中国矿物岩石地球化学学会自 1978 年成立的 30 多年来,有一个很好的对学科发展“十年一回顾”的传统。进入 21 世纪的十年来,我国在矿物学、岩石学、地球化学、沉积学及其相关学科的研究中都有了长足的进展,在一些领域还有某些重大的突破;及时系统地进行综合总结和展望,对促进学科发展无疑有着十分重要的意义。学会第七届理事会拟继续这一工作,组织编纂《21 世纪前十年学科进展的回顾与展望》的文集;所有文章将先在《矿物岩石地球化学通报》上刊出,待后再辑册出版。本刊从 2012 年第 3 期开始陆续刊登该文集的系列文章,以飨读者。

汞的环境地球化学研究进展

冯新斌¹, 陈玖斌¹, 付学吾¹, 胡海燕¹, 李平¹, 仇广乐¹,
闫海鱼¹, 尹润生², 张华¹, 朱伟^{1, 3}

1. 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 550002; 2. 中国科学院 地球化学研究所, 矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002; 3. 中国科学院大学 研究生院, 北京 100049

摘要:汞是一种全球性污染物,旨在全球范围内控制和削减人为汞排放和汞产品使用的国际汞公约将于 2013 年 10 月在日本的水俣市签订实施。本文从当前国际学术界针对大气汞来源和迁移转化规律、水生生态系统汞的生物地球化学循环演化、污染场地汞的生物地球化学、汞与硒相互作用、微生物与汞相互作用、人体汞暴露的危害和汞同位素环境地球化学等方面获得的最新进展进行了系统论述,指出了当前开展汞在环境中的生物地球化学研究中存在着的缺乏全球尺度对大气的迁移转化规律的认识、气候变暖条件下大气汞沉降对汞甲基化影响与生物甲基汞累积机制、微生物与汞在环境中的相互作用关系以及长期低剂量汞暴露健康风险评价等薄弱环节,并对新兴的非传统汞同位素技术研究领域进行了展望。

关键词:汞;环境地球化学;同位素;来源

中图分类号:P595 文献标识码:A 文章编号:1007-2802(2013)05-0503-28

Progresses on Environmental Geochemistry of Mercury

FENG Xin-bin¹, CHEN Jiu-bin¹, FU Xue-wu¹, HU Hai-yan¹, LI Ping¹, QIU Guang-le¹,
YAN Hai-yu¹, YIN Run-sheng², ZHANG Hua¹, ZHU Wei^{1,3}

1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Mercury is a global pollutant and the Minamata Convention on Mercury aiming to globally controlling and reducing of Hg in the environment is going to be signed and implemented in October 2013 in Minamata City, Japan. In the paper, the research progresses on atmospheric Hg sources and its transportation, environmental geochemistry cycling of Hg in aquatic ecosystems, biogeochemistry of Hg at contaminated sites, interactions between selenium and Hg, interactions between microbes and Hg, risks of human Hg exposure, and environmental geochemistry of Hg isotopes were thoroughly overviewed. The lacks of knowledge pertaining to global scale transportation of atmospheric Hg, impacts of climate warming on methylation of deposited atmospheric Hg as well as mechanisms of generated methylmercury bioaccumulation, environmental interactions between microbes and Hg, and risks assess-

收稿日期:2013-04-12 收到,06-14 改回

基金项目:国家重点基础研究发展规划项目(2013CB430000)

第一作者简介:冯新斌(1968-),男,研究员,研究方向:汞的生物地球化学. E-mail:fengxinbin@vip.skleg.cn.

ment of long term and low dose Hg exposure were indicated. Finally, the prospects of Hg isotope techniques in the environment were made.

Key words: mercury; environmental geochemistry; isotopes; sources

汞是毒性最强的重金属污染物之一,已被我国和联合国环境规划署、世界卫生组织、欧盟及美国环境保护署等机构列为优先控制污染物。汞污染的严重性和复杂性远远超过常规污染物,甚至在某些方面超过持久性有机污染物。汞的形态不同,其毒性相差很大。甲基汞是毒性最强的汞化合物,具有高神经毒性、致癌性、心血管毒性、生殖毒性、免疫系统效应和肾脏毒性等。无机汞的毒性相对较弱。虽然人类活动向环境排放的都是无机汞,但无机汞进入环境后会转化成甲基汞,因此汞的危害性具有隐蔽性和突发性,一旦发生重大污染事件或出现人群病变,将产生灾难性后果。上世纪日本水俣病就是一个典型的案例。1932年日本 Chisso 公司在水俣市建厂,用汞作催化剂生产醋酸,向水俣湾排放了大量含汞废水,导致 24 年后出现了震惊世界的水俣病事件,1968 年日本政府正式承认水俣病是当地居民食用甲基汞污染的海产品引起的;截至 2001 年 3 月,日本官方确认水俣病患者 2955 人,死亡 1784 人,但仍有 10072 人出现水俣病的症状而未得到官方确认。这是世界上迄今为止最严重的环境公害事件,其深刻性和持久性史无前例。

甲基汞对人类的影响会持续几代人。水俣病事件表明,遭受甲基汞暴露的孕妇可以将体内积累的甲基汞通过脐带传递给胎儿。近年来的研究显示,孕妇低剂量长期甲基汞暴露会严重影响胎儿智力发育,母体发汞含量每增加 1 mg/kg,胎儿智商(IQ)平均下降约 0.18^[1],美国每年有 316 500~637 200 名新生儿因母亲孕期甲基汞暴露而导致智力损伤,由此给美国带来约 87 亿美元的经济损失。

甲基汞有生物富集和食物链放大作用。水生食物链顶端的鱼类甲基汞含量比水体高 $10^6 \sim 10^7$ 倍。由于欧美经济快速发展向环境排放大量汞,上世纪 80 年代初人们发现北欧和北美偏远地区半数以上湖泊鱼体汞含量超过世界卫生组织建议的水产品食用标准,对此各国政府在这些湖泊周围设置警示牌,提醒公众避免食用高甲基汞含量的鱼种。此类汞污染还严重威胁到野生动物的生存繁衍,一些被国际动物保护联盟列为濒危的动物,如黑足信天翁和潜鸟等,其生殖能力下降就是由于甲基汞暴露导致的。研究表明,北欧和北美偏远地区湖泊鱼体汞污染是人为活动排放的汞经大气长距离迁移

后的沉降造成的。自此,人们认识到汞是一种全球污染物,而通过食物的长期低剂量暴露导致的健康影响是国际控制汞污染的直接动因。

鉴于全球汞污染的严峻形势,联合国环境规划署决定在 2010~2013 年召开 5 次政府间谈判系列会议,到 2013 年达成一项具有法律约束力的国际汞公约,旨在控制和削减全球人为汞排放和含汞产品的使用。2013 年 1 月 19 日,在第 5 次政府间谈判委员会上,包括我国在内的 140 余个国家和地区谈判团一致通过控制全球人为汞排放和含汞产品使用的公约文本。这是全球首次通过的一项具有法律约束力的国际汞公约,该公约将于 2013 年 10 月在日本举行的联合国环境规划署特别会议上签署,并将命名为《水俣公约》。该公约将与涉及持久性有机污染物的《斯德哥尔摩公约》和应对气候变化温室气体的《京都议定书》一样,成为最高级别的国际法。我国政府积极参与国际汞公约谈判,充分体现了对全球环境保护的重视。2011 年,国务院批准的《重金属污染综合防治“十二五”规划》(国函〔2011〕13 号)中,将汞列为重点管控重金属之一,并明确提出了“十二五”期间重点区域的汞排放量要比 2007 年减少 15%、非重点区域汞污染物排放量不超过 2007 年水平的目标。2013 年我国正式启动“我国汞污染特征、环境过程和减排技术原理”973 项目,表明我国政府对环境汞污染研究的充分重视。

国际学术界对汞的环境地球化学研究非常重视,在瑞典哥德堡大学无机化学系 Oliver Lindqvist 教授的倡议下,于 1990 年在瑞典召开了首届汞全球污染物的国际学术会议,之后,这一国际学术会议每两三年召开一次,第十一届会议已于 2013 年 7 月底在英国爱丁堡召开。在最近召开的几届会议上,与会人数已超过 600 人,反映出国际学术界对环境汞污染研究的重视。

2009 年,本文作者曾系统总结了国内外学者对汞的环境污染研究的进展^[2]。近五年来,国际环境学术界围绕大气汞的来源和迁移转化规律、水生生态系统汞的生物地球化学循环演化规律、污染场地汞的生物地球化学、汞与硒相互作用、微生物与汞相互作用、人体汞暴露的危害和汞同位素环境地球化学等方面开展了大量的研究工作。本文将对上述各研究领域取得的进展进行系统总结和概括。

1 大气汞研究进展

1.1 大气汞基本形态和性质

汞是唯一主要以气相形式存在于大气的重金属元素。大气在汞的全球生物地球化学循环中起着极其重要的作用^[3]。大气汞依据物理化学形态主要分为气态单质汞(Hg^0 , GEM)、活性气态汞(RGM)和颗粒汞(PBM),而气态单质汞和活性气态汞常通称为气态总汞。气态总汞约占大气汞的90%以上,而颗粒汞的比例通常在10%以下。气态汞又以气态单质汞为主,活性汞只占气态总汞的1%~3%。气态单质汞具有较低的水溶性和干沉降速率,且化学反应惰性大,其在大气中的滞留时间约为0.5~2 a^[4,5],是公认的全球性大气污染物之一。活性气态汞和颗粒汞具有较高的水溶性和干沉降速率,大气滞留时间通常在几个小时到几周,一般不参与长距离的大气传输^[5,6]。

1.2 大气汞的来源

人为活动和自然过程均可向大气释放汞。人为源包括化石燃料的燃烧、城市垃圾和医疗垃圾焚烧、有色金属冶炼、氯碱工业、水泥制造、土法炼金和炼汞活动等,排放约为2100 t/a Hg ^[7,8]。自然源包括火山与地热活动、土壤和水体表面挥发作用、森林火灾等^[9~11]。目前自然源排汞清单研究还不成熟,其排放量范围是1800~7800 t^[12,13]。近期的人为源排汞清单表明,亚洲是全球人为源汞排放最多的地区,汞排放量约为1000 t/a,约占全球排放总量的50%^[8]。我国是人为活动排汞最多的国家,排放量约为500~700 t/a^[14,15]。

自然源也是大气重要来源,研究指出,全球汞矿化带等土壤汞相对富集区域的汞释放是非常重要的大气汞释放源^[10],而我国西南及东南地区则正好分布在环太平洋汞矿化带上。另一方面,人为源排放汞沉降后的再释放势必会导致自然源汞释放的增加。近年来,中国科学院地球化学研究所对贵阳市和广东省韶关、东莞、肇庆等十余城市人为活动密集地区以及四川贡嘎山、贵州红枫湖、广东鼎湖山和铜鼓等偏远地区的地表汞释放通量进行了系统研究^[16~19]。结果显示我国受人为活动影响的城镇地区的土壤汞释放通量为18.2~135 $\text{ng}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$,而偏远地区释放通量为1.4~27.4 $\text{ng}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ 。这比国外同类型地区高了一个数量级。Shetty等^[20]通过模型认为我国的自然源汞排放量约为460 t,约占人为源排放量的60~80%。

1.3 大气中不同形态汞的分布特征

1.3.1 全球大气汞的时间和空间分布特征

目前全球大气汞的平均含量较工业革命前约增加了3倍^[5]。Lindberg等^[3]综合近年来全球大气汞观测数据指出,自1977年以来,北半球大气气态总汞的含量到上世纪80年代后期达到最大值,然后逐渐降低至1996年达到最小值,目前维持在1.5~1.7 ng/m^3 的水平上;相对而言,南半球背景区的大气气态总汞的变化则不明显,基本维持在1.1~1.3 ng/m^3 。

活性气态汞和颗粒汞的研究较为缺乏,并未发现长期变化规律。偏远地区的活性气态汞和颗粒汞浓度通常在30 pg/m^3 以下^[21]。和偏远地区相比,城市及污染源附近的颗粒汞和活性气态汞明显偏高,通常在几十到数千 pg/m^3 。Fu等^[22]对贵阳市的活性气态和颗粒汞监测发现,其平均浓度分别达到35.7 pg/m^3 和368 pg/m^3 ,明显高于四川省贡嘎山、青海瓦里关、云南哀牢山等偏远地区^[23,24]。

1.3.2 我国大气汞的分布特征及影响因素

我国一些城市及偏远地区的大气汞分布情况见表1。可以看出,大气汞的区域性分布规律十分显著。城市地区的气态总汞、活性气态汞和颗粒汞的浓度分别在5.4~18.4 ng/m^3 、35.7 pg/m^3 和22~2630 pg/m^3 ;偏远地区的气态总汞、活性气态汞和颗粒汞浓度为1.6~4.0 ng/m^3 、7.4~65.0 pg/m^3 和19.4~77.0 pg/m^3 ,明显低于城市和城市周边的观测含量。除东北长白山和青海瓦里关外,我国偏远地区的大气汞形态均不同程度高于欧洲和北美背景区的观测结果。Valente等^[21]通过对全球主要背景观测台站的资料进行汇总,得出的全球背景区三者的平均浓度分布为1.7±0.17 ng/m^3 、18.0±29.0 pg/m^3 、21±29 pg/m^3 。

我国不同区域的大气汞背景具有显著的变化特征。青海瓦里关和吉林长白山由于远离主要的工业污染区,其大气汞含量明显低于西南部、南部、东部等人口和工业活动较为集中的地区,说明我国背景区的大气汞很大程度上受区域性人为源大气汞排放特征的影响。另外,长距离的大气传输作用对我国背景区大气汞的分布也有显著影响。例如长白山地区的大气汞污染源解析模型发现,华北地区的大气汞排放是长白山地区的一个主要污染来源^[25];贵州雷公山的观测则发现来自于我国中部、贵州省中部以及我国南部的气团具有较高的大气汞含量^[26];青海瓦里关站的研究发现,在南亚季风作用下,印度排放的大气汞可以爬升到青藏高原,进

表 1 国内一些地区大气不同形态汞的分布
Table 1 The distribution of different mercury species in ambient air in China

观测点	类型	GEM /	RGM /	PBM /
		ng · m ⁻³	pg · m ⁻³	pg · m ⁻³
贵阳 ^[22]	城市	9.72	35.7	368 (Hg~PM _{2.5})
北京 ^[30]	城市	6.2~16.7		1.18×10 ³
重庆 ^[31]	城市	8.5		
台湾新竹 ^[32]	城市	6.3~9.4		
台湾台南 ^[32]	城市			2.63×10 ³
长春 ^[33]	城市	18.4		22~1980
广州 ^[34]	城市	5.4		
广东万顷沙 ^[35]	郊区	2.94		
吉林长白山 ^[36]	偏远地区	3.58	65.0	77.0 (Hg~PM _{2.5})
四川贡嘎山 ^[23~24]	偏远地区	3.98	6.2	30.7
贵州雷公山 ^[26]	偏远地区	2.80		
青海瓦里关 ^[27]	偏远地区	1.98	7.4	19.4 (Hg~PM _{2.5})
吉林长白山 ^[25]	偏远地区	1.60		
云南朱张 ^[37]	偏远地区	2.59	8.2	43.5 (Hg~PM _{2.5})
山东成山头 ^[38]	偏远地区	2.31		
南海 ^[28]	偏远地区	2.62		
渤海 ^[29]	偏远地区	2.61		

而影响我国西北部和青藏高原东部地区^[27]。

我国内陆和沿海经济与工业中心的大气汞排放也使大气汞向近海海洋输入。Fu等^[28]的研究发现南海北部近海的大气汞含量显著高于其南部远离大陆的含量,而高浓度期间的大气均来自于珠三角工业区。此外,Ci等^[29]研究也发现,渤海地区的大气汞平均含量明显高于国外同类型地区,说明环渤海湾存在明显的大气汞污染。

1.4 大气汞的干湿沉降

汞的形态决定其沉降特征。气态单质汞由于具有极低的水溶性,其干沉降速率一般在0.01~0.19 cm/s,远低于颗粒汞(0.1~2.1 cm/s)和活性气态汞(0.4~7.6 cm/s)^[39]。尽管颗粒汞和活性气态汞在大气中占比很低,但却是大气汞沉降的最主要来源(>80%)。

近代工业革命以来大气汞浓度不断升高,当前的大气汞沉降通量水平较工业革命前约增长了1~3倍^[5]。近年来,欧洲和北美采取了限制大气汞排放的措施,其沉降通量出现了明显下降,目前欧洲和北美偏远地区的大气汞湿沉降通量为3~15 μg/m²·a^[40]。我国是汞排放大国,目前国内关于大气汞沉降的研究较少,已有的研究发现,我国大气汞的湿沉降通量高于国外同类地区^[17, 26, 41~43]。

森林生态系统能在很大程度上增加大气汞的湿沉降通量,这是因为植被叶片所吸附的大量颗粒汞和活性气态汞会随降雨被冲刷进入地表生态系统。如Fu等^[41]对贡嘎山地区针叶林和杜鹃林大气汞湿沉降的研究发现,森林地区大气汞的湿沉降通量约是空旷地区的2~3倍。

目前关于大气汞干沉降通量直接测定的研究较少,据Sakata和Maromoto^[44]研究,日本的平均干沉降通量为8.0 μg/m²·a,略低于湿沉降通量(12.8 μg/m²·a)。Zhang等^[45]利用动态通量袋方法测量了大气汞向植物叶片干沉降通量,湿地植被覆盖地区大气汞的干沉降通量约为8.9 μg/m²·a。尽管Hg⁰在大气汞中占比很高(>90%),但因其较低的干沉降速率,一些模型研究认为其对大气汞干沉降通量的贡献较小^[39]。然而,对于一些植被覆盖区域而言,Hg⁰沉降比例可能会有所升高,甚至可以占到总沉降通量的90%以上^[45],这主要是因为植物叶片能直接吸收大气中Hg⁰。

2 自然过程排汞研究进展

自然过程汞排放指自然源排汞和先前排放汞沉降到地表后经自然作用而向大气再释放的过程^[46]。近年来,对大气汞来源的研究表明,自然过程排汞约占全球年释放总量的2/3^[8, 47, 48],远大于人为活动向大气的年排汞量(约2000 ta)^[7, 47, 49, 50]。尽管人为点源和区域释放源对局地大气汞的含量分布影响较大^[22, 51~53],全球人为源汞释放自2000年至2005年的年汞释放量减少了约11.6%,而全球大气背景站观测的汞浓度却无明显降低趋势^[46]。这说明自然过程汞排放在总量贡献上远大于人为源释放,因而自然源控制着全球大气汞的平均分布。自上世纪90年代至今,已经开展了大量的自然源汞排放估算工作,如表2所示,估算的释放量从1800~7800 t/a不等,存在着很大的不确定性,早期的研究可能低估了自然过程的汞排放量。

总体而言,目前对自然过程汞排放量的认识还不够深入,估算结果不确定性大、不同研究间差异大,其主要原因有:①全球不同类型地表的地—气界面通量的野外观测基础数据有限,有限数据在模型中无法代表复杂的地表环境、土地利用状况,导致模型运算有较大的不确定性;②模型中机理假设的差异性造成了对自然排汞通量的估算存在很大差异^[54]。

2.1 地—气间汞交通通量测定方法

地—气界面汞通量的研究工作始于上世纪80

表 2 自然过程向大气年汞释放量估算^[54]
Table 2 Estimated global Hg emissions from natural sources^[54] t/a

自然源排放	陆地生态系统排放	海洋系统排放	参考文献
1800	1000	800	[6]
3000	1000	2000	[55]
4200	1600	2600	[13]
4268	2220	2048	[49]
4720	2100	2620	[56]
4800	2000	2800	[50]
4820	2000	2820	[57]
5207	2525	2682	[47]
7800	2800	5000	[48]

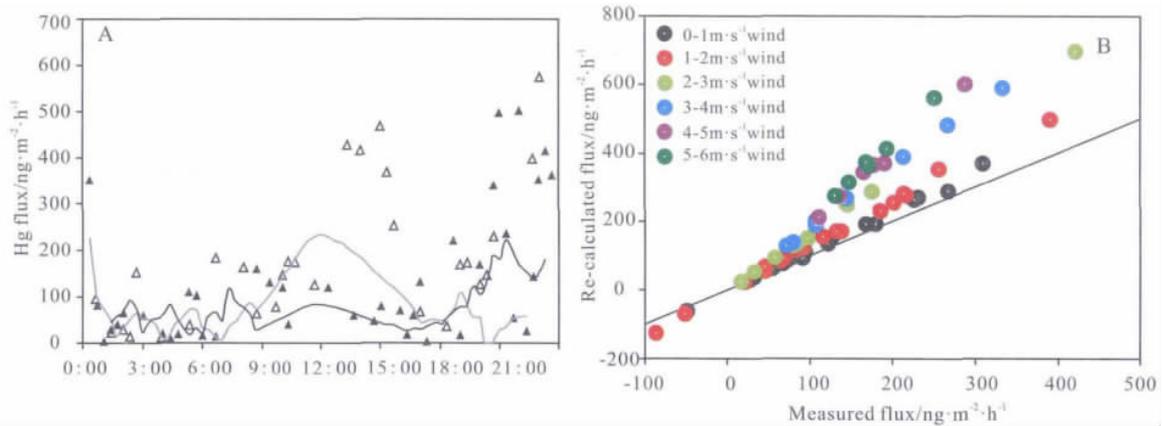
年代^[58],目前已发展了多种观测方法,主要包括:①动力学通量箱法(Dynamic flux chamber, DFC)^[16,58]。该方法利用动力学通量箱覆盖住一小块地表(植被稀少),测定通量箱内外空气中气态汞含量差以计算通量值;②微气象学法(Micrometeorological method),包括:(a)波文比法(Modified bowen~ratio method, MBR)^[59,60],该方法假设在稳定通量层内气态汞和目标标量(如微量气体 CO₂、H₂O,温度等)的传输行为一致,即可根据目标标量通量计算汞通量;(b)动力学通量梯度法(Aerodynamic gradient method)^[61,62],该方法根据气体湍流的状况,在两个不同高度下测定汞浓度梯度以计算汞通量值;(c)弛豫涡旋积累法(Relaxed eddy accumulation method)^[63,64],利用测定的高频湍流状况,将上下方向的气流分离并采集起来,分析上下方向气流的汞浓度,利用浓度差和经验系数计算汞通量;③激光/紫外光雷达差异吸收法(Differential absorption LIDAR and UV-DOAS)^[65,66]。该方法采用两个不同波长对汞的吸收差异获得浓度梯度,根据 Beer-Lambertian 定律计算通量;④水-气界面气态汞梯度法^[28]:对于水-气界面汞通量除可利用上述方法外,还可通过测定水体溶解性气态汞浓度(DGM)和空气气态汞浓度(GEM),根据两层薄膜模型计算通量。

然而由于理论假设和技术限制,各种分析方法均有其局限性和适用条件。如动力学通量箱法假设通量箱内部环境和外部大气环境一致,但实际由于温室效应,箱内温度湿度均有改变,尤其是该方法在一固定抽气流速下进行测定,不能正确反映边界风摩擦驱动因子的影响,而该影响在微气象学方

法中是一重要控制汞排放的因素,不同流速下测定通量差异可高达 7 倍^[67]。因此动力学通量箱法不能真实定量通量值,但其最大特点是简便易操作。为准确定量通量值, Lin 等^[68]建立了关联地表摩擦风速测定通量的新型动力学通量箱方法(Novel dynamic flux chamber),该方法首先通过流体力学模拟建立内部均一流场的通量箱环境,再根据测定的通量和通量箱内外的摩擦风速计算真实通量值。图 1(B)给出,采用新型动力学通量箱在贵阳市内某生活垃圾填埋场的覆盖土壤表面的测定结果。由图可知在低风速下直接测定值和模型计算值差异不大,且在风速增加时(即 μ^* 增大)模型计算值是直接测定值的 2~3 倍,因此传统通量箱在高地表摩擦环境下低估了地表的释放通量。

Sommar 等^[69]总结了上述不同汞通量的野外测定方法和不同地表的通量值范围,并分析了各方法的优缺点。简言之:①传统动力学通量箱法忽略了地表摩擦的影响,通常低估了通量值,新型动力学通量箱方法^[68]能更准确定量通量值,且在所有方法中该方法成本最低,将成为通量箱法的主流方法;②波文比和动力学梯度法对梯度测定要求特别高,微小的测定差异会产生较大的通量变化,因而分辨率较低,且上下采样管的有效地表通量贡献不一致;③弛豫涡旋积累法是涡度相关法的发展,该方法要求精确分离上下风向的气流,若能严格控制条件,将能准确测定地表通量;④激光法是测定通量最理想的方法,但其只能测定汞释放源区域的通量(如工业汞污染场地、自然富集区),不能准确分析背景区域的汞通量,而且操作十分复杂、价格昂贵,很难推广。

迄今为止,仍没有统一的标准汞通量测定方法^[67],对于各通量测定方法没有统一的认识,各种方法间的可比性缺乏研究^[70]。如图 1(A)所示, Gustin 等^[59]在美国内华达州土壤表面采用多种通量箱法和波文比法(MBR)进行对比观测,地表为自然汞富集区域、地表汞分布不够均匀,但多个通量箱的测量结果均比微气象 MBR 方法测得的结果要低 3~4 倍,且这两组通量值之间的相关性不显著。除地表不均匀的影响外,通量箱的测定结果可能比微气象 MBR 结果要低。一个可能的因素是由于通量箱内设定流速低,或通量箱内地表摩擦风速太小^[68],这或许抑制了气态汞的释放^[70]。近年来也有研究者开展了少量的微气象方法的同时观测, Fritsche 等^[71]和 Converse 等^[72]均采用动力学通量梯度法和波文比法观测了典型草地地表的通量,



A-微气象学 MBR 法和传统 DFC 法在内华达(美国)的 24h 对比观测,图中黑线和实心三角表示地表土壤干燥时 MBR 和 DFC 测定值,淡色线和空心三角表示降雨后 MBR 和 DFC 测定值;B-新型 DFC 和传统理论 DFC 方法对比观测,图中 X 轴表示直接测定值(传统 DFC),Y 轴新型 DFC 模型计算方法值

图 1 不同通量观测方法测定地表通量值对比^[59, 68, 70]

Fig. 1 Measured air-surface Hg flux from various methods^[59, 68, 70]

Fritsche 等的结果显示两种方法间存在显著差异,这种差异也高达三倍;而 Converse 等^[72]观测结果显示动力学通量梯度法和波文比法的结果存在差异,四季观测中仅在夏季平均值比较一致,其在通量尺度上也有较大差异,甚至冬季的空气动力学测定均值表现汞的释放而波文比法显示汞的沉降。这可能是由于通量测定方法的假设不一所导致的,(1)这两种方法假设气体在两个梯度间传输是未发生化学反应而减少或生产,而近期的研究表明 GEM 在采样过程中或许会被氧化^[73];(2)大气平流作用的干扰,大气平流带来的气团 GEM 浓度若变化较大严重干扰梯度值的准确性,因而影响通量计算值。

2.2 自然过程汞排放的驱动机制

经过二十多年的研究,目前对地—气界面汞交换通量已取得一定认识:①地—气界面的气态汞交换表现为释放和沉降双向过程^[74,75];②地—气界面汞交换表现为日变化过程,虽受多因素影响,但均表现为正午时通量值最大而夜晚最低^[16, 67,75];③释放通量在自然富集区/污染区高于背景区^[18,76]。观测通量之所以表现为这些特征,主要取决于界面汞交换的机制。

冯新斌等^[46]综述了地表与大气间汞交换机理的研究进展,包括地表基质和环境因素两个方面。

环境因素包括:①太阳辐射。由于土壤中汞的形态复杂,太阳辐射尤其是紫外波段辐射可将氧化态汞还原为气态单质汞^[16];②基质土壤湿度的增加(如降雨)会显著增加汞释放通量,其机理目前还不清楚,可能是由于溶解的二价汞促进汞的还原、水

分子粘附在土壤表面而减少了气态汞的吸附^[76,77];③温度。现有研究发现,通量值的日变化及实验室避光模拟均表明温度显著影响气态汞的释放通量^[16];④大气汞含量^[78];⑤边界层风速,即地表摩擦风速。该因素在传统动力学通量箱中无法体现,因传统通量隔绝了外面环境中由摩擦风速而产生的地表剪切力^[72],Lin 等^[68]建立的新型动力学通量箱将该因子进行了修正,其测定结果与摩擦风速的剪切应力正相关;⑥大气微量气体(如 O_3)。Lyman 等^[79]发现 O_3 会影响大气气态氧化态汞(GOM)的准确测定,因而显著影响 GOM 的测定通量^[80];⑦环境因子间的协同作用。Lin 等^[81]采用模拟实验发现环境因子间的协同作用会显著影响土壤向大气排汞通量值,其影响可达 90%,并据此建立模型,其模拟精度明显高于传统模型。

地表基质包括:①基质汞含量,它是决定气态汞通量的重要因素,与观测的汞通量呈正相关关系^[37, 81];②土壤有机质含量、土壤 pH 值等均显著影响汞交换通量;③基质微生物活性^[82];④森林地表基质中叶片面积、气孔导度^[72]等。

如前所述,地—气界面汞交换过程复杂,影响因素多。学术界在自然过程汞排放方面的研究工作还十分缺乏,因而对自然源的释放通量估算存在很大的不确定性,准确定量自然源汞排放对于未来我国汞减排政策制定具有重要指导意义。下一步应该重点开展以下几方面的工作:①统一观测方法,野外测定汞通量的标准方法目前未建立,各种方法间没有可比性。微气象学法是公认的对观测环境影响较小的方法,可信度较高,但缺乏系统的

对比和观测工作,新型动力学通量箱在一定程度上降低了通量箱法与微气象法之间的差距,但他们的可比性仍需进一步验证;②界面汞交换的机理认识。弄清不同界面间汞交换的机理是准确建立估算模型的基础,如土壤湿度如何影响汞释放;③典型地表的野外观测。地气界面尤其是水气界面间的野外观测数据目前十分缺乏,野外数据的缺乏是制约准确估算自然排汞通量的最大瓶颈,应进一步加大这方面的观测工作的力度。

3 水生生态系统中汞的研究进展

近年来,水生生态系统汞的研究热点主要有样品中痕量汞形态(如甲基汞,溶解气态汞等)的分析方法改进,水体和沉积物中汞的循环、迁移、转化,特别是甲基化机理研究,汞在水生生态系统中的富集机理及汞在生物体内的累积动力学研究,汞及其他污染物复合污染研究效应,以及水环境中汞的传输模型和风险预测。

3.1 汞的形态分析方法研究进展

水生生态系统中汞的环境地球化学研究涉及多种环境介质,包括沉积物、水体、沉积物/水界面、水/气界面;采集分析的样品包括沉积物、水(孔隙水、分层水、大气降水)、鱼贝类及界面通量采集测定。天然水环境中汞含量极低,易受污染,准确分析难度较大,因此分析方法的改进不仅要包括实验室内样品的分析,而且要针对不同的样品制定严格的样品采集、储存、前处理和分析测试方法,使实验方法具有更低的检出限、更高的精确度、灵敏度、操作简便和更加经济。

国内外对淡水、沉积物和生物样中汞的分析测定方法已比较成熟,无机汞的分析普遍采用金汞齐预富集-冷原子荧光法(CVAFS)^[83,84],甲基汞测定采用水相乙基化或苯基化衍生-气相色谱分离-冷原子荧光法测定^[85~87]。沉积物孔隙水及海水中低含量甲基汞的测定仍有待进一步完善。

海水样中汞含量极低(甲基汞含量低于检出限到0.1 ng/L左右),盐度高,成分复杂,其汞形态的准确测定是目前汞形态分析方法的一个巨大挑战^[88],特别是消除海水中盐分等杂质在甲基汞分析时对仪器的影响,及最大程度减少采样、样品储存及测定环节中的空白是亟待解决的问题。

水生生态系统中甲基汞主要产生于厌氧沉积环境,传统柱芯法(Cores)需要在厌氧切割-离心-提取孔隙水过程保持严格厌氧环境,这常常会导致部分甲基汞被氧化,从而影响沉积物孔隙水中甲基

汞的测定。最近几年,各种甲基汞原位采样技术的建立,大大减少了这种误差。这些技术包括薄膜扩散梯度技术(Diffusive gradients in thin films,简称DGT)和渗析法(Peeper)等。DGT技术是英国兰卡斯特大学 Davison 和 Zhang^[89]发明的一项专利,利用特定树脂原位选择性吸附、富集物质形态的方法。由于其原位富集的特征,DGT技术能够弥补传统分析甲基汞方法的缺点如样品不易保存,测定误差大,检测限高等。DGT技术在测定甲基汞的方法建立和应用方面还处于起步阶段,国际上只有 Clarisse 等^[90~92]开展了初步探索。Liu 等^[93]探索并建立 DGT 富集-乙基化-GC-CVAFS法测定环境中的痕量甲基汞;同时将 DGT 技术与传统方法(蒸馏-乙基化-GC-CVAFS、柱芯法(Core)、透析法(Peeper))进行比对,发现 DGT 能准确测定环境中低含量甲基汞和生物可利用态甲基汞,相对于其它方法,其野外操作简单,误差小,检测限低。柱芯法和渗析法测定的都是总溶解态甲基汞,而 DGT 测定的则是易被生物吸收利用的形态。但 DGT 却不适合深水水体沉积物孔隙水的采集。

3.2 汞的甲基化与去甲基化机理研究

甲基汞在水生生态系统中的含量和分布是决定水生物中汞积累水平的关键。因此,汞在水生生态系统中的甲基化问题受到广泛关注。甲基汞在环境中的含量取决于环境中无机汞的净甲基化产率,这是汞甲基化和甲基汞去甲基化过程动态平衡的结果。

汞的甲基化是在多种环境因素共同作用下以微生物作用为主的过程,而去甲基化则由多种作用控制,例如光降解^[94]等。影响无机汞甲基化的环境因素主要有温度、溶解氧(DO)、pH、有机质含量与组成、硫化物及无机汞含量等。这些因素对汞存在形态、迁移转化和生物积累的影响是共同作用的,由于在特定环境中大部分参数相近,而有机质及微生物组成和结构差异较大,深入研究的难度也较大。因此,近期研究重点主要集中于汞的甲基化与有机质和微生物的相互作用机理上。

已有研究表明,所有可以促进汞甲基化的厌氧微生物都是 δ -变形菌纲,硫酸盐还原菌(SRB)和铁还原菌(FeRB)被公认为是可以促进无机汞甲基化的厌氧微生物,它们可以把二价汞转化成毒性最强的甲基汞。尽管如此,最新的研究发现并不是所有的硫酸盐还原菌都具有甲基化能力,如硫酸盐还原菌 G20;具有甲基化能力的硫酸盐还原菌也并非都有相同的甲基化机理。

单一汞同位素加入技术被用于示踪水体、沉积物中汞的甲基化和去甲基化过程。目前该技术相对成熟,但应用于深水原位甲基化和去甲基化速率测定时,受水压影响柱体滑动导致测定结果误差,仍需进一步完善;此外,新加入的汞同位素增加了原样品中汞的含量,很可能使甲基化速度短期骤增,使测定值高于自然界甲基化速率的真实值^[95,96]。

3.3 汞在水生食物链的生物富集与传输研究

大量研究证明:①水中甲基汞比无机汞更容易在水生物体内积累和富集,肉食性鱼体内90%以上的汞为甲基汞^[97,98];②水体低含量的甲基汞可以通过食物链高度富集,并在生物体内随营养级逐级传输,最终在营养级最高、年龄最大的大型捕食性水生物体内高度富集(如鲨鱼);③水生物体内汞的富集除了与水环境中甲基汞含量有关外,还与食性、生长速度、食物丰富程度和来源、食物链结构^[99]及水温、pH等有关^[100,101]。

近年来,国内研究发现我国沿海及内地采集的鱼类样品,总汞大部分并没有超过世界卫生组织规定的食用水产品总汞和甲基汞安全限值(1.0 mg/kg),甲基汞含量占总汞含量的比例绝大多数并没有达到90%,平均值约为50%左右甚至更低^[102,103]。目前普遍认为我国野生鱼类资源较少,大部分鱼类是人工养殖的,其食物丰富且食物链简单,鱼体生长速度快,生物稀释作用大大降低了单位质量的鱼汞含量。

国际上对底栖生物和浮游生物中汞的积累研究较多,但国内研究相对较少,且主要集中于含量分布上,尚没有进行深入的机理研究^[104]。

3.4 汞与其它污染物的复合污染研究

汞的生物地球化学循环受多种因素影响。水环境中汞污染问题往往同时伴随其它污染物的输入,如矿山含汞废水的输入伴随着铁、锰硫化物和有机质的输入^[105],水产养殖可能导致甲基化的加剧等。因此,复合污染物相互作用的环境问题研究将是未来研究的重点之一。

国外的研究发现,水库修建会导致水环境和鱼体内汞含量迅速增加;对我国乌江流域水库4年的研究发现,新建水库中甲基汞并没有迅速增加,而随着水库的老化,水库富营养化加剧,藻类降解和有机物输入导致沉积物中有机质含量的增加,水库甲基汞含量也会相应增加^[106,107]。这与国外研究结论不同,使大家开始关注水体富营养化对汞甲基化机理的研究。国外已有研究显示,富营养化导致的

沉积物有机质增加在部分区域确实大大提高了沉积物中甲基汞占总汞的比例^[108]。而国内Liang等^[109]对海洋养殖点与对照点的实验研究发现,在养殖点汞的甲基化反而低于对照点。王少锋等^[110,111]对滇池和太湖研究发现,藻类的大量繁殖似乎并未促进汞的甲基化,pH和氧化还原电位有可能是甲基汞形成的主要控制因素。冯彩艳等^[112]对乌江渡水库的研究发现,网箱养鱼的确导致沉积物有机质的迅速增加,沉积物甲基汞也略有增加,但对于水体甲基汞的影响仍主要取决于水体滞留时间和水动力混合强度。上述研究说明水体富营养化与水体汞的甲基化似乎并不是简单线性正相关关系,其具体机理仍需进一步研究。

3.5 水环境汞的传输模型与环境风险预测

汞在水环境中的生物地球化学循环模型包括数据模型和概念模型,根据用途、适合范围和目的又分为淡水系统汞循环模型、质量平衡模型、水生物汞的积累模型等。一般数据模型适用范围具有一定的局限性,而概念模型简单直观,因此在管理实践中具有重要意义^[113]。国内有关水生生态系统汞的传输模型的研究还很匮乏,有待加强这方面研究。

4 污染场地汞的环境地球化学研究进展

工业化以来的大规模人为生产活动向环境排放了大量汞,特别是有色金属冶炼(铅、锌、汞、金等)和燃煤活动造成的汞排放问题尤为严峻,因此产生的污染场地也引起了人们的极大关注。

4.1 汞矿冶炼

我国汞矿资源丰富,多分布在西南地区。有数据显示,汞矿区地表层土壤汞含量可达790 mg/kg,这些污染土壤尤其稻田土壤中还发现了毒性更强的甲基汞^[114~116]。现场监测数据表明,汞冶炼场所附近大气汞浓度急剧升高,下风向部分时间段内大气中的GEM浓度超过2000 ng/m³,表现出与冶炼场所距离显著降低趋势^[117]。污染场地生产的粮食蔬菜等作物亦遭受了严重污染,总汞含量远超出了我国食品卫生标准规定的0.01~0.02 mg/kg,其中稻米能够富集毒性更强的甲基汞,含量高达170 μg/kg^[117~119]。已有的人群健康风险评价数据显示,汞矿区稻米已成为了局地人群甲基汞暴露的主要途径^[120~122]。在汞矿区,污染灌溉水和高浓度大气汞为稻田提供了充足的汞源,这部分“新汞”更易在土壤中被转化为甲基汞^[123,124],导致稻田土壤

高浓度的甲基汞,并成为了水稻富集甲基汞的重要来源。跟踪监测数据表明,水稻对甲基汞的积累是一个“吸收—运移—富集”的动态过程,明显不同于对无机汞的吸收^[123~125]。

4.2 混汞采金

我国混汞采金区的汞污染研究成果还十分匮乏。初步调查结果显示,混汞采金过程可直接导致周围大气中的 GEM 急剧升高,混汞提金车间 GEM 高达 33 080 ng/m³,距离炼金厂密集区较远的居民区亦高达 77 ng/m³,远高于背景对照区(2.0 ng/m³),GEM 分布呈明显的空间梯度^[126,127]。汞蒸气导致的人体暴露估算显示,炼金厂车间员工平均日暴露量高达 72.8~75.3 μg^[128]。调查结果还发现土壤汞含量与 GEM 呈正相关关系,并监测出高达 135.5 μg/kg 的甲基汞,暗示土壤中存在活跃的汞甲基化过程^[129]。尽管 Lin 等^[130]、冯新斌研究组和王宁研究组等相继开展对陕西潼关、吉林桦甸等采金区的环境汞污染调查研究,但关于受混汞采金活动影响的大气、水体、土壤以及生物中汞的分布、迁移和转化规律,对污染场地生态系统造成的破坏程度等,缺乏全面、深入的认识和理解,尤其甲基汞产生、分布、迁移以及生物积累等方面的研究更为缺乏。

4.3 铅锌冶炼

铅锌冶炼已经成为我国大气汞排放的重要来源之一^[131,132]。我国不同矿山精矿汞浓度存在较大差异,在 0.070~2530 g/t 之间^[133,135]。贵州省赫章、威宁等地是我国最大、最悠久的土法炼锌区,自 17 世纪以来便存在大量的土法炼锌活动。调查数据显示,矿石中 95% 以上的伴生汞被排放到大气,赫章地区仅 1989~2001 年间炼锌活动导致的大气汞排放量超过了 50 t。土法炼锌区表层 10 cm 土壤汞含量平均值达到了 350~480 μg/kg,超过当地土壤背景值两三倍^[136];Zheng 等^[137]和 Wang 等^[138]报导了铅锌冶炼影响的河流沉积物汞和甲基汞浓度分别高达 87 mg/kg 和 35 μg/kg。

4.4 其它

煤炭是我国最主要的一次性能源,消耗量巨大,占全世界消耗量的 46.9%,因此我国煤炭燃烧导致汞排放进入大气中的总量很大。我国煤中汞平均含量多为 0.10~0.22 mg/kg,均值 0.17 ± 0.036 mg/kg^[139],Wang 等^[140]率先报导了我国 1995 年燃煤大气汞排放了 213.8 t,Streets 等^[141]和蒋靖坤等^[141]分别估算了 1999 年和 2000 年我国燃煤大气汞排放量为 202.4 t 和 219.5 t。随着燃煤烟

气汞进入大气后通过干湿沉降,导致土壤和水体污染。王凌青等^[142]测得宝鸡燃煤电厂附近土壤汞含量为 0.14~2.1 mg/kg,呈条带状分布的空间格局;方凤满等^[143]发现芜湖燃煤电厂周边土壤汞含量为 0.025~1.7 mg/kg,距电厂 1 km 处最大。

5 汞硒相互作用及其机理研究进展

5.1 自然条件环境下硒汞相互作用及机理

越来越多的研究发现,硒对环境中汞的行为和归宿(包括迁移、转化、生物有效性、富集性、毒性及环境修复等)具有重要影响^[144,145]。这一发现为解决水体中的汞污染问题提供了一条潜在的途径。然而,相对哺乳动物和人体的研究,有关水生生态系统硒汞相互作用的研究仍然十分匮乏。相关研究表明,往湖泊沉积物中人为添加硒可以显著降低沉积物中甲基汞的形成。Jin 等^[146,147]曾通过向湖水沉积物中添加不同含量的 Na₂SeO₃(0~12.5 μg/g 湿重)和固定浓度的 HgCl₂(50 μg/g),使其处于 20~37℃ 厌氧环境下 25~70 天。结果发现即使较低浓度(0.25 μg/g)的硒也可以显著降低甲基汞生成量。加入的硒含量越多,生成的甲基汞越少。Chen 等^[148]以及 Belzile 等^[149]也发现湖水中溶解态硒与总汞和甲基汞含量之间呈负相关关系,而且湖水中的溶解态硒含量越高,生物体内的总汞和甲基汞含量越低。目前,有关硒对水生生态系统食物链中汞的生物富集和放大效应具有抑制作用这一认识已经被大量的研究所证实^[147,150~154]。

相比水生生态系统而言,陆地生态系统硒汞相互作用的报道更为少见。Shanker 等^[155,156]早期曾报道过两例针对萝卜和番茄的实验。他们发现在含有 HgCl₂ 溶液的土壤里添加亚硒酸盐(或硒酸盐)后,这些植物对汞的吸收会显著降低,他们推测这可能与硒和汞形成了难溶的 HgSe 复合物沉淀从而抑制了植物对汞的吸收有关。近期开展的几例针对富硒植物如大豆^[157]、芥菜^[158,159]和大葱^[160]的研究结果也证实了根部土壤硒的增加可以显著抑制汞在植物根部以上部位的蓄积。然而,以上几个仅有的研究主要是在实验室模拟控制情况下开展的,并且仅考虑了硒对无机汞的作用。为弥补这种不足,Zhang 等^[161]最近在我国万山汞矿区域开展了非富硒植物水稻的野外实地研究。他们的研究结果进一步证实,随着根围土壤环境硒浓度的增加,水稻根部以上不同部位(茎、叶和果实等)对无机汞和甲基汞的转运因子(根部以上部位浓度与根部或根部土壤的浓度比率)均显著降低,表明根部土壤

硒的增加会显著抑制水稻根部以上部位对根围无机汞和甲基汞的吸收、转运和富集。

尽管不少研究均证实自然条件下硒的存在会显著抑制汞的生物可利用性、生物富集或转运能力。但是具体的分子机制尤其是植物内部硒汞相互作用的机理尚不清楚。基于目前的研究推断,由于 Se 和 Hg 之间极强的结合能力,硒对植物汞的吸收和转运的抑制效应可能与根围环境中汞与硒螯合生成摩尔比率为 1:1 的难溶惰性物质 HgSe 有关^[161]。最近,McNear 等^[162]利用 X 射线吸收近边结构(XANES)和同步辐射 X 射线荧光光谱(SXRF)等技术证实了惰性物质 HgSe 在植物根部表面的存在。

在水生生态系统或湿地环境(包括水稻田)条件下,与旱地条件相比,长期淹水条件下植物根围环境的微生物活动更强、pH 值更低、根部呼吸作用更强、碳的释放更丰富,因此提供了一个比旱地土壤更理想的能够促进 SeO_4^{2-} 或 SeO_3^{2-} 向 Se^0 或 Se^{2-} (或 $\text{Hg}^{2+} \text{Cl}_2$ 和 $\text{Hg}^{2+} [\text{OH}]_2$ 向 Hg^0) 的还原反应条件^[155]。Hg 和 Se 之间由于极强的亲和力形成惰性不溶的 HgSe 化合物。一般认为 Se^0 和 Hg^0 (或 Se^{2-} 和 Hg^{2+}) 可以通过反应: $\text{Hg}^{2+} + \text{Se}^{2-} = \text{HgSe}$ (或 $\text{Hg}^0 + \text{Se}^0 = \text{HgSe}$) 直接作用后生成难溶 HgSe。由于硒与汞之间的溶度积常数 K_{sp} (10^{-58}) 是硫和汞的(10^{-52})近一百万倍^[163],因此,硒会先于硫与汞结合生成 HgSe,从而替代环境中的 HgS。HgSe 的形成自然会降低环境中可利用态的 Hg^{2+} ,从而间接抑制了 CH_3Hg^+ 的形成。

5.2 哺乳动物(及人体)的硒汞相互作用及机理

硒对动物体无机汞和甲基汞的毒性具有抑制作用早有报道。其中最早的报道是 Parizek 等^[164]通过试验发现硒对动物体内的 Hg^{2+} 毒性具有抑制作用。1972 年, Ganther 等^[165]发现了硒对动物体内甲基汞毒性同样具有类似作用。硒对无机汞和甲基汞具有拮抗作用这一结论被随后一系列的试验所证实^[148, 166~170]。而且,对海洋哺乳动物^[171, 172]及汞矿工人(肾脏、肝脏和肌肉组织)^[173],以及对汞矿区矿工和当地居民的尿样中^[174]均陆续发现了汞和硒的摩尔比为 1:1 这一现象。

早期有关硒解汞毒性所涉及的可能机理主要有四种:第一种涉及 MeHg-Se 复合物的形成,其推测依据是 MeHg-SeR 的结合力强于 MeHg-SR^[175, 176],而且硒酚(-SeH)的复合物(MeHg-SeH)的形成常数大于硫醇(-SH)对应的复合物

(MeHg-SH)^[177],从而通过 -SR 和 -SeR 之间快速的配体交换促进 MeHg-Se 复合物的形成^[177, 178]。第二种机理涉及硒促进甲基汞的去甲基化作用。其推测依据是许多处于海洋食物链顶端(汞暴露主要为甲基汞形式)却缺乏中毒症状的哺乳动物及海鸟类肝脏和肾脏内的汞被发现几乎全部表现为高比率的无机汞形式^[179],且含有 HgSe 成分^[180, 182]。第三种机理涉及 HgSe 螯合物的形成,推测依据是当硒以 SeO_3^{2-} 形式和汞以 HgCl_2 且等摩尔浓度同时出现时无机汞的毒性得到最大降低^[164, 169, 183, 184],并认为该机理与无机汞在血液里与特定血浆蛋白(硒蛋白 P(SeIP))^[185]结合形成一种中间体聚合物(HgSe)_n-SeIP 有关^[183, 184],这种聚合物不稳定,最终会分解为惰性难溶 HgSe 胶体形式^[186]。第四种机理与硒影响汞在生物内各器官之间(如肝脏、肾脏)重新分配有关^[184, 187],但由于有其它研究发现硒在动物体内并没有这种重新分配的现象,因此对这一种机理存在的可能性还存在争议。

以上四种机制的提出均基于同一个传统假设,即“孕期母体甲基汞暴露对子体后期的神经发育具有直接关联性”^[144]。基于这一传统假设,为了评估相对较低剂量的母体甲基汞暴露(相对水俣病等高剂量而言)对子体发育的不良影响,科学家们曾针对不同区域和不同人群开展了一系列的流行病学调查研究,但这些研究结果似乎是相互矛盾的。其中,来自新西兰^[188]和法罗群岛^[189]的研究显示母体甲基汞暴露量的增加对儿童的健康结果具有不利影响,但来自塞舌尔群岛^[190]研究结果却显示没有发现任何影响,而来自英国^[190]、美国^[191]以及丹麦^[192]等地区研究却发现,随着母体鱼类消费量(甲基汞暴露量)的增加会给儿童的发育带来明显的益处。显然,如果坚持传统观念认为“母体的 MeHg 暴露量是子体神经发育结果的唯一决定因素”,则这些研究结果之间的差异性将无法解释。

在这一问题的启发下,部分研究者开始尝试提出了一种与传统机制相反的新机制,其前提假设是,“甲基汞的毒性与母体的甲基汞暴露量没有直接关联性,而是(完全或者至少大部分)间接通过自由基或者硒的相对缺乏(甲基汞与硒摩尔比 > 1:1 时)所导致的”。基于自由基的假设目前尚未获得任何直接证据的支持。但基于硒的假设机制最近一直被 Ralston 和 Raymood 等^[193~197]所竭力倡导。他们利用这一假设机制成功解释了关于上述有关来自不同区域的流行病学调查的不一致性,这些解释强调含硒酶合成受损或其活性受抑制是甲基汞

毒性的重要机制。

6 微生物与汞的相互作用研究进展

微生物与汞的关系非常密切,在汞的生物地球化学循环过程中起着至关重要的作用。汞的氧化、还原、甲基化和去甲基化等几乎所有的汞形态转化过程都有微生物的参与。

6.1 微生物对二价汞的还原

二价汞(Hg^{2+})可以通过多种反应途径还原生成 Hg^0 , Hg^0 容易挥发进入大气,从而抑制汞的生物吸收和甲基化作用^[198~200]。在有氧条件下, Hg^{2+} 的还原主要是光化学反应作用驱动的^[198, 201]; 在厌氧条件下,微生物^[199, 202~205]和矿物质颗粒^[206~207]是导致 Hg^{2+} 还原的主要原因。

汞的微生物还原主要发生在受污染的水体中,被认为是某些细菌对汞耐受的主要原因。Weber等^[208]报道,往沼泽地中加入微生物生长所需的培养基能显著提高 Hg^0 的产生,并且指出 Hg^{2+} 的微生物还原是土壤和沉积物中汞转化的主要途径之一。研究显示,太平洋水体中的 Hg^0 浓度与微生物量成正相关关系,赤道附近处上升流水体中, Hg^0 的浓度几乎达到过饱和^[209]。

目前,大家普遍认为微生物还原 Hg^{2+} 主要有两种不同的机制:一种是由 MerA 引起的还原, MerA 是由 *mer* 操纵子编码和调控的 Hg^{2+} 特异性还原酶, *mer* 操纵子普遍存在于耐汞生物体中^[210, 211]; 另一种是由存在于细胞表面(尤其是革兰氏阴性菌)的某些特殊结构或功能基因引起的还原,这些特殊结构以及基因起到电子传递的作用^[212~219]。Wiatrowski等^[220]的研究表明,菌株 *Shewanella oneidensis* MR-1 还原 Hg^{2+} 采用的就是第二种机制,即没有 *mer* 操作子的参与。同时,他们的研究发现菌株 *G. sulfurreducens* PCA 能同时还原和结合 Hg^{2+} , 两者是相互竞争的过程,而且指出 *G. sulfurreducens* PCA 对 Hg^{2+} 的还原也是由于细胞表面结构引起的。

6.2 微生物对单质汞的氧化

汞的生物氧化是汞的生物地球化学循环中研究最少的。这主要是因为长期以来 Hg^0 被认为是比较惰性的,不易与其他物质发生反应,而且很多人认为生物对 Hg 的耐受也是因为这些生物能把 Hg^{2+} 还原成 Hg^0 , 从而不能被生物利用,起到脱毒的作用。Smith等^[221]报道,好氧的土壤细菌 *Bacillus* 和 *Streptomyces* 能产生一些 Hg^0 氧化酶,比如过氧化氢酶 KatG 和 KatE 等。然而,这些好氧细菌

对 Hg^0 的氧化速率很低,至少比汞的还原酶 MerA 导致的汞还原速率低一个数量级^[222, 223]。厌氧条件下 Hg^0 的氧化更是人们一直忽视的过程,至今鲜有报道。然而,作者的研究却发现,在厌氧条件下,汞甲基化细菌 *Desulfovibrio desulfuricans* ND132 和非甲基化细菌 *Desulfovibrio alaskensis* G20 以及它们的细胞过滤液都能使 Hg^0 发生氧化反应,当细胞浓度为 1×10^{11} 细胞/升, Hg^0 浓度为 5×10^{-9} 细胞/开时, *D. desulfuricans* ND132 和 *D. alaskensis* G20 分别反应 30 hr 和 90 hr 后, Hg^0 的氧化率均达到 100%。更重要的是, Hg^0 被 *D. desulfuricans* ND132 氧化后,能产生大量的甲基汞。该发现对于 Hg^0 与微生物的反应、 Hg^0 在整个生物地球化学循环中的地位、以及微生物在汞的生物地球化学循环过程中的作用提供了新的认识。

6.3 微生物对汞的甲基化

早在 20 世纪 70 年代,汞的甲基化就引起了人们的极大兴趣。大量的研究表明,汞的甲基化主要发生在厌氧环境下^[224],是微生物参与的过程,主要是硫酸盐还原菌和铁还原菌^[225~231]。越来越多的微生物被证实具有汞甲基化作用,所有这些微生物都属于变形菌纲^[232]。值得注意的是,所有这些有关汞甲基化方面的研究都是围绕 Hg^{2+} 进行的,作者的最新的发现却发现, *D. desulfuricans* ND132 可以利用 Hg^0 作为唯一汞来源产生甲基汞。

国内外大量研究显示,汞的微生物甲基化作用受到各种物理、化学和生物过程的影响。如有机质含量^[233~235]、溶解氧^[236~238]、硫酸盐、硫化物、Eh、水体温度^[239, 240]、可被微生物利用的无机汞的含量、微生物群落结构^[241~243]等。

目前,我们对微生物使汞发生甲基化的机制还了解很少。有人研究硫酸盐还原和汞甲基化之间的相互关系^[226, 229, 244],并指出汞甲基化与硫酸盐还原有关。然而,并不是所有的硫酸盐还原菌(SRB)都有使汞发生甲基化的能力^[245],不同的 SRB 菌株,其甲基化速率和 MeHg 产量不同。根据能否把有机物彻底氧化成 CO_2 , 可以把 SRB 分成 2 类,完全氧化菌和不完全氧化菌。完全氧化菌在汞甲基化时采用的是一种特殊的反应途径,是发生在细胞质的乙酰 CoA 的副反应^[227]。近来也有研究表明,有些不完全氧化菌使汞甲基化是通过另外一条完全不同于乙酰 CoA 的反应途径完成的^[245~246]。

虽然已开展了很多对汞的甲基化机理的研究,但对该过程的关键步骤的认识还不是很清楚,尤其是对某些关键反应仍然存在较大的争议,同时由于

实验条件和实验技术的影响在一定程度上也使得以往很多研究存在一些有待商榷的地方。

6.4 微生物对甲基汞的去甲基化

微生物使汞甲基化的同时,还存在相反的去甲基化(demethylation)过程,理论上二者的共同作用决定了环境中净甲基汞产率的变化。在微生物纯培养^[228, 247]和沉积物中原位培养^[248, 249]实验中都同时观察到甲基化和去甲基化作用的发生。汞的去甲基化分为还原性去甲基化和氧化性去甲基化,前者是由携带 *mer* 操纵子的抗汞微生物引起的,包括甲基汞裂解酶 OL 酶(MerB 的产物)^[250, 251],把有机汞还原成 Hg^{2+} ,之后被 MR(*merA* 的产物)还原成 Hg^0 ;后者是把 MeHg 直接转化成 Hg^0 ,氧化去甲基化是把 MeHg 转化成 $Hg(II)$ 。这两种作用过程主要取决于氧化还原电位以及汞的浓度。文献表明高汞浓度、有氧条件下利于还原去甲基化;而低汞浓度、厌氧环境则利于氧化去甲基化^[224]。厌氧沉积物中总汞含量在几千 ng/g ,或者有氧条件下几百 ng/g 时 MeHg 被还原降解,而一般情况下 MeHg 则被氧化降解。

7 人体汞暴露及对健康的影响

汞的形态不同,其毒性相差很大。一般来说,汞的化学形态划分为无机汞(元素汞、二价汞等)和有机汞(甲基汞等)。其中甲基汞是毒性最强的汞化合物,无机汞的毒性相对较弱。

7.1 无机汞人体暴露及健康危害

无机汞的人体暴露,对普通人群而言,主要为补牙、服用一些中药、使用高汞含量的化妆品和香皂等^[252]。对于职业暴露,主要针对生产或者使用汞及其化合物的职业人群,如汞矿开采冶炼、氯碱车间、混汞法炼金的金矿、温度计厂、一些金属冶炼车间的工人及牙科医生等^[253]。

无机汞进入体内的主要途径是呼吸、口腔摄取和皮肤吸收。呼吸是汞蒸气暴露的最重要途径,80%左右的吸入汞蒸气可以透过肺泡进入血液^[254]。食物中的无机汞大约有7%通过口腔摄取而被吸收^[254]。使用一些高无机汞含量的美白护肤品也可以造成汞吸收和积累^[254]。

尿汞用来评价无机汞暴露^[254, 255],可作为慢性汞中毒体内剂量的良好标记物。对职业性汞暴露人员,世界卫生组织推荐的最大允许尿汞含量为50 $\mu g/g$ Cr^[254],一般人群尿汞应低于5 $\mu g/g$ Cr^[256]。

无机汞的毒性主要表现为神经毒性和肾脏毒性^[254]。中枢神经系统可能是汞蒸气暴露的最敏感

的靶器官,比较典型的症状包括:震颤、情绪不稳定、注意力不集中、失眠、记忆衰退、说话震颤、视力模糊、肌肉神经功能变化、头痛以及综合性神经异常等。肾脏和中枢神经系统一样,是汞蒸气暴露的要害器官,尿 NAG 和 β_2 -MG 都可作为汞职业暴露者肾脏损害的早期监测指标^[257]。在东南亚、非洲和南美一些混汞法炼金地区,汞蒸气暴露导致的健康损害是一个比较严重的环境健康问题^[258]。

7.2 甲基汞人体暴露及健康危害

7.2.1 暴露途径 一般而言,人类甲基汞暴露的主要途径是食用鱼类及其它水产品^[259]。甲基汞可以通过生物积累和生物放大作用在水生食物链顶端富集,被污染的高营养级的海鱼中甲基汞浓度可超过1 $\mu g/g$ 。鱼体的甲基汞能与肌肉组织成分的氨基酸结合,任何不破坏肌肉组织的烹饪或者清洁处理都不能将其清除^[260]。WHO 和我国都将食肉型鱼类的汞含量最大值设定为1 mg/kg ,而其他鱼类则为0.5 mg/kg 。

最近的研究表明,贵州汞矿区大米具有很强的甲基汞积累能力^[123, 261],万山汞矿区的大米甲基汞含量高达174 ng/g ^[261]。大米是中国南方居民的主食,食用大米是贵州汞矿区^[120]、贵州省^[121]、甚至中国南方农村居民^[60]甲基汞暴露的主要途径。

7.2.2 代谢动力学 鱼体中的甲基汞几乎100%都能被人体所吸收。在已知摄入量剂量的情况下,可利用毒物动力学模型和生理-药物动力学模型来评估体内的汞负荷、预测生理变化(如怀孕、成长)和不同组织内的甲基汞浓度^[262]。甲基汞在体内的半衰期较长($\sim 70 \sim 80$ 天^[255]),它可以和还原型谷胱甘肽结合从肝脏细胞进入胆汁中^[263],这是甲基汞从体内排泄的最重要途径。人体内90%被吸收的甲基汞都以无机汞的形式从粪便排泄^[255]。

7.2.3 暴露标记物 发汞和血汞都可作为甲基汞暴露的有效生物标记。血液反映最近1~2个半衰期的暴露量;而头发代表整个生长期的平均暴露水平。一般而言,食用鱼肉甲基汞暴露居民的头发总汞的80%~98%是甲基汞^[264],通常头发中汞的浓度是血液中的250~300倍^[264]。对头发的分段分析能提供时间序列的暴露水平^[265, 266],因为通常认为头发的生长速率为每月1 cm。一般而言,普通人群发汞含量低于1 $\mu g/g$,血汞含量低于5.8 $\mu g/L$ ^[255]。

7.2.4 健康效应 甲基汞的毒性主要为神经毒性,大脑和神经系统被视为发生甲基汞中毒的靶器官,典型症状为末梢感觉错乱、视野收缩、运动性共

济失调、构音障碍、听觉错乱以及震颤^[267]。近年来,对心血管影响的症状包括心血管疾病(冠心病、急性心肌梗塞、缺血性心脏病)、高血压的影响以及心律变异性的改变逐渐得到证实^[268~270];对于免疫系统效应的研究也有一些进展^[271]。

目前更引人关注的是低剂量长期暴露的健康效应。世界上著名的关于低剂量长期暴露对儿童生长发育影响的研究案例,分别在新西兰^[272, 273]开展、法罗群岛^[189]和塞舌尔^[274, 275]开展。三地的研究结论并不相同。新西兰的研究表明,高汞暴露婴儿(母亲发汞 $>6 \mu\text{g/g}$)的发育得分显著低于低汞暴露婴儿(母亲发汞 $<6 \mu\text{g/g}$)。在法罗群岛,当地居民食用高汞含量的鲸肉(平均汞含量 $1.6 \mu\text{g/g}$),高脐带血汞含量的婴儿发育得分较低。但在塞舌尔,当地居民食用海鱼(汞含量 $<0.3 \mu\text{g/g}$),母亲发汞含量和婴儿发育得分并无显著相关性。这可能是由于塞舌尔鱼肉含有丰富的 Omega-3 脂肪酸,其对于大脑发育是非常有益的,从而掩盖了甲基汞的毒性作用^[276]。同时鱼类容易累积卤化物,包括多氯联苯(PCB)、二恶英等,因此多污染物的复合毒性效应需要进行大量的研究工作;同时如何平衡食用鱼肉的摄入收益和甲基汞暴露风险也是一个难题^[277]。

7.2.5 风险评价 世界卫生组织和联合国粮食与农业组织联合制定的甲基汞临时性周可承受摄入量(Provisional tolerable weekly intake, PTWI)和 USEPA 建立的甲基汞参考剂量(Reference dose, RfD)是两个国际公认的甲基汞暴露定量衡量指标。JECFA^[278]的甲基汞最大允许摄入量(PTWI)为每周 $1.6 \mu\text{g/kg}$ (即 $0.23 \mu\text{g/kg} \cdot \text{d}$),USEPA^[255]的推荐值 RfD 为 $0.1 \mu\text{g/kg} \cdot \text{d}$ 。

PTWI 的制定参考了法罗群岛和塞舌尔岛的汞暴露水平与人体健康效应之间的关系,从而得出母体发汞含量限值为 $12 \mu\text{g/g}$,采用 6.4 作为不确定因子(毒物动力学 3.2, 个体差异 2);RfD 主要基于法罗群岛的研究结果,并参考新西兰和塞舌尔的研究结果,基于脐带血 $58 \mu\text{g/L}$ 为限值,采用 10 作为不确定因子(毒物动力学 3.2, 毒性药效 3.2)。

8 汞的同位素地球化学

近年来,随着新一代多接收器质谱仪(MC-ICP-MS)的开发应用以及新提纯技术的进步,Hg 同位素成为国际地球科学和环境科学一个重要的研究方向。从本世纪初 Klaue 等首次利用 MC-ICP-MS 实现汞同位素高精度测定,到 2009 年在贵阳召开的

第 9 届全球汞污染物会议上首次开设汞同位素专题会场,十年间汞同位素地球化学有了飞跃式发展。研究表明,自然样品中不但存在着汞同位素的质量分馏,还存在着(主要是奇数汞同位素)非质量分馏,使汞成为目前唯一在自然环境中具有非质量分馏的重金属元素,这展示了 Hg 同位素在示踪环境中汞来源和地球化学行为的广阔应用前景。而近两年在大气降雨中发现的偶数汞同位素非质量分馏,由于其还未被实验验证和无法用现存分馏理论解释,更开辟了汞同位素研究的新领域。

8.1 汞同位素测试技术及表示方法

Hg 在自然界有 7 个稳定同位素:¹⁹⁶Hg、¹⁹⁸Hg、¹⁹⁹Hg、²⁰⁰Hg、²⁰¹Hg、²⁰²Hg 和²⁰⁴Hg,其质量数变化达 4%。自上世纪初人们先后尝试用称比重法^[279]、气体质谱仪^[280]、中子活化(NAA)^[281]、Q-ICP-MS^[282]、ICP-TOF-MS^[282]、single-collector ICP-MS^[282]测定汞的同位素组成。但由于其分析精度较差,检测结果具有较大误差。Klaue 等^[283]首次利用 MC-ICP-MS 实现了汞同位素组成的高精度测定。近几年来,汞浓缩提纯及同位素检测方法都有很大进步。Malinovsky 等^[284]采用 Dowex1-X8 阴离子交换树脂对高汞含量的固体样品进行交换分离。Chen 等^[285]使用一种新的汞预浓缩方法以满足低汞浓度水溶液样品中汞同位素测量,这是 Hg 预浓缩方法的一大突破。同位素分析方面,Chen 等^[285]对比了样品-标准间隔测量(SSB)、TI 标准化样品-标准间隔测量(NSSB)以及改进的经验外标法(MEEN)的质量歧视效应校正效果,最终采用 MEEN 来校正质量歧视效应,因为该方法精确度最高。Mead 和 Johnson^[286]用双稀释剂法对汞同位素进行检测。作者课题组率先在国内建立了高精度测定汞同位素组成的方法^[287],并成功应用到我国典型生态系统中汞污染源的示踪研究。

汞同位素组成通常用 $\delta^{\text{xxx}}\text{Hg}(\%)$ 值表示(样品的同位素比值相对于标准样品同位素比值的千分偏差)。若 $\delta > 0$,表明样品相对标准富集重同位素; $\delta < 0$,表明样品相对标准富集轻同位素。

$$\delta^{\text{xxx}}\text{Hg}(\%) = 1000 \times \left[\frac{(\text{xxx Hg}/^{198}\text{Hg})_{\text{样品}}}{(\text{xxx Hg}/^{198}\text{Hg})_{\text{标准}}} - 1 \right] \quad (1)$$

其中,XXX 可代表 199、200、201、202、204。通常情况下,NIST SRM 3133 被国内外采纳为统一的汞同位素标准。汞同位素的非质量分馏用 $\Delta^{\text{xxx}}\text{Hg}(\%)$ 表示,计算公式如下^[288]:

$$\Delta^{199}\text{Hg}(\%) = \delta^{199}\text{Hg} - (0.2520 \times \delta^{202}\text{Hg}) \quad (2)$$

$$\Delta^{200}\text{Hg}(\%) = \delta^{200}\text{Hg} - (0.5024 \times \delta^{202}\text{Hg}) \quad (3)$$

$$\Delta^{201}\text{Hg}(\text{‰}) = \delta^{201}\text{Hg} - (0.7520 \times \delta^{202}\text{Hg}) \quad (4)$$

$$\Delta^{204}\text{Hg}(\text{‰}) = \delta^{204}\text{Hg} - (1.493 \times \delta^{202}\text{Hg}) \quad (5)$$

8.2 生物地球化学过程汞同位素分馏

汞具有极强的挥发性,在表生环境中形态和价态的转化尤其活跃;同时汞化合物具有很强的共价键特征。因而自然界可能存在普遍的汞同位素分馏^[289]。近年来,实验地球化学研究领域针对自然界汞同位素分馏过程研究取得了令人瞩目的成就。一系列涉及汞地球化学循环的重要过程,如挥发过程^[290]、蒸发过程^[291]、氧化/还原^[292,293]、甲基化/去甲基化^[294,296]、吸附/解吸附^[297,298]等都可以导致显著的汞同位素质量分馏(Mass dependent fractionation, MDF),表明同位素可以作为自然界汞生物地球化学反应及其发生程度的示踪剂,进而提高人们对全球汞的生物地球化学循环的认识。

除去 MDF,一些特殊的生物化学过程如 Hg^{2+} 的光致还原、Me-Hg 的光降解和 Hg^0 的蒸发还能引起奇数汞同位素 (^{199}Hg 和 ^{201}Hg) 非质量分馏 (Mass independent fractionation, MIF)。2007 年 Bergquist 和 Blum 在《Science》上发表文章,首次在鱼体内发现了奇数汞同位素 MIF 现象,并通过实验证实水生生态系统中 Hg^{2+} 和 Me-Hg 的光致还原过程是导致上述 MIF 的原因。研究表明, Hg^{2+} 和 Me-Hg 的光致还原过程的同位素变化趋势存在一定差异, Hg^{2+} 的光还原反应的 $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$ 比值约为 1, 而 MeHg 的光还原反应的为 1.36^[299]。水体汞光还原过程所导致的奇数汞同位素非质量分馏现象还被其他学者所证实^[300,301]。核体积效应 (Nuclear volume effect, NVE) 和磁效应 (Magnetic isotope effect, MIE) 被认为是导致汞同位素 MIF 的主要机理。计算地球化学研究表明, MIE 导致的汞同位素 MIF 的 $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$ 约为 1。目前, MIE 被认为是导致水体汞还原过程和鱼体汞同位素 MIF 的主要原因^[299]。根据 NVE 理论, 奇数同位素原子核半径与原子核质量不成线性关系^[302]。NVE 对于轻元素同位素影响不大, 却明显影响 Hg 同位素。NVE 可以导致 ^{199}Hg 和 ^{201}Hg 的原子半径要小于与其相邻的偶数同位素的平均值, 导致 ^{199}Hg 和 ^{201}Hg 核上的电荷密度增大, 在反应中更容易断裂, 并产生奇数汞同位素的 MIF。目前, NVE 导致的汞同位素 MIF 已在实验室被证实, 该效应导致汞同位素 MIF 的 $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg} \approx 2.5$ ^[297,299,303,304]。

尤为重要的是, 汞同位素的非质量分馏现象不仅局限于奇数同位素, 最近的研究发现偶数同位素也存在非质量分馏, 使 Hg 同位素体系成为具有质

量分馏、奇数同位素非质量分馏和偶数同位素的非质量分馏的三元体系。这一进展意义重大, 意味着 Hg 同位素将为 Hg 污染研究提供更加丰富的信息, 更有可能开辟一个新的研究领域。以往的研究均未发现偶数 Hg 同位素非质量分馏。Gratz 等^[293] 在五大湖地区的大气降水中发现了 ^{200}Hg 的非质量分馏 ($\Delta^{200}\text{Hg}$ 可达 0.25‰), 但没有对其成因做出解释。Chen 等^[305] 不仅发现了更为明显的偶数 Hg 同位素的非质量分馏现象 ($\Delta^{200}\text{Hg}$ 变化范围为 0.21‰到 1.24‰), 而且发现其降水样品中 $\Delta^{200}\text{Hg}$ 呈现明显的季节性变化, 并与温度存在负相关关系。此外, 还发现 $\Delta^{200}\text{Hg}$ 和 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 表现出完全不同的季节性变化, 这意味着造成偶数 Hg 同位素非质量分馏的生物地球化学反应异于奇数 Hg 同位素。在综合分析样品地球化学特征以及气团运移轨迹基础上, Chen 等^[305] 提出了偶数 Hg 同位素的非质量分馏源于平流层到对流层过渡区雪晶或颗粒物表面发生的单质汞光氧化反应的模型。然而, 迄今为止, 关于偶数 Hg 同位素 MIF 还未经任何实验验证, 其分馏机理也完全不清楚, 亟待深入研究。

8.3 自然界样品汞同位素组成

目前已有研究就陨石^[306]、岩石^[307~309]、热液/火山^[310,311]、煤^[312,313]、土壤/沉积物^[93,312,314,318]、水^[293,285]、大^[319~323]及生物^[299,303,324,328]等样品的汞同位素组成进行了测定, 并报道了较大的汞同位素变化。自然界汞 $\delta^{202}\text{Hg}$ 和 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 差异分别可达 10‰和 7‰。

尽管有研究表明热液成矿作用能够导致较大的汞同位素质量分馏 (达 6‰^[308])。但从已报道的数据来看, 绝大多数岩石圈样品 $\delta^{202}\text{Hg}$ 相对集中于 $\sim 0.60\%$, 且无明显的汞同位素非质量分馏特征。如 Smith 等^[309] 研究得到地壳岩石的汞同位素组成为 $\delta^{202}\text{Hg} = \sim 0.6\% \pm 0.2\%$, 无明显的汞同位素非质量分馏特征。Hintelmann 和 Lu^[307] 通过测定世界不同地区汞矿的辰砂样品的汞同位素组发现, 全球汞矿辰砂 $\delta^{202}\text{Hg}$ 的变化范围为 $\sim 1.33\% \sim 0\%$, 平均 $0.88\% \pm 0.44\%$ ($2\delta, n=14$)。Smith 等^[309] 研究了美国 California 地区汞矿床及岩石样品的汞同位素组成, 得到 $\delta^{202}\text{Hg}$ 平均值为 $\sim 0.64\% \pm 0.87\%$ ($2\delta, n=146$)。Blum 和 Bergquist^[288] 报道了全球最大的汞矿 (Almadén 汞矿) 辰砂样品的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 平均值为 $\sim 0.54\%$ 。Yin 等^[298] 测得我国万山汞矿辰砂样品的汞同位素组成平均值为 $-0.74\% \pm 0.11\%$ ($2\delta, n=14$)。Zambardi 等^[310] 研究发现意大利活火山喷出物的汞同位素组成为

-1.74‰ ~ -0.11‰, 亦无明显的汞同位素 MIF。

煤中汞同位素组成特征与热液矿床明显不同^[312,313]。Feng 等^[329]统计了前人发表的煤中的汞同位素数据,发现全球煤汞同位素组成 $\delta^{202}\text{Hg}$ 变化范围为 -0.11‰ ~ -2.98‰, 均值为 -1.29‰ ± 0.64‰ (2 δ , $n=146$), 低于热液矿床。与此同时,煤中汞同位素非质量分馏特征相对明显,其 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 平均值为 -0.09‰ ± 0.17‰ (2 δ , $n=146$)。煤中的汞主要来自植物吸收的大气汞和后期热液侵入的地质成因的汞。煤中汞同位素的非质量分馏特征 $\Delta^{199}\text{Hg}$: $\Delta^{201}\text{Hg}$ 比值约为 1, 表明煤中的部分汞曾经经历了 Hg^{2+} 的光致还原作用。

汞经人为活动(如有色金属冶炼、燃煤等)及自然活动(如火山作用等)排放到表生环境后,能够经历非常复杂的地球化学循环,并导致汞同位素组成的变化。尤其是全球水体汞的光还原作用,能够导致汞同位素的非质量分馏。Sonke^[330]通过模型模拟揭示,汞同位素的非质量分馏可能是一个全球性的普遍现象。根据 Bergquist 和 Blum^[299],由于水体汞的光还原作用,大气汞呈现了偏负的 $\Delta^{199}\text{Hg}$, 这一现象已经被证实^[331]。陆地植物中的汞主要来自于大气沉降,大气汞(MIF<0)可以被植物吸收并保存下来。Ghosh 等^[303]通过对西班牙 Penido Velho 地区的泥炭和美国佛罗里达地区的地衣(Spanish moss)研究,报道了明显偏负的 MIF; Carignan 等^[319]等对加拿大和欧洲地区的苔藓样品进行了测定,发现苔藓样品具有明显的负 MIF (-0.95‰ ~ -0.23‰, $n=23$); Biswas 等^[312]对美国中部和北部的有机土壤的汞同位素组成的研究发现,腐植土壤也具有明显偏负的 MIF, $\Delta^{199}\text{Hg}$ 变化范围从 -0.35‰ ~ 0.10‰ ($n=6$)。

水体汞的光还原过程,一方面造成全球大气汞具有负的 MIF,同时也造成了水体残余的汞出现正的汞同位素 MIF。水体汞同位素正的 MIF 已被众多研究证实,如水生生物^[299, 324, 326, 327]中 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 达 ~3‰。此外, Gehrke 等^[316]通过测定地中海中更新世的腐泥地层的汞同位素,报道了正的 MIF (0.11‰ ± 0.06‰)。同时, Foucher 等^[315]在测定中太平洋深海沉积物时,也发现了正的汞同位素 MIF, 达 0.1‰。Blum 和 Anbar^[332]在太古代的海洋黑色页岩的研究中报道了正的 MIF (0.15‰)。Shi 等^[333]测定四川红原地区的泥炭,发现红原地区泥炭为正 MIF, 可达到 0.3‰。Chen 等^[285]通过树脂吸附自然水体的汞,直接测定水体汞同位素组成,证实了水体汞同位素 MIF 为正。

8.4 汞同位素地球化学应用

汞同位素作为一个新兴的研究领域已受到广泛关注。目前,研究人员已经意识到该方法在环境汞研究方面具有广泛的应用潜力,已经开始应用汞同位素来解决实际问题。

8.4.1 示踪汞污染物来源 Foucher 等^[315]首次用一个简单同位素二元混合模型推算 Idrija 汞矿下游河流沉积物中汞来源。Gehrke 等^[318]利用同位素技术确定了 San Francisco 海湾表层沉积物汞主要是来自矿物冶炼废渣以及矿业活动引发的汞大气沉降。Liu 等^[93]通过研究广东东江流域水系沉积物中的汞同位素组成,建立流域汞污染源(自然源,生活源和工业源)三元混合模型,并采用东江流域各生态单元沉积物汞含量进行模型检验,结果显示汞同位素技术可以有效用于示踪和量化环境介质中不同来源的汞。

8.4.2 研究汞污染历史 近年来研究者利用不同源可能具有的显著的汞同位素差异来揭示当前和历史上可能的汞输入源,并利用一元或多元混合模型计算出各种源的通量。Feng 等^[317]研究了贵州两个污染源明显不同的水库红枫湖和百花湖沉积物的汞同位素组成,发现二者具有非常明显的差异。他们利用二元混合模型计算出了历史上进入红枫湖的源主要来自土壤侵蚀,而且还观察到红枫湖沉积物汞和周围土壤汞都具有微小的非质量分馏,进一步证明了红枫湖沉积物汞和土壤汞的关系。Shi 等^[333]对四川红原约 150 年时间跨度的泥炭剖面进行汞的同位素测定。研究结果表明,工业革命不仅使研究区大气明显受到汞的污染,也使汞同位素组成呈现出变轻的趋势,这说明人类活动排放的汞同位素与自然排汞同位素有差异。

8.4.3 示踪汞生物地球化学循环 近年来,一些学者开始把汞的同位素技术和稳定同位素碳、氮技术结合起来研究水生生态系统中汞和甲基汞分布模式以及生态系统中汞在食物链的传递和来源。Perrot^[30]等测定了 Baikal 湖和 Angara 河生态系统中沉积物,浮游生物,鱼类同位素组成,发现 ^{202}Hg 的相对含量随着生物营养级别提高而增加,并通过相似的同位素组成,研究者推论鱼中的汞来自于人为源。Bergquist 和 Blum^[299]发现随着鱼体汞浓度的增加,重同位素相对比较富集,表明随着鱼体年龄的增长,轻同位素汞被排泄。Jackson 等^[324]测定了安大略省湖和两个森林泊中沉积物,甲壳动物,鱼体中汞同位素及碳、氮同位素,发现 ^{199}Hg 的非质量分馏程度随着甲基汞浓度和食物链营养级别的

提高而增加, Das 等^[334] 也观察到类似的现象。与其他用于研究食物链动力学和结构的同位素体系相似(如 C 和 N), 汞同位素体系在示踪汞的生物地球化学方面具有广阔的应用前景。

9 展 望

尽管国内外针对汞在环境中的生物地球化学循环演化规律已开展了大量的研究工作, 但是我们的认识还是很有限。从全球尺度来看, 地表与大气间汞的交换过程及机制的认识有待进一步加深。地表植被与大气间汞的交换机理和过程的认识还很匮乏, 如地表森林是大气汞的源还是汇等, 因此开展广泛的国际合作, 建立全球大气汞的观测网络系统, 对进一步深入认识汞的全球循环演化规律, 弄清不同区域汞排放的区域环境影响及各区域汞减排的区域响应特征具有重要的现实意义。

低剂量甲基汞的长期暴露的健康效应是值得关注的重大健康问题。加强汞暴露与其它污染物暴露的复合健康效应的研究, 同时还要关注甲基汞暴露与营养物摄入之间的混杂作用。以往国际上有关甲基汞暴露的限量标准都是建立在食用鱼等水产品甲基汞暴露的人群研究的基础上。鱼体除了富含甲基汞外, 还富含对人体有益的微量营养成分。最新的研究表明, 对某些特定人群, 大米也是人体甲基汞的主要来源。由于大米中不含鱼体中存在的微量营养成分, 因此需要开展相关研究, 建立大米暴露甲基汞人群的甲基汞暴露限量标准。

汞同位素研究作为一个新兴的研究领域备受关注。然而, Hg 同位素研究还存在着许多过程分馏机制不清及分馏机理不详等限制瓶颈, 急需继续进行深入研究。未来主要研究方向并有可能取得重大突破的领域包括: ①偶数汞同位素非质量分馏的实验验证及分馏机理等方面的系统研究; ②借助 Hg 预浓缩手段对湖泊、海洋等水体的 Hg 同位素组成的研究, 以深入了解和完善 Hg 及其同位素的全球生物地球化学循环模型; ③甲基作用、去甲基作用以及 Hg 在生物体内迁移及食物链中富集等分子生物过程汞同位素分馏; ④极地条件下 Hg 同位素组成变化规律; ⑤汞同位素在恢复古气候及预示环境变化方面的应用。

参考文献 (References):

[1] Trasande L, Landrigan P J, Schechter C. Public health and economic consequences of methyl mercury toxicity to the developing brain [J]. *Environ. Health Perspec.*, 2005, 113(5):

590—596.

- [2] 冯新斌, 仇广乐, 付学吾, 何天容, 李平, 王少锋. 环境汞污染[J]. *化学进展*, 2009, 21: 436—457.
- [3] Lindberg S, Bullock R, Ebinghaus R, Engstrom D, Feng X B, Fitzgerald W, Pirrone N, Prestbo E, Seigneur C. A synthesis of progress and uncertainties in attributing the sources of mercury in deposition [J]. *AMBIO: A Journal of the Human Environment*, 2007, 36(1): 19—33.
- [4] Sheu G R, Mason R P. An examination of methods for the measurements of reactive gaseous mercury in the atmosphere [J]. *Environ. Sci. Tech.*, 2001, 35(6): 1209—1216.
- [5] Fitzgerald W F. Is mercury increasing in the atmosphere? The need for an atmospheric mercury network (AMNET) [A]. *Mercury as a global pollutant* [M]. Netherlands, Springer, 1995: 245—254.
- [6] Lamborg C H, Fitzgerald W F, O'Donnell J, Torgersen T. A non-steady-state compartmental model of global-scale mercury biogeochemistry with interhemispheric atmospheric gradients [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2002, 66: 1105—1118.
- [7] Wilson S J, Steenhuisen F, Pacyna J M, Pacyna E G. Mapping the spatial distribution of global anthropogenic mercury atmospheric emission inventories [J]. *Atmos. Environ.*, 2006, 40: 4621—4632.
- [8] Pacyna E G, Pacyna J M, Steenhuisen F, Wilson S. Global anthropogenic mercury emission inventory for 2000 [J]. *Atmos. Environ.*, 2006, 40: 4048—4063.
- [9] Lindberg S E, Hanson P J, Meyers T P, Kim K H. Air/surface exchange of mercury vapor over forests—the need for a reassessment of continental biogenic emissions [J]. *Atmos. Environ.*, 1998, 32(5): 895—908.
- [10] Gustin M S. Are mercury emissions from geologic sources significant? A status report [J]. *Science of the Total Environment*, 2003, 304(1): 153—167.
- [11] Obrist D. Atmospheric mercury pollution due to losses of terrestrial carbon pools? [J]. *Biogeochemistry*, 2007, 85(2): 119—123.
- [12] Bergan T, Gallardo L, Rodhe H. Mercury in the global troposphere: A three-dimensional model study [J]. *Atmos. Environ.*, 1999, 33(10): 1575—1585.
- [13] Mason R P, Sheu G R. Role of the ocean in the global mercury cycle [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2002, 16(4): 1093.
- [14] Streets D G, Hao J, Wu Y, Jiang J, Chan M, Tian H, Feng X. Anthropogenic mercury emissions in China [J]. *Atmos. Environ.*, 2005, 39(40): 7789—7806.
- [15] Wu Y, Wang S, Streets D G, Hao J, Chan M, Jiang J. Trends in anthropogenic mercury emissions in China from 1995 to 2003 [J]. *Environ. Sci. Tech.*, 2006, 40(17): 5312—5318.
- [16] Feng X, Wang S, Qiu G, Hou Y M, Tang S L. Total gaseous mercury emissions from soil in Guiyang, Guizhou, China [J]. *Geoph. Res.*, 2005, 110, D14306, doi: 10.1029/2004JD005643.

- [17] Fu X, Feng X, Wang S. Exchange fluxes of Hg between surfaces and atmosphere in the eastern flank of Mount Gongga, Sichuan province, southwestern China [J]. *J. Geophys. Res.*, 2008, 113, D20306, doi:10.1029/2008JD009814.
- [18] Fu X, Feng X, Zhang H, Yu B, Chen L. Mercury emissions from natural surfaces highly impacted by human activities in Guangzhou province, South China [J]. *Atmos. Environ.*, 2012, 54, 185–193.
- [19] 王少锋. 汞矿化带土壤/大气界面汞交换通量研究[D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2006.
- [20] Shetty S K, Lin C J, Streets D G, Jiang C. Model estimate of mercury emission from natural sources in East Asia [J]. *Atmos. Environ.*, 2008, 42(37): 8674–8685.
- [21] Valente R J, Shea C, Lynn Humes K, Tanner R L. Atmospheric mercury in the Great Smoky Mountains compared to regional and global levels [J]. *Atmos. Environ.*, 2007, 41(9): 1861–1873.
- [22] Fu X, Feng X, Qiu G, Shang L, Zhang H. Speciated atmospheric mercury and its potential source in Guiyang, China [J]. *Atmos. Environ.*, 2011, 45(25): 4205–4212.
- [23] Fu X, Feng X, Zhu W, Wang S, Lu J. Total particulate and reactive gaseous mercury in ambient air on the eastern slope of the Mt. Gongga area, China [J]. *Applied Geochemistry*, 2008, 23(3): 408–418.
- [24] Fu X, Feng X, Zhu W, Wang S, Lu J. Total gaseous mercury concentrations in ambient air in the eastern slope of Mt. Gongga, Southeastern fringe of the Tibetan plateau, China [J]. *Atmos. Environ.*, 2008, 42(5): 970–979.
- [25] Fu X W, Feng X, Shang L H, Wang S F, Zhang H. Two years of measurements of atmospheric total gaseous mercury (TGM) at a remote site in Mt. Changbai area, Northeastern China [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 2012, 12(9): 4215–4226.
- [26] Fu X W, Feng X, Dong Z Q, Yin R S, Wang J X, Yang Z R, Zhang H. Atmospheric gaseous elemental mercury (GEM) concentrations and mercury depositions at a high-altitude mountain peak in south China [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 2010, 10: 2425–2437.
- [27] Fu X W, Feng X, Liang P, Zhang H, Ji J, Liu P. Temporal trend and sources of speciated atmospheric mercury at Waliguan GAW station, northwestern China [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, Discussion, 2011, 12: 1951–1963.
- [28] Fu X W, Feng X B, Zhang G, Xu W H, Li X D, Yao H, Liang P, Li J, Sommar J, Yin R S, Liu N. Mercury in the marine boundary layer and seawater of the South China Sea: Concentrations, sea/air flux, and implication for land outflow [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2010, 115, D06303, DOI:10.1029/2009JD012958.
- [29] Ci Z J, Zhang X S, Wang Z W, Niu Z C, Diao X Y, Wang S W. Distribution and air-sea exchange of mercury(Hg) in the Yellow Sea [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 2011, 11(6): 2881–2892.
- [30] Liu S, Nadim F, Perkins C, Carley R J, Hoag G E, Lin Y, Chen L. Atmospheric mercury monitoring survey in Beijing, China [J]. *Chemosphere*, 2002, 48(1): 97–107.
- [31] 王平安, 张成, 王春晓, 王定勇. 重庆市北碚区大气汞时空变异研究[J]. *西南大学学报(自然科学版)*, 2007, 29: 125–129.
- [32] Kuo T H, Chang C F, Urba A, Kvietskus, K. Atmospheric gaseous mercury in Northern Taiwan [J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 368(1): 10–18.
- [33] Fang F, Wang Q, Li J. Atmospheric particulate mercury concentration and its dry deposition flux in Changchun City, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2001, 281(1): 229–236.
- [34] Wang Z, Chen Z, Duan N, Zhang X S. Gaseous elemental mercury concentration in atmosphere at urban and remote sites in China [J]. *J. Environ. Sci.*, 2007, 19(2): 176–180.
- [35] Li Z, Xia C, Wang X, Xiang Y, Xie Z. Total gaseous mercury in Pearl River Delta region, China during 2008 winter period [J]. *Atmos. Environ.*, 2011, 45(4): 834–838.
- [36] 万奇, 冯新斌, 郑伟. 长白山地区大气气态总汞含量的季节性特征研究[J]. *环境科学*, 2008, 29(2): 296–298.
- [37] Fu X W, Feng X B, Sommar J, Wang S F. A review of studies on atmospheric mercury in China [J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 421: 73–81.
- [38] Ci Z, Zhang X, Wang Z, Niu Z. Atmospheric gaseous elemental mercury (GEM) over a coastal/rural site downwind of East China: Temporal variation and long-range transport [J]. *Atmos. Environ.*, 2011, 45(15): 2480–2487.
- [39] Lee D S, Nemitz E, Fowler D, Kingdon R D. Modelling atmospheric mercury transport and deposition across Europe and the UK [J]. *Atmos. Environ.*, 2001, 35(32): 5455–5466.
- [40] Prestbo E M, Gay D A. Wet deposition of mercury in the US and Canada, 1996–2005; Results and analysis of the NADP mercury deposition network (MDN) [J]. *Atmos. Environ.*, 2009, 43(27): 4223–4233.
- [41] Fu X, Feng X, Zhu W, Rothenberg S, Yao H, Zhang H. Elevated atmospheric deposition and dynamics of mercury in a remote upland forest of southwestern China [J]. *Environ. Pollut.*, 2010, 158(6): 2324–2333.
- [42] Guo Y, Feng X, Li Z, He T, Yan H, Meng B, Zhang J, Qiu G. Distribution and wet deposition fluxes of total and methyl mercury in Wujiang River Basin, Guizhou, China [J]. *Atmos. Environ.*, 2008, 42(30): 7096–7103.
- [43] Wan Q, Feng X, Lu J, Zheng W, Song X, Han S, Xu H. Atmospheric mercury in Changbai Mountain area, northeastern China I. The seasonal distribution pattern of total gaseous mercury and its potential sources [J]. *Environmental Research*, 2009, 109(3): 201–206.
- [44] Sakata M, Marumoto K. Wet and dry deposition fluxes of mercury in Japan [J]. *Atmos. Environ.*, 2005, 39(17): 3139–3146.
- [45] Zhang H H, Poissant L, Xu X, Pilote M. Explorative and innovative dynamic flux bag method development and testing

- for mercury air-vegetation gas exchange fluxes [J]. *Atmos. Environ.*, 2005, 39(39): 7481-7493.
- [46] 冯新斌, 付学吾, Sommar J, Lin J, 商立海, 仇广乐. 地表自然过程排汞研究进展及展望[J]. *生态学杂志*, 2011, 30: 845-856.
- [47] Pirrone N, Cinnirella S, Feng X, Finkelman R B, Friedli H R, Leaner J, Mason R, Mukherjee A B, Stracher G B, Streets D G, Telmer, K. Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 2010, 10: 5951-5964.
- [48] Selin N E, Jacob D J, Yantosca R M, Strode S, Jaegle L, Sunderland E M. Global 3-D land-ocean-atmosphere model for mercury: Present-day versus preindustrial cycles and anthropogenic enrichment factors for deposition [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2008, 22(2), doi:10.1029/2008GB003282.
- [49] Seigneur C, Vijayaraghavan K, Lohman K, Karamchandani P, Scott C. Global source attribution for mercury deposition in the United States [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2004, 38: 555-569.
- [50] Selin N E, Jacob D J, Park R J, Yantosca R M, Strode S, Jaegle L, Jaffe D. Chemical cycling and deposition of atmospheric mercury: Global constraints from observations [J]. *J. Geophys. Res.*, 2007, 112, D02308 doi:10.1029/2006JD007450.
- [51] Choi H D, Holsen T M, Hopke P K. Atmospheric mercury (Hg) in the Adirondacks: Concentrations and sources [J]. *Environ. Sci. Tech.*, 2008, 42(15): 5644-5653.
- [52] Lynam M M, Keeler G J. Automated speciated mercury measurements in Michigan [J]. *Environ. Sci. Tech.*, 2005, 39(23): 9253-9262.
- [53] Rutter A P, Snyder D C, Stone E A, Schauer J J, Gonzalez-Abraham R, Molina L T, Molina L T, de Foy B. In situ measurements of speciated atmospheric mercury and the identification of source regions in the Mexico City Metropolitan Area [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 2009, 9: 207-220.
- [54] Singhasuk, P. Development of surface exchange models for estimating mercury evasion and deposition [D]. *Beaumont, United States: Lamar University*, 2012.
- [55] Mason R P, Fitzgerald W F, Morel F M M. The biogeochemical cycling of elemental mercury: Anthropogenic influences [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1994, 58(15): 3191-3198.
- [56] Sunderland E M, Mason R P. Human impacts on open ocean mercury concentrations [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2007, 21(4), GB4022 DOI: 10.1029/2006GB002876.
- [57] Strode S A, Jaegle L, Selin N E, Jacob D J, Park R J, Yantosca R M, Mason R P, Slemr F. Air-sea exchange in the global mercury cycle [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2007, 21(1), GB1017 doi: 10.1029/2006GB002766.
- [58] Xiao Z F, Munthe J, Schroeder W H, Lindquist O. Vertical fluxes of volatile mercury over forest soil and lake surfaces in Sweden [J]. *Tellus B*, 1991, 43(3): 267-279.
- [59] Gustin M S, Lindberg S, Marsik F, Casimir A, Ebinghaus R, Edwards G, Hubble-Fitzgerald C, Kemp R, Kock H, Leonard T, London J, Majewski M, Montecinos C, Owens J, Pilote M, Poissant L, Rasmussen P, Schaedlich F, Schneeberger D, Schroeder W, Sommar J, Turner R, Vette A, Wallschlaeger D, Xiao Z, Zhang H. Nevada STORMS project: Measurement of mercury emissions from naturally enriched surfaces [J]. *J. Geophys Res-Atmospheres*, 1999, 104: 21831-21844.
- [60] Lindberg S E, Kim K H, Meyers T P, Owens J G. Micrometeorological gradient approach for quantifying air/surface exchange of mercury vapor: Tests over contaminated soils [J]. *Environ. Sci. Tech.*, 1995, 29(1): 126-135.
- [61] Baya A P, Van Heyst B. Assessing the trends and effects of environmental parameters on the behaviour of mercury in the lower atmosphere over cropped land over four seasons [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 2010, 10(17): 8617-8628.
- [62] Edwards G C, Rasmussen P E, Schroeder W H, Wallace D M, Halfpeeny-Mitchell L, Dias G M, Kemp R J, Ausma S. Development and evaluation of a sampling system to determine gaseous Mercury fluxes using an aerodynamic micrometeorological gradient method [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2005, 110, D10306 DOI: 10.1029/2004JD005187.
- [63] Bash J O, Miller D R. A relaxed eddy accumulation system for measuring surface fluxes of total gaseous mercury [J]. *J. Atmospheric and Oceanic Technology*, 2008, 25(2): 244-257.
- [64] Olofsson M, Sommar J, Ljungström E, Andersson M. Application of relaxed eddy accumulation techniques to qualify Hg⁰ fluxes over modified soil surfaces [J]. *Water Air Soil Poll.*, 2005, 167: 331-354.
- [65] Edner H, Faris G W, Sunesson A, Svanberg S, Bjarnason J, Kristmannsdottir H, Sigurdsson K. Lidar search for atmospheric atomic mercury in Icelandic geothermal fields [J]. *J. Geophys Res: Atmospheres*, 1991, 96: 2977-2986.
- [66] Grönlund R, Sjöholm M, Weibring P, Edner H, Svanberg S. Elemental mercury emissions from chlor-alkali plants measured by lidar techniques [J]. *Atmos. Environ.*, 2005, 39(39): 7474-7480.
- [67] Eckley C S, Gustin M, Lin C J, Li X, Miller M B. The influence of dynamic chamber design and operating parameters on calculated surface-to-air mercury fluxes [J]. *Atmos. Environ.*, 2010, 44(2): 194-203.
- [68] Lin C J, Zhu W, Li X, Feng X, Sommar J, Shang L. Novel dynamic flux chamber for measuring air-surface exchange of ggo from soils [J]. *Environ. Sci. Tech.*, 2012, 46(16): 8910-8920.
- [69] Sommar J, Zhu W, Lin C J, Feng X B. Field approaches to measure mercury exchange between nature surfaces and the atmosphere: A review [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2013, doi:10.1080/10643389.
- [70] Gustin M S. Exchange of mercury between the atmosphere and terrestrial ecosystems [A]. *Advances in environmental*

- chemistry and toxicology of mercury [C]. John Wiley and Sons Inc, 2011; 423–451.
- [71] Fritsche J, Obrist D, Zeeman M J, Conen F, Eugster W, Alewell C. Elemental mercury fluxes over a sub-alpine grassland determined with two micrometeorological methods [J]. *Atmos. Environ.*, 2008, 42(13): 2922–2933.
- [72] Converse A D, Riscassi A L, Scanlon T M. Seasonal variability in gaseous mercury fluxes measured in a high-elevation meadow [J]. *Atmos. Environ.*, 2010, 44 (18): 2176–2185.
- [73] Gustin M S, Huang J, Miller M B, Peterson C, Jaffe D A, Ambrose J, Finley B D, Lyman S N, Call K, Talbot R. Do we understand what the mercury speciation instruments are actually measuring? Results of RAMIX [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2013, doi: org/10.1021/es3039104.
- [74] Bash J O. Description and initial simulation of a dynamic bidirectional air-surface exchange model for mercury in Community Multiscale Air Quality (CMAQ) model [J]. *J. Geophys. Res.*, 2010, 115, doi: 10.1029/2009JD012834.
- [75] Feng X, Sommar J, Gärdfeldt K, Lindqvist, O. Exchange flux of total gaseous mercury between air and natural water surfaces in summer season [J]. *Science in China (D)*, 2002, 45(3): 211–220.
- [76] Wang S, Feng X, Qiu G, Fu X W, Wei Z Q. Characteristics of mercury exchange flux between soil and air in the heavily air-polluted area, eastern Guizhou, China [J]. *Atmos. Environ.*, 2007, 41(27): 5584–5594.
- [77] Song X, Van Heyst B. Volatilization of mercury from soils in response to simulated precipitation [J]. *Atmos. Environ.*, 2005, 39(39): 7494–7505.
- [78] Xin M, Gustin M S. Gaseous elemental mercury exchange with low mercury containing soils: Investigation of controlling factors [J]. *Applied Geochemistry*, 2007, 22(7): 1451–1466.
- [79] Lyman S N, Jaffe D A, Gustin M S. Release of mercury halides from KCl denuders in the presence of ozone [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 2010, 10(17): 8197–8204.
- [80] Skov H, Brooks S B, Goodsite M E, Lindberg S E, Meyers T P, Landis M S, Larsen M R B, Jensen B, McConville G, Christensen J. Fluxes of reactive gaseous mercury measured with a newly developed method using relaxed eddy accumulation [J]. *Atmos. Environ.*, 2006, 40(28): 5452–5463.
- [81] Lin C J, Gustin M S, Singhasuk P, Eckley C, Miller M. Empirical models for estimating mercury flux from soils [J]. *Environ. Sci. Tech.*, 2010, 44(22): 8522–8528.
- [82] Choi H D, Holsen T M. Gaseous mercury emissions from unsterilized and sterilized soils; The effect of temperature and UV radiation [J]. *Environ. Pollut.*, 2009, 157(5): 1673–1678.
- [83] USEPA. Method 1631e: Mercury in water by oxidation, purge and trap, and cold vapor atomic fluorescence spectrometry [J]. U. S. Environmental Protection Agency, 2002, EPA 821-R-02-019.
- [84] 闫海鱼. 环境样品中不同形态汞的分析方法建立与贵州百花湖汞的生物地球化学循环特征的初步研究 [D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2005.
- [85] USEPA. Method 1630: Methyl mercury in water by distillation, aqueous ethylation, purge and trap, and CVAFS [J]. U. S. Environmental Protection Agency, 2001, EPA-821-R-01-020.
- [86] 何天容, 冯新斌, 戴前进, 仇广乐, 商立海, 蒋红梅, Liang L. 萃取-乙基化结合 GC-CVAFS 法测定沉积物及土壤中的甲基汞 [J]. *环境与地球*, 2004, 32(2): 83–86.
- [87] 蒋红梅, 冯新斌, 梁琰, 商立海, 闫海鱼, 仇广乐. 蒸馏-乙基化 GC-CVAFS 法测定天然水体中的甲基汞 [J]. *中国环境科学*, 2004, 5: 568–571.
- [88] Fitzgerald W F, Lamborg C H, Hammerschmidt C R. Marine biogeochemical cycling of mercury [J]. *Chemical Reviews-Columbus*, 2007, 107(2): 641–662.
- [89] Davlson W, Zhang H. In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels [J]. *Nature*, 1994, 367: 546–548.
- [90] Clarisse O, Hintelmann H. Measurements of dissolved methylmercury in natural waters using diffusive gradients in thin film (DGT) [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2006, 8(12): 1242–1247.
- [91] Clarisse O, Foucher D, Hintelmann H. Methylmercury speciation in the dissolved phase of a stratified lake using the diffusive gradient in thin film technique [J]. *Environ. Pollut.*, 2009, 157(3): 987–993.
- [92] Clarisse O, Dimock B, Hintelmann H, Best E P H. Predicting net mercury methylation in sediments using diffusive gradient in thin films measurements [J]. *Environ. Sci. Tech.*, 2011, 45(4): 1506–1512.
- [93] Liu J, Feng X, Yin R, Zhu W, Li Z. Mercury distributions and mercury isotope signatures in sediments of Dongjiang, the Pearl River Delta, China [J]. *Chemical Geology*, 2011, 287(1): 81–89.
- [94] Li Y, Mao Y, Liu G, Tachiev G, Roelant D, Feng X, Cai Y. Degradation of methylmercury and its effects on mercury distribution and cycling in the Florida Everglades [J]. *Environ. Sci. Tech.*, 2010, 44(17): 6661–6666.
- [95] Hintelmann H, Keppel-Jones K, Evans R D. Constants of mercury methylation and demethylation rates in sediments and comparison of tracer and ambient mercury availability [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2000, 19(9): 2204–2211.
- [96] Li Y, Yin Y, Liu G, Tachiev G, Roelant D, Jiang G, Cai Y. Estimation of the major source and sink of methylmercury in the Florida Everglades [J]. *Environ. Sci. Tech.*, 2012, 46(11): 5885–5893.
- [97] Hattula M L, Särkkä J, Janatuinen J, Paasivirta J, Roos A. Total mercury and methyl mercury contents in fish from lake Päijänne [J]. *Environ. Pollut.* (1970), 1978, 17(1): 19–29.
- [98] Fitzgerald W F, Lamborg C H. Geochemistry of mercury in

- the environment [M]. Lollar B S ed., Oxford: Elsevier Pergamon, 2003, 9: 107–148.
- [99] Zhou H Y, Wong M H. Mercury accumulation in freshwater fish with emphasis on the dietary influence [J]. *Water Research*, 2000, 34(17): 4234–4242.
- [100] Simonin H A, Loukmas J J, Skinner L C, Roy K M. Lake variability: Key factors controlling mercury concentrations in New York State fish [J]. *Environ. Pollut.*, 2008, 154(1): 107–115.
- [101] Evans M S, Lockhart W L, Doetzel L, Low G, Muir D, Kidd K, Stephens G, Delaronde J. Elevated mercury concentrations in fish in lakes in the Mackenzie River Basin: the role of physical, chemical, and biological factors [J]. *Science of the Total Environment*, 2005, 351: 479–500.
- [102] 闫海鱼, 冯新斌, 刘霆, 商立海, 李仲根, 李广辉, 闫海鱼. 贵州百花湖鱼体汞污染现状 [J]. *生态学杂志*, 2008, 27(8): 1357–1361.
- [103] 姚玢, 冯新斌, 闫海鱼, 仇广乐, 贵州乌江流域洪家渡水库鱼体汞研究 [J]. *生态学杂志*, 2010, 29(6): 1155–1160.
- [104] Wang Q, Feng X, Yang Y, Yan H. Spatial and temporal variations of total and methylmercury concentrations in plankton from a mercury-contaminated and eutrophic reservoir in Guizhou Province, China [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2011, 30(12): 2739–2747.
- [105] Feng X, Bai W, Shang L, He T, Qiu G, Yan H. Mercury speciation and distribution in Aha Reservoir which was contaminated by coal mining activities in Guiyang, Guizhou, China [J]. *Applied Geochemistry*, 2011, 26(2): 213–221.
- [106] Feng X, Jiang H, Qiu G, Yan H, Li G, Li Z. Geochemical processes of mercury in Wujiangdu and Dongfeng reservoirs, Guizhou, China [J]. *Environ. Pollut.*, 2009, 157(11): 2970–2984.
- [107] Larssen T. Mercury in Chinese reservoirs [J]. *Environ. Pollut.* (Barking, Essex: 1987), 2010, 158(1): 24.
- [108] Gray J E, Hines M E. Biogeochemical mercury methylation influenced by reservoir eutrophication, Salmon Falls Creek Reservoir, Idaho, USA [J]. *Chemical Geology*, 2009, 258(3): 157–167.
- [109] Liang P, Shao D D, Wu S C, Shi J, Sun, X, Wu F, Lo S C L, Wang W, Wong M. The influence of mariculture on mercury distribution in sediments and fish around Hong Kong and adjacent mainland China waters [J]. *Chemosphere*, 2011, 82(7): 1038–1043.
- [110] Wang S, Xing D, Jia Y, Li B, Wang K. The distribution of total mercury and methyl mercury in a shallow hypereutrophic lake (Lake Taihu) in two seasons [J]. *Applied Geochemistry*, 2012, 27(1): 343–351.
- [111] Wang S, Zhang M, Li B, Xing D, Wang X, Wei C, Jia Y. Comparison of mercury speciation and distribution in the water column and sediments between the algal type zone and the macrophytic type zone in a hypereutrophic lake (Dianchi Lake) in Southwestern China [J]. *The Science of the Total Environment*, 2012, 417: 204–213.
- [112] 冯彩艳, 闫海鱼, 俞奔, 李秋华. 网箱养鱼对水库水体甲基汞的影响 [J]. *生态学杂志*, 2012, 31(6): 1438–1446.
- [113] Driscoll C T, Chen C Y, Hammerschmidt C R, Mason R P, Gilmour C C, Sunderland E M, Greenfield B K, Buckman K L, Lamborg C H. Nutrient supply and mercury dynamics in marine ecosystems: A conceptual model [J]. *Environ. Res.*, 2012, 119: 118–131.
- [114] Horvat M, Nolde N, Fajon V, Jereb V, Logar M, Lojen S, Jacimovic R, Falnoga I, Qu LY, Faganeli J, Drobne, D. Total mercury, methylmercury and selenium in mercury polluted areas in the province Guizhou, China [J]. *The Science of the Total Environment*, 2003, 304: 231–256.
- [115] Qiu G, Feng X, Wang S, Shang L. Mercury and methylmercury in riparian soil, sediments, mine-waste calcines, and moss from abandoned Hg mines in east Guizhou province, southwestern China [J]. *Applied Geochemistry*, 2005, 20(3): 627–638.
- [116] Qiu G, Feng X, Wang S, Shang L. Environmental contamination of mercury from Hg-mining areas in Wuchuan, northeastern Guizhou, China [J]. *Environ. Pollut.*, 2006, 142(3): 549–558.
- [117] Qiu G, Feng X, Meng B, Sommar J, Gu C. Environmental geochemistry of an active Hg mine in Xunyang, Shaanxi Province, China [J]. *Applied Geochemistry*, 2012: 2280–2288.
- [118] Li P, Feng X, Qiu G, Li Z, Fu X, Sakamoto M, Liu X, Wang D. Mercury exposures and symptoms in smelting workers of artisanal mercury mines in Wuchuan, Guizhou, China [J]. *Environ. Res.*, 2008, 107(1): 108–114.
- [119] Li P, Feng X, Qiu G, Shang L, Wang S. Mercury exposure in the population from Wuchuan mercury mining area, Guizhou, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2008, 395(2-3): 72–79.
- [120] Feng X, Li P, Qiu G, Wang S, Li G, Shang L, Meng B, Jiang H, Bai W, Li Z, Fu X. Human exposure to methylmercury through rice intake in mercury mining areas, Guizhou Province, China [J]. *Environ. Sci. Tech.*, 2007, 42(1): 326–332.
- [121] Zhang H, Feng X, Larssen T, Qiu G, Vogt R D. In inland China, rice, rather than fish, is the major pathway for methylmercury exposure [J]. *Environmental health perspectives*, 2010, 118(9): 1183–1188.
- [122] Zhang H, Feng X, Larssen T, Shang L, Li P. Bioaccumulation of methylmercury versus inorganic mercury in rice (*Oryza sativa* L.) grain [J]. *Environ. Sci. Tech.*, 2010, 44(12): 4499–4504.
- [123] Meng B, Feng X, Qiu G, Cai Y, Wang D, Li P, Shang L, Sommar J. Distribution patterns of inorganic mercury and methylmercury in tissues of rice (*Oryza sativa* L.) plants and possible bioaccumulation pathways [J]. *Journal of agricultural and food chemistry*, 2010, 58(8): 4951–4958.
- [124] Meng B, Feng X, Qiu G, Liang P, Li P, Chen C, Shang L. The process of methylmercury accumulation in rice (*Oryza-*

- sativa L.) [J]. Environ. Sci. Technol., 2011, 45: 2711–2717.
- [125] Men B, Feng X, Qiu G, Wang D, Liang P, Li P, Shang L. Inorganic mercury accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) [J]. Environ. Toxicol. Chem., 2012, 31: 2093–2098.
- [126] 戴前进. 中国混汞法采金地区汞的环境地球化学研究——以陕西潼关为例[D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2004.
- [127] 张刚, 王宁, 王媛, 刘特, 艾建超. 松花江上游夹皮沟金矿土壤与大气汞污染特征[J]. 环境科学, 2012, 33(9): 2953–2959.
- [128] Feng X, Dai Q, Qiu G, Li G, He L, Wang D. Gold mining related mercury contamination in Tongguan, Shaanxi Province, PR China [J]. Apply. Geochem., 2006, 21(11): 1955–1968.
- [129] 刘雪姣. 夹皮沟金矿区土壤中汞和甲基汞的空间分布及汞的生态风险评价[D]. 吉林: 东北师范大学, 2011.
- [130] Lin Y, Guo M, Gan W. Mercury pollution from small gold mines in China [J]. Water, Air and Soil Pollution, 1997, 97(3-4): 233–239.
- [131] Streets D, Hao J, Wu Y, Jiang J, Chan M, Tian H, Feng X. Anthropogenic mercury emissions in China [J]. Atmos. Environ., 2005, 39: 7789–7806.
- [132] Li G, Feng X, Li Z, Qiu G, Shang L, Liang P, Wang D, Yang Y. Mercury emission to atmosphere from primary Zn production in China [J]. Sci. Total Environ., 2010, 408(20): 4607–4612.
- [133] Feng X, Li G, Qiu G. A Preliminary Study on Mercury Contamination to the Environment from Artisanal Zinc Smelting Using Indigenous Method in Hezhang County, Guizhou, China. Part 1 Mercury Emission from Zinc Smelting and its Influences on the Surface water [J]. Atmos. Environ., 2004, 38(36): 6223–6230.
- [134] Li G, Feng X, Qiu G, Bi X, Li Z, Zhang C, Wang D, Shang L, Guo Y. Environmental mercury contamination of an artisanal zinc smelting area in Weining County, Guizhou, China [J]. Environ. Pollut., 2008, 154(1): 21–31.
- [135] 宋敬祥, 王书肖, 李广辉. 中国锌精矿中的汞含量及其空间分布[J]. 中国科技论文在线, 2010, 05(6): 472–475.
- [136] Feng X, Li G, Qiu G. A preliminary study on mercury contamination to the environment from artisanal zinc smelting using indigenous methods in Hezhang County, Guizhou, China; Part 2. Mercury contaminations to soil and crop [J]. Science of the Total Environment, 2006, 368(1): 47–55.
- [137] Zheng N, Wang Q, Liang Z, Zheng D. Characterization of heavy metal concentrations in the sediments of three freshwater rivers in Huludao city, Northeast China [J]. Environ. Pollut., 2008, 154: 135–142.
- [138] Wang S, Jia Y, Wang S, Wang X, Wang H, Zhao Z, Liu B. Total mercury and monomethylmercury in water, sediments, and hydrophytes from the rivers, estuary, and bay along the Bohai Sea coast, northeastern China [J]. Apply. Geochem., 2009, 24: 1702–1711.
- [139] Qiu G, Feng X, Jiang G. Synthesis of current data for Hg in areas of geologic resource extraction contamination and aquatic systems in China [J]. Science of the Total Environment, 2012, 421: 59–72.
- [140] Wang Q, Shen W, Ma Z. Estimation of mercury emission from coal combustion in China [J]. Environ. Sci. Tech., 2000, 34(13): 2711–2713.
- [141] 吴焯, Streets D, 段雷, 田贺忠. 中国燃煤汞排放清单的初步建立[J]. 环境科学, 2005, 26(2): 34–39.
- [142] 王凌青, 卢新卫, 戴丽君, 贾晓丹, 王峰凌. 燃煤电厂周围土壤中 Hg 的空间分析和风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(2): 629–633.
- [143] 方凤满, 杨丁, 汪琳琳, 蒋炳言. 芜湖燃煤电厂周边土壤中砷汞的分布特征研究[J]. 水土保持学报, 2010, 24(1): 109–113.
- [144] Yang D, Chen Y, Gunn J, Belzile N. Selenium and mercury in organisms: Interactions and mechanisms [J]. Environ. Rev., 2008, 16: 71–92.
- [145] Khan M A K, Wang F. Mercury-selenium compounds and their toxicological significance: Toward a molecular understanding of the mercury-selenium antagonism [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2009, 28(8): 1567–1577.
- [146] Jin L J, Guo P, Xu X Q. Effect of selenium on mercury methylation in anaerobic lake sediments [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 1997, 59(6): 994–999.
- [147] Jin L, Guo P, Xu X. Effect of selenium on mercury methylation in facultative lake sediments [J]. Toxicological & Environmental Chemistry, 1999, 69(1-2): 255–261.
- [148] Chen Y W, Belzile N, Gunn J M. Antagonistic effect of selenium on mercury assimilation by fish populations near Sudbury metal smelters? [J]. Limnology and Oceanography, 2001, 46(7): 1814–1818.
- [149] Belzile N, Chen Y, Gunn J, Tong J, Alarie Y, Delonchamp T, Lang C. The effect of selenium on mercury assimilation by freshwater organisms [J]. Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, 2006, 63(1): 1–10.
- [150] Turner M A, Swick A L. The English-Wabigoon River system; IV. Interaction between mercury and selenium accumulated from waterborne and dietary sources by northern pike (*Esox lucius*) [J]. Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, 1983, 40(12): 2241–2250.
- [151] Paulsson K, Lundbergh K. The selenium method for treatment of lakes for elevated levels of mercury in fish [J]. Science of the Total Environment, 1989, 87: 495–507.
- [152] Chang P, Malley D, Strange N, Klaverkamp J. The effects of low pH, selenium and calcium on the bioaccumulation of ²⁰³Hg by seven tissues of the crayfish, *Orconectes virilis* [J]. Can. Tech. Rep. Fish Aquat. Sci., 1983, 1151: 45–67.
- [153] Southworth G R, Peterson M J, Ryon M G. Long-term increased bioaccumulation of mercury in largemouth bass fol-

- lows reduction of waterborne selenium [J]. *Chemosphere*, 2000, 41(7): 1101–1105.
- [154] Bjerregaard P, Christensen A. Selenium reduces the retention of methyl mercury in the brown shrimp *Crangon crangon* [J]. *Environ. Sci. Tech.*, 2012, 46(11): 6324–6329.
- [155] Shanker K, Mishra S, Srivastava S, Srivastava R, Daas S, Prakash S, Srivastava M. Effect of selenite and selenate on plant uptake and translocation of mercury by tomato (*Lycopersicon esculentum*) [J]. *Plant and Soil*, 1996, 183(2): 233–238.
- [156] Shanker K, Mishra S, Srivastava S, Srivastava R, Dass S, Prakash S, Srivastava M. Study of mercury-selenium (Hg-Se) interactions and their impact on Hg uptake by the radish (*Raphanus sativus*) plant [J]. *Food Chem. Toxicol.*, 1996, 34(9): 883–886.
- [157] Yathavakilla S K V, Caruso J A. A study of Se-Hg antagonism in *Glycine max* (soybean) roots by size exclusion and reversed phase HPLC – ICPMS [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2007, 389(3): 715–723.
- [158] Mounicou S, Shah M, Meija J, Caruso J, Vonderheide A, Shann J. Localization and speciation of selenium and mercury in *Brassica juncea*—implications for Se-Hg antagonism [J]. *J. Anal. Atomic Spectr.*, 2006, 21(4): 404–412.
- [159] Mounicou S, Vonderheide AP, Shann J, Caruso J. Comparing a selenium accumulator plant (*Brassica juncea*) to a nonaccumulator plant (*Helianthus annuus*) to investigate selenium-containing proteins [J]. *Analy. Bioanal. Chem.*, 2006, 386(5): 1367–1378.
- [160] Afton S E, Caruso J A. The effect of Se antagonism on the metabolic fate of Hg in *Allium fistulosum* [J]. *J. Anal. Atomic Spectr.*, 2009, 24(6): 759–766.
- [161] Zhang H, Feng X, Zhu J, Sapkota A, Meng B, Yao H, Qin H, Larssen T. Selenium in soil inhibits mercury uptake and translocation in rice (*Oryza sativa* L.) [J]. *Environ. Sci. Tech.*, 2012, 46(18): 10040–10046.
- [162] McNear D H, Afton S E, Caruso J A. Exploring the structural basis for selenium/mercury antagonism in *Allium fistulosum* [J]. *Metallomics*, 2012, 4(3): 267–276.
- [163] Dyrssen D, Wedborg M. The sulfur-mercury system in natural waters [J]. *Water Air and Soil Pollution*, 1991, 56: 507–519.
- [164] Parizek J, Ostadalo I. Protective effect of small amounts of selenite in sublimate intoxication [J]. *Experientia*, 1967, 23(2): 142.
- [165] Ganther H, Goudie C, Wagner P, Sunde M, Kopecky M, Oh S, Hoekstra W. Selenium—relation to decreased toxicity of methylmercury added to diets containing tuna [J]. *Science*, 1972, 175(4026): 1122–1124.
- [166] Belzile N, Wu G, Chen Y, Appanna V D. Detoxification of selenite and mercury by reduction and mutual protection in the assimilation of both elements by *Pseudomonas fluorescens* [J]. *Sci. Total Environ.*, 2006, 367(2-3): 704–714.
- [167] Sell J L, Horani F G. Influence of selenium on toxicity and metabolism of methylmercury in chicks and quail [J]. *Nutr. Rep. Int.*, U S, 1976, 14(4): 439–447.
- [168] Hoffman D J, Heinz G H. Effects of mercury and selenium on glutathione metabolism and oxidative stress in mallard ducks [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1998, 17(2): 161–166.
- [169] Chmielnicka J, Komsta-Szumiska E, Jodrychowski R. Organ and subcellular distribution of mercury in rats as dependent on the time of exposure to sodium selenite [J]. *Environ. Res.*, 1979, 20(1): 80–86.
- [170] Li Y F, Dong Z, Chen C, Li B, Gao Y, Qu L, Wang T, Fu X, Zhao Y, Chai Z. Organic selenium supplementation increases mercury excretion and decreases oxidative damage in long-term mercury-exposed residents from Wanshan, China [J]. *Environ. Sci. Tech.*, 2012, 46(20): 11313–11318.
- [171] Koeman J, Peeters W, Koudstaal C, Tijoe P, Goeij J. Mercury-selenium correlations in marine mammals [J]. *Nature*, 1973, 245(5425): 385–386.
- [172] Koeman J H, Van de Ven W S M, De Goeij J J M, Tijoe P, van H J L. Mercury and selenium in marine mammals and birds [J]. *Science of the Total Environment*, 1975, 3(3): 279–287.
- [173] Kosta L, Byrne A R, Zelenko V. Correlation between selenium and mercury in man following exposure to inorganic mercury [J]. *Nature*, 1975, 254: 238–239.
- [174] Chen C, Yu H, Zhao J, Li B, Qu L, Liu S, Zhang P, Chai Z. The roles of serum selenium and selenoproteins on mercury toxicity in environmental and occupational exposure [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2006, 114(2): 297–301.
- [175] Sugiura Y, Tamai Y, Tanaka H. Selenium protection against mercury toxicity: High binding affinity of methylmercury by selenium-containing ligands in comparison with sulphur-containing ligands [J]. *Bioinorganic Chemistry*, 1978, 9(2): 167–180.
- [176] Arnold A P, Carty A J, Skelton B W, White A H. Mercury (II) selenolates. Crystal structures of polymeric Hg (SeMe)₂ and the tetrameric pyridinates [$\{ \text{HgCl}(\text{py})(\text{SeEt})_4 \}$] and [$\{ \text{HgCl}(\text{py})_{0.5}(\text{SeBut})_4 \}$] [J]. *J. Chem. Soc.*, 1982(3): 607–613.
- [177] Arnold A P, Tan K S, Rabenstein D L. Nuclear magnetic resonance studies of the solution chemistry of metal complexes 23. Complexation of methylmercury by selenohydryl-containing amino acids and related molecules [J]. *Inorganic Chemistry*, 1986, 25(14): 2433–2437.
- [178] Carty A J, Carty A J, Malone S F. Methylmercury(II) selenolates: Synthesis and characterization of MeHgSeMe and MeHgSePh and ¹H and ¹⁹⁹Hg NMR studies of ligand exchange in methylmercury(II) thiolates and selenolates, including amino acid complexes [J]. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 1983, 19(2): 133–142.
- [179] Lockhart W L, Stern G A, Wagemann R, Hunt R, Metner

- D, DeLaronde J, Dunn B, Stewart R E A, Hyatt C K, Harwood L, Mount K. Concentrations of mercury in tissues of beluga whales (*Delphinapterus leucas*) from several communities in the Canadian Arctic from 1981 to 2002 [J]. *Science of the Total Environment*, 2005, 351: 391–412.
- [180] Martoja R, Berry J P. Identification of tiemannite as a probable product of demethylation of mercury by selenium in cetaceans: A complement to the scheme of the biological cycle of mercury [J]. *Vie Milieu*, 1980, 30: 7–10.
- [181] Arai T, Ikemoto T, Hokura A, Terada Y, Kunito T, Tanabe S, Nakai I. Chemical forms of mercury and cadmium accumulated in marine mammals and seabirds as determined by XAFS analysis [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2004, 38(24): 6468–6474.
- [182] Nigro M, Leonzio C. Intracellular storage of mercury and selenium in different marine vertebrates [J]. *Marine Ecology Progress Series*, 1996, 135(1): 137–143.
- [183] Naganuma A, Ishii Y, Imura N. Effect of administration sequence of mercuric chloride and sodium selenite on their fates and toxicities in mice [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 1984, 8(6): 572–580.
- [184] Burk R F, Foster K A, Greenfie P M, Kiker K W. Binding of simultaneously administered inorganic selenium and mercury to a rat plasma-protein [J]. *Proceedings of the Society for Experimental Biology and Medicine*, 1974, 145(3): 782–785.
- [185] Yoneda S, Suzuki K T. Equimolar Hg-Se complex binds to selenoprotein P [J]. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 1997, 231(1): 7–11.
- [186] Ikemoto T, Kunito T, Tanaka H, Baba N, Miyazaki N, Tanabe S. Detoxification mechanism of heavy metals in marine mammals and seabirds: Interaction of selenium with mercury, silver, copper, zinc, and cadmium in liver [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2004, 47(3): 402–413.
- [187] Chen R W, Whanger P D, Fang S C. Diversion of mercury binding in rat tissues by selenium-possible mechanism of protection [J]. *Pharmacological Research Communications*, 1974, 6(6): 571–579.
- [188] Crump K S, Kjellstrom T, Shipp A M, Silvers A, Stewart A. Influence of prenatal mercury exposure upon scholastic and psychological test performance: Benchmark analysis of a New Zealand cohort [J]. *Risk Analysis*, 1998, 18(6): 701–713.
- [189] Grandjean P, Weihe P, White RF, Debes F, Araki S, Yokoyama K, Muratae K, Sorensenc N, Dahla R, Jorgense P. Cognitive deficit in 7-year-old children with prenatal exposure to methylmercury [J]. *Neurotoxicology and Teratology*, 1997, 19(6): 417–428.
- [190] Myers G J, Davidson P W, Cox C, Shamlaye C, Cernichiari E, Clarkson T W. Twenty-seven years studying the human neurotoxicity of methylmercury exposure [J]. *Environ. Res.*, 2000, 83(3): 275–285.
- [191] Lederman S A, Jones R L, Caldwell K L, Rauh V, Sheets S E, Tang D, Viswanathan S, Becker M, Stein J L, Wang R Y, Perera F P. Relation between cord blood mercury levels and early child development in a World Trade Center cohort [J]. *Environ. Health Perspect.*, 2008, 116(8): 1085–1091.
- [192] Oken E, Osterdal ML, Gillman MW, Knudsen VK, Hall-dorsson TI, Strom M, Bellinger D C, Hadders-Algra M, Michaelsen K F, Olsen S F. Associations of maternal fish intake during pregnancy and breastfeeding duration with attainment of developmental milestones in early childhood: A study from the Danish National Birth Cohort [J]. *American Journal of Clinical Nutrition*, 2008, 88(3): 789–796.
- [193] Ralston N V C. Selenium health benefit values as seafood safety criteria [J]. *EcoHealth*, 2008, 5(4): 442–455.
- [194] Ralston N V C, Raymond L J. Dietary selenium's protective effects against methylmercury toxicity [J]. *Toxicology*, 2010, 278(1): 112–123.
- [195] Raymond L, Seale L, Ralston N C. *Seafood selenium in relation to assessments of methylmercury exposure risks* [M]. New York: Springer, 2012: 399–408.
- [196] Raymond L J, Ralston N V C. Mercury; Selenium interactions and health implications [J]. *Seychelles Medical and Dental Journal*, 2004, 7(1): 72–77.
- [197] Raymond L J, Ralston N V C. Selenium's importance in regulatory issues regarding mercury [J]. *Fuel Processing Technology*, 2009, 90(11): 1333–1338.
- [198] Alberts J J, Schindler J E, Miller R W, Nutter Jr, D. Elemental mercury evolution mediated by humic acid [J]. *Science*, 1974, 184(4139): 895–897.
- [199] Akagi H, Fujita Y, Takabatake E. Photochemical methylation of inorganic mercury in the presence of mercuric sulfide [J]. *Chemistry Letters*, 1975, (2): 171–176.
- [200] Akagi H, Fujita Y, Takabatake E. Methylmercury: photochemical transformation of mercuric sulfide into methylmercury in aqueous solutions [J]. *Photochemistry and Photobiology*, 1977, 26(4): 363–370.
- [201] Amyot M, McQueen D J, Mierle G, McQueen D J. Sunlight-induced formation of dissolved gaseous mercury in lake waters [J]. *Environ Sci Tech.*, 1994, 28(13): 2366–2371.
- [202] Andersson A. Mercury in soils [J]. *The Biogeochemistry of Mercury in the Environment*, 1979: 79–106.
- [203] Allard B, Arsenie I. Abiotic reduction of mercury by humic substances in aquatic system—an important process for the mercury cycle [J]. *Water Air & Soil Pollution*, 1991, 56(1): 457–464.
- [204] Amyot M, Gill G A, Morel F M M. Production and loss of dissolved gaseous mercury in coastal seawater [J]. *Environ. Sci. Tech.*, 1997, 31(12): 3606–3611.
- [205] Amyot M, Mierle G, Lean D, McQueen D J. Effect of solar radiation on the formation of dissolved gaseous mercury in temperate lakes [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1997, 61(5): 975–987.

- [206] Barkay T, Turner R, Saouter E, Horn J. Mercury biotransformations and their potential for remediation of mercury contamination [J]. *Biodegradation*, 1992, 3(2-3): 147-159.
- [207] Amyot M, Lean D, Mierle G. Photochemical formation of volatile mercury in high Arctic lakes [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1997, 16(10): 2054-2063.
- [208] Weber J H, Evans R, Jones S H, Hines M E. Conversion of mercury (II) into mercury (0), monomethylmercury cation, and dimethylmercury in saltmarsh sediment slurries [J]. *Chemosphere*, 1998, 36(7): 1669-1687.
- [209] Kim J P, Fitzgerald W F. Sea-air partitioning of mercury in the equatorial Pacific Ocean [J]. *Science*, 1986, 231(4742): 1131-1133.
- [210] Barkay T, Liebert C, Gillman M. Environmental significance of the potential for mer-mediated reduction of Hg^{2+} to Hg^0 in natural-waters [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1989, 55, 5: 1196-1202.
- [211] Barkay T, Miller S M, Summers A O. Bacterial mercury resistance from atoms to ecosystems [J]. *Fems Microbiology Reviews*, 2003, 27: 355-384.
- [212] Afkar E G, Reguera, Schiffer M, Lovley D R. A novel geobacteraceae-specific outer membrane protein J (Ompj) is essential for electron transport to Fe(III) and Mn(IV) oxides in *Geobacter Sulfurreducens* [J]. *BMC Microbiology*, 2005, 5: 41-52.
- [213] Gu B H, Chen J. Enhanced microbial reduction of Cr(VI) and U(VI) by different natural organic matter fractions [J]. *geochim. Cosmochim. Acta*, 2003, 67, 19: 3575-3582.
- [214] Lovley D R, Coates J D, Blunt-Harris E L, Phillips E J P, Woodward J C. Humic substances as electron acceptors for microbial respiration [J]. *Nature*, 1996, 382, 6590: 445-448.
- [215] Mehta T, Coppi M V, Childers S E, Lovley D R. Outer membrane c-type cytochromes required for Fe(III) and Mn(IV) oxide reduction in *geobacter sulfurreducens* [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2005, 71, 12: 8634-8641.
- [216] Nevin K P, Lovley D R. Lack of production of electron-shuttling compounds or solubilization of Fe(III) during reduction of insoluble Fe(III) oxide by *geobacter metallireducens* [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2000, 66, 5: 2248-2251.
- [217] Qian X L, Reguera G, Mester T, Lovley D R. Evidence That OmcB and OmpB of *geobacter sulfurreducens* are outer membrane surface proteins [J]. *Fems Microbiology Letters*, 2007, 277(1): 21-27.
- [218] Shelobolina E S, Coppi M V, Korenevsky A A, DiDonato L N, Sullivan S A, Konishi H, Xu H, Leang C, Butler J E, Kim B, Lovley D R. Importance of c-type Cytochromes for U(VI) reduction by *geobacter sulfurreducens* [J]. *BMC Microbiology*, 2007, 7: 16-33.
- [219] Shi L A, Richardson D J, Wang Z M, Kerisit S N, Rosso K M, Zachara J M, Fredrickson J K. The roles of outer membrane cytochromes of *shewanella* and *Geobacter* in extracellular electron transfer [J]. *Environmental Microbiology Reports*, 2009, 1, 4: 220-227.
- [220] Wiatrowski H A, Ward P M, Barkay T. Novel reduction of mercury(II) by mercury-sensitive dissimilatory metal reducing bacteria [J]. *Environ. Sci. Tech.*, 2006, 41: 6690-6696.
- [221] Smith T, Pitts K, McGarvey J A, Summers A O. Bacterial oxidation of mercury metal vapor, $Hg(0)$ [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1998, 64(4): 1328-1332.
- [222] Summers A O, Silver S. Mercury resistance in a plasmid-bearing strain of *Escherichia coli* [J]. *Journal of Bacteriology*, 1972, 112(3): 1228-1236.
- [223] Hamlett N V, Landale E C, Davis B H, Summers A O. Roles of the Tn21 merT, merP, and merC gene products in mercury resistance and mercury binding [J]. *Journal of bacteriology*, 1992, 174(20): 6377-6385.
- [224] Barkay T, Wagner-Döbler I. Microbial transformations of mercury: Potentials, challenges, and achievements in controlling mercury toxicity in the environment [J]. *Advances in Applied Microbiology*, 2005, 57: 1-52.
- [225] Compeau G C, Bartha R. Sulfate-reducing bacteria; principal methylators of mercury in anoxic estuarine sediment [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1985, 50(2): 498-502.
- [226] Gilmour C C, Henry E A, Mitchell R. Sulfate stimulation of mercury methylation in fresh-water sediments [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1992, 26(11): 2281-2287.
- [227] Choi S C, Chase T, Bartha R. Enzymatic catalysis of mercury methylation by *Desulfovibrio desulfuricans* LS [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1994, 60(4): 1342-1346.
- [228] Pak K R, Bartha R. Mercury methylation and demethylation in anoxic lake sediments and by strictly anaerobic bacteria [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1998, 64(3): 1013-1017.
- [229] King J K, Kostka J E, Frischer M E, Saunders F M. Sulfate-reducing bacteria methylate mercury at variable rates in pure culture and in marine sediments [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2000, 66(6): 2430-2437.
- [230] Fleming E J, Mack E E, Green P G, Nelson D C. Mercury methylation from unexpected sources: molybdate-inhibited freshwater sediments and an iron-reducing bacterium [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2006, 72(1): 457-464.
- [231] Kerin E J, Gilmour C C, Roden E, Sunzuki M T, Coates J D, Mason R P. Mercury methylation by dissimilatory iron-reducing bacteria [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2006, 72(12): 7919-7921.
- [232] Gilmour C C, Elias D A, Kucken A M, Brown S D, Palumbo A V, Schadt C W, Wall J D. Sulfate-reducing bacterium *Desulfovibrio desulfuricans* ND132 as a model for understanding bacterial mercury methylation [J]. *Applied and*

- Environmental Microbiology, 2011, 77(12): 3938–3951.
- [233] Furutani A, Rudd J W M. Measurement of mercury methylation in lake water and sediment samples [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1980, 40(4): 770–776.
- [234] Wright D R, Hamilton R D. Release of methyl mercury from sediments: Effects of mercury concentration, low temperature, and nutrient addition [J]. Canadian J. Fisheries and Aquatic Sciences, 1982, 39(11): 1459–1466.
- [235] Lee Y H, Hultberg H. Methylmercury in some Swedish surface waters [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1990, 9(7): 833–841.
- [236] Olson B H, Cooper R C. Comparison of aerobic and anaerobic methylation of mercuric chloride by San Francisco Bay sediments [J]. Water Research, 1976, 10(2): 113–116.
- [237] Compeau G, Bartha R. Effects of sea salt anions on the formation and stability of methylmercury [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 1983, 31(4): 486–493.
- [238] Eckley C S, Hintelmann H. Determination of mercury methylation potentials in the water column of lakes across Canada [J]. Science of the Total Environment, 2006, 368(1): 111–125.
- [239] King J K, Kostka J E, Frischer M E, Saunders F M, Jahnke A. A quantitative relationship that demonstrates mercury methylation rates in marine sediments are based on the community composition and activity of sulfate-reducing bacteria [J]. Environ. Sci. Tech., 2001, 35(12): 2491–2496.
- [240] Kotnik J, Horvat M, Fajon V, Logar M. Mercury in small freshwater lakes: A case study: Lake Velenje, Slovenia [J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2002, 134(1-4): 317–337.
- [241] Macalady J L, Mack E E, Nelson D C, Scow K M. Sediment microbial community structure and mercury methylation in mercury-polluted Clear Lake, California [J]. Applied and Environmental Microbiology, 2000, 66(4): 1479–1488.
- [242] Ullrich S M, Tanton T W, Abdrashitova S A. Mercury in the aquatic environment: A review of factors affecting methylation [J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2001, 31(3): 241–293.
- [243] Holloway J A M, Goldhaber M B, Scow K M, Drenovsky R E. Spatial and seasonal variations in mercury methylation and microbial community structure in a historic mercury mining area, Yolo County, California [J]. Chemical Geology, 2009, 267(1): 85–95.
- [244] Compeau G, Bartha R. Methylation and demethylation of mercury under controlled redox, pH and salinity conditions [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1984, 48(6): 1203–1207.
- [245] Ekstrom E B, Morel F M M, Benoit J M. Mercury methylation independent of the acetyl-coenzyme A pathway in sulfate-reducing bacteria [J]. Applied and Environmental Microbiology, 2003, 69(9): 5414–5422.
- [246] Ekstrom E B, Morel F M M, Benoit J M. Mercury methylation independent of the acetyl-coenzyme A pathway in sulfate-reducing bacteria [J]. Applied and Environmental Microbiology, 2003, 69(9): 5414–5422.
- [247] Perrot V, Bridou R, Tessier E, Rodriguez G P, Epov V N, Monperrus M, Guyoneaud R, Amouroux D. Investigation of mercury methylation routes combining species-specific isotopic tracers and isotopic fractionation measurements [J]. Geochim. Cosmochim. Acta Supplement, 2009, 73: 1015.
- [248] Oremland R S, Culbertson C W, Winfrey M R. Methylmercury decomposition in sediments and bacterial cultures: Involvement of methanogens and sulfate reducers in oxidative demethylation [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1991, 57(1): 130–137.
- [249] Rodriguez Martin-Doimeadios R C, Tessier E, Amouroux D, Guyoneaud R, Duran R, Caumette P, Donard O F X. Mercury methylation/demethylation and volatilization pathways in estuarine sediment slurries using species-specific enriched stable isotopes [J]. Marine Chemistry, 2004, 90(1): 107–123.
- [250] Schottel J L. The mercuric and organomercurial detoxifying enzymes from a plasmid-bearing strain of Escherichia coli [J]. Biological Chemistry Chemistry, 1978, 253(12): 4341–4349.
- [251] Tezuka T, Tonomura K. Purification and properties of a second enzyme catalyzing the splitting of carbon-mercury linkages from mercury-resistant Pseudomonas K-62 [J]. J. Bacteriology Chemistry, 1978, 135(1): 138–143.
- [252] Clarkson T W. The three modern faces of mercury [J]. Environ. Health Perspectives, 2002, 110(Suppl.): 11–23.
- [253] ATSDR. Toxicological profile for mercury. Agency for Toxic Substances and Disease Registry Chemistry [J]. Atlanta, USA, 1999.
- [254] WHO. Inorganic mercury environmental health criteria 118. World Health Organization, International Programme on Chemical Safety Chemistry [J]. Geneva, Switzerland, 1991.
- [255] USEPA. Mercury study report to the congress (Volume V): Health effects of mercury and mercury compounds [J]. Washington: United States Environmental Protection Agency, 1997.
- [256] UNIDO. Protocols for environmental and health assessment of mercury released by artisanal and small-scale gold miners (ASM) [J]. Vienna: United Nations Industrial Development Organization, 2003.
- [257] 赵立强, 沈江, 游全程, 武晓蓉, 韩俗, 李晓莉, 王仁仪. 汞中毒肾脏损害的早期监测指标筛选 [J]. 四川大学学报 (医学版), 2008, 39(3): 461–463.
- [258] WHO, UNEP. Guidance for identifying populations at risk from mercury exposure [J]. Geneva, Switzerland, 2008.
- [259] Mergler D, Anderson A H, Chan H M, Mahaffey R K, Murray M, Sakamoto M, Stern H A. Methylmercury exposure and health effects in humans: A worldwide concern

- [J]. *AMBIO*, 2007, 36: 3–11.
- [260] Harris H H, Pickering I J, George G N. The chemical form of mercury in fish [J]. *Science*, 2003, 301: 1203–1203.
- [261] Qiu G, Feng X, Li P, Wang S, Li G, Shang L, Fu X. Methylmercury accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) grown at abandoned mercury mines in Guizhou, China [J]. *Journal of agricultural and food chemistry*, 2008, 56(7): 2465–2468.
- [262] NRC (National Research Council). *Toxicological Effects of Methylmercury* [J]. National Academy Press, Washington D C, 2000: 251–256.
- [263] Ballatori N, Gatmaitan Z, Truong A T. Impaired biliary excretion and whole body elimination of methylmercury in rats with a congenital defect in biliary glutathione excretion [J]. *Hepatology*, 1995, 22(5): 1469–1473.
- [264] WHO. *Methylmercury. Environmental Health Criteria 101* [J]. Geneva, Switzerland: World Health Organization, International Programme on Chemical Safety, 1990.
- [265] Dolbec J, Mergler D, Larribe F, Roulet M, Lebel J, Lucotte M. Sequential analysis of hair mercury levels in relation to fish diet of an Amazonian population, Brazil [J]. *Science of the Total Environment*, 2001, 271(1): 87–97.
- [266] Morrisette J, Takser L, St-Amour G, Smargiassi A, Lafond J, Mergler D. Temporal variation of blood and hair mercury levels in pregnancy in relation to fish consumption history in a population living along the St. Lawrence River [J]. *Environ. Res.*, 2004, 95(3): 363–374.
- [267] Clarkson T W, Magos L, Myers G J. The toxicology of mercury-current exposures and clinical manifestations [J]. *New England Journal of Medicine*, 2003, 349(18): 1731–1737.
- [268] Houston M C. Role of mercury toxicity in hypertension, cardiovascular disease, and stroke [J]. *The Journal of Clinical Hypertension*, 2011, 13(8): 621–627.
- [269] Mozaffarian D. Fish, mercury, selenium and cardiovascular risk: Current evidence and unanswered questions [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2009, 6(6): 1894–1916.
- [270] Mozaffarian D, Shi P, Morris J S, Spiegelman D, Grandjean P, Siscovick D S, Willett W C, Rimm E B. Mercury exposure and risk of cardiovascular disease in two US cohorts [J]. *New England Journal of Medicine*, 2011, 364(12): 1116–1125.
- [271] Schwenk M, Klein R, Templeton D M. Immunological effects of mercury (IUPAC Technical Report)[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 2009, 81(1): 153–167.
- [272] Kjellstrom T, Kennedy S, Wallis S, Mantell C. Physical and mental development of children with prenatal exposure to mercury from fish, stage 1: Preliminary test at age 4 [M]. *Natl Swed Environ Protec Bd ;Solna, Sweden*, 1986.
- [273] Kjellstrom T, Kennedy S, Wallis S. Physical and mental development of children with prenatal exposure to mercury from fish, stage 2: Interviews and psychological tests at age 6 [M]. *Natl Swed Environ Protec Bd ;Solna, Sweden*, 1989.
- [274] Myers G J, Marsh D O, Cox C, Davidson P W, Shamlaye C F, Tanner M A, Choi A, Cernichiari E, Choisy O, Clarkson T W. A pilot neurodevelopmental study of Seychellois children following in utero exposure to methylmercury from a maternal fish diet: Methylmercury and human health [J]. *Neurotoxicology*, 1995, 16(4): 629–638.
- [275] Myers G J, Davidson P W, Cox C, Shamlaye C F, Palumbo D, Cernichiari E, Sloane-Reeves J, Wilding, G E, Kost J, Huang L S, Clarkson T W. Prenatal methylmercury exposure from ocean fish consumption in the Seychelles Child Development Study [J]. *Lancet*, 2003, 361, 1686–1692.
- [276] Strain J J, Davidson P W, Bonham M P, Duffy E M, Riner A S, Thurston S W, Wallace J M W, Robson P J, Shamlaye C F, Georger L A, Reeves J S, Cernichiari E, Canfield R L, Cox C, Huang L S, Janciusas J, Myers G J, Clarkson T W. Associations of maternal long-chain polyunsaturated fatty acids, methyl mercury, and infant development in the Seychelles Child Development Nutrition Study [J]. *Neurotoxicology*, 2008, 29(5): 776–782.
- [277] Ginsberg G L, Toal B F. Quantitative approach for incorporating methylmercury risks and omega-3 fatty acid benefits in developing species-specific fish consumption advice [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2009, 117(2): 267–275.
- [278] JECFA. Summary and conclusions of Sixty-First Meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA)[A]. Roma, Italy, 2003.
- [279] Brönsted J N, Hevesy G. The separation of the isotopes of mercury [J]. *Nature*, 1920, 106: 144.
- [280] Nier A O, Schlutter D J. Mass spectrometric study of the mercury isotopes in the Allende meteorite [C]. 17th Lunar Planet. Sci. Conf., 1986.
- [281] Kumar P, Goel P S. Variable $^{196}\text{Hg}/^{202}\text{Hg}$ ratio in stone meteorites and in some of their carbon-rich residues [J]. *Chem. Geol.*, 1992, 102: 171–183.
- [282] Jackson T A. Variations in the isotope composition of mercury in a freshwater sediment sequence and food web [J]. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 2001, 58(1): 185–196.
- [283] Klauke B, Kesler S E, Blum J D. Investigation of natural fractionation of stable mercury isotopes by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry [A]. Annual International Conference on Heavy Metals in the Environment, Ann Arbor. MI, USA, 2000.
- [284] Malinovsky D, Ralph E, Yang L. Anion-exchange chromatographic separation of Hg for isotope ratio measurements by multicollector icpms [J]. *Analytical Chemistry*, 2008, 80(7): 2548–2555.
- [285] Chen J, Hintelmann H, Dimock B. Chromatographic pre-concentration of Hg from dilute aqueous solutions for isotopic measurement by MC-ICP-MS [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2010, 25(9): 1402–1409.

- [286] Mead C, Johnson T M. Hg stable isotope analysis by the double-spike method [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2010, 397(4): 1529–1538.
- [287] Yin R S, Feng X B, Foucher D, Shi W F, Zhao Z Q, Wang J. High Precision Determination of Mercury Isotope Ratios Using Online Mercury Vapor Generation System Coupled with Multicollector Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2010, 38, 7: 929–934.
- [288] Blum J D, Bergquist B A. Reporting of variations in the natural isotopic composition of mercury [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2007, 388(2): 353–359.
- [289] Yin R, Feng X, Shi W. Application of the stable-isotope system to the study of sources and fate of Hg in the environment: A review [J]. *Applied Geochemistry*, 2010, 25(10): 1467–1477.
- [290] Estrade N, Carignan J, Sonke J E, Donard O F X. Mercury isotope fractionation during liquid-vapor evaporation experiments [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 2009, 73: 2693–2711.
- [291] Zheng L, Liu G, Chou C L. The distribution, occurrence and environmental effect of mercury in Chinese coals [J]. *Science of the Total Environment*, 2007, 384 (1): 374–383.
- [292] Yang L, Sturgeon R E. Isotopic fractionation of mercury induced by reduction and ethylation [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2009, 393(1): 377–385.
- [293] Gratz L, Keeler G, Blum J, Sherman L S. Isotopic composition and fractionation of mercury in Great Lakes precipitation and ambient air [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2010, 44: 7764–7770.
- [294] Kritee K, Blum J D, Johnson M W, Bergquist B A, Barkay T. mercury stable isotope fractionation during reduction of Hg(II) to Hg(0) by mercury resistant microorganisms [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2007, 41, 1889–1895.
- [295] Kritee K, Blum J D, Barkay T. Mercury isotope fractionation during reduction of Hg(II) by different microbial pathways [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2008, 42, 9171–9177.
- [296] Kritee K, Barkay T, Blum J D. Mass dependent stable isotope fractionation of mercury during mer mediated microbial degradation of monomethylmercury [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 2009, 73, 1285–1296.
- [297] Wiederhold J G, Cramer C J, Daniel K, Infante I, Bourdon B, Kretzschmar R. Equilibrium mercury isotope fractionation between dissolved Hg (II) species and thiol-bound Hg [J]. *Environ. Sci. Tech.*, 2010, 44(11): 4191–4197.
- [298] Yin R, Feng X, Wang J, Bao Z, Yu B, Chen J. Mercury speciation and mercury isotope fractionation during ore roasting process and their implication to source identification of Downstream sediments in Wanshan Mercury Mine, SW China [J]. *Chem. Geol.*, 2012, 36: 72–79.
- [299] Bergquist B A, Blum J D. Mass-dependent and -independent fractionation of Hg isotopes by photoreduction in aquatic systems [J]. *Science*. 2007, 318: 417–420.
- [300] Zheng W, Hintelmann H. Mercury isotope fractionation during photoreduction in natural water is controlled by its Hg/DOC ratio [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2009, 73 (22): 6704–6715.
- [301] Zheng W, Hintelmann H. Nuclear field shift effect in isotope fractionation of mercury during abiotic reduction in the absence of light [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2010, 114(12): 4238–4245.
- [302] Schauble E A. Role of nuclear volume in driving equilibrium stable isotope fractionation of mercury, thallium, and other very heavy elements [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2007, 71(9): 2170–2189.
- [303] Ghosh S, Xu Y, Humayun M, Odom L. Mass-independent fractionation of mercury isotopes in the environment [J]. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2008, 9 (3), doi: 10.1029/2007GC001827.
- [304] Zheng W, Hintelmann H. Nuclear field shift effect in isotope fractionation of mercury during abiotic reduction in the absence of light [J]. *J. Phys. Chem.*, 2010, 114: 4238–4245.
- [305] Chen J, Hintelmann H, Feng X, Dimock B. Unusual fractionation of both odd and even mercury isotopes in precipitation from Peterborough, ON, Canada [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 2012, 90: 33–46.
- [306] Lauretta D S, Klaue B, Blum J D, Buseck P R. Mercury abundances and isotopic compositions in the Murchison (CM) and Allende (CV) carbonaceous chondrites [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2001, 65(16): 2807–2818.
- [307] Hintelmann H, Lu S Y. High precision isotope ratio measurements of mercury isotopes in cinnabar ores using multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Analyst.*, 2003, 128: 635–639.
- [308] Smith C N, Kesler S E, Klaue B, Blum J D. Mercury isotope fractionation in fossil hydrothermal systems [J]. *Geology*, 2005, 33: 825–828.
- [309] Smith C N, Kesler S E, Blum J D, Rytuba J J. Isotope geochemistry of mercury in source rocks, mineral deposits and spring deposits of the California Coast Ranges, USA [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2008, 269: 399–407.
- [310] Zambardi T, Sonke J E, Toutain J P, Sortino F, Shinohara H. Mercury emissions and stable isotopic compositions at Vulcano Island (Italy) [J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2009, 277: 236–243.
- [311] Sherman L S, Blum J D, Nordstrom D K, McCleskey R B, Barkay T, Vetriani C. Mercury isotopic composition of hydrothermal systems in the Yellowstone Plateau volcanic field and Guaymas Basin sea-floor rift [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2009, 29: 86–96.
- [312] Biswas A, Blum J D, Bergquist B A, Keeler G J, Xie Z Q. Natural Mercury Isotope Variation in Coal Deposits and Organic Soils [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2008, 42: 8303–8309.
- [313] Lefticariu L, Blum J, Gleason J. Mercury Isotopic Evidence

- for Multiple Mercury Sources in Coal from the Illinois Basin [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2011, 45 (4): 1724—1729.
- [314] Foucher D, Hintelmann H. High-precision measurement of mercury isotope ratios in sediments using cold-vapor generation multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Anal Bioanal Chem.*, 2006, 384: 1470—1478.
- [315] Foucher D, Ogring N, Hintelmann H. Tracing mercury contamination from the Idrija Mining Region (Slovenia) to the Gulf of Trieste using Hg isotope ratio measurements [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2009, 43: 33—39.
- [316] Gehrke G E, Blum J D, Meyers P A. The geochemical behavior and isotopic composition of Hg in a mid-Pleistocene western Mediterranean sapropel [J]. *Geochim Cosmochim. Acta.*, 2009, 73: 1651—1665.
- [317] Feng X B, Foucher D, Hintelmann H, Yan H Y, He T R, Qiu G L. Tracing Mercury Contamination Sources in Sediments Using Mercury Isotope Compositions [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2010, 44: 3363—3368.
- [318] Gehrke G E, Blum J D, Marvin-DiPasquale M. Sources of mercury to San Francisco Bay surface sediment as revealed by mercury stable isotopes [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 2011, 75: 691—705.
- [319] Carignan J, Estrade N, Sonke J, Donard O X. Odd isotope deficits in atmospheric Hg measured in lichens [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2009, 43: 5660—5664.
- [320] Estrade N, Carignan J, Donard O F X. Isotope tracing of atmospheric mercury sources in an urban area of northeastern France [J]. *Environ. Sci. Tech.*, 2010, 44(16): 6062—6067.
- [321] Sherman L S, Blum J D, Johnson K P, Keeler G, Barres J, Douglas T. Mass-independent fractionation of mercury isotopes in Arctic snow driven by sunlight [J]. *Nature Geoscience*, 2010, 3(3): 173—177.
- [322] Sherman L S, Blum J D, Keeler G J, Demers J D, Dvonch J T. Investigation of local mercury deposition from a coal-fired power plant using mercury isotopes [J]. *Environ. Sci. Tech.*, 2011, 46(1): 382—390.
- [323] Sherman L S, Blum J D, Douglas T A, Steffen A. Frost flowers growing in the Arctic ocean-atmosphere-sea ice-snow interface: 2. Mercury exchange between the atmosphere, snow, and frost flowers [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2012, 117, doi: 10.1029/2011JD016186.
- [324] Jackson T A, Whittle D M, Evans M S, Muir D G. Evidence for mass-independent and mass-dependent fractionation of the stable isotopes of mercury by natural processes in aquatic ecosystems [J]. *Applied Geochemistry*, 2008, 23 (3): 547—571.
- [325] Gantner N, Hintelmann H, Zheng W, Muir D C. Variations in stable isotope fractionation of Hg in food webs of Arctic lakes [J]. *Environ. Sci. Tech.*, 2009, 43(24): 9148—9154.
- [326] Senn D B, Chesney E J, Blum J D, Bank M S, Maage A, Shine J P. Stable isotope (N, C, Hg) study of methylmercury sources and trophic transfer in the northern Gulf of Mexico [J]. *Environ. Sci. Tech.*, 2010, 44(5): 1630—1637.
- [327] Point D, Sonke J E, Day R D, Roseneau D G, Hobson K A, Vanderpol S S, Moors A J, Pugh R S, Donard O F X, Becker P B. Methylmercury photodegradation influenced by sea-ice cover in Arctic marine ecosystems [J]. *Nature Geoscience*, 2011, 4(3): 188—194.
- [328] Laffont L, Sonke J E, Maurice L, Hintelmann H, Pouilly M, Bacarreza Y S, Perez T, Behra P. Anomalous mercury isotopic compositions of fish and human hair in the Bolivian Amazon [J]. *Environ. Sci. Tech.*, 2009, 43: 8985—8990.
- [329] Feng X, Yin R, Yu B, Du B. Mercury isotope variations in surface soils in different contaminated areas in Guizhou Province, SW China [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2013, 58 (2): 249—255.
- [330] Sonke J E. A global model of mass independent mercury stable isotope fractionation [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 2011, 75, 4577—4590.
- [331] Rolison J M, Landing W M, Luke W, Cohen M, Salters V J M. Isotopic composition of species-specific atmospheric Hg in a coastal environment [J]. *Chem. Geol.*, 2012, doi: 10.1016/j.chemgeo.2012.10.007.
- [332] Blum J D, Anbar A D. Mercury isotopes in the late Archean Mount McRae Shale [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 2010, 74: 98—99.
- [333] Shi W, Feng X, Zhang G, Ming L, Yin R, Zhao Z, Wang J. High precision measurement of mercury isotopes deposit record over the past 150 years in a peat core from Hong Yuan [J]. *Chin. Sci. Bull.*, 2011, 56(9): 877—882.
- [334] Das R, Salters V, J, M, Odom L. A case for in vivo mass-independent fractionation of mercury isotopes in fish [J]. *Geochem Geophys Geosyst* 2009, doi: 10.1029/2009GC002617.