

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20220930002

沙胜男, 白旭, 李东瑞, 等. 环境中的硫化汞及其生物可利用性[J]. 生态毒理学报, 2023, 18(3): 125-143

Sha S N, Bai X, Li D R, et al. Mercury sulfide in environment and its bioavailability [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2023, 18(3): 125-143 (in Chinese)

环境中的硫化汞及其生物可利用性

沙胜男^{1,2}, 白旭^{1,2}, 李东瑞^{1,2}, 李红^{1,*}, 赵甲亭¹, 高愈希¹

1. 中国科学院高能物理研究所, 北京 100049

2. 中国科学院大学, 北京 100049

收稿日期: 2022-09-30 录用日期: 2022-12-05

摘要: 硫化汞(HgS)是最常见的汞形态, 由于其较低的溶解度, 常被认为是生物惰性的, 但近些年的研究证明, HgS 可被微生物甲基化, 生成毒性较强并能在食物链中传递和蓄积的甲基汞(MeHg), 对生态安全和人类健康造成潜在威胁。HgS 主要存在于汞矿, 人类对汞的长期开采利用导致 HgS 在自然界中也广泛分布, 并以多种形式存在。文献证明 HgS 本身的理化性质以及多种物质和环境因素均可以影响 HgS 的环境行为, 这些环境行为也是汞循环的重要环节。本文总结了 HgS 的分布、分析方法、生成、转化以及生物可利用性等方面的研究现状, 希望能对进一步探究 HgS 在汞的地球化学循环过程中扮演的角色以及发展汞生态风险的评估技术有所帮助。

关键词: 硫化汞; 生物可利用性; 土壤; 汞风险评估

文章编号: 1673-5897(2023)3-125-19 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

Mercuric Sulfide in Environment and Its Bioavailability

Sha Shengnan^{1,2}, Bai Xu^{1,2}, Li Dongrui^{1,2}, Li Hong^{1,*}, Zhao Jiating¹, Gao Yuxi¹

1. Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Received 30 September 2022 accepted 5 December 2022

Abstract: Mercuric sulfide (HgS) is one of the most common forms of mercury. It is generally considered biologically-inert due to its low solubility. However, recent studies have demonstrated that HgS can be converted into methylmercury (MeHg) by microorganisms in the soil. MeHg is highly toxic and can accumulate in the food chain, thus threatening ecologies and posing health risks to human beings. HgS is widely distributed in the environment, especially in mercury mines and some specific soils, due to long-term mining and wide utilization of mercury. It is well documented that the environmental behaviors of HgS can be substantially affected by many environmental factors (i.e., DOM, microbes, pH) and the physicochemical properties of HgS itself, then contributing to global mercury cycling. This paper mainly summarized the research on the formation, distribution, transformation, and bioavailability of HgS, as well as the relative analytical methods. It should be beneficial for further understanding the role of HgS in global mercury cycling and give clues for scientific assessment of mercury toxicity in croplands and food chains.

基金项目: 国家自然科学基金大科学装置联合基金重点项目(U2032201); 优秀青年科学基金项目(XDA20060303)(No.12222509)

第一作者: 沙胜男(1996—), 女, 硕士, 研究方向为环境与健康, E-mail: shashengnan18@mails.ucas.ac.cn

* 通信作者(Corresponding author), E-mail: lihong@ihep.ac.cn

Keywords: mercuric sulfide; bioavailability; soil; mercury risk assessment

汞(Hg)是一种毒性很强的重金属,具有持久性、可远距离迁移和生物蓄积放大等特性^[1]。汞的生物可利用性与其存在形态密切相关。硫化汞(HgS)是自然界最常见的汞形态,因其溶解度极低($K_{sp} = 52.4$)^[2],常被认为是生物惰性的,但近些年有研究表明,HgS微粒可以被微生物转化为毒性更强的甲基汞(MeHg),且环境中新形成的HgS相比于老化的HgS转化效果更显著^[3-7]。MeHg对人体神经系统、免疫系统和生殖系统均能造成严重损害,且对胎儿的大脑发育有严重影响^[8]。人类主要通过饮食接触MeHg,研究表明水稻,尤其是其籽粒部分可以积累MeHg^[3,9],食用被MeHg污染的水稻是人类摄入MeHg的重要途径之一。Li等^[3]引入 α -HgS的土壤培养水稻,结果显示,虽然水稻的生长不受影响,但籽粒中会出现总汞(THg)和MeHg蓄积的现象,说明HgS的生物利用对食品安全也可以造成潜在威胁,在评估汞健康风险和开发汞污染的有效修复方法时应将HgS的生物利用纳入考虑范畴。

自然环境中HgS的主要形成和富集场所是汞矿,但由于人类的汞矿开采活动和自然条件下矿石的风化、淋滤^[10-12],现阶段的HgS也广泛分布在不同的环境介质中^[13-16]。除此之外,火山口^[17-19]同样也是HgS的重要富集地。HgS的环境行为、生物利用过程受本身存在状态以及所处环境中诸多因素的影响。本文参考以往文献报道,总结了HgS在自然界的分布、分析方法、形成、转化和生物可利用性等方面的研究,希望对进一步了解地球汞循环以及科学评估汞的环境风险提供帮助。

1 HgS的分布(Distribution of HgS)

HgS是自然界中最常见的汞形态^[20],主要有2种存在形式,分别为六方晶型的朱砂(α -HgS)和立方晶型的辰砂(β -HgS),两者性质均非常稳定,在水、醇和硝酸中的溶解性极低,但可溶于硫化钠(Na_2S),易溶于王水^[21]。此外,相较于汞离子(Hg^{2+})和元素汞(Hg^0),HgS的迁移性也较差^[22]。在形态占比方面, α -HgS是全球各大汞矿矿石的主要汞形态, β -HgS则更多地出现在矿区煅烧物中^[23]。

HgS被视为汞的汇和汞的源^[11],这一方面由于HgS的溶解度极低,环境中各种形态的汞都有形成HgS的倾向,这一过程可以有效地将环境中的汞固

定;另一方面,HgS的开采又是大部分汞循环的开始^[11,24]。全球汞矿分布在26个汞矿带中,以下5个汞矿带贡献了全世界汞产量的3/4:Almaden、Idrija、Amiata、Huancavelica和California Coast Range^[25]。西班牙、意大利、中国、吉尔吉斯斯坦、美国、墨西哥、秘鲁、俄罗斯、斯洛文尼亚和乌克兰是主要的汞矿分布国家,表1汇总了全球范围内产量较高的汞矿的分布情况及矿山材料中HgS的晶型和含量。

自然条件下HgS可以通过矿石的风化和淋滤进入环境^[10-12],人类的采矿活动导致许多矿区附近的生态系统(如农田^[15,16,24,26]、地表水^[27-28]、河口沉积物^[13-14,27,29-31])中HgS的含量也普遍较高。另外,随大气循环的 Hg^0 经过干湿沉降分布于地球各个角落,进入土壤、水体、沉积物后最终也可转化为HgS,造成HgS在环境中的广泛分布。

火山喷发是大气 Hg^0 的重要来源,进入环境中的 Hg^0 的快速氧化会加剧 Hg^{2+} 在周围环境中的沉积^[32],因而许多近火山带的海底也大量存储HgS^[17-19]。另外,工业污水带来的汞污染同样会造成土壤中HgS的累积^[33-34]。除土壤,研究人员还分别在煤炭^[35]、石膏^[35]、大气颗粒物^[36]甚至于动植物体内^[37-41]等不同的介质中观察到HgS。足以说明HgS在自然环境中广泛存在,人类与HgS的接触方式和场所具有多样性。

2 HgS的分析方法(Analytical method of HgS)

HgS是土壤、沉积物中主要的汞形态,研究环境中HgS的形成、转化、生物利用过程对完善汞地球化学循环理论,准确评估、控制汞的生态风险具有重要意义。然而HgS的不均匀性和异质聚集性等特点也给HgS的定性和定量分析带来了困难^[49],近年来仪器分析技术的发展为环境、生物样品中HgS的分析提供了有力工具,下面首先介绍HgS的一些分析表征技术。

2.1 HgS的提取(Extraction of HgS)

由于环境介质(如土壤)的成分复杂,直接分析环境样品中的HgS比较困难,需要与提取技术结合。Bloom等^[50]建立了用于汞的地球化学结合态分析的顺序提取法:首先用去离子水提取可溶性汞(F1),用 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸(HCl) + $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 醋酸(CH_3COOH)提取胃酸可溶态汞(F2),再用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钾(KOH)提取有机结合态汞(F3),用 $12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

硝酸(HNO₃)提取 Hg⁰(F4),最后使用王水提取土壤中的 HgS(F5)。随后用元素分析法分析溶液中的汞含量,进而推算 HgS 的含量。不过需要注意的是, F5 除了可以溶解 HgS,还可以溶解硒化汞(HgSe)、金

表 1 汞矿的分布、汞含量及硫化汞或残渣态占比
Table 1 Distribution of mercury mine, total mercury content and proportion of each form

地区 Region	样品性质 Properties of sample	总汞/(μg·g ⁻¹) Total Hg/ (μg·g ⁻¹)	形态及占比 Proportion of each form	测定方法 Method	文献来源 Reference
中国贵州万山 Wanshan, Guizhou, China	汞矿矿石 Ores	2700 ~ 46 000	α-HgS(98.5% ~ 99.5%) β-HgS(0.5% ~ 1.5%)	汞分析仪(Lumex RA 915 ⁺ Hg analyzer), X 射线吸收谱(X-Ray Absorption Spectroscopy)	[15]
	废弃煅烧物 Waste calcines	40 ~ 73	α-HgS(41.5% ~ 42.5%) β-HgS(51.5% ~ 52.5%)		
	煅烧物 Calcine pile	20 ~ 133	α-HgS(5.2% ~ 48.7%) β-HgS(31.9% ~ 89.6%)	汞分析仪(Lumex RA 915 ⁺ Hg analyzer), X 射线吸收谱(X-Ray Absorption Spectroscopy)	[23]
中国万山-铜仁 Wanshan-Tongren, China	矿山废物 Mine waste	4.15 ~ 825	α-HgS(42%) β-HgS(52%)	冷蒸汽原子吸收光谱(Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry),透射电子显微镜-能量色散型 X 射线谱仪(Transmission Electron Microscopy- Energy-Dispersive X-Ray Detector)	[42]
西班牙 Almadén Almadén, Spain	汞矿矿石 Ores	281.00 ~ 40 000	α-HgS(51% ~ 77%) β-HgS(7% ~ 19%)	电感耦合等离子体发射光谱仪(Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer),扫描电子显微镜-X 射线谱仪(Scanning Electron Microscopy-Dispersive X-Ray Detector), X 射线吸收谱(X-Ray Absorption Spectroscopy)	[43]
	矿区土壤 Soil	390 ~ 1 830	α-HgS(34% ~ 76%) β-HgS(<3%)		
	汞矿矿渣 Slag	237 ~ 490	α-HgS(<29%) β-HgS(42% ~ 88%)	汞分析仪(Lumex RA 915 ⁺ Hg analyzer), X 射线吸收谱(X-Ray Absorption Spectroscopy)	[44]
	矿区土壤 Soil	200 ~ 2 720	α-HgS(33% ~ 59%) β-HgS(22% ~ 39%)		
斯洛文尼亚 Idrija Idrija, Slovenia	汞矿尾矿 Tailings	29.5 ~ 1 885	朱砂为主 Predominately cinnabar	热解法(Pyrolysis),冷蒸汽原子吸收光谱(Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry)	[45]
	矿区土壤 Soil	8.9 ~ 330	α-HgS 为主 Predominately α-HgS	顺序提取(Sequential extraction),冷蒸汽原子吸收光谱(Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry)	[30]
意大利 Monte Amiata Monte Amiata, Italy	汞矿废石堆 Mining dump	8.5 ~ 230	残渣态(Residual) (12.4% ~ 46.9%)	顺序提取(Sequential extraction),电感耦合等离子体质谱(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)	[46]
	煅烧区土壤 Roasting zone soil	66.2 ~ 526	残渣态(Residual) (5.3% ~ 23.8%)		
	破碎区土壤 Crushing zone soil	19.5 ~ 155	残渣态(Residual) (21.9% ~ 31.8%)		
	矿区森林土壤 Forest soil from the mining area	396	β-HgS(100%)	X 射线吸收谱(X-Ray Absorption Spectroscopy),透射电子显微镜-能量色散型 X 射线谱仪(Transmission Electron Microscopy- Energy-Dispersive X-Ray Detector)	[48]
	煅烧物 Mine waste calcine	688 ~ 1 480	α-HgS(21% ~ 40%) β-HgS(37% ~ 60%)		

续表1

地区 Region	样品性质 Properties of sample	总汞/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) Total Hg/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	形态及占比 Proportion of each form	测定方法 Method	文献来源 Reference
美国 California Coast Range California Coast Range, USA	Aurora 汞矿煅烧物 Calcine of Aurora mine	700	α -HgS(18%) β -HgS(58%)	冷蒸汽原子荧光光谱法 (Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectroscopy), X 射线吸收谱 (X-Ray Absorption Spec- troscopy)	[48]
	Gambonini 汞矿煅烧物 Calcine of Cambonini mine	230	α -HgS(42%) β -HgS(58%)		
	McLaughlin 汞矿煅烧物 Calcine of McLaughlin mine	213	α -HgS(48%) β -HgS(25%)		
	New Idrija 汞矿煅烧物 Calcine of New Idrija mine	310	α -HgS(61%) β -HgS(39%)		
	Reed 汞矿废石 Waste rock of Reed mine	188	α -HgS(61%) β -HgS(20%)		
	San Carlos 汞矿尾矿 Mine tailings of San Carlos mine	500	α -HgS(76%)		
	Stulsaft 汞矿尾矿 Mine tailings of Stulsaft	200	α -HgS(39%) β -HgS(48%)		
	Turkey Run 汞矿煅烧物 Calcine of Turkey Run mine	1 060	α -HgS(42%) β -HgS(58%)		
	Oat Hill 汞矿煅烧物 Calcine of Oat Hill mine	940	α -HgS(58%)		
	Silver Cloud 汞矿煅烧物 Calcine of Silver Cloud mine	7 240	α -HgS(16%) β -HgS(84%)		
	Sulphur Bank 汞矿煅烧物 Calcine of Sulphur Bank	250	α -HgS(20%) β -HgS(46%)		

汞齐(Hg-Au)等,因而有可能造成 HgS 的分析误差,并且该方法也无法有效区分不同晶型的 HgS^[50]。另外,虽然 α -HgS 和 β -HgS 均不溶于 HNO₃,但是向浓 HNO₃ 添加极少量的氯离子(Cl⁻)即可以引起 HgS 的溶解,并且 α -HgS 的溶解效果较 β -HgS 更明显^[51]。这可能是由浓 HNO₃ 中的痕量氯化物产生的气体所引发的氧化溶解,因此,顺序提取需要在 F4 之前去除样品中的氯以免造成误差。

在不改变颗粒特性的情况下提取纳米 HgS (HgS NPs)需要开发有别于提取大颗粒 HgS 的方案,Cai 等^[52]提出了一套溶解土壤基质、保留并分析纳米汞(Hg NPs)的提取策略:使用 0.5 mmol·L⁻¹ 焦磷酸四钠(sodium pyrophosphate, TSPP)、0.5 mmol·L⁻¹ 硫代硫酸钠(Na₂S₂O₃)、0.5 mmol·L⁻¹ 2,3-二巯基丙磺酸钠 (2, 3-dimercapto-1-propanesulfonic acid, DMPS)和 0.01 mmol·L⁻¹ 硝酸钠(NaNO₃)进行重复提取,其中各物质的作用如下:TSPP 可以溶解吸附在颗粒表面的土壤有机质,分散土壤颗粒。DMPS 和

Na₂S₂O₃ 是汞的强螯合剂,NaNO₃ 则被用来替代原位土壤孔隙水。为了验证方案的回收率,研究人员使用合成 HgS NPs 进行加标回收实验,并结合 X 射线衍射(X-Ray Diffraction, XRD)、单颗粒电感耦合等离子体质谱 (Single Particle Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, SP-ICP-MS)、透射电子显微镜-能量色散型 X 射线谱仪 (Transmission Electron Microscopy-Energy-Dispersive X-Ray Detector, TEM-EDS)确定土壤中 Hg NPs 的晶体结构、尺寸、尺寸分布、含量以及元素组成。结果表明实验材料(万山汞矿土壤)中 Hg NPs 的形态以 β -HgS 为主。这一提取方案的回收率为 89% ~ 115%,对于发展 HgS NPs 提取技术有重要的参考价值。但考虑到土壤类型和土壤理化性质对 HgS 的影响,优化提取剂仍是未来的一项重要研究内容,在保证材料结构完善的基础上,提升回收率也是重点目标。

2.2 HgS 的表征(Characterization of HgS)

(1)电镜技术:扫描电子显微镜-X 射线能谱

(Scanning Electron Microscopy, SEM)和TEM可以提供HgS的粒径尺寸以及微观结构,适用于水样、土壤、植物组织、人体组织中HgS颗粒的检测^[40,53-54]。电镜技术辅以EDS和选定区域电子衍射(Selected Area Electron Diffraction, SAED),也可以对纳米颗粒进行元素和晶体结构分析^[53]。但TEM容易出现伪影,其样品制备环节(液体样品在TEM网格上的沉积和干燥)也会改变沉淀和聚集行为,破坏聚集体结构,对表征结果造成影响。

动态光散射(Dynamic Light Scattering, DLS)可以对电镜的表征结果进行补充,提供HgS的水合粒径信息,已有研究将其用于监测HgS胶体生长的动力学过程^[55]。DLS样品制备方式简单,只需要将待测物质在样品中均匀分散即可,但检测结果仅提供溶液中颗粒的动力学尺寸,并且检测过程中光强加权散射可能严重偏向于大颗粒或者聚集体,导致获得的尺寸数据与其实际尺寸有偏差^[56]。除上述手段,紫外-可见分光光度计(Ultraviolet-Visible Spectroscopy, UV-Vis)也被用于HgS粒径的检测,Mazrui等^[57]凭借这一技术验证了溶解性有机物(dissolved organic matter, DOM)的芳香性对HgS核心粒径的影响。

(2)同步辐射技术:同步辐射作为一种先进的光源,其频率范围覆盖红外线到X射线,特点是高亮度(比传统光源高出 $10^6 \sim 10^9$ 数量级)和脉冲光发射(脉冲持续时间在1 ns或以下)。同步辐射能够提供高偏振的、可调谐的平行光,可以在一个小区域内聚焦,光子通量远超传统光源^[58-59]。这些特性可以大大改善信噪比,减少测定时间,并提高空间和时间分辨率,也使得同步辐射成为物理学、化学、生物学、材料科学、环境科学和纳米科学的杰出工具^[58-59]。

同步辐射X射线吸收谱(X-Ray Absorption Spectroscopy, XAS)常被应用于不同介质中HgS的结构表征,该技术可以探测元素周期表中几乎任何特定元素周围的局部结构,从而提供有关近邻元素的化学特性以及平均原子间距离的信息,而无需制备晶体样品^[58]。XAS中的X射线吸收近边结构光谱(X-Ray Absorption Near Edge Structure, XANES)对待测物质中心原子周围的氧化态和几何结构非常敏感^[60],可用于汞形态的鉴定^[3,48,61]。Liang等^[62]用该技术分析藻细胞吸收利用后的汞的形态,证明光照有助于*Chlorella vulgaris*将 Hg^{2+} 转化为生物利用度较低的 $\beta\text{-HgS}$ 。Manceau等^[39]使用高分辨X射线

吸收近边结构光谱(High Energy Resolution-X-Ray Absorption Near Edge Structure, HR-XANES)探究源自中国的22种原生植物的叶片中汞的形态,观察到HgS NPs的形成。XAS中的扩展X射线吸收精细结构(Extended X-Ray Absorption Fine Structure, EXAFS)能够提供汞原子周围局部配位环境信息,获得在Hg-S-DOM混合体系中形成的HgS颗粒的短程结构特性(Hg-S键长、配位数和有序度)相关数据^[56],Gerbig等^[7]和Pham等^[56]使用该技术证明了DOM对溶液中形成的HgS的粒径大小和无序度可以产生影响。

XAS的优点是可以对环境样品直接加以分析,并且由于大颗粒HgS和HgS NPs中汞与硫的结合饱和度有差别,XAS也可以实现对二者的区分。其不足之处在于对样品中待测元素含量有较高要求,通常需要 $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以上^[63],这限制了XAS在低汞浓度样品中的应用,而高能分辨率荧光检测XANES(High-Energy-Resolution Fluorescence Detection-X-Ray Absorption Fine Structure, HERFD-XANES)的应用,可以帮助研究人员揭示低至 1 mg kg^{-1} 浓度下的汞的化学状态和成键方式^[64]。同步辐射X射线荧光光谱(X-Ray Fluorescence Spectroscopy, XRF)可以对元素进行非破坏性的快速定量^[65],X射线荧光是高能粒子束轰击材料后产生的次级射线,XRF检测器测得的荧光强度与样品中元素的浓度成正比^[58]。商用XRF的检测限约为百万分之一($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$),而同步辐射XRF可以将灵敏度提高到十亿分之一($\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$)^[66]。Li等^[67]使用XAS和微区XRF($\mu\text{-XRF}$)研究小鼠口服佐泰、 $\beta\text{-HgS}$ 以及 HgCl_2 后汞的化学形态和肾脏中汞的分布情况。结果表明用上述3种材料处理过的小鼠肾皮质中汞含量较高,髓质中汞含量较低。3种材料在肾脏中造成的汞富集的顺序为 $\text{HgCl}_2 > \beta\text{-HgS} > \text{佐泰}$,这一方法为发展HgS的生物监测提供了新的见解。

同步辐射小角X射线散射(Small-Angle X-Ray Scattering, SAXS)是一种静态光散射技术,使用该技术可以获得包含散射体的回转半径、平均尺寸、尺寸分布、形状、散射体积等信息^[68-69]。此外,还可以通过SAXS探测散射体的分形结构。这在研究纳米粒子的成核和生长动力学时尤为重要^[70]。Pham等^[56]使用SAXS证明在老化过程中单体颗粒会团聚形成大的团聚体,但原始的单体颗粒的尺寸保持不变,说明老化过程中纳米颗粒的聚集是颗粒间的相互作用

的结果。

同步辐射 XRD 可被用于揭示物质的晶体结构、化学组成以及物理性质,当波长与原子间距离相近的 X 射线照射到晶体时,不同原子散射的 X 射线相互干涉,在特定方向上产生强 X 射线衍射,衍射线在空间分布和强度与晶体结构密切相关,通过记录衍射图可分析晶体内部的原子分配规律^[71]。XRD 和 XAS 联用,是研究溶液中 HgS NPs 形成、转化的有力“武器”。如 Pham 等^[6]结合 XRD 和 XAS 鉴定了 Hg^{2+} -S-DOM 体系中生成的纳米颗粒为 HgS,另外, Poulin 等^[72]使用 XRD 和 XAS 技术,探究了硫化物浓度、DOM 芳香性以及 Hg^{2+} -S-DOM 结合的动力学特性对纳米胶体 β -HgS 的尺寸和结构顺序的影响。Charnock 等^[73]同样结合了 XAS 和 XRD 研究了硫化物中 HgS 沉淀过程中的结构变化,明确了 HgS 由链状配合物转化为晶体的过程。

(3) SP-ICP-MS: SP-ICP-MS 是在 ICP-MS 的基础上,每个停留时间内最多引入一个颗粒,通过分析元素峰值强度和峰值速率来确定颗粒大小、组成的一种方法^[74]。这一技术可以区别环境样品中被测物质的颗粒和离子形态,同时提供粒子数量/质量浓度和大小分布的信息^[41]。该技术避免了冷蒸汽原子吸收光谱(Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry, CVVAS)^[75],冷蒸汽原子荧光光谱法(Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectroscopy, CVAFS)^[48], ICP-MS^[5]和电感耦合等离子体原子发射光谱(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometers, ICP-AES)^[76]等分析方法无法区分离子和颗粒的缺陷^[74],可提供更精准的纳米粒子的表征数据。

SP-ICP-MS 已经用于不同介质中纳米颗粒的分析, Schwertfeger 等^[77]分析了污染土壤中的 Ag NPs 的颗粒质量和溶解离子浓度, Keller 等^[78]以及 Wei 等^[79]分别利用该技术分析了不同的植物组织中的纳米氧化铜(CuO NPs)和纳米金(Au NPs)。SP-ICP-MS 同样适用于动物组织中纳米颗粒的分析,如 Gray 等^[80]使用 SP-ICP-MS 分析了花刺参组织中纳米颗粒的尺寸、数量和质量分布状况。这些研究结果也可以为发展 HgS NPs 在不同介质中的表征技术提供参考。

对于高浓度离子态金属和小粒径纳米粒子, SP-ICP-MS 依然存在难以区分离子和颗粒的信号强度的问题,因而 SP-ICP-MS 通常与其他技术结合使用,如可以将中空纤维超滤(Hollow Fiber Ultrafiltra-

tion Membrane, HFUF)与 SP-ICP-MS 联用,通过系统优化去除金属离子,将纳米粒子保留在悬浮液中,提升 SP-ICP-MS 的检测准确性和粒径检测限^[81]。Hadioui 等^[82]将离子交换柱(Ion Exchange Chromatography, IEC)与 SP-ICP-MS 联用检测了混有离子的溶液中纳米金属粒子的尺寸分布情况,这一联用方法同样消除了离子的连续信号,从而优化了检测效果。Wei 等^[83]选择浊点萃取(Cloud Point Extraction, CPE)与 SP-ICP-MS 相结合,对水环境中的纳米硫化银(Ag_2S NPs)进行分离和定量分析,扩大了可检测粒径范围,提供了更准确的尺寸分布信息。

3 环境中 HgS 的形成 (The formation of HgS in the environment)

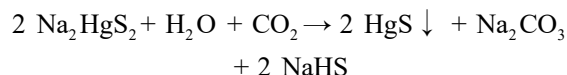
汞是亲硫元素,由于 HgS 溶解度极低($K_{sp} = 52.4$),其生成有助于降低环境中的汞的迁移能力^[84],因此,了解其生成路径可以为汞污染治理提供思路。根据 HgS 形成方式的不同,可以分为以下 3 类。

3.1 无机反应(Inorganic way)

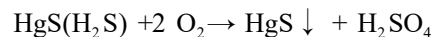
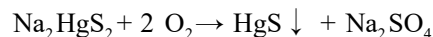
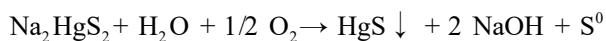
汞矿是环境中 HgS 的主要富集地,有关中国湘黔汞矿带成因的研究表明,经去气作用产生的汞进入深循环复杂热卤水矿液可以生成硫络合物(Na_2HgS_2)、硫氢络合物($\text{HgS}(\text{H}_2\text{S})$)以及卤素络合物(HgCl_2^{4-}),在适合成矿的化学环境下,通过稀释作用:



中和作用:



或者氧化作用:



生成 HgS^[85-86]。Idrija 汞矿最常见的矿石是由卤水以温泉的形式喷射到浅海沼泽中形成的,汞通过海底热泉渗入沉积盆地,在还原沉积条件下与硫化物离子反应产生了朱砂-蛋白石的化学沉淀,与胶状黄铁矿交替沉积于碎屑层中,未固结的朱砂-蛋白石则形成各种层状矿石^[87]。热卤水推动 HgS 的生成,同样也在美国 California^[88]汞矿石的研究报道中有所提及,证明全球的汞矿形成机制有一定程度的相似性。

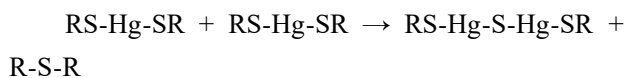
FeS 是地球表面最丰富的金属硫化物,其吸附特性可以实现对重金属的清除,影响着许多金属的

地球化学循环^[89-90]。Liu 等^[90]的实验证明 FeS 对汞的吸附作用可以导致 α -HgS 和 β -HgS 以及汞铁硫化物的生成。在一项探究 FeS 对汞的清除效果的实验中,研究人员利用 XRD、TEM 和 SAED 等技术获知,当 $\text{Hg}^{2+}/\text{FeS}$ 的物质的量的比低至 0.05 时,FeS 对 Hg^{2+} 的去除主要依靠吸附作用,随着物质的量的比增加,吸附量趋于饱和,随之析出少量可溶 HgS,证明 HgS 是 FeS 固定 Hg^{2+} 的产物^[91]。

铁单质(Fe)和硫化亚铁(FeS_2)与 FeS 类似,也可以参与 HgS 的形成,实验室条件下将 S、FeS、 FeS_2 分别与 Hg^0 和 HgO 混合 37 个月,可以在不同的 pH 和含氧量条件下观察到 HgS 的形成^[92]。而除了铁硫化物,合金也可以作为形成 HgS 的原料,美国 Carson 河沉积物的分析结果表明,汞可以从 Hg-Au 汞合金颗粒中溶解出来,随后吸附到细颗粒沉积物上,在还原性更强的环境中,汞可在很大程度上转化为 HgS^[93]。

3.2 有机反应(Organic way)

有别于汞矿中 HgS 的形成机制,在底泥、滩地中,HgS 主要来源于大气沉降或直接排放的汞在还原性条件下的转化^[34],新进入环境中的汞会很快和有机质络合,密闭环境中 DOM 的巯基可以与 Hg^{2+} 反应生成络合物,进而转化为 HgS 而无需额外添加硫^[61],证明 Hg^{2+} -DOM 的二元体系可以生成 HgS。通过分子轨道理论计算,研究人员发现该反应是通过裂解一个巯基中的 S—C 键,将产生的烷基(R')转移到另一个巯基中,随后从第 2 个巯基中消除一个硫原子生成硫醚(RSR')实现的:



这种机制的重复形成了 $\text{RS-(HgS)}_n\text{-R}$ 链,这些链可以自动形成平行阵列,生成朱砂(α -HgS),或者迅速凝结成四配位的辰砂(β -HgS)^[94]。在巯基作为还原硫源的情况下,起始反应物是线性 $\text{Hg}(\text{SR})_2$ 配合物(RS-Hg-SR),它是单核汞与巯基在中性和酸性条件下最稳定的配位产物,一旦在硫化物溶液中形成-S-Hg-S-Hg-S-链, β -HgS 纳米结构就会迅速形成^[94]。

在 Hg/DOM 比值低于 $1 \mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$ 的 Hg^{2+} -DOM 二元体系中, Hg^{2+} 与 DOM 中的活性巯基有非常高的结合率($\log K_{\text{DOM}} = 23.2 \pm 1.0$),而在高 Hg/DOM 比率时,与 Hg^{2+} 结合的主要是 DOM 中的羧基,但其结合率($\log K_{\text{DOM}} = 10.7 \pm 1.0$)低于前者,证明汞与有机

物的结合产物转化成 HgS 的过程受到 Hg/DOM 比值的影响^[95]。考虑到环境中 Hg/DOM 比值远低于实验所设置的数值,推测自然条件下汞主要与 DOM 中的巯基结合^[95-96]。

Hg^{2+} -DOM 的二元反应可以被光照加速。光照可以诱导地表水中新沉积的汞快速发生形态变化,光照处理 Hg^{2+} -DOM 后体系内 Sn 可还原的汞及甲基化细菌产生的 MeHg 的含量均快速降低,并且可以观察到黑色沉淀,能量色散 X 射线光谱(Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy, EDX)显示沉淀有 Hg 和 S 峰存在,证明产物是 HgS^[97]。使用傅里叶变换离子回旋共振质谱法(Fourier-Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry, FTICR-MS)表征在光照下与汞反应前后的 DOM 分子,结果显示大部分($\sim 50\%$)含硫分子在光照后消失。虽然 FTICR-MS 分析不能为这些 DOM 分子提供定量和结构信息,但含硫分子的消失可以表明 R—S 键的断裂和 HgS 的形成^[97]。

上述实验都是在 Hg^{2+} -DOM 的二元体系里进行的,自然环境中 DOM 具有复杂的组分,在接触 Hg^{2+} 后会生成复杂的复合物,将二者预平衡并引入 S^{2-} 后,这一类复合物在厌氧环境中扩散后会与 S^{2-} 接触,形成一个 Hg^{2+} -DOM- S^{2-} 的三元体系,随后诱导 HgS 的生成^[98]。因此,在硫化物加入之前, Hg^{2+} 与 DOM 的预平衡对于模拟真实环境中汞的硫化作用至关重要^[49]。在三元体系中,DOM 在 HgS 的形成过程中起着双重作用:一方面 DOM 与 Hg^{2+} 络合抑制了 Hg^{2+} 与硫化物的反应,从而抑制了 HgS 的形成^[99],相比于没有 DOM 的体系,DOM 的存在会降低 HgS 的形成速度,且 Hg/DOM 比值越低抑制效果越明显,因为较高的 Hg^{2+} -DOM 复合物稳定性^[95]限制了 Hg^{2+} 和 S^{2-} 的反应速率^[98]。另一方面,DOM 可以覆盖在新形成的 HgS NPs 上,抑制颗粒的生长、团聚和沉淀,进而提升了 HgS 的生物可利用性^[56-57,72]。

3.3 微生物作用(Microbial way)

以往的研究证明,微生物通过吸附或者转化重金属可以达到清除重金属污染的作用,根据这一原理建立的微生物技术已经被应用于环境科学领域^[84]。从电镀工业废水中分离得到的细菌 *Bacillus cereus* MRS-1 能将 Hg^{2+} 转化为 10 ~ 100 nm 的 α -HgS 球形纳米颗粒,降低环境中汞的毒害,并且不会发生汞甲基化或生成可挥发的 Hg^0 导致二次污染^[84]。在实验室设置的密闭条件下,不论有无光照,

淡水生态系统中常见的小球藻(*Chlorella vulgaris*)都可以将 Hg^{2+} 转化为 HgS , 但光照条件下的产量更大^[62]。另外还有一些海洋微藻也可以驱动 Hg^{2+} 转化为 HgS ^[100], 如有氧条件下, 漂浮泽丝藻(*Limnithrix planctonica*)将大部分 Hg^{2+} 转化为 $\beta\text{-HgS}$, 小形月牙藻(*Selenastrum minutum*)转化 Hg^{2+} 后也有同样的产物^[101], 这一发现对于了解水生环境中的汞循环具有重要意义, 也说明海洋微藻可以作为治理水生环境汞污染的材料。

微生物细胞产生的细胞外聚合物(extracellular polymeric substances, EPS)或藻类产生的藻类有机质(algal organic matter, AOM)在固定重金属方面发挥着至关重要的作用^[102], *Yarrowia* spp. 产生的 EPS 中的硫化物可以和 Hg^{2+} 反应生成 HgS ^[103], 硫酸盐还原细菌 *Desulfovibrio desulfuricans* ND132 代谢生长过程中产生的硫可以为 HgS NPs 的过饱和提供条件^[53]。*Chlorella vulgaris* 产生的 AOM 可以在密闭条件下将 Hg^{2+} 转化为 HgS , 而光照可以加快这一过程, 因为光照可以破坏 AOM 的 C—S 键, 促进汞和硫的结合, 进而推动 HgS 形成^[62]。根据上述内容可知, 微生物及其生化产物在自然环境中 HgS 的生成环节也起着重要作用。

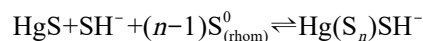
4 HgS 的转化 (Transformation of HgS)

HgS 的转化是生物利用过程中重要的一环, 如 HgS 的溶解可以维持甲基化过程中体系的 Hg^{2+} 浓度, 保证甲基化的正常进程^[104]。此外, HgS 也可以转化为 Hg^0 或者可溶性配合物参与汞循环^[105-106], 因而了解其转化机制也是了解汞的环境行为必不可少的一步。

4.1 无机反应(Inorganic way)

Holley 等^[107]在实验室中模拟了含有溶解氧的河流系统, 模拟结果显示在该体系下 $\alpha\text{-HgS}$ 和 $\beta\text{-HgS}$ 均发生溶解并生成 Hg^{2+} , 其中 $\alpha\text{-HgS}$ 比 $\beta\text{-HgS}$ 溶解度更大。但根据伏安法测定结果推测, 溶解的 Hg^{2+} 可能会吸附到 HgS 上而导致溶解过程被抑制, 且好氧水生系统中 pH、离子强度、DOM 含量和其他化学参数可影响 Hg^{2+} 的吸附稳定性, 要确定 Hg^{2+} 吸附/解吸的条件, 还需要开展更多的探究工作^[75,107]。

在缺氧的环境中, HgS 则会可逆地与硫的饱和溶液中的多硫化物发生络合反应, 生成一系列诸如 Hg_2SOH^+ 、 $\text{Hg}(\text{SH})_2^0$ 、 HgS_2^{2-} 等络合物^[108], 根据实验结果推测 HgS 的转化可以解释为:

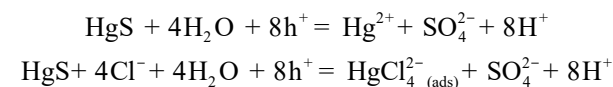


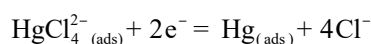
虽然其中 n 无法确定, 但可能处于 4 ~ 6 的区间^[108]。络合反应也可以发生在氰化物与 HgS 之间: 加拿大 Murray Brook 矿区有贵金属开采历史(1989—1992 年), 在这期间有大量氰化物($\text{Ca}(\text{CN})_2$)被用于贵金属提取, 导致约有 1.1×10^4 kg 汞和 4.7×10^3 kg 氰化物留在尾矿, Shaw 等^[109]用该矿区土壤做填充柱进行淋溶实验, 结果显示尾矿孔隙水中 > 99.8% 的可迁移汞以 Hg-CN 络合物的形式存在, 表明该地区的汞在水环境中的迁移率直接取决于 CN^- 浸出率^[109]。

硫代硫酸亚铜也可以溶解 HgS , 其溶解机制可被解释为两者之间发生了取代反应: Hg^{2+} 取代 Cu^+ 形成可溶的 $\text{Hg}(\text{S}_2\text{O}_3)_n^{2-2n}$, Cu^+ 与 S^{2-} 反应生成硫化亚铜(Cu_2S)沉淀在未反应的 HgS 颗粒表面阻碍反应的继续进行^[110]。其中初始 pH 值、 $\text{Cu}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的浓度比值和温度可能对硫代硫酸亚铜的稳定性和汞浸出过程有显著影响^[110]。

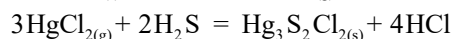
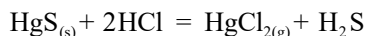
温度对 HgS 的晶型转化有重要的影响。Kim 等^[48]研究了来自 Sulfur Bank 和 Ora Stimba 矿山的煅烧堆和废石堆中的汞形态, 结果表明: $\alpha\text{-HgS}$ 是未煅烧的废石样品中的主要汞相(比例为 81% ~ 100%), 而 $\beta\text{-HgS}$ 在煅烧物中更为普遍(46% ~ 81%)。这与 Dickson 和 Tunell^[111]的研究结果一致: 在 344 °C 的条件下, $\alpha\text{-HgS}$ 转化 $\beta\text{-HgS}$ 。原则上这种相变对汞释放的影响可能并不显著, 因为两相的溶解度同样低, 然而 Gustin 等^[112]的一项研究报告证明, 与仅含有 $\alpha\text{-HgS}$ 的样品相比, 含有 $\beta\text{-HgS}$ 的样品中的光致汞排放量更高, 这表明特定的 HgS 相会影响汞的大气逃逸。由于经过破碎和焙烧, 煅烧物的暴露量和潜在流动性增加, 对汞污染土壤的修复应该按照 $\beta\text{-HgS}$ 先于 $\alpha\text{-HgS}$ 的顺序展开^[48]。

氯和光照的作用也可以导致 HgS 的光解, 有些 $\alpha\text{-HgS}$ 具有感光性, 在阳光照射下会不可逆地变黑^[113], 该转化产物一直被认为是 $\beta\text{-HgS}$ ^[105], 但近来对变色的朱砂的表征结果显示, 转化产物中存在甘汞(Hg_2Cl_2)以及含汞、硫和氯的矿物质堇青石($\alpha\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$)和尖晶石($\gamma\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$), 并没有 $\beta\text{-HgS}$ 的信号^[71,105,114]。根据模拟 HgS 老化进程的实验结果推测, 在 Cl^- 和光照条件下, HgS 可能按照如下路径发生光降解过程, 生成络合物和汞^[105]:





在低 pH 的条件下,则可能是按照下述的路径反应^[114]:



4.2 有机反应(Organic way)

ζ 电位测量结果表明,DOM 吸附到 HgS 上后,可通过表面络合与 HgS 发生反应^[115],虽然 HgS 也可以发生氧化反应,但只有与 DOM 发生强络合才能使释放的汞进入溶液^[116]。这是由于 HgS 对 DOM 的吸附作用会导致汞原子周围微环境改变,引发 Hg-S 键的断裂进而将汞释放到溶液中^[117]。这一溶解作用是在表面接触的前提下实现的,超过其表面覆盖率之后继续提高 DOM 的比例不能促进 HgS 进一步释放汞,只有当 Hg-S 键断裂产生一个新的表面位点, HgS 才可以与另一个 DOM 分子相互作用^[117]。在这一过程中,DOM 芳香性可影响 HgS 的溶解,芳香性越强, HgS 的溶解速率也越快^[117]。

在 Hg^{2+} -DOM- S^{2-} 的三元体系中, S^{2-} 的含量也可以影响 HgS 的溶解过程, Slowey^[98] 的实验表明,向 Hg^{2+} -DOM 预平衡系统中引入的 S^{2-} 含量越高, HgS 越易溶解。原因可能是 S^{2-} 与 Hg^{2+} -DOM 复合物竞争 Hg^{2+} 形成 HgS, 更高的 S^{2-} 浓度将促进 HgS 的溶解。但 HgS 的溶解不止生成 Hg^{2+} 、HgS、 $\text{Hg}(\text{HS})_2$ 或者 Hg^{2+} -DOM 复合物等,也有可能是 DOM 分散的 HgS NPs,需要进一步的研究来区分真正解离的 Hg^{2+} 和 HgS NPs^[117]。

4.3 微生物作用(Microbial way)

微生物可以以生物浸出或者生物氧化的方式参与金属硫化物的溶出,使得金属以离子态扩散到溶液中^[118-119]。对于 HgS 来说,有氧条件下 *Acidithiobacillus ferrooxidans* 可以将 HgS 转化为 Hg^{2+} ,而这一过程和环境中的 Fe^{3+} 浓度密切相关,在 $2 \sim 3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Fe^{3+} 浓度下溶解效果最佳^[120]。同样是好氧微生物, *Thiobacillus thio-parus* 可以将 HgS 转化为 Hg^0 并随后挥发,这种溶解和挥发在硫代硫酸盐的存在下大大增强,因为硫代硫酸盐既可以通过络合汞增强 HgS 溶解,同时也可以为 *Thiobacillus thio-parus* 提供额外的代谢底物^[121],耐汞细菌 *Thiobacillus ferrooxidans* 也被证明在有氧环境下可以将 HgS 转化为 Hg^0 ^[106]。在厌氧条件下, *Shewanella oneidensis* MR-1 可以将 HgS 转化为 Hg^{2+} , Na_2S 和腐殖酸可以促进这一过程^[49],上述材料可以证明,无论是厌氧还是好

氧环境,细菌都可以导致 HgS 的溶解。

MeHg 也是 HgS 的重要转化产物。HgS 的甲基化主要由硫酸盐还原菌、铁还原菌完成^[3],文献表明,所有的汞甲基化细菌都有基因 *hgcA* 和 *hgcB* 所编码的甲基化所必需的蛋白质,2 种蛋白质分别与促进甲基转移反应的类咕啉辅助因子还原所需的甲基载体和电子供体的作用一致^[122]。甲基化之前微生物可能通过被动或主动运输,或两者的组合方式摄取 Hg 底物,对于 HgS NPs 来说,如果不通过例如强配体的结合作用溶解 HgS NPs,甲基化的发展似乎不太可能^[123]。纳米粒子和强配体之间的 Hg 交换可能发生在扩散边界层、细胞表面、周质或细胞质中,但目前仍缺乏明确的证据^[123]。

甲基化细菌转化不同粒径 HgS 的效率的规律如下:微米 HgS > 纳米 HgS^[6], Jonsson 等^[104]探究了 Öre 河沉积物中汞的甲基化规律,结果表明,β-HgS 的甲基化效率低于 α-HgS。有关美国 Everglades 和 Patuxent 河沉积物中汞甲基化的研究结果显示,中性 HgS^0 是硫化沉积物中微生物进行甲基化的主要材料^[124-125],在 HgS 未饱和的条件下升高环境中硫浓度,会导致 HgS^0 转变为带电荷的复合物,从而阻碍硫还原菌 *Desulfovibrio desulfuricans* ND132 的甲基化^[126],足以证明硫含量对甲基化过程也有重要的影响。

微生物的甲基化主要是在厌氧条件下发生的^[127-128],甲基化过程还受到环境温度和 pH 的影响。美国 Allequash Creek 的沉积物和孔隙水中微生物甲基化水平与季节显著相关,该地区夏季样品中 MeHg 的含量高于冬季和秋季的样品^[129],陈效等^[128]对湖北鸭儿湖 1 号氧化塘底泥的研究表明,夏季水体中汞的甲基化速率达到最高值。这一现象可以部分归因于温度对微生物代谢速率的影响,另外,冬季该流域水体流动程度降低,甲基化细菌可利用的氧化电子受体的更新频率降低,这也影响着甲基化效率^[129]。关于 pH 的研究结果显示,弱酸性环境 (pH=6) 比酸性及中碱性的环境更有利于 *Shewanella oneidensis* MR-1 对硫化汞的生物溶解及甲基化^[130],这也与陈效等^[128]的结论类似:当 pH=5.0 时汞的甲基化率达到最大。

5 HgS 生物可利用性及影响因素 (Bioavailability of HgS and its affecting factors)

根据以往的报道, HgS 颗粒的部分理化性质决定了微生物对其利用的效率,如 HgS 颗粒的结构有

序度^[6-7,56-57,98,131]、团聚程度^[56,99,115,132]、溶解性和迁移性^[124,130,133-135]。此外,环境因素也可以通过影响 HgS 的上述性质来干扰其生物利用效果。通过量化微生物甲基化产量以及植物体内富集的汞含量可以实现对 HgS 生物可利用性的评估,除此之外,还可以凭借量化土壤中不稳定性汞的含量来建立评估方法。

5.1 HgS 生物可利用性评估方法(Assessment method of bioavailability of HgS)

越来越多的研究表明 HgS 具有一定的生物可利用性^[3-7],为便于进一步探究 HgS 的这一特性,需要建立 HgS 的生物可利用性的评价体系。不同的生物对 HgS 的利用效果不同,对于微生物来说,甲基化 HgS 的产量可以作为评估 HgS 生物可利用性的指标。向土壤^[5]、沉积物^[6,104]、矿石^[125]和水溶液^[123,126]等材料中引入甲基化细菌,依据 MeHg 的产量,可以判断不同的影响因子对 HgS 生物可利用性的作用效果。另外一项指标是植物体内的汞含量。如 Li 等向矿区土壤施加硫肥^[134]和硫酸盐^[136],通过比较施肥前后水稻体内富集的 MeHg 含量来判断施肥对 HgS 生物可利用性的影响。但是,检测微生物和植物体内 MeHg 的操作较为复杂,评估土壤中 HgS 的生物可利用性,需要提出更易操作的方法。

(1)顺序提取法和单一试剂提取法。自然环境中的汞在固液两相中的存在形态多样^[137],这一特性给环境中汞的生物可利用性评价带来困难。Zhang 等^[138]引入了有效浓度的概念来间接评估土壤中金属的生物可利用性,有效浓度包括液相中的金属离子(可溶态)和固相扩散的金属(可交换态)浓度,这一部分金属可视作不稳定金属。使用 Tisser 法进行顺序提取,可以获得不稳定汞的定量结果,根据 Orecchio 和 Polizzotto^[139]的方案,可对土壤进行如下处理:100 °C 下用 40 mL 水处理并搅拌 1 h 获得可溶性汞,随后用 1 mol·L⁻¹ 醋酸钠(CH₃COONa)溶液处理 1 h 提取可交换态金属。但因为土壤组分特别是硫化物对 Hg²⁺ 的强烈吸附,使得用常规分步提取法得到的可交换态汞的含量显著偏低,而且化学提取法会破坏汞在土壤和溶液两相间的分配规律,导致结果不准确^[140]。

单一化学试剂提取法^[141]也常被用于重金属的生物可利用性评估,海洋沉积物中的汞以 β-HgS 为主,Xu 等^[142]按照 1 g 土壤:10 mL 提取剂的比例,用 1 mmol·L⁻¹ 谷胱甘肽(glutathione, GSH)提取海洋沉积物中不稳定汞,所得的汞浓度与微生物产生的

MeHg 的含量有良好的相关性($r^2 = 0.76$, $P < 0.0005$),因此,GSH 提取法可以作为预测沉积物中汞甲基化潜力一种有效方案^[142-143]。此外,Li 等^[144]用 500 ng·mL⁻¹ 硫代硫酸钠(Na₂S₂O₃)提取预先添加 HgS 的稻田土壤中的汞,结果表明,使用该方法提取出的汞浓度与土壤 MeHg 水平及样品土壤培养的水稻汞含量也相关,因此,Na₂S₂O₃ 提取可以提供一种简单的方法,用以预测受 HgS 污染的稻田土壤中生物可利用汞含量。

(2)薄膜扩散梯度(Diffusive Gradients in Thin-Films, DGT)原位测定法。DGT 可以用于原位定量水生系统中不稳定金属,已成功应用于天然水中痕量金属的检测^[145-146]。DGT 探针由扩散层(滤膜和扩散凝胶)和结合层组成。待测样品中不稳定金属穿过扩散层与结合层结合,并在扩散凝胶中产生浓度梯度。取回 DGT 探针后,就可以分析确定结合层中的金属质量,并量化样品中的不稳定金属浓度^[145]。Ndu 等^[147]使用同位素标记技术结合 DGT 探究了盐沼和淡水溪流中 HgS NPs 的甲基化产物与 DGT 探针采集的汞之间的相关性,结果表明,2 个地区 1 周内 HgS NPs 的净 MeHg 产量与 DGT 探针上的汞积累量相关,DGT 可以作为衡量这 2 种环境中 HgS NPs 的生物可利用性的有效手段。该评估手段同样可用于预测淡水湿地沉积物中 HgS NPs 甲基化和 MeHg 生物蓄积潜力,而无需明确界定无机汞和 MeHg,也无需对复杂生态系统进行划分^[148]。

(3)同位素稀释法(Isotopic Dilution, ID)。ID 是目前评估土壤中可交换态金属的最可靠的方法^[149],依照的原理是向土壤样品固液平衡体系中引入已知浓度的待测元素的某一种富集同位素,随后将体系混匀,让同位素在两相之间进行再分配,通过测定添加前后样品的同位素比值来确定待测元素中可交换态组分的浓度^[140]。E 值是 ID 中常来衡量土壤重金属中的可交换态的指标。

$$E = \frac{A_m M_{\text{nat}}}{W} \left[\frac{C_{\text{sp}} V_{\text{sp}}}{A_m M_{\text{sp}}} \right] \left[\frac{{}^{\text{sp}}\text{IR}_{\text{sp}} - {}^{\text{bg}}\text{IR}_{\text{sp}} R_{\text{ss}}}{{}^{\text{bg}}\text{IR}_{\text{nat}} R_{\text{ss}} - {}^{\text{sp}}\text{IR}_{\text{nat}}} \right]$$

式中: A_m 表示天然丰度(M_{nat})和富集同位素试剂(M_{sp})中元素的平均相对原子量; W 表示土壤样品干质量(kg); C_{sp} 、 V_{sp} 表示富集同位素试剂元素浓度(mg·L⁻¹)和体积(L); ${}^{\text{sp}}\text{IR}_{\text{sp}}$ 、 ${}^{\text{bg}}\text{IR}_{\text{sp}}$ 表示富集同位素和参比同位素在富集同位素试剂中的丰度; ${}^{\text{sp}}\text{IR}_{\text{nat}}$ 、 ${}^{\text{bg}}\text{IR}_{\text{nat}}$ 表示富集同位素和参比同位素在土壤样品中的丰度; R_{ss} 表示富集同位素/参比同位

素测定值。需要注意的是,应用 ID 需要体系满足以下条件:(a)系统中引入的少量同位素并没有扰乱系统的平衡,(b)引入的同位素与土壤中的天然元素完全一致;(c)在溶液中测量的所有金属物质都是可同位素交换的;(d)引入的同位素与整个可交换库物理混合^[150]。

目前 ID 已经应用到了可交换态汞的检测中,Shetaya 等^[149]引入¹⁹⁶Hg 和¹⁹⁹Hg 来估算工业污染土壤中汞的 E 值,证明了土壤中的总汞含量是影响 E 值大小的决定性因素,相比于化学试剂提取法, ID 可以较为准确地评估可交换态汞的含量。但不同环境下汞的交换速率和程度可能会有很大差异^[132],Zhang 等^[132]使用 ID 观察引入的富集同位素¹⁹⁸Hg 与沉积物中不同形态的汞(α -HgS、沉积物中的颗粒汞、与不同有机配体预复合的汞)之间的同位素交换反应,结果表明有机配体的巯基与汞的比值可以影响交换速率。但该研究同时也表明,添加示踪剂可能导致汞同位素在基质中的重新分布,汞的生物利用度可能会因同位素交换而改变,从而导致对自然生态系统中新输入的汞的风险评估存在偏差^[132]。

5.2 HgS 生物可利用性的影响因素(Affecting factors of bioavailability of HgS)

(1)无机环境。纳米颗粒团聚成簇的倾向可以改变纳米颗粒的流动性、反应性和在环境中的潜在毒性^[99],对于 HgS 来讲,其颗粒的聚集特性会受到环境中光照的影响。光照时产生的活性氧可以氧化 DOM 上的还原性有机硫基团,降低它们与颗粒上汞原子的结合能力,导致其作为封端剂的效果减弱^[57],HgS 聚集效果也随之增强。聚集程度高的颗粒生物可利用性更低^[56,132],推测是由于聚集可以减小颗粒反应表面积,导致 HgS 与邻近的巯基的相互作用减少导致的^[56]。

多价离子如钙离子(Ca^{2+})对纳米团聚也可造成影响,可能是由于离子与 DOM 中的羧基络合,从而影响了电荷密度和有机物与 HgS 表面的相互作用能力。在 HgS 胶体存在的情况下, Ca^{2+} 会吸附在胶体表面,阻断表面活性位点作用,降低静电斥力从而有利于聚集^[115]。

硫肥可以影响 HgS 的迁移和溶解特性,HgS 的迁移率越高、溶解效果越好,其生物可利用性也越高,但不同的土壤和汞污染条件下,施加硫肥的作用效果会有所不同。对被新沉积的汞污染的土壤进行低水平的硫肥或者硫酸盐处理可以增加土壤中 HgS

的比例,减少水稻对汞的利用^[133]。这可能是因为新沉积的汞主要是有机结合汞(RS-Hg-SR),而元素硫和硫酸盐在根际被还原为硫化物(S^{2-}),可以与汞结合促进 RS-Hg-SR 向 HgS 转化,另外 S^{2-} 可以促进植物根表面铁膜的形成,阻止汞进入根细胞^[133]。Benoit 等^[124]进行的河口沉积物中 HgS 的甲基化实验也得出了类似的结论:引入了硫之后,沉积物中的 MeHg 含量下降。二者均采用了新沉积的汞作为研究对象,但 Benoit 认为硫化处理会导致细菌可利用的中性 HgS^0 转化为多硫化物,这是使得 HgS 的生物可利用性降低的原因。

对 HgS 老化程度较高的矿区土壤施肥的效果则有所不同,用万山汞矿区的土壤培养水稻,加入硫酸盐可促进土壤中 HgS 的转化,HgS 在土壤中的含量下降,溶解的 Hg^{2+} 增加,土壤中种植的植物体内 MeHg 含量随之升高。推测可能是由于硫酸盐的还原产物 S^0 促进了 HgS 转化为 Hg-多硫化物复合物提高了溶解汞的含量^[134,136]。此外,在硫化物存在的情况下,HgS 可以转化为可溶性和生物可利用性更高的汞复合物(例如 HgS_2^{2-} 、 HgS_2H^- 、 $\text{Hg}(\text{SH})_2$)^[135]。因而农田中施用硫素应该考虑到土壤中的汞形态和土壤性质,否则会增加作物汞污染的风险。

(2)有机物。研究发现 β -HgS 所处环境中 DOM 的芳香性越大,其有序性越低,粒径越小^[7,57,98],除了土壤中的 DOM,微生物的 EPS 也有同样的作用规律^[6]。DOM 可能通过疏水性 DOM 分子吸附到 β -HgS 胶体表面影响胶体 β -HgS 结构有序性^[7],有序度低的 HgS 甲基化潜力更高^[56],推测这也许与其高表面能带来的高表面反应性以及更快的溶解速率有关^[151]。Zheng 等^[131]的研究表明,随着 HgS 老化时间的增加,其生物可利用性降低。这可能就是由于老化过程中 HgS 逐步完善的结晶导致粒子表面有序度升高造成的。而 DOM 对粒径的干扰则可能是由于有机分子黏附在颗粒表面并迅速进行了吸附和解吸,这一过程阻碍了新离子的附着以及 2 个颗粒的碰撞和合并^[57]。

DOM 也可以通过改变纳米颗粒的表面电荷和迁移率影响它们的团聚,进而影响纳米粒子与微生物群的相互作用^[152]。Mazrui 等^[57]的研究证明了 DOM 的疏水基团与 HgS 结合抑制了纳米颗粒的团聚;也有实验表明带负电荷的 DOM 在 β -HgS 表面的吸附可以增强静电斥力,从而抑制 β -HgS 的聚集^[7]。分散的 HgS NPs 可在淡水环境中的孔隙水中

存在相对较长的时间,可能是由于 DOM 起到了稳定效果^[55],这也是 DOM 影响 HgS 生物可利用性的又一机制。

DOM 还可以改变 HgS 的溶解和植物生长状态进而影响其生物可利用性。Tang 等^[153]从中国 12 个省份的 64 个地点收集了稻田土壤,对稻田进行秸秆还田处理之后发现,稻田和水稻中的 MeHg 含量均有所上升。这一现象可归因于秸秆还田后稻草衍生的溶解性有机物质(rice straw-derived dissolved organic matter, RS-DOM)含量上升,提高了微生物的活性,硫酸盐还原菌产生的硫化物可能增强了 HgS 的溶解度,进而提高微生物利用 HgS 的效率,此外秸秆还田改善了水稻根组织的生长状态,促进了水稻对汞的吸收。因此,在对农田进行秸秆还田处理之前,同样需要评估土壤中的汞状态,以降低汞进入食物链的可能性。

6 总结与展望 (Conclusion and expectation)

结合上述内容,虽然 HgS 溶解度极低但具有一定的生物可利用性,特别是环境中广泛存在的 HgS NPs 可长期释出汞并为生物所利用,是环境中最大的生物可利用性汞库,因而是值得关注的汞形态之一。HgS 的生成和转化以及生物利用过程可受多种物质和环境因素的影响,目前相关的研究多数是在实验室内开展的,缺乏对真实环境过程的研究,有关 DOM、硫素影响 HgS 的生物可利用性的文献报道较多,但是具体到分子层面的机理仍然有待探究,未来的研究应着眼于以下几个方面。

发展分析技术。首先,发展 HgS NPs 的提取技术是未来实验中的一项重点内容,提高回收率,提升检测方法的灵敏度对进一步研究 HgS 的生物、环境行为大有裨益。其次,发展复杂介质中 HgS NPs 的原位分析技术,对于同步辐射 XAS 及 XRD,提高检测灵敏度、降低本底噪音信号是未来努力的方向;对于 SP-ICP-MS 技术,需要扩大检测颗粒粒径范围,提升鉴别颗粒组成的准确度。此外电子显微镜和 EDS 能同时观察土壤 HgS 颗粒的形貌、粒径、尺度、晶体结构,也是研究 HgS 颗粒的重要技术,其技术更新同样值得关注。

环境因素对 HgS 环境行为、生物利用的影响。目前对于 DOM、硫素对硫化汞环境行为和生物利用的影响虽然了解相对较多,但是多数研究是在实验室开展的,影响的机制仍不甚明了。除此之外,以 K_{sp} 为依据说明 HgS 特别是 HgS 微粒的生物可利

用性并不合适,应该深入研究各种形态 HgS 在环境中的转化和溶解过程,以揭示它的生物利用机制。

通信作者简介:李红(1990—),女,博士,主要研究方向为重金属迁移转化。

参考文献 (References):

- [1] Jiang G, Shi J, Feng X. Mercury pollution in China [J]. Environmental Science & Technology 2006, 40 (12): 3672-3678
- [2] Akitsu T. Descriptive Inorganic Chemistry Researches of Metal Compounds [M]. IntechOpen, 2017: 95
- [3] Li H, Li Y Y, Tang W L, et al. Bioavailability and methylation of bulk mercury sulfide in paddy soils: New insights into mercury risks in rice paddies [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 424(Pt B): 127394
- [4] Hsu-Kim H, Kucharzyk K H, Zhang T, et al. Mechanisms regulating mercury bioavailability for methylating microorganisms in the aquatic environment: A critical review [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(6): 2441-2456
- [5] Liu J, Lu B Q, Poulain A J, et al. The underappreciated role of natural organic matter bond Hg(II) and nanoparticulate HgS as substrates for methylation in paddy soils across a Hg concentration gradient [J]. Environmental Pollution, 2022, 292(Pt A): 118321
- [6] Zhang T, Kucharzyk K H, Kim B, et al. Net methylation of mercury in estuarine sediment microcosms amended with dissolved, nanoparticulate, and microparticulate mercuric sulfides [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(16): 9133-9141
- [7] Gerbig C A, Kim C S, Stegemeier J P, et al. Formation of nanocolloidal metacinnabar in mercury-DOM-sulfide systems [J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45 (21): 9180-9187
- [8] Hong Y S, Kim Y M, Lee K E. Methylmercury exposure and health effects [J]. Journal of Preventive Medicine and Public Health, 2012, 45(6): 353-363
- [9] Qiu G L, Feng X B, Meng B, et al. Environmental geochemistry of an active Hg mine in Xunyang, Shaanxi Province, China [J]. Applied Geochemistry, 2012, 27(12): 2280-2288
- [10] Navarro A, Biester H, Mendoza J L, et al. Mercury speciation and mobilization in contaminated soils of the Valle del Azogue Hg mine (SE, Spain) [J]. Environmental Geology, 2006, 49(8): 1089-1101
- [11] Smith R S, Wiederhold J G, Kretzschmar R. Mercury iso-

- tope fractionation during precipitation of metacinnabar (β -HgS) and montroydite (HgO) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(7): 4325-4334
- [12] Holloway J M, Goldhaber M B, Scow K M, et al. 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(1-2): 85-95
- [13] Covelli S, Faganeli J, Horvat M, et al. Mercury contamination of coastal sediments as the result of long-term cinnabar mining activity (Gulf of Trieste, northern Adriatic Sea) [J]. *Applied Geochemistry*, 2001, 16(5): 541-558
- [14] Covelli S, Faganeli J, Horvat M, et al. Porewater distribution and benthic flux measurements of mercury and methylmercury in the gulf of Trieste (northern Adriatic Sea) [J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 1999, 48(4): 415-428
- [15] Yin R S, Feng X B, Wang J X, et al. Mercury speciation and mercury isotope fractionation during ore roasting process and their implication to source identification of downstream sediment in the Wanshan mercury mining area, SW China [J]. *Chemical Geology*, 2013, 336: 72-79
- [16] Pelcová P, Ridošková A, Hrachovinová J, et al. Evaluation of mercury bioavailability to vegetables in the vicinity of cinnabar mine [J]. *Environmental Pollution*, 2021, 283: 117092
- [17] Kati M, Voudouris P, Valsami-Jones E, et al. Cinnabar, arsenian pyrite and thallium-enrichment in active shallow submarine hydrothermal vents at Paleochori Bay, Milos Island, Greece [R]. Vienna: European Geoscience Union (EGU), 2015
- [18] Prol-Ledesma R M, Canet C, Melgarejo J, et al. Cinnabar deposition in submarine coastal hydrothermal vents, Pacific margin of central Mexico [J]. *Economic Geology*, 2002, 97: 1331-1340
- [19] Stoffers P, Hannington M, Wright I, et al. Elemental mercury at submarine hydrothermal vents in the Bay of Plenty, Taupo volcanic Zone, New Zealand [J]. *Geology*, 1999, 27(10): 931-934
- [20] Compeau G C, Bartha R. Effect of salinity on mercury-methylating activity of sulfate-reducing bacteria in estuarine sediments [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1987, 53(2): 261-265
- [21] Clever H L, Johnson S A, Derrick M E. The solubility of mercury and some sparingly soluble mercury salts in water and aqueous electrolyte solutions [J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 2009, 14(3): 631
- [22] Gai K, Hoelen T P, Hsu-Kim H, et al. Mobility of four common mercury species in model and natural unsaturated soils [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(7): 3342-3351
- [23] Yin R S, Gu C H, Feng X B, et al. Transportation and transformation of mercury in a calcine profile in the Wanshan Mercury Mine, SW China [J]. *Environmental Pollution*, 2016, 219: 976-981
- [24] Yin R S, Gu C H, Feng X B, et al. Distribution and geochemical speciation of soil mercury in Wanshan Hg mine: Effects of cultivation [J]. *Geoderma*, 2016, 272: 32-38
- [25] Rytuba J J. Mercury from mineral deposits and potential environmental impact [J]. *Environmental Geology*, 2003, 43(3): 326-338
- [26] Qiu G L, Feng X B, Wang S F, et al. 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
- [27] Gray J E, Hines M E, Higuera P L, et al. Mercury speciation and microbial transformations in mine wastes, stream sediments, and surface waters at the Almadén Mining District, Spain [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(16): 4285-4292
- [28] Robins N A, Hagan N, Halabi S, et al. Estimations of historical atmospheric mercury concentrations from mercury refining and present-day soil concentrations of total mercury in Huancavelica, Peru [J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 426: 146-154
- [29] García-Ordiales E, Esbri J M, Covelli S, et al. Heavy metal contamination in sediments of an artificial reservoir impacted by long-term mining activity in the Almadén Mercury District (Spain) [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(7): 6024-6038
- [30] Kocman D, Horvat M, Kotnik J. Mercury fractionation in contaminated soils from the Idrija mercury mine region [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2004, 6(8): 696-703
- [31] Rimondi V, Gray J E, Costagliola P, et al. Concentration, distribution, and translocation of mercury and methylmercury in mine-waste, sediment, soil, water, and fish collected near the Abbadia San Salvatore Mercury Mine, Monte Amiata District, Italy [J]. *The Science of the Total Environment*, 2012, 414: 318-327
- [32] Guédron S, Tolu J, Brisset E, et al. Late Holocene volcanic and anthropogenic mercury deposition in the western Central Andes (Lake Chungarú, Chile) [J]. *The Science of the Total Environment*, 2019, 662: 903-914
- [33] Terzano R, Santoro A, Spagnuolo M, et al. Solving mer-

- cury (Hg) speciation in soil samples by synchrotron X-ray microspectroscopic techniques [J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(8): 2702-2709
- [34] Barnett M O, Harris L A, Turner R R, et al. Formation of mercuric sulfide in soil [J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31(11): 3037-3043
- [35] Rumayor M, Lopez-Anton M A, Díaz-Somoano M, et al. A comparison of devices using thermal desorption for mercury speciation in solids [J]. *Talanta*, 2016, 150: 272-277
- [36] Feng X B, Lu J Y, Grègoire D C, et al. Analysis of inorganic mercury species associated with airborne particulate matter/aerosols: Method development [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2004, 380(4): 683-689
- [37] Satake K, Shibata K, Bando Y. Mercury sulphide (HgS) crystals in the cell walls of the aquatic bryophytes, *Jungermannia vulcanicola* Steph. and *Scapania undulata* (L.) Dum [J]. *Aquatic Botany*, 1990, 36(4): 325-341
- [38] Patty C, Barnett B, Mooney B, et al. Using X-ray microscopy and Hg L3 XANES to study Hg binding in the rhizosphere of *Spartina* cordgrass [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(19): 7397-7402
- [39] Manceau A, Wang J X, Rovezzi M, et al. Biogenesis of mercury-sulfur nanoparticles in plant leaves from atmospheric gaseous mercury [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(7): 3935-3948
- [40] Lu D W, Luo Q, Chen R, et al. Chemical multi-fingerprinting of exogenous ultrafine particles in human serum and pleural effusion [J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 2567
- [41] Lei P, Zou N, Liu Y J, et al. Understanding the risks of mercury sulfide nanoparticles in the environment: Formation, presence, and environmental behaviors [J]. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 2022, 119: 78-92
- [42] Yan J Y, Wang C, Wang Z H, et al. Mercury concentration and speciation in mine wastes in Tongren mercury mining area, southwest China and environmental effects [J]. *Applied Geochemistry*, 2019, 106: 112-119
- [43] Bernaus A, Gaona X, Valiente M. Characterisation of Almadén mercury mine environment by XAS techniques [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2005, 7(8): 771-777
- [44] Esbrí J M, Bernaus A, Avila M, et al. XANES speciation of mercury in three mining districts - Almadén, Asturias (Spain), Idria (Slovenia) [J]. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2010, 17(2): 179-186
- [45] Biester H, Gosar M, Müller G. Mercury speciation in tailings of the Idrija Mercury Mine [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 1999, 65(3): 195-204
- [46] Protano G, Nannoni F. Influence of ore processing activity on Hg, As and Sb contamination and fractionation in soils in a former mining site of Monte Amiata Ore District (Italy) [J]. *Chemosphere*, 2018, 199: 320-330
- [47] Rimondi V, Bardelli F, Benvenuti M, et al. Mercury speciation in the Mt. Amiata Mining District (Italy): Interplay between urban activities and mercury contamination [J]. *Chemical Geology*, 2014, 380: 110-118
- [48] Kim C S, Rytuba J J, Brown G E. Geological and anthropogenic factors influencing mercury speciation in mine wastes: An EXAFS spectroscopy study [J]. *Applied Geochemistry*, 2004, 19(3): 379-393
- [49] Chen Y, Yin Y G, Shi J B, et al. Analytical methods, formation, and dissolution of cinnabar and its impact on environmental cycle of mercury [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2017, 47(24): 2415-2447
- [50] Bloom N S, Preus E, Katon J, et al. Selective extractions to assess the biogeochemically relevant fractionation of inorganic mercury in sediments and soils [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2003, 479(2): 233-248
- [51] Mikac N, Foucher D, Niessen S, et al. Influence of chloride and sediment matrix on the extractability of HgS (cinnabar and metacinnabar) by nitric acid [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2003, 377(7-8): 1196-1201
- [52] Cai W P, Wang Y J, Feng Y, et al. Extraction and quantification of nanoparticulate mercury in natural soils [J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(3): 1763-1770
- [53] Zhang Z H, Si R, Lv J T, et al. Effects of extracellular polymeric substances on the formation and methylation of mercury sulfide nanoparticles [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(13): 8061-8071
- [54] Ranjitsingh A J A, Devanesan S, AlSalhi M S, et al. Antiviral and cytotoxic effects of a traditional drug Kantha-RasaVillai with a cocktail of metallic nanoparticles [J]. *Journal of King Saud University Science*, 2022, 34(1): 101693
- [55] Deonarine A, Hsu-Kim H. Precipitation of mercuric sulfide nanoparticles in NOM-containing water: Implications for the natural environment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(7): 2368-2373
- [56] Pham A L T, Morris A, Zhang T, et al. Precipitation of nanoscale mercuric sulfides in the presence of natural organic matter: Structural properties, aggregation, and biotransformation [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 133: 204-215

- [57] Mazrui N M, Seelen E, King' ondu C K, et al. The precipitation, growth and stability of mercury sulfide nanoparticles formed in the presence of marine dissolved organic matter [J]. *Environmental Science Processes & Impacts*, 2018, 20(4): 642-656
- [58] Hu H Q, Zhao J T, Wang L M, et al. Synchrotron-based techniques for studying the environmental health effects of heavy metals: Current status and future perspectives [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2020, 122: 115721
- [59] Li Y F, Zhao J T, Qu Y, et al. Synchrotron radiation techniques for nanotoxicology [J]. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine*, 2015, 11(6): 1531-1549
- [60] Zimmermann P, Peredkov S, Abdala P M, et al. Modern X-ray spectroscopy: XAS and XES in the laboratory [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2020, 423: 213466
- [61] Manceau A, Lemouchi C, Enescu M, et al. Formation of mercury sulfide from Hg(II)-thiolate complexes in natural organic matter [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(16): 9787-9796
- [62] Liang X J, Zhu N L, Johs A, et al. Mercury reduction, uptake, and species transformation by freshwater alga *Chlorella vulgaris* under sunlit and dark conditions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(8): 4961-4969
- [63] Li Y F, Wang X Y, Wang L M, et al. Direct quantitative speciation of selenium in selenium-enriched yeast and yeast-based products by X-ray absorption spectroscopy confirmed by HPLC-ICP-MS [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2010, 25(3): 426-430
- [64] Vogel C, Krüger O, Herzel H, et al. Chemical state of mercury and selenium in sewage sludge ash based P-fertilizers [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 313: 179-184
- [65] Panchuk V, Yaroshenko I, Legin A, et al. Application of chemometric methods to XRF-data - A tutorial review [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2018, 1040: 19-32
- [66] Ji A. Development of X-ray fluorescence spectrometry in the 30 years [J]. *Yankung Ceshi (Rock and Mineral Analysis)*, 2012, 31(3): 383-398
- [67] Li C, Xu W, Chu S Q, et al. The chemical speciation, spatial distribution and toxicity of mercury from Tibetan medicine Zuotai, β -HgS and HgCl₂ in mouse kidney [J]. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology: Organ of the Society for Minerals and Trace Elements (GMS)*, 2018, 45: 104-113
- [68] Li T, Senesi A J, Lee B. Small angle X-ray scattering for nanoparticle research [J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(18): 11128-11180
- [69] Chu B, Liu T B. Characterization of nanoparticles by scattering techniques [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2000, 2(1): 29-41
- [70] Boukari H, Lin J S, Harris M T. Small-angle X-ray scattering study of the formation of colloidal silica particles from alkoxides: Primary particles or not? [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1997, 194(2): 311-318
- [71] Radepon M, de Nolf W, Janssens K, et al. The use of microscopic X-ray diffraction for the study of HgS and its degradation products corderoite (α -Hg₃S₂Cl₂), kenhsuite (γ -Hg₃S₂Cl₂) and calomel (Hg₂Cl₂) in historical paintings [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2011, 26(5): 959-968
- [72] Poulin B A, Gerbig C A, Kim C S, et al. Effects of sulfide concentration and dissolved organic matter characteristics on the structure of nanocolloidal metacinnabar [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(22): 13133-13142
- [73] Charnock J M, Moyes L N, Patrick R A D, et al. The structural evolution of mercury sulfide precipitate: An XAS and XRD study [J]. *American Mineralogist*, 2003, 88(8-9): 1197-1203
- [74] Ishizaka T, Nagano K, Tasaki I, et al. Optimization and evaluation of pretreatment method for sp-ICP-MS to reveal the distribution of silver nanoparticles in the body [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2019, 14(1): 180
- [75] Barnett M O, Turner R R, Singer P C. Oxidative dissolution of metacinnabar (β -HgS) by dissolved oxygen [J]. *Applied Geochemistry*, 2001, 16(13): 1499-1512
- [76] Lowry G V, Shaw S, Kim C S, et al. Macroscopic and microscopic observations of particle-facilitated mercury transport from New Idria and Sulphur Bank mercury mine tailings [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(19): 5101-5111
- [77] Schwertfeger D M, Velicogna J R, Jesmer A H, et al. Extracting metallic nanoparticles from soils for quantitative analysis: Method development using engineered silver nanoparticles and SP-ICP-MS [J]. *Analytical Chemistry*, 2017, 89(4): 2505-2513
- [78] Keller A A, Huang Y X, Nelson J. Detection of nanoparticles in edible plant tissues exposed to nano-copper using single-particle ICP-MS [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2018, 20(4): 101
- [79] Wei W J, Li L, Gao Y P, et al. Enzyme digestion combined with SP-ICP-MS analysis to characterize the bioaccumulation of gold nanoparticles by mustard and lettuce plants [J]. *The Science of the Total Environment*, 2021, 777: 146038

- [80] Gray E, Higgins C P, Ranville J F. Analysis of nanoparticles in biological tissues using SP-ICP-MS [R/OL]. (2018-03-01) [2022-08-29]. https://www.medic-labor.sk/articles_blog/APP_NexION-350Q-Silver-Nanoparticles-in-Bio-Tissues-011803_01.pdf
- [81] Jiang H W, Wang Y, Tan Z Q, et al. Dissolved metal ion removal by online hollow fiber ultrafiltration for enhanced size characterization of metal-containing nanoparticles with single-particle ICP-MS [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2023, 126: 494-505
- [82] Hadioui M, Peyrot C, Wilkinson K J. Improvements to single particle ICPMS by the online coupling of ion exchange resins [J]. *Analytical Chemistry*, 2014, 86(10): 4668-4674
- [83] Wei W J, Yang Y, Li X Y, et al. Cloud point extraction (CPE) combined with single particle-inductively coupled plasma-mass spectrometry (SP-ICP-MS) to analyze and characterize nano-silver sulfide in water environment [J]. *Talanta*, 2022, 239: 123117
- [84] Sathyavathi S, Manjula A, Rajendhran J, et al. Biosynthesis and characterization of mercury sulphide nanoparticles produced by *Bacillus cereus* MRS-1 [J]. *Indian Journal of Experimental Biology*, 2013, 51(11): 973-978
- [85] 谢文安, 谢玲琳. 湘西汞矿床的地质特征与成因[J]. *矿产与地质*, 1991, 5(5): 338-343
Xie W A, Xie L L. Geological characteristics of mercury deposits and its' metallogeny in the western Hunan Province [J]. *Mineral Resources and Geology*, 1991, 5(5): 338-343 (in Chinese)
- [86] 丁正江. 青海省苦海汞矿地质特征及成因研究[D]. 长春: 吉林大学, 2006: 62-64
Ding Z J. Study on geological characteristics and metallogenesis in Kuhai Mercury Deposit, Qinghai Province [D]. Changchun: Jilin University, 2006: 62-64 (in Chinese)
- [87] Rečnik A. Mercury Ores [M]/Rečnik A. *Minerals of the Mercury Ore Deposit Idria*. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2013: 26-32
- [88] Studemeister P A. Mercury deposits of western California: An overview [J]. *Mineralium Deposita*, 1984, 19(3): 202-207
- [89] Murphy R, Strongin D R. Surface reactivity of pyrite and related sulfides [J]. *Surface Science Reports*, 2009, 64(1): 1-45
- [90] Liu J R, Valsaraj K T, Devai I, et al. Immobilization of aqueous Hg(II) by mackinawite (FeS) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 157(2-3): 432-440
- [91] Jeong H Y, Klaue B, Blum J D, et al. Sorption of mercury ion by synthetic nanocrystalline mackinawite (FeS) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(22): 7699-7705
- [92] Svensson M, Allard B, Düker A. Formation of HgS—Mixing HgO or elemental Hg with S, FeS or FeS₂ [J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 368(1): 418-423
- [93] Lechler P J, Miller J R, Hsu L C, et al. Mercury mobility at the Carson River Superfund Site, west-central Nevada, USA: Interpretation of mercury speciation data in mill tailings, soils, and sediments [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 1997, 58(2-3): 259-267
- [94] Manceau A, Enescu M, Simionovici A, et al. Chemical forms of mercury in human hair reveal sources of exposure [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(19): 10721-10729
- [95] Haitzer M, Aiken G R, Ryan J N. Binding of mercury(II) to dissolved organic matter: The role of the mercury-to-DOM concentration ratio [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(16): 3564-3570
- [96] Hesterberg D, Chou J W, Hutchison K J, et al. Bonding of Hg(II) to reduced organic sulfur in humic acid as affected by S/Hg ratio [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(13): 2741-2745
- [97] Luo H W, Yin X P, Jubb A M, et al. Photochemical reactions between mercury (Hg) and dissolved organic matter decrease Hg bioavailability and methylation [J]. *Environmental Pollution*, 2017, 220(Pt B): 1359-1365
- [98] Slowey A J. Rate of formation and dissolution of mercury sulfide nanoparticles: The dual role of natural organic matter [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(16): 4693-4708
- [99] Graham A M, Aiken G R, Gilmour C C. Dissolved organic matter enhances microbial mercury methylation under sulfidic conditions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(5): 2715-2723
- [100] Wu Y, Wang W X. Intracellular speciation and transformation of inorganic mercury in marine phytoplankton [J]. *Aquatic Toxicology*, 2014, 148: 122-129
- [101] Kelly D, Budd K, Lefebvre D D. Mercury analysis of acid- and alkaline-reduced biological samples: Identification of meta-cinnabar as the major biotransformed compound in algae [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2006, 72(1): 361-367
- [102] François F, Lombard C, Guigner J M, et al. Isolation and characterization of environmental bacteria capable of extracellular biosorption of mercury [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2012, 78(4): 1097-1106
- [103] Oyetibo G O, Miyauchi K, Suzuki H, et al. Mercury removal during growth of mercury tolerant and self-aggre-

- gating *Yarrowia* spp [J]. AMB Express, 2016, 6(1): 99
- [104] Jonsson S, Skjölberg U, Nilsson M B, et al. Mercury methylation rates for geochemically relevant Hg(II) species in sediments [J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(21): 11653-11659
- [105] Anaf W, Janssens K, De Wael K. Formation of metallic mercury during photodegradation/photodarkening of α -HgS: Electrochemical evidence [J]. Angewandte Chemie (International Ed in English), 2013, 52(48): 12568-12571
- [106] Baldi F, Olson G J. Effects of cinnabar on pyrite oxidation by *Thiobacillus ferrooxidans* and cinnabar mobilization by a mercury-resistant strain [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1987, 53(4): 772-776
- [107] Holley E A, James McQuillan A, Craw D, et al. Mercury mobilization by oxidative dissolution of cinnabar (α -HgS) and metacinnabar (β -HgS) [J]. Chemical Geology, 2007, 240(3-4): 313-325
- [108] Paquette K, Helz G. Solubility of cinnabar (red HgS) and implications for mercury speciation in sulfidic waters [J]. Water, Air, and Soil Pollution, 1995, 80(1): 1053-1056
- [109] Shaw S A, Al T A, MacQuarrie K T B. Mercury mobility in unsaturated gold mine tailings, Murray Brook Mine, New Brunswick, Canada [J]. Applied Geochemistry, 2006, 21(11): 1986-1998
- [110] Han C, Wang W, Xie F, et al. Mechanism and kinetics of mercuric sulfide leaching with cuprous-thiosulfate solutions [J]. Separation and Purification Technology, 2017, 177: 223-232
- [111] Dickson F W, Tunell G. The stability relations of cinnabar and metacinnabar [J]. American Mineralogist, 1959, 44(5-6): 471-487
- [112] 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
- [113] McCormack J K. The darkening of cinnabar in sunlight [J]. Mineralium Deposita, 2000, 35(8): 796-798
- [114] Radepon M, Coquinot Y, Janssens K, et al. Thermodynamic and experimental study of the degradation of the red pigment mercury sulfide [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2015, 30(3): 599-612
- [115] Ravichandran M, Aiken G R, Reddy M M, et al. Enhanced dissolution of cinnabar (mercuric sulfide) by dissolved organic matter isolated from the Florida Everglades [J]. Environmental Science & Technology, 1998, 32(21): 3305-3311
- [116] Ravichandran M. Interactions between mercury and dissolved organic matter—A review [J]. Chemosphere, 2004, 55(3): 319-331
- [117] Waples J S, Nagy K L, Aiken G R, et al. Dissolution of cinnabar (HgS) in the presence of natural organic matter [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2005, 69(6): 1575-1588
- [118] Bhatti T M, Vuorinen A, Tuovinen O H. Dissolution of non-sulfide phases during the chemical and bacterial leaching of a sulfidic black schist [J]. Hydrometallurgy, 2012, 117-118: 32-35
- [119] Zhang S Q, Yang H Y, Ma P C, et al. Column bio-oxidation of low-grade refractory gold ore containing high-arsenic and high-sulfur: Insight on change in microbial community structure and sulfide surface corrosion [J]. Minerals Engineering, 2022, 175: 107201
- [120] Wang Y J, Li H Y, Hu H F, et al. Using biochemical system to improve cinnabar dissolution [J]. Bioresource Technology, 2013, 132: 1-4
- [121] Vázquez-Rodríguez A I, Hansel C M, Zhang T, et al. Microbial- and thiosulfate-mediated dissolution of mercury sulfide minerals and transformation to gaseous mercury [J]. Frontiers in Microbiology, 2015, 6: 596
- [122] Parks J M, Johs A, Podar M, et al. The genetic basis for bacterial mercury methylation [J]. Science, 2013, 339(6125): 1332-1335
- [123] Regnell O, Watras C J. Microbial mercury methylation in aquatic environments: A critical review of published field and laboratory studies [J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(1): 4-19
- [124] Benoit J M, Gilmour C C, Mason R P, et al. Sulfide controls on mercury speciation and bioavailability to methylating bacteria in sediment pore waters [J]. Environmental Science & Technology, 1999, 33(6): 951-957
- [125] Benoit J M, Gilmour C C, Mason R P. The influence of sulfide on solid-phase mercury bioavailability for methylation by pure cultures of *Desulfobulbus propionicus* (1pr3) [J]. Environmental Science & Technology, 2001, 35(1): 127-132
- [126] Jay J A, Murray K J, Gilmour C C, et al. Mercury methylation by *Desulfovibrio desulfuricans* ND132 in the presence of polysulfides [J]. Applied and Environmental Microbiology, 2002, 68(11): 5741-5745
- [127] 凌倩倩, 郭瑛瑛, 梁勇, 等. 硫化汞纳米颗粒的微生物摄入及其在汞甲基化中的作用[J]. 环境化学, 2020, 39(2): 292-300
- Ling Q Q, Guo Y Y, Liang Y, et al. Microbial uptake of HgS nanoparticles and its effect on mercury methylation [J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(2): 292-300 (in Chinese)

- [128] 陈效, 徐盈, 张甲耀, 等. 硫酸盐还原菌对汞的甲基化作用及其影响因子[J]. 水生生物学报, 2005, 29(1): 50-54
Chen X, Xu Y, Zhang J Y, et al. Microbial methylation of mercury and their affecting factors in aquatic environment [J]. Acta Hydrobiologica Sinica, 2005, 29(1): 50-54 (in Chinese)
- [129] Creswell J E, Shafer M M, Babiarz C L, et al. Biogeochemical controls on mercury methylation in the Allequash Creek wetland [J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2017, 24 (18): 15325-15339
- [130] 陈艳, 王卉, 司友斌. *Shewanella oneidensis* MR-1 对硫化汞的生物利用性研究[J]. 环境科学, 2013, 34(11): 4466-4472
Chen Y, Wang H, Si Y B. Research on the bioaccessibility of HgS by *Shewanella oneidensis* MR-1 [J]. Environmental Science, 2013, 34(11): 4466-4472 (in Chinese)
- [131] Zheng W, Liang L Y, Gu B H. Mercury reduction and oxidation by reduced natural organic matter in anoxic environments [J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(1): 292-299
- [132] Zhang L J, Liang X J, Wang Q Y, et al. Isotope exchange between mercuric [Hg(II)] chloride and Hg(II) bound to minerals and thiolate ligands: Implications for enriched isotope tracer studies [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2021, 292: 468-481
- [133] Li Y Y, Zhao J T, Guo J X, et al. Influence of sulfur on the accumulation of mercury in rice plant (*Oryza sativa* L.) growing in mercury contaminated soils [J]. Chemosphere, 2017, 182: 293-300
- [134] Li Y Y, Wang Y J, Zhang Q J, et al. Elemental sulfur amendment enhance methylmercury accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) grown in Hg mining polluted soil [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 379: 120701
- [135] Jay J A, Morel F M M, Hemond H F. Mercury speciation in the presence of polysulfides [J]. Environmental Science & Technology, 2000, 34(11): 2196-2200
- [136] Li Y Y, Zhao J T, Zhong H, et al. Understanding enhanced microbial MeHg production in mining-contaminated paddy soils under sulfate amendment: Changes in Hg mobility or microbial methylators? [J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(4): 1844-1852
- [137] Nolan A L, Lombi E, McLaughlin M J. Metal bioaccumulation and toxicity in soils—Why bother with speciation? [J]. Australian Journal of Chemistry, 2003, 56(3): 77-91
- [138] Zhang H, Zhao F J, Sun B, et al. A new method to measure effective soil solution concentration predicts copper availability to plants [J]. Environmental Science & Technology, 2001, 35(12): 2602-2607
- [139] Orecchio S, Polizzotto G. Fractionation of mercury in sediments during draining of Augusta (Italy) coastal area by modified Tessier method [J]. Microchemical Journal, 2013, 110: 452-457
- [140] 毛凌晨, 刘力菠, 孔惠, 等. 同位素稀释技术在土壤微量元素地球化学活性分析中的应用[J]. 土壤, 2021, 53(2): 250-257
Mao L C, Liu L B, Kong H, et al. Isotopic dilution technique in analyzing geochemical lability of soil trace elements [J]. Soils, 2021, 53(2): 250-257 (in Chinese)
- [141] Feng M H, Shan X Q, Zhang S Z, et al. A comparison of the rhizosphere-based method with DTPA, EDTA, CaCl_2 , and NaNO_3 extraction methods for prediction of bioavailability of metals in soil to barley [J]. Environmental Pollution, 2005, 137(2): 231-240
- [142] Xu J, Bland G D, Gu Y, et al. Impacts of sediment particle grain size and mercury speciation on mercury bioavailability potential [J]. Environmental Science & Technology, 2021, 55(18): 12393-12402
- [143] Ticknor J L, Kucharzyk K H, Porter K A, et al. Thiol-based selective extraction assay to comparatively assess bioavailable mercury in sediments [J]. Environmental Engineering Science, 2015, 32(7): 564-573
- [144] Li H, Li Y Y, Tang W L, et al. Assessment of the bioavailability of mercury sulfides in paddy soils using sodium thiosulfate extraction—results from microcosm experiments [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2022, 109(5): 764-770
- [145] Dočekalová H, Diviš P. Application of diffusive gradient in thin films technique (DGT) to measurement of mercury in aquatic systems [J]. Talanta, 2005, 65(5): 1174-1178
- [146] Nolan A L, Zhang H, McLaughlin M J. Prediction of zinc, cadmium, lead, and copper availability to wheat in contaminated soils using chemical speciation, diffusive gradients in thin films, extraction, and isotopic dilution techniques [J]. Journal of Environmental Quality, 2005, 34(2): 496-507
- [147] Ndu U, Christensen G A, Rivera N A, et al. Quantification of mercury bioavailability for methylation using diffusive gradient in thin-film samplers [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(15): 8521-8529
- [148] Neal-Walthall N, Ndu U, Rivera N A Jr, et al. Utility of diffusive gradient in thin-film passive samplers for predicting mercury methylation potential and bioaccumulation in freshwater wetlands [J]. Environmental Science & Technology, 2022, 56(3): 1743-1752

- [149] Shetaya Waleed H, Stefan O, Moritz B, et al. An isotopic dilution approach for quantifying mercury lability in soils [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2017, 4 (12): 556-561
- [150] Hamon R E, Parker D R, Lombi E. Chapter 6 Advances in Isotopic Dilution Techniques in Trace Element Research: A Review of Methodologies, Benefits, and Limitations [M]. *Advances in Agronomy*. Academic Press, 2008: 289-343
- [151] Hochella M F Jr, Lower S K, Maurice P A, et al. Nanominerals, mineral nanoparticles, and earth systems [J]. *Science*, 2008, 319(5870): 1631-1635
- [152] Batley G E, Kirby J K, McLaughlin M J. Fate and risks of nanomaterials in aquatic and terrestrial environments [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2013, 46(3): 854-862
- [153] Tang W L, Hintelmann H, Gu B H, et al. Increased methylmercury accumulation in rice after straw amendment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53 (11): 6144-6153 ◆