

汞的环境光化学*

阴永光^{1, 2*} 李雁宾¹ 蔡 勇¹ 江桂斌²

(1 佛罗里达国际大学化学与生物化学系, 美国迈阿密, 33199;

2 中国科学院生态环境研究中心环境化学与生态毒理学国家重点实验室, 北京, 100085)

摘 要 作为一种全球污染物, 汞在水体、底泥、土壤、大气等介质中以各种不同形态存在. 各种汞形态具有不同的理化特性及毒性. 汞形态的转化对于汞的迁移、毒性、食物链富集放大效应等具有重要影响. 光照在汞的形态转化中起着重要作用, 主要涉及光氧化、光还原、甲基汞的光降解以及无机汞的光化学甲基化等四个方面. 本文对不同环境介质中汞的光化学转化过程研究进展进行了总结, 并提出了以后研究重点的建议.

关键词 汞, 光化学, 还原, 氧化, 降解, 甲基化.

汞是一类重要的高毒性重金属污染物, 在各种环境介质中均有广泛分布. 工业革命以来, 人为因素如化石燃料燃烧导致的汞排放使环境中汞污染不断加剧. 气态 Hg^0 在大气中的半衰期可长达一年^[1]. 因此, 汞可由污染点源长距离传输, 并在全球范围内进行分布. 环境中汞以不同的形态存在, 主要包括 Hg^0 、 Hg^{2+} 以及甲基汞 (Methyl Hg). 其中, 甲基汞具有极高的毒性, 并可在食物链中富集和放大^[2]. 各种汞形态之间的相互转化会影响汞的迁移、毒性以及生物体内富集等环境行为. 早期的研究主要集中在微生物对汞的还原^[3]、甲基化^[4-5]以及去甲基化^[6-7]. 但近些年研究显示, 太阳光照对汞形态的转化亦有重要作用, 主要涉及 Hg^{2+} 的光还原^[8]、 Hg^0 的光氧化^[9]、光化学甲基化^[10]以及甲基汞的光降解^[11]等.

本文对水、大气、土壤等环境介质中汞的光化学转化的研究进展进行了总结, 并对以后的工作进行了展望.

1 汞的光还原

汞的光还原是指光对 Hg^{2+} 向 Hg^0 转化的促进作用. Hg^0 易于挥发, 且在大气中具有较长半衰期, 汞的还原作用会加速汞污染的扩散, 使其得以在全球范围内进行传输与分布. 在不同介质如水体表层、土壤、大气、雪-大气界面均可发生汞的光还原.

1.1 土壤中汞的光还原

日光照射对土壤具有一定穿透性, 因此土壤-大气界面以及土壤表层 (通常 $< 0.5\text{ cm}$) 均可发生汞的光还原反应^[12]. 土壤中的腐植酸、有机小分子等可能作为光化学过程的还原剂. 实验室模拟与现场研究均表明, 光照对土壤表层 Hg^{2+} 的还原有重要影响, 而光照引发土壤温度升高与传质速率加快可进一步促进土壤中 Hg^0 的释放. 向土壤基质中加入 HgS 或 $HgCl_2$, 光照可引发 Hg^0 的释放, 释放量为暗反应的 1.5—116 倍^[13]. Hg^0 的释放量与土壤中 Hg^{2+} 的浓度与赋存形态相关, $HgCl_2$ 比 HgS 更易发生光还原. 日光中的 UV-B 对土壤中 Hg^{2+} 的光还原起主要作用^[14]. 通常, 总光照剂量与汞释放通量呈明显正相关^[12, 15], 这使得 Hg^0 的释放呈现明显的日间变化特征^[16].

1.2 雪中汞的光还原

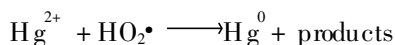
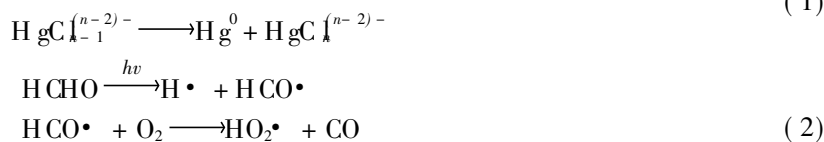
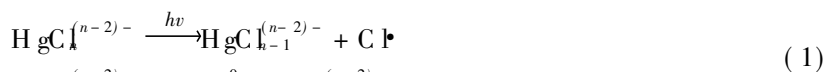
雪表层汞的光还原对于极地地区汞循环具有重要的意义^[17-21]. 沉降在雪表层 ($< 3\text{ cm}$) 的 Hg^{2+} 在日光照射下可还原为 Hg^0 , 再次释放至大气中^[17, 20]. 而在暗反应条件下雪中 Hg^0 浓度则保持不变^[21]. 这一发现表明, 由于雪表层中汞的光还原, 沉降至雪表面的 Hg^{2+} 可再次进入大气. 与土壤介质类似, 日光中的 UV-B 对雪中 Hg^{2+} 的还原起主要作用^[18].

2010 年 8 月 30 日收稿.

* 国家自然科学基金项目 (20807047, 20937002, 20877082) 资助.

** 通讯联系人, Email: ygyin@rcees.ac.cn

雪中汞的光还原可能涉及以下两种反应途径^[17]:



1.3 水中汞的光还原

在淡水^[22]与海水^[23-24]体系中均存在汞的光还原. 日光照射是导致水体中溶解性气态汞 (dissolved gaseous mercury, DGM) 生成的主要因素. 多种环境因素如水中溶解性有机质、氯离子、光照强度与波长等均对水中 Hg^{2+} 的光还原有重要影响.

已有研究表明, 腐植质可引发水中 Hg^{2+} 的还原^[25], 而光照对这一还原反应有明显的促进作用^[26]. 腐植酸、富里酸对 Hg^{2+} 的光还原并不遵循一级动力学反应, 表明溶液中存在多种汞的络合物, 这可能是由腐植酸、富里酸的复杂结构引起的^[27]. 目前, 腐植酸对汞的光还原机理尚不明晰, 可能的反应途径包括: (1) 腐植酸仅作为光敏化剂, 通过电子、能量转移过程引发还原反应; (2) 与汞络合后, 腐植酸本身作为还原剂导致汞还原^[28], 羧基^[25-29]、酚羟基与氨基^[30]可能是主要的还原基团. 水体中的其它有机物如低分子量有机酸^[31-32]等亦可导致汞的光还原.

通常, Hg^0 的生成量随光照强度增强而增加. 量子化学计算表明, 汞的光还原过程对光照波长有一定的依赖性^[24]. 汞的光还原主要由紫外光引发^[33-34]. 随着光照波长的增加, Hg^{2+} 的还原速率明显降低.

2 汞的光氧化

Hg^0 是汞在大气中的主要存在形态. 大气中 Hg^0 氧化生成 Hg^{2+} , 使其更易经由干、湿沉降进入生态系统. 而水体中可溶性气态汞的氧化, 减少了 Hg^0 向大气中的散逸. 因此, Hg^0 的氧化过程对于减少大气中 Hg^0 的浓度具有重要的作用.

采用 UV-B 辐照人工水样, 水中 Hg^0 浓度可明显降低, 该光氧化过程遵从准一级反应动力学^[35]. 这表明, 以前观察到的水中 Hg^{2+} 的光还原实际反映的是 Hg^{2+} 的光还原与 Hg^0 的光氧化反应的综合结果. 由 Hg^0 的光氧化速率计算可得, 夏季水体中的可溶性气态汞主要通过光氧化存留于水体而非向大气挥发. 水体中氯离子可明显加快水中 Hg^0 的氧化速率^[36-37]. 这可能是导致海水中 Hg^0 的浓度较低的原因.

极地地区春季大气中 Hg^0 存在明显的消除现象^[9, 38]. 这种极地地区大气中 Hg^0 浓度的突然降低, 主要是由日光照射引发一系列 Hg^0 的氧化反应导致的. 在北极^[9, 39-40]、南极^[41-42]以及中纬度地区^[43]均可观测到类似的大气汞消除现象. 极地地区春季大气中 Hg^0 的消除现象将导致地表汞浓度的上升, 并可能引发生物体汞暴露的增加.

3 甲基汞的光降解

在实际环境水体中, 甲基汞在日光照射下降解为无机汞, 从而使水体中甲基汞浓度维持在相对较低的水平. 通常, 淡水中甲基汞的光降解速率较快, 而海水中甲基汞的光降解速率则较慢^[44].

3.1 甲基汞的光降解产物

采用低压汞灯为光源, 水溶液中氯化甲基汞的光降解产物为 Hg^0 、氯化亚汞、乙烷与一氯甲烷^[45]. 采用 450 W 汞灯 (285—800 nm) 为光源, 在硝酸盐存在下, 氯化甲基汞的光降解产物为 Hg^0 、 Hg^{2+} 、三氯甲烷与甲醛^[46]. 在氢氧化甲基汞光降解过程中, 也可能生成分子态 Hg^+ 自由基^[47].

3.2 光照波长对甲基汞光降解的影响

多项研究表明, 日光虽然可导致苯基汞的直接光解^[48], 但对于甲基汞、二甲汞、二乙基汞等非芳基汞, 仅 UV-C 可导致其直接光降解^[48-49]. 因此, 环境水体中甲基汞的光降解为间接光解, 即光照引发活性自由基并进一步导致甲基汞的降解. 在环境水体中, 日光中的 UV-A 与 UV-B 对甲基汞的光降解发挥着主要的作用^[50-51]. 在实验湖泊中, 不同波段日光对甲基汞的光降解速率存在较大差异, 分别为:

$k_{\text{pd}}(\text{UV-B}) = 0.87 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ E}^{-1}$ 、 $k_{\text{pd}}(\text{UV-A}) = 3.22 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ E}^{-1}$ 、 $k_{\text{pd}}(\text{可见光}) = 0.31 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ E}^{-1}$ [50]。

3.3 甲基汞的光降解途径

虽然不同环境水体中甲基汞的光降解均得到了证实,但其光降解途径仍不明确。羟基自由基、单线态氧可能是导致甲基汞降解的活性氧自由基。

Chen等 [46] 提出,羟基自由基可能是阳光照射下水表面甲基汞光降解的重要途径。采用硝酸盐光解体系作为羟基自由基生成源,甲基汞的降解速率常数与天然水中甲基汞降解速率相符。在阿拉斯加 Toolik 湖中,铁离子介导光 Fenton 反应产生的羟基自由基是导致甲基汞降解的主要活性氧自由基 [52]。向去离子水中加入铁离子可明显促进甲基汞的光降解,而向湖水加入铁络合剂甲磺酸去铁胺则可明显抑制甲基汞的光降解。

但在模拟海水体系中,日光、UV-A、UV-B 等照射海水产生的单线态氧 ($^1\text{O}_2$) 被认为是降解烷基汞的主要活性氧物种 [53]。Zhang 等最近研究发现,模拟湖水中,单线态氧亦可能是甲基汞的主要清除剂 [44]。而天然有机物与甲基汞结合可明显促进甲基汞的光降解。这种促进作用被认为主要基于以下两方面因素:(1) 甲基汞与天然有机质中的还原性巯基结合,增加了甲基碳原子的电负性,使之更易降解;(2) 天然有机物在光照作用下产生的单线态氧导致了甲基汞的降解。

3.4 环境水体中甲基汞的光降解在汞生物化学循环中的作用

日光引发的甲基汞的降解降低了表层水中甲基汞的浓度,对底泥-水体间甲基汞的迁移以及水生生物中甲基汞的富集具有重要的影响。

Sellers 等 [11] 首次证明了湖水表层存在着甲基汞的光降解。甲基汞光降解速率与甲基汞浓度、太阳光照强度等因素相关。这一发现表明,在淡水水体中,除了微生物脱甲基化作用,甲基汞的光化学降解也起着很重要的作用。Hammerschmidt 等考察了北极阿拉斯加地区 Toolik 湖水表层甲基汞的降解 [54-55],估计每年由于光降解导致的 Toolik 湖中甲基汞的损失占底泥产生甲基汞的 80%。Li 等 [51] 发现美国佛罗里达 Everglades 湿地不同地点表层水中甲基汞的光降解能力 (P_{PD}) 不同,且 P_{PD} 值与甲基汞浓度存在负相关,表明甲基汞的光降解在 Everglades 表层水的甲基汞分布中起着重要的作用,水体中约 31.4% 的甲基汞可由光降解得到清除。Everglades 水体中溶解性有机质含量较高,阻碍了日光在水中的穿透,从而抑制了甲基汞的光降解。这可能是这一生态系统中甲基汞浓度相对较高的原因之一。

4 汞的光化学甲基化

4.1 汞的光化学甲基化的实验室模拟

早在 1852 年, Frankland 就发现在光照下,汞可以与碘甲烷反应生成晶体状的碘化甲基汞 [56],这也是首次人工合成甲基汞的报道。后来,人们对水相与气相中汞的光化学甲基化进行实验室模拟,并对可能的化学甲基化途径进行了探讨。

在紫外线或日光照射下,甲烷、乙酸、甲醇等烷基化供体可与零价汞蒸气或氯化汞发生气相反应,生成甲基汞。而以甲烷、乙腈、丙酸作为烷基供体时,还可检测到乙基汞的生成 [57]。

在紫外光照下,水相中的多种有机小分子如丙酮、乙酸、丙酸、丙酮酸、乙醛、氨基酸等均可与 Hg^{2+} 反应生成甲基汞 [57-59]。通常,具有羰基的小分子具有更高的甲基化活性。单质硫或有机硫配体对光化学甲基化具有促进作用 [60-61]。类似地,光照对大分子的腐植酸对 Hg^{2+} 的甲基化亦有明显促进作用。在紫外光照射下,甲基汞的产量大约是在黑暗中的 3—4 倍 [62]。

4.2 环境中汞的光化学甲基化的可能性

最近,研究证明在实际环境水体中存在溶解性有机质对汞的光化学甲基化。Lean 等 [63] 通过研究日光照射对淡水湖表层甲基汞浓度的影响,发现甲基汞浓度与日光照射强度存在明显正相关,且细菌抑制剂不能抑制汞的甲基化。因此,湖水表层应存在汞的光化学甲基化过程。经测定,光化学甲基化速率为 $20 \text{ pg L}^{-1} (\text{kW} \cdot \text{m}^{-2})^{-1}$,大概占淡水湖甲基汞输入的 35%。进一步,对日光照射下湖水中不同分子量溶解性有机质对汞的甲基化进行了研究 [10],发现甲基汞的产率与溶解性有机质的分子量组成和浓度相关。分子量低于 5 kDa 或 30—300 kDa 之间的溶解性有机质在日光暴露下可生成甲基汞,而分子量较大的溶解性有机质组分则不能生成甲基汞。

5 汞的光化学转化与同位素分馏

自然界中,汞以7种同位素存在,而其转化过程通常伴随着同位素分馏效应(isotope fractionation).随着多收集-电感耦合等离子体-质谱的发展,精确测定环境样品中的汞同位素组成并研究环境过程中汞的同位素分馏效应成为可能.研究^[66]表明,在许多环境过程与环境样品中均可观测到汞同位素的质量分馏效应(mass-dependent fractionation MDF)与非质量分馏效应(mass-independent fractionation MIF)^[64,68].而汞的光化学过程如 Hg^{2+} 的光还原、甲基汞的光降解是导致汞奇数同位素(^{199}Hg , ^{201}Hg)非质量分馏效应的主要因素^[69].

通常,暗反应条件下 Hg^{2+} 的还原^[66]以及生物还原过程^[70]仅可观测到汞同位素的质量分馏效应.而在溶解性有机质对 Hg^{2+} 的光还原过程中,还可观测到汞奇数同位素的非质量分馏效应^[66,71].低分子量有机配体对 Hg^{2+} 的光还原过程中的非质量分馏表现出明显的配体依赖性^[71].含硫配体在产物 Hg^0 中选择性富集 ^{199}Hg , ^{201}Hg 同位素,而非含硫配体则在反应物 Hg^{2+} 中选择性富集 ^{199}Hg , ^{201}Hg 同位素.这表明不同类型低分子量有机物配体可引发截然相反的非质量分馏.天然溶解性有机质对 Hg^{2+} 的光化学还原,通常导致 ^{199}Hg , ^{201}Hg 同位素在反应物 Hg^{2+} 中的选择性富集,这表明对天然水体中 Hg^{2+} 起光还原作用的主要是溶解性有机质的O/N基团,而非还原性硫基团.此外, Hg /溶解性有机质比例对非质量分馏程度也存在重要影响^[72].类似地,甲基汞的光降解过程中的非质量分馏使 ^{199}Hg , ^{201}Hg 同位素在甲基汞中选择性富集^[66,73].这一过程的非质量分馏程度与水溶液中总溶解性固体含量、pH等因素相关^[73].

这些模拟光化学过程中汞的非质量分馏现象为了解实际环境中汞光化学转化的重要性提供了可能.研究^[66]表明,甲基汞光降解过程中 ^{199}Hg , ^{201}Hg 的非质量分馏模式与鱼体富集的甲基汞类似.鱼体内汞的非质量分馏效应测定可用于追踪水体中甲基汞的光降解损耗.密歇根湖鱼体内汞同位素分析显示,水体约68%的甲基汞通过光化学过程得到了降解.这表明,非质量分馏效应研究可为评估实际环境体系中汞光化学转化的重要性提供有力支持.

6 光照对汞的迁移转化的间接影响

在天然水体中,汞主要以与溶解性有机质络合的形式存在^[74,75].在高分子量有机质存在下,生物可给性的降低导致汞在生物体内的积累得到抑制.但在低分子量有机质存在下,汞在水生生物体内的积累反而增加^[76].由于光照可使高分子量有机质降解为低分子量有机质,因此光照可能导致汞在生物体内的积累增加.此外,光照可间接促进汞的甲基化作用.将光照后含腐植酸的底泥在黑暗中培养,汞的甲基化速率远高于未光照的对照组^[77].

7 展望

近年来,汞的环境光化学取得了一系列重要进展.汞的光还原、光氧化、光化学甲基化以及甲基汞的光降解研究丰富了人们对于自然界中汞的转化、迁移行为的理解,为进一步明晰汞的局域乃至全球循环奠定了基础.今后还可在以下几个方面进行重点研究:(1)汞的光化学转化机理研究.目前,虽然汞在自然界的光化学转化得到了证实,但其反应机理尚存在争议.由于光化学反应本身较为复杂,不同区域的微环境不同,反应机理亦可能有所差异.而实验室模拟条件往往与实际环境有所不同.因此,模拟研究结果可能与实际环境中汞的环境行为有较大差异.结合不同区域的实际环境,研究不同环境介质中汞的光化学转化机理可提供更为准确的信息.(2)汞同位素示踪以及同位素稀释技术的应用.汞同位素示踪以及同位素稀释技术的应用可更准确地反映汞的转化行为,降低前处理、分析过程中的干扰,将在汞的环境光化学研究中发挥更加重要的作用.(3)汞的非质量分馏效应研究.目前,汞的非质量分馏效应研究仍处于起步阶段.深入研究环境样品与环境过程中的非质量分馏效应,可为汞的环境光化学如汞的光还原、甲基汞的光降解提供进一步的证据,并有望揭示汞的光化学转化在全球汞循环中扮演的重要角色.(4)汞的光转化行为在汞污染治理方面的应用.汞的光氧化、光还原以及甲基汞的光降解有望在汞的污染治理方面发挥作用.如:汞的光氧化过程可能促进烟道气中 Hg^0 的去除;利用甲基汞的光降解及光还原行为,通过调控环境水体的条件,有望使水中甲基汞与无机汞浓度得到有效降低.

参 考 文 献

- [1] Fitzgerald W F. Atmospheric and oceanic cycling of Mercury in chemical oceanography [M]. Vol. 10, San Diego: Academic Press, 1989: 151-189.
- [2] Campbell L M, Norstrom R J, Hobson K A, et al. Mercury and other trace elements in a pelagic arctic marine food web (Northwater Polynya, Baffin bay) [J]. Science of the Total Environment, 2005, 351(SI): 247-263.
- [3] Poulin A J, Ni Chadhain S M, Ariya P A, et al. Potential for mercury reduction by microbes in the high arctic [J]. Applied and Environmental Microbiology, 2007, 73(7): 2230-2238.
- [4] King J K, Saunders F M, Lee R F, et al. Coupling mercury methylation rates to sulfate reduction rates in marine sediments [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1999, 18(7): 1362-1369.
- [5] King J K, Kostka J E, Frischer M E, et al. 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.
- [6] Marvín D, Ipasquale M C, Orenland R S. Bacterial methylmercury degradation in florida everglades peat sediment [J]. Environmental Science & Technology, 1998, 32(17): 2556-2563.
- [7] Orenland 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.
- [8] Amyot M, Mierle G, Lean D R S, et al. Sunlight-induced formation of dissolved gaseous mercury in lake waters [J]. Environmental Science & Technology, 1994, 28(13): 2366-2371.
- [9] Lindberg S E, Brooks S, Lin C J, et al. Dynamic oxidation of gaseous mercury in the arctic troposphere at polar sunrise [J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36(6): 1245-1256.
- [10] Siciliano S D, O'Driscoll N J, Tordon R, et al. Abiotic production of methylmercury by solar radiation [J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(4): 1071-1077.
- [11] Selers P, Kelly C A, Rudd J W M, et al. Photodegradation of methylmercury in lakes [J]. Nature, 1996, 380(6576): 694-697.
- [12] Campi A, Lindberg S E. Sunlight-mediated emission of elemental mercury from soil amended with municipal sewage sludge [J]. Environmental Science & Technology, 1997, 31(7): 2085-2091.
- [13] Gustin M S, Biester H, Kim C S. Investigation of the light-enhanced emission of mercury from naturally enriched substrates [J]. Atmospheric Environment, 2002, 36(20): 3241-3254.
- [14] Choi H D, Holsen T M. Gaseous mercury emissions from unsterilized and sterilized soils: the effect of temperature and UV radiation [J]. Environmental Pollution, 2009, 157(5): 1673-1678.
- [15] Campi A, Lindberg S E. Application of a teflon (TM) dynamic flux chamber for quantifying soil mercury flux: tests and results over background soil [J]. Atmospheric Environment, 1998, 32(5): 873-882.
- [16] Wang S F, Feng X B, Qiu G L, et al. Mercury emission to atmosphere from Lannuchang Hg-Tl mining area, southwestern Guizhou, China [J]. Atmospheric Environment, 2005, 39(39): 7459-7473.
- [17] Dommergue A, Ferrari C P, Poissant L, et al. Diurnal cycles of gaseous mercury within the snowpack at Kuujuaq and Whapmagostuij, Quebec, Canada [J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(15): 3289-3297.
- [18] Labonde J D, Amyot M, Doyon M R, et al. Photo-induced Hg(II) reduction in snow from the remote and temperate experimental lakes area (Ontario, Canada) [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2003, 108(D6): 4200.
- [19] Kirk J L, Louis V L S, Sharp M J. Rapid reduction and re-emission of mercury deposited into snowpacks during atmospheric mercury depletion events at Churchill, Manitoba, Canada [J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(24): 7590-7596.
- [20] Poulin A J, Lalonde J D, Amyot M, et al. Redox transformations of mercury in an arctic snowpack at springtime [J]. Atmospheric Environment, 2004, 38(39): 6763-6774.
- [21] Labonde J D, Poulin A J, Amyot M. The role of mercury redox reactions in snow on snow-to-air mercury transfer [J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36(2): 174-178.
- [22] Gardfeldt K, Feng X B, Sammar J, et al. Total gaseous mercury exchange between air and water at river and sea surfaces in Swedish coastal regions [J]. Atmospheric Environment, 2001, 35(17): 3027-3038.
- [23] Costa M, Liss P S. Photoreduction of mercury in seawater and its possible implications for Hg⁰ air-sea fluxes [J]. Marine Chemistry, 1999, 68(1/2): 87-95.
- [24] Costa M, Liss P. Photoreduction and evolution of mercury from seawater [J]. Science of the Total Environment, 2000, 261(1/3): 125-135.
- [25] Alberts J J S, J Miller R W, Jr, Nutter D E. Elemental mercury evolution mediated by humic acid [J]. Science, 1974, 184(4139): 895-

897

- [26] Allard B, Arsenie I. Abiotic reduction of mercury by humic substances in aquatic system — an important process for the mercury cycle [J]. *Water Air and Soil Pollution*, 1991, 56(1): 457-464
- [27] Xiao Z F, Strunberg D, Lindqvist O. Influence of humic substances on photolysis of divalent mercury in aqueous solution [J]. *Water Air and Soil Pollution*, 1995, 80(1/4): 789-798
- [28] Nriagu J O. Mechanistic steps in the photoreduction of mercury in natural waters [J]. *Science of the Total Environment*, 1994, 154(1): 1-8
- [29] O'Driscoll N J, Siciliano S D, Peak D, et al. The influence of forestry activity on the structure of dissolved organic matter in lakes: implications for mercury photoreactions [J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 366(2/3): 880-893
- [30] Senodo R L, de Oliveira L C, Rocha J C, et al. Reduction capability of soil humic substances from the Rio Negro Basin, Brazil, towards $Hg(II)$ studied by a multimethod approach and principal component analysis (PCA) [J]. *Geoderma*, 2007, 138(3/4): 229-236
- [31] Gardfält K, Jonsson M. Is bimolecular reduction of $Hg(II)$ complexes possible in aqueous systems of environmental importance [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2003, 107(22): 4478-4482
- [32] Sil, Ariya P A. Reduction of oxidized mercury species by dicarboxylic acids (C-2-C-4): kinetic and product studies [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(14): 5150-5155
- [33] Amyot M, Mierle G, Lean D, et al. Effect of solar radiation on the formation of dissolved gaseous mercury in temperate lakes [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61(5): 975-987
- [34] 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
- [35] Labonde J D, Amyot M, Kraepiel A M L, et al. Photooxidation of $Hg(0)$ in artificial and natural waters [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(7): 1367-1372
- [36] Yamamoto M. Stimulation of elemental mercury oxidation in the presence of chloride ion in aquatic environments [J]. *Chemosphere*, 1996, 32(6): 1217-1224
- [37] Hines N A, Brezonik P L. Mercury dynamics in a small northern Minnesota lake: water to air exchange and photoreactions of mercury [J]. *Marine Chemistry*, 2004, 90(1/4): 137-149
- [38] Schroeder W H, Anlauf K G, Barrie L A, et al. Arctic springtime depletion of mercury [J]. *Nature*, 1998, 394(6691): 331-332
- [39] Skov H, Christensen J H, Goodsite M E, et al. Fate of elemental mercury in the arctic during atmospheric mercury depletion episodes and the load of atmospheric mercury to the arctic [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(8): 2373-2382
- [40] Sprovieri F, Pirone N, Landis M S, et al. Oxidation of gaseous elemental mercury to gaseous divalent mercury during 2003 polar sunrise at Ny-Alesund [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(23): 9156-9165
- [41] Ebinghaus R, Kock H H, Temme C, et al. Antarctic springtime depletion of atmospheric mercury [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(6): 1238-1244
- [42] Temme C, Einax J W, Ebinghaus R, et al. Measurements of atmospheric mercury species at a coastal site in the antarctic and over the south Atlantic ocean during polar summer [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(1): 22-31
- [43] Peleg M, Matveev V, Tas E, et al. Mercury depletion events in the troposphere in mid-latitudes at the Dead Sea, Israel [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(21): 7280-7285
- [44] Zhang T, Hsu K in H. Photolytic degradation of methylmercury enhanced by binding to natural organic ligands [J]. *Nature Geoscience*, 2010, 3(7): 473-476
- [45] Inoko M. Studies on the photochemical decomposition of organomercurials: methylmercury(II) chloride [J]. *Environmental Pollution-Series B*, 1981, 2(1): 3-10
- [46] Chen J, Pehkonen S O, Lin C J. Degradation of monomethylmercury chloride by hydroxyl radicals in simulated natural waters [J]. *Water Research*, 2003, 37(10): 2496-2504
- [47] Gardfält K, Sommar J, Strunberg D, et al. Oxidation of atomic mercury by hydroxyl radicals and photoinduced decomposition of methylmercury in the aqueous phase [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, 35(17): 3039-3047
- [48] 左跃钢. 汞的形态分析及其在环境化学研究中的应用 [D]. 中国科学院环境化学研究所硕士论文, 1984
- [49] Takizawa Y, Minagawa K, Hismatsu S. Studies on mercury behavior in man's environment (report V) photodegradation of methylmercury in the atmosphere by ultraviolet rays with sterilization [J]. *Japanese Journal of Public Health*, 1981, 28: 313-320
- [50] Lehnher I, Louis V L S. Importance of ultraviolet radiation in the photodemethylation of methylmercury in freshwater ecosystems [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(15): 5692-5698
- [51] Li Y B, Mao Y X, Liu G L, et al. Degradation of methylmercury and its effects on mercury distribution and cycling in the Florida

- Evergades [J]. *Environ Sci Technol* 2010, 44(17): 6661-6666
- [52] Hammerschmidt C R, Fitzgerald W F. Iron-mediated photochemical decomposition of methylmercury in an Arctic Alaskan Lake [J]. *Environ Sci Technol* 2010, 44(16): 6138-6143
- [53] Suda J, Suda M, Hirayama K. Degradation of methyl and ethylmercury by singlet oxygen generated from seawater exposed to sunlight or ultraviolet light [J]. *Archives of Toxicology* 1993, 67(5): 365-368
- [54] Hammerschmidt C R, Fitzgerald W F. Photodecomposition of methylmercury in an Arctic Alaskan Lake [J]. *Environmental Science & Technology* 2006, 40(4): 1212-1216
- [55] Hammerschmidt C R, Fitzgerald W F, Lamborg C H, et al. Biogeochemical cycling of methylmercury in lakes and tundra watersheds of Arctic Alaska [J]. *Environmental Science & Technology* 2006, 40(4): 1204-1211
- [56] Frankland E. On a new series of organic bodies containing metals [J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 1852, 142(417): 438-444
- [57] 喜田村正次, 近藤雅臣, 泷泽行雄, 等著. 侯绍棠译. 汞 [M]. 北京: 原子能出版社, 1988. 296-299
- [58] Akagi H, Takabatake E. Photochemical formation of methylmercuric compound from mercuric acetate [J]. *Chemosphere* 1973, 3: 131-133
- [59] Hayashi K, Kawai S, Ohno T, et al. Photomethylation of inorganic mercury by aliphatic α -amino acids [J]. *Chemical Communications* 1977, 158-159
- [60] Akagi H, Fujita Y, Takabatake E. Photochemical methylation of inorganic mercury in the presence of mercuric sulfide [J]. *Chemistry Letters* 1975, 171-176
- [61] 左跃钢, 庞叔薇. 甲基化合物存在下无机汞的光化学甲基化 [J]. *环境科学学报*, 1985, 5: 239-243
- [62] 陈建华. 甲基汞的污染及汞非生物甲基化研究 [D]. 中国科学院生态环境研究中心博士论文, 1999
- [63] Lean D R S, Siciliano S D. Production of methylmercury by solar radiation [J]. *Journal de Physique IV*, 2003, 107: 743-747
- [64] Laffont L, Sonke J E, Maurice L, et al. Anomalous mercury isotopic compositions of fish and human hair in the Bolivian Amazon [J]. *Environmental Science & Technology* 2009, 43(23): 8985-8990
- [65] Kritee K, Barkay T, Blum J D. Mass dependent stable isotope fractionation of mercury during mercuric mediated microbial degradation of monomethylmercury [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2009, 73(5): 1285-1296
- [66] Bergquist B A, Blum J D. Mass dependent and -independent fractionation of Hg isotopes by photoreduction in aquatic systems [J]. *Science* 2007, 318(5849): 417-420
- [67] Biswas A, Blum J D, Bergquist B A, et al. Natural mercury isotope variation in coal deposits and organic soils [J]. *Environmental Science & Technology* 2008, 42(22): 8303-8309
- [68] Sherman L S, Blum J D, Johnson K P, et al. Mass-independent fractionation of mercury isotopes in arctic snow driven by sunlight [J]. *Nature Geoscience* 3(3): 173-177
- [69] Bergquist R A, Blum J D. The odds and evens of mercury isotopes: applications of mass-dependent and mass-independent isotope fractionation [J]. *Elements* 2009, 5(6): 353-357
- [70] Kritee K, Blum J D, Johnson M W, et al. Mercury stable isotope fractionation during reduction of $\text{Hg}(\text{II})$ to $\text{Hg}(0)$ by mercury resistant microorganisms [J]. *Environmental Science & Technology* 2007, 41(6): 1889-1895
- [71] Zheng W, Hintelmann H. Isotope fractionation of mercury during its photochemical reduction by low-molecular-weight organic compounds [J]. *Journal of Physical Chemistry A* 114(12): 4246-4253
- [72] Zheng W, Hintelmann H. Mercury isotope fractionation during photoreduction in natural water is controlled by its Hg/DOC ratio [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2009, 73(22): 6704-6715
- [73] Malinovsky D, Latruwe K, Moens L, et al. Experimental study of mass-independence of Hg isotope fractionation during photodecomposition of dissolved methylmercury [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 25(7): 950-956
- [74] Hintelmann H, Welbourn P M, Evans R D. Binding of methylmercury compounds by humic and fulvic acids [J]. *Water Air and Soil Pollution* 1995, 80(1/4): 1031-1034
- [75] Hintelmann H, Welbourn P M, Evans R D. Measurement of complexation of methylmercury (II) compounds by freshwater humic substances using equilibrium dialysis [J]. *Environmental Science & Technology* 1997, 31(2): 489-495
- [76] Guo L D, Hunt B J, Santschi P H, et al. Effect of dissolved organic matter on the uptake of trace metals by american oysters [J]. *Environmental Science & Technology* 2001, 35(5): 885-893
- [77] Bonzongo J C J, Donkor A K. Increasing UV-B radiation at the earth's surface and potential effects on aqueous mercury cycling and toxicity [J]. *Chemosphere* 2003, 52(8): 1263-1273

ENVIRONMENTAL PHOTO-CHEMISTRY OF MERCURY

YN Yongguang^{1,2} LI Yanbin¹ CAI Yong¹ JIANG Guibin²

(1. Department of Chemistry & Biochemistry and Southeast Environmental Research Center, Florida International University, Miami, FL 33199, USA; 2. State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

ABSTRACT

As an important global pollutant, mercury presents in various environmental media in different species, mainly as Hg^{2+} , Hg^0 , and monomethylmercury. Speciation of mercury plays an important role in not only exposure, toxicity and accumulation of mercury to organisms, but also the fate, transport and cycling of mercury in the environment. The transformation of mercury is greatly determined by biotic and abiotic environmental factors. Photo-induced transformations were recently recognized as important processes in environmental chemistry of mercury, including reduction of Hg^{2+} , oxidation of Hg^0 , methylation, and degradation of monomethylmercury. The research progress on the environmental photo-chemistry of mercury is reviewed and future prospects in this field are discussed. Also highlighted in this review is the mercury isotope mass-independent fractionation, which could become a powerful tool in the study of mercury photo-transformation.

Keywords mercury, photochemistry, reduction, oxidation, degradation, methylation