

水体甲基汞光化学降解研究进展*

吴胜兰¹, 金林¹, 孙荣国^{1,2}, 陈卓¹

(1 贵州师范大学化学与材料科学学院, 贵阳 贵州 550025; 2 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 贵州 550081)

摘要: 甲基汞 (MMHg) 是毒性极强的汞形态, 具有生物累积和生物放大效应, 对人类及食鱼生物造成极大的健康隐患。因此, 对水体中 MMHg 的环境化学行为的研究已是迫在眉睫。目前, 国内外已有少量研究探讨了 MMHg 的光化学行为, 但对其反应机制、产物、影响因素等仍有部分学者得到不同的结论, 甚至出现了相悖的结论。本文综述了近年来 MMHg 光降解的研究现状, 总结了其产物的变化特征以及研究过程中存在的限制条件, 并对今后的研究工作做了相关展望。

关键词: 甲基汞; 光降解; 水体; 反应机制; 生物地球化学循环

中图分类号: X51

文献标志码: A

文章编号: 1001-9677 (2016) 023-0015-05

Research Progresses on Methylmercury Photodegradation in Water Body*

WU Sheng-lan¹, JIN Lin¹, SUN Rong-guo^{1,2}, CHEN Zhuo¹

(1 School of Chemistry and Material, Guizhou Normal University, Guizhou Guiyang 550001;

2 Institute of Geochemistry Chinese Academy of Sciences, State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Guizhou Guiyang 550081, China)

Abstract: Methylmercury is a highly nephelical form of mercury. It has bioaccumulation and biomagnification result in high health risk to human and piscivorous biology. Consequently, it is important to research the environmental geochemical behavior of methylmercury. Now photochemical behavior of methylmercury is studied by a few scholars at home and abroad. But through the degradation mechanism, influence factors of products, there are still some scholars get different conclusions even the conflicting conclusions. The research status of MMHg photodegradation recently was reviewed, the limit conditions for the existence of the product reflected the characteristics and research process were summed up, the questions of current research were pointed out, and the direction and focus of the researching methylmercury were proposed. The characteristics of transformation and restrictions reflected by products was summarized, and the future research was highlighted.

Key words: methylmercury; photochemical degradation; water system; reaction mechanism; biogeochemical cycling

汞是一种有毒的污染物, 普遍存在于土壤、底泥、大气以及部分生物体内, 在自然环境中, 汞的存在形式主要有零价汞 [Hg(0)]、二价无机汞 [Hg(II)] 以及甲基汞 (MMHg)。Hg(0) 可在大气中持续存留 0.5~1 年^[1], 可以随大气进行长距离迁移, 然后经干湿沉降对偏远地区造成汞污染。水体和沉积物中的汞主要以 Hg(II) 形式存在, 在一定条件下通过物理化学或生物化学反应生成 MMHg。而 MMHg 可通过食物链以其特有的生物累积和放大效应对人及食鱼生物健康造成极大的威胁^[2]。1956 年日本水俣病事件及 1972 年伊拉克 MMHg 中毒事故之后, MMHg 被越来越多的人所认识, 成为备受关注的污染物之一。为此, 科学家们对其环境化学行为开展了一系列广泛的研究。近来研究发现, 水体中 MMHg 可发生光降解反应, 从

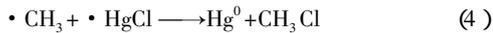
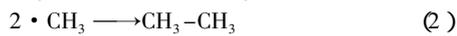
而降低其在生态系统中的风险。光照和波长在 MMHg 的光降解过程中起着至关重要的作用, 但其对整个过程的影响机制尚不明确。另外, 水体是一个复杂的体系, 水体中有不同的悬浮颗粒物、溶解性有机质 (DOM)、成盐阴离子 (Cl⁻、NO₃⁻)、·OH 等, 并且有可能对汞离子 Hg(II)、MMHg 的迁移、转化以及产物利用产生影响^[3]。

1 甲基汞光降解速率

20 世纪 80 年代日本学者 Inoko M^[4] 在室内采用紫外光 200~275 nm (UV-C) 波段紫外灯对 MMHg 溶液进行照射, 发现 MMHg 会发生降解反应, 并生成 Hg⁰、Hg₂Cl₂、CH₃-CH₃ 与 CH₃Cl, 据此可以推断其降解机制可能为:

* 基金项目: 国家重点基础研究发展规划 (973) 项目 (No. 2013CB430004); 贵州师范大学 2014 年博士科研启动项目; 贵州师范大学省级大学生创新创业训练计划 (201610663007); 贵州师范大学大学生科研训练计划项目 (2015 年)。

通讯作者: 孙荣国。



最初, 科学家们普遍认为实际水环境中 MMHg 的生成与去除均在微生物的生命活动下完成。直到 1996 年, Seller et al.^[5] 将装有 Ontario 湖水的透明 Teflon 瓶进行原位培养实验, 并通过实验对照发现, 在水体表层存在明显的 MMHg 光化学降解过程, 且该过程是由非微生物的生命活动主导的, 主要受光照强度的影响, 降解速率随水深的增加而降低。并且有越来越多的研究表明, 非生物去甲基化作用在环境中广泛存在, 并在汞的生物地球化学循环中起着至关重要作用^[6-7]。通过质量平衡分析发现, 表层水体 MMHg 光降解是表层水体 MMHg 维持在较低浓度的主要原因。这一研究发为探索 MMHg 的去甲基化过程提供重要依据。随后科学家们对表层水体 MMHg 光降解进行了广泛的研究, 通过分析发现 Ontario 湖水的 MMHg 光降解速率为 83% of MMHg · d⁻¹^[4]、Toolik Lake MMHg 光降解速率为 1.3 μg · MMHg · m⁻² · y⁻¹^[8]、Thau Lagoon MMHg 光降解速率为 <1.5% ~ 1.9%^[9]、在 Lake 979, 全波段 (280 ~ 700 nm) 条件下的降解速率为 (3.69 ~ 4.41) × 10⁻³ m² · E⁻¹, 紫外光可引发该水域 58% ~ 79% 的 MMHg 被光降解^[10]; 在 Alaskan Lake, MMHg 的光降解速率为 0.23 d⁻¹, 年降解通量为 1.3 μg · m⁻² · y⁻¹^[8]; 在三峡水库, 水体 MMHg 降解速率为 0.014 ~ 0.89 d⁻¹, 年降解通量为 1.13 ~ 2.92 μg · m⁻² · y⁻¹^[11]。以及 San carlos Creek、Carson River 和 Everlades^[12] 等各水体 MMHg 降解速率, 由以上数据可以看出 MMHg 光降解具有明显的区域差异性, 不同水域 MMHg 光降解速率及通量不同, 经历的反应途径不同。这些水环境的 MMHg 光降解研究均采用 Teflon 瓶进行原位培养的方法来确定 MMHg 的光降解速率, 虽然实际水环境中 MMHg 光降解行为是否与 Teflon 瓶内光化学行为一致还没有得到验证, 但目前科学家们认为 Teflon 瓶内的 MMHg 的光降解行为与实际水环境中的光化学行为基本一致。因此根据上述实验间的较大差异可以推断, MMHg 光降解具有水域环境差异性, 且在不同的水环境中可能经历不同的降解机制与历程, 同时有较多的因素 (水中悬浮颗粒物的浓度、化学组成、光照条件等) 影响其降解过程。

2 甲基汞光降解对区域汞循环的影响

在水环境中, 汞的来源主要是大气汞的干湿沉降、水体中汞形态的化学转化、地表径流、地下水输入以及底泥向上覆水体扩散和再悬浮作用^[5, 13-15]。在沉积物、土壤、以及沉积物-水相界面可发生汞的甲基化反应^[16-18]。MMHg 可以扩散的方式进入上覆水体, 在光照条件下降解为 Hg(II)^[19]。水体中的汞又可通过水流输出、水-气界面扩散、颗粒态汞沉降、水生植物吸收、动物摄入等^[20], 以及在表层水体中 MMHg 去甲基化作用输出^[5]。其中 MMHg 光降解可引发 31.4% ~ 83% 的 MMHg 发生脱甲基化反应^[5, 8, 21], 例如在 Florida Everglades、Toolik Lake 等水域发现约有 31.4% ~ 79% 的 MMHg 会发生光降解^[8, 21-22], 在安大略湖有 83% 的 MMHg 会发生光降解^[5]。据调查数据显示, 贵州省普定水库水体总汞 (THg) 浓度可高达 3.18 ng · L⁻¹, 总甲基汞 (TMMHg) 浓度可达 0.1 ng · L⁻¹ 以上, 沉积物间隙水中溶解态汞 (DHg) 浓度为 2.65 ~ 11.47 ng · L⁻¹, 溶解态甲基汞 (DMMHg) 浓度为 0.06 ~ 1.16 ng · L⁻¹^[22]; 阿哈水库中 THg 浓度为 2.1 ~ 19.5 ng · L⁻¹, DHg 浓度为 1.7 ~

9.0 ng · L⁻¹, MMHg 的浓度为 0.03 ~ 0.43 ng · L⁻¹^[13]; 红枫湖水库中 THg 的浓度为 2.5 ~ 14 ng · L⁻¹, DHg 的浓度为 1.2 ~ 8.0 ng · L⁻¹, MMHg 浓度为 0.053 ~ 0.33 ng · L⁻¹^[24]。研究发现, 在富营养化严重的水域, 水体中的 MMHg 主要来源于水体中的无机汞 (IHg) 通过微生物甲基化作用生成的 MMHg, 而在富营养化不严重的水域, 水体中的 MMHg 主要来源于底泥中 MMHg 的界面释放^[20, 25]。了解水体中 MMHg 的含量对了解汞的污染水平很重要, 并且 MMHg 的光降解在汞的生物地球化学循环中占有着不可或缺的地位。

3 甲基汞光降解的影响因素

3.1 光照波长及强度

MMHg 发生光化学降解反应的实质是光子为 C-Hg 键提供能量, 引发电子跃迁从而发生的化学反应^[3]。反应中, 紫外光波段光强度增加, 该波段光子为 CH₃-HgCl 提供能量的效率增加, 电子跃迁几率增大, 导致 MMHg 光降解速率增大。在可见光条件下, 虽然光照强度较高, 但光能低, 由其引发的电子跃迁几率小, 故 MMHg 光降解速率较慢。黑暗条件下, 没有光子为 C-Hg 提供能量, 此时没有其他因素影响的情况下, MMHg 很难发生光降解。在自然水体中, 太阳光谱的波长不仅对 MMHg 的光降解有重要影响^[21, 26-27], 而且影响着 MMHg 光降解生成的 Hg²⁺ 的光还原过程。有研究表明, 在水体中气态元素汞 (DGM) 的产生主要是由紫外光谱引发的, 其贡献约为 61% ~ 73%, 而可见光 (PAR) 仅贡献 27%^[28]; 在土表层及雪中的 Hg²⁺ 的光还原过程中, 紫外光 275 ~ 320 nm (UV-B) 是起主要驱动作用的光谱^[29-30]。孙荣国^[11] 在三峡水库以不同地点、不同季节、不同波长为变量, 考察了三峡水库水体 MMHg 的光降解特征。研究发现, 在 UV-B 条件下光降解速率最大, 然而由于 UV-B 的光照强度相对较弱, 其表层水体 MMHg 光降解的相对贡献度仅为 17.14% ~ 28.41%; 紫外光 320 ~ 400 nm (UV-A) 波段引发的 MMHg 光降解速率比 UV-B 波段小, 但其光照强度较 UV-B 要强些, 对表层 MMHg 光降解的贡献为 48.57% ~ 61.4%; PAR 条件下, 引发的 MMHg 光降解速率最小, 但由于其光照强度较大, 对表层水体 MMHg 光降解贡献为 16.31% ~ 34.29%。所以, UV-A、UV-B 及 PAR 的强度和能量不同, 引发的 MMHg 光降解速率不同, 对总的 MMHg 降解速率贡献也不同。由此可以总结出, 引发表层水体 MMHg 光降解主要波段为 UV-A, UV-B 引发速率最快但贡献相对较弱, 而 PAR 具有较强的穿透特性, 所以对于整个水体而言是 MMHg 光降解的主要驱动力。在实际水体表层, 由于紫外波段光波具有较强的光能, 光子进攻 C-Hg 键致其断裂的效率增加, 而可见光的光能小, 所以 PAR 的强度虽然要远大于紫外光, 但紫外光仍然是引发 MMHg 光降解的主要因素, 而 PAR 的贡献相对较小。

3.2 氯离子

一些研究结果显示, 在淡水或低盐水域中 MMHg 光降解速率明显高于海水中或高盐水域^[26, 31-32]。因此可推测 Cl⁻ 在 MMHg 的光降解过程中可能扮有很重要的角色, 控制着 MMHg 光降解反应过程。多项研究表明, Cl⁻ 具有抑制水体中 IHg 还原为 Hg⁰ 的能力^[30, 33-34]。在自然水体中, 与 DOM 相结合的 MMHg 形态易降解, 因为 DOM 在光的作用下分子内部会产生 ·OH 等基团, 这些基团会直接攻击 C-Hg 键, 促进 MMHg 光降解反应过程, 而在盐度增加后会改变 MMHg 的形态, 使其由与 DOM 结合态向氯离子结合态转变, 然而氯离子结合态的 MMHg 不易发生降解^[32]。孙荣国^[11] 研究发现光谱的波长会对 MMHg 光降

解产物 Hg^{2+} 的还原产生一定的影响。据此可推断, MMHg 光降解产物的光化学行为可能和水体本身存在的 IHg 光化学行为一致。所以, Cl^- 对降解产物的影响与 Cl^- 对水体本身存在的 IHg 光化学行为影响一致。有研究认为 Cl^- 的络合作用使得溶液中可还原的 IHg 的浓度降低, 进而降低了 IHg 的还原反应速率^[35-36]。也有研究认为 Cl^- 存在情况下, IHg 的还原速率下降是由于 Cl^- 促进了还原反应的逆过程, 即氧化反应, 以致 IHg 的光还原反应速率下降^[37-38]。而孙荣国^[11] 研究显示, 较高的 Cl^- 浓度下, MMHg 光降解产物 Hg^0 的释放通量也降低, 导致高 Cl^- 浓度条件下, MMHg 容易在水环境中累积, 并使生成 MMHg 的底物浓度增加, 以至于汞的生态风险增大。由此可见, 对 Cl^- 存在的影响至今仍说法不一, 其对 IHg 的光还原过程影响机制也不明了。

3.3 其他因素

MMHg 光降解过程还与环境汞浓度、形态, 温度、DOM、和部分金属元素等有关。如水体中 CH_3HgOH 和 CH_3Hg^+ 容易降解, 而 CH_3HgCl 不易降解^[33]; 但目前对于有机物对 MMHg 光降解的影响仍不是很清楚。有研究发现 DOM 能促进 MMHg 的形成^[39-40], 也有研究表明, DOM 能与 $\text{Hg}(\text{II})$ 结合, 降低活性汞浓度, 从而降低了 MMHg 的产率^[41-43]; 适当的高温有利于汞的甲基化过程, 低温则有利于其逆过程的进行^[44-45]; 当水体中存在 $\text{Fe}(\text{III})$ 或 $\text{Fe}(\text{II})$ 时, 当 $\text{Fe}(\text{III})$ 在光照的作用下被还原为 $\text{Fe}(\text{II})$ 后, $\text{Fe}(\text{II})$ 又继续和反应生成的 H_2O_2 发生芬顿反应生成大量的 $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OH}$ 可进攻 MMHg 的 C-Hg 键促进其光降解^[46], 但高浓度的 $\text{Fe}(\text{III})$ 具有较强的吸光性对该过程反而起到抑制作用^[26], 因此有关 Fe 在 MMHg 光降解反应过程中的作用机制仍需进一步研究。

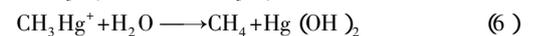
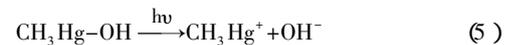
Chen 等^[47] 研究发现, 光照能引发水体中的硝酸盐产生 $\cdot\text{OH}$ 。紫外光条件下, MMHg 的光降解受 NO_3^- 影响较大, NO_3^- 产生的 $\cdot\text{OH}$ 攻击 C-Hg 键, 使其断裂, 以至于 MMHg 的光降解速率增大。同时, NO_3^- 浓度的增加也使得 Hg^0 向 Hg^{2+} 转化的能力增强^[3]。另外, 水体中高浓度的悬浮颗粒物会使光发生漫反射, 使得光在水体的中的穿透能力降低, 光通量密度减少, 从而间接影响水体 MMHg 光降解反应。由于各个实验的区域环境及设定客观条件差异使不同的研究者也有可能得出相矛盾的看法, 前人研究发现, 水中的悬浮物对 MMHg 的光降解没有影响或影响甚微。为此, 孙荣国^[11] 通过考察过滤与未过滤水样中 MMHg 光降解特征证实了高浓度悬浮颗粒物对 MMHg 光降解具有重要影响。

4 甲基汞光降解机制

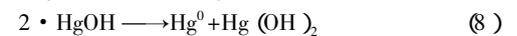
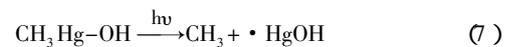
自然水体中的 IHg 经生物、化学过程可转化为甲基形态的汞, MMHg 的强脂溶性使其可通过食物链进行生物累积与放大, 大量累积于高营养层次生物体内, 加剧汞的生态危害。近年研究发现, 在汞的生物地球化学循环中表层水体 MMHg 光降解占有重要地位。不仅是 MMHg 去甲基化的主要过程, 也是维持水环境中 MMHg 浓度在较低水平的主要途径。有研究表明, 自然水体中的影响 MMHg 光降解的因素有光照波长与强度、DOM 浓度、盐度等^[3, 26-28]。20 世纪 80 年代, Brunberg 等^[48] 通过室内实验发现, 在 UV-C 波段紫外灯照射下, 水中的 MMHg 会光降解为 Hg^0 、 Hg_2Cl_2 、 CH_3-CH_3 和 CH_3Cl 。随后科学家发现单线态氧 (O_2) 是引发水体中 MMHg 光降解的重要基团^[49]。Tossell 等^[50] 通过室内模拟实验, 运用量子力学理论证明了 CH_3HgCl 的光降解产物为 $\cdot\text{CH}_3$ 和 $\cdot\text{HgCl}$, 并初步探讨了 MMHg

光降解反应过程与机制。Chen 等^[47] 探讨了 NO_3^- 存在条件下, 分析了可能的反应历程。

科学家们在多个水域以及通过室内模拟实验探究了实际水环境中 MMHg 光降解的速率、降解机理、影响因素、对汞生物地球化学循环的影响等, 但对其降解反应的产物, 反应过程及机理等仍不明确。在 450 W 氙灯 (250 ~ 700 nm) 的照射下, 硝酸根存在时水溶液中的 MMHg 会降解为 Hg^0 、 Hg^{2+} 、 CHCl_3 和 CH_2O ^[9]。淡水环境中主要的 MMHg 形态为 CH_3HgOH , 其发生光降解反应可能生成分子态 Hg^+ 自由基^[51]。在以低压汞灯为光源时, 水溶液中 CH_3HgCl 的光解产物为 CH_3-CH_3 、 Hg_2Cl_2 、 Hg^0 和 CH_3Cl ^[48], 其降解机制可能如式 (1) ~ 式 (4) 所示。在我们的环境试验条件下, MMHg 的光降解机制也有可能为:



$\text{Hg}(\text{OH})_2$ 的 Hg-OH 键能较弱^[52], 易断裂生成 Hg^0 。Sun 等^[53] 在分析 Cl^- 对 MMHg 光降解影响时发现, MMHg 的形态是影响其光降解反应的主要因素, 当 CH_3HgOH 为主要形态时, MMHg 的光降解机制可能为:



目前, 虽有大部分学者对 MMHg 光降解机制及产物进行了探讨, 但对其具体经历的途径及产物还没有得出统一的结论。所以对于 MMHg 光降解反应历程、降解途径、反应动力学、影响因素等仍有很多不明之处。

5 展望

水体是一个复杂的环境体系, 目前已有少量研究探讨了自然水体中光谱波长、强度、水体化学成分等对 MMHg 光降解的影响, 以及根据其最终产物 Hg^0 的变化特征分析了 MMHg 光降解的反应历程及可能的降解机制, 但在实际水体中, 组成成分复杂, 影响因素多, 对其降解机理、影响因素等等也不完全清楚。在今后的研究中应重点探讨不同水域环境中 MMHg 光降解对区域水体汞循环的影响以及反应机理研究, 以便更好的了解实际水体中 MMHg 的环境地球化学行为, 为防治汞污染奠定基础。

参考文献

- [1] Schroeder W H, Munthe J. Atmospheric mercury - an overview [J]. Atmospheric Environment, 1998, 32: 809-822.
- [2] Fitzgerald W F, Engstrom D R, Lamborg C H, et al. Modern and historic atmospheric mercury fluxes in northern Alaska: global sources and Arctic depletion. Environmental Science & Technology, 2005, 39: 557-568.
- [3] 毛雯, 孙荣国, 王定勇, 等. 硝酸根对水体中甲基汞光化学降解的影响 [J]. 环境科学, 2013, 34 (6): 2218-2224.
- [4] Inoko M. Studies on the photochemical decomposition of organomercurials—methylmercury (II) chloride [J]. Environmental Pollution Series B, Chemical and Physical, 1981, 2: 3-10.
- [5] Seller P, Kelly C, Rudd J, et al. Photodegradation of methylmercury in lakes [J]. Nature, 1996, 380: 694-697.
- [6] Celso V, Lean D R S, Scott S L. Abiotic methylation of mercury in the aquatic environment [J]. The Science of the Total Environment, 2005, 368 (1): 126-137.
- [7] Weber J H. Review of possible Paths for Abiotic Methylation of Mercury in the Aquatic Environment [J]. Chemosphere, 1993, 26: 2063-2077.

- [8] Hammerschmidt C R, Fitzgerald W F. Photodecomposition of methylmercury in an arctic Alaskan lake[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40 :1212-1216.
- [9] Monperrus M, Tessier E, Amouroux D, et al. Mercury methylation, demethylation and reduction rates in coastal and marine surface waters of the Mediterranean Sea[J]. *Marine Chemistry*, 2007, 107 :49-63.
- [10] Lehnher I, St. Louis V L. Importance of ultraviolet radiation in the photodemethylation of methylmercury in freshwater ecosystems [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43 :5692-5698.
- [11] 孙荣国. 三峡水库水体甲基汞光化学降解特征及其作用机制与影响因素[D]. 重庆:西南大学博士论文, 2014.
- [12] Marvin-Dipasquale M, Agee J, McGowan C, et al. Methyl-mercury degradation pathways: A comparison among three mercury-impacted ecosystems [J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34 :4908-4916.
- [13] 何天容. 贵州红枫湖汞的生物地球化学循环[D]. 北京:中国科学院地球化学研究所博士论文, 2007.
- [14] Choe K Y, Gill G A, Lehman R D, et al. Sediment-water exchange of total mercury and monomethyl mercury in the San Francisco Bay-Delta [J]. *Limnology and Oceanography*, 2004 :1512-1527.
- [15] 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 :415-428.
- [16] Gilmour C C, Henry E A, Mitchell R. Sulfate Stimulation of Mercury methylation in Freshwater Sediments [J]. *Environmental Science & Technology*, 1992, 26 :2281-2287.
- [17] Guimaraes J R D, Meili M, Hylander L D, et al. Mercury Net Methylation in Five Tropic Flood Plain Regions of Brazil: High in the Root Zone of Floating Macrophyte Mats But Low in Surface Sediments and Flooded Soils [J]. *The Science of the Total Environment*, 2000, 2 (61) :99-107.
- [18] 丁振华, 王文华, 庄敏. 汞的界面环境地球化学研究进展[J]. *海洋科学*, 2005, 29 (10) :54-57.
- [19] Vost E E, Amyot M, O'driscoll N J. Photoreactions of Mercury in Aquatic Systems [J]. *Environmental Chemistry and Toxicology of Mercury*, 2012 :193-218.
- [20] 冯新斌, 仇广乐, 付学吾, 等. 环境汞污染[J]. *化学进展*, 2009, 21 (z1) :436-457.
- [21] Li Y, Mao Y, Liu G, et al. Degradation of methylmercury and its effects on mercury distribution and cycling in the Florida Everglades [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44 :6661-6666.
- [22] 刘凯, 杨芳, 冯新斌, 等. 贵州省普定水库水体及沉积物孔隙水中汞的含量和形态分布初步研究[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2009, 28 (3) :239-247.
- [23] 白薇扬. 阿哈水库中不同形态汞迁移转化规律的初步探讨[D]. 北京:中国科学院地球化学研究所硕士论文, 2006.
- [24] 何天容, 吴玉勇, 冯新斌. 富营养化对贵州红枫湖水库汞形态和分布特征的影响[J]. *湖泊科学*, 2010, 22 :208-214.
- [25] 朱金山. 三峡库区消落带汞的形态转化与释放特征[D]. 重庆:西南大学博士论文, 2012.
- [26] Black F J, Poulin B A, Flegal A R. Factors controlling the abiotic photo-degradation of monomethylmercury in surface waters [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 84 :492-507.
- [27] O'driscoll N, Siciliano S, Lean D, et al. Gross photoreduction kinetics of mercury in temperate freshwater lakes and rivers: application to a general model of DGM dynamics [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006a, 40 :837-843.
- [28] Garcia E, Amyot M, Ariya P A. Relationship between DOC photochemistry and mercury redox transformations in temperate lakes and wetlands [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005a, 69 :1917-1924.
- [29] Lalonde 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*, 2003, 108 :4200.
- [30] 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 :1673-1678.
- [31] Whalin L, Kim E H, Mason R. Factors influencing the oxidation, reduction, methylation and demethylation of mercury species in coastal waters [J]. *Marine Chemistry*, 2007, 107 :278-294.
- [32] Zhang T, Hsu - Kim H. Photolytic degradation of methylmercury enhanced by binding to natural organic ligands [J]. *Nature Geoscience*, 2010, 3 :473-476.
- [33] 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 :457-464.
- [34] Yamamoto M. Stimulation of elemental mercury oxidation in the presence of chloride ion in aquatic environments [J]. *Chemosphere*, 1996, 32 :1217-1224.
- [35] Si L, Ariya P A. Reduction of Oxidized Mercury Species by Dicarboxylic Acids (C2 - C4): Kinetic and Product Studies [J]. *Environmental science & technology*, 2008, 42 :5150-5155.
- [36] 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 :457-464.
- [37] Lalonde J D, Amyot M, Kraepiel A M L, et al. Photooxidation of Hg (0) in artificial and natural waters [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001b, 35 :1367-1372.
- [38] Amyot M, Morel F M, Ariya P A. Dark oxidation of dissolved and liquid elemental mercury in aquatic environments [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39 :110-114.
- [39] Bodaly R A, Rudd J W M, Fudge R J P, et al. Mercury concentrations in fish related to size of remote Canadian Shield lakes [J]. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 1993, 50 (5) :980-987.
- [40] Ramlal P S, Kelly C A, Rudd J W M, et al. Sites of methylmercury production in remote Canadian Shield [J]. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 1993, 50 (5) :972-979.
- [41] He T, Lu J, Yang F, et al. Horizontal and vertical variability of mercury species in pore water and sediments in small lakes in Ontario [J]. *Science of The Total Environment*, 2007, 386 :53-64.
- [42] Fjeld E, Rognerud S. Use of path analysis to investigate mercury accumulation in brown trout (*salmo trutta*) in norway and the influence of environmental factors [J]. *Canadian Journal Of Fisheries and Aquatic Sciences*, 1993, 50 (6) :1158-1167.
- [43] Balogh S J, Swain E B, Nollet Y H. Characteristics of mercury speciation in Minnesota rivers and streams [J]. *Environmental Pollution*, 2008, 154 :3-11.
- [44] Driscoll C T, Blette V, Yan C, et al. The role of dissolved organic carbon in the chemistry and bioavailability of mercury in remote adirondack lakes [J]. *Mercury as a Global Pollutant*, 1995, 80 :499-508.
- [45] Barkay T, Gllman M, Turner R R. Effects of dissolve organic carbon and salinity on bioavailability of mercury [J]. *Applied Environmental Microbiology*, 1997, 63 (11) :4267-4271.
- [46] Hammerschmidt C R, Fitzgerald W F. Iron-mediated photochemical decomposition of methylmercury in an arctic Alaskan lake [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44 :6138-6143.

(下转第50页)

供试品¹H-NMR 谱显示出 2 组氢, 共 5 个质子, 都为单峰, 其积分比(由高场到低场)约为 3: 2, 与磷酸肌酸钠化学结构吻合。

(1) δ 3.013 (单峰, 3H), 结合本品 DEPT 谱和 HSQC 谱可知, 此峰属于伯碳质子信号。在 H-H COSY 图谱中, 未见其相关峰, 应属于 N-CH₃的信号峰。

(2) δ 3.887 (单峰, 2H), 结合本品 DEPT 谱和 HSQC 谱可知, 此峰属于仲碳质子信号。在 H-H COSY 图谱中, 未见其相关峰, 应属于 N-CH₂-COOH 的信号峰。由于受到氨基和羧基的诱导效应, 化学位移较高。

此解析结果与磷酸肌酸钠结构相符, 供试品与对照品氢谱基本一致。

4 结果与讨论

在肌酐磷酸氯的制备过程中, 磷酸三乙酯和肌酐在超声条件下混合, 超声频率为 20 ~ 40 kHz, 超声功率为 250 ~ 350 W, (20±5)℃滴加三氯氧磷。文献[7]条件为肌酐和三氯氧磷在回流条件 108℃下反应。相对于回流反应温度, 制备为常温, 更容易控制, 反应在超声条件下进行, 反应更完全, 收率也更高。

在制备过程中增加了利用高效液相监控肌酐磷酸氯的剩余量, 确定反应时间为 10 ~ 15 h。

从试验结果看, 结晶条件确定为大孔树脂搅拌附加活性炭过滤重结晶, 比树脂纯化工艺简单, 结晶时间短, 所得产品杂质低, 综合产品稳定性和实际生产情况, 确定了大孔树脂搅拌附加活性炭吸附。

对磷酸肌酸钠晶型进行研究, 发现溶剂、搅拌速度、搅拌时间对其有重要影响。通过试验验证, 确定了晶型溶剂为丙酮和异丙醇混合溶剂, 采用比例为丙酮: 异丙醇=2: 1, 在析晶过程中快速搅拌 8 h 得到药用晶型。经检验各项指标均符合 2015 版药典质量标准。

5 结论

(1) 最佳条件确定为: 磷酸三乙酯和肌酐在超声条件下混合, 超声频率为 20 ~ 40 kHz, 超声功率为 250 ~ 350 W, (20±5)℃滴加三氯氧磷制备肌酐磷酸氯, 在粗品的制备过程中液相监控肌酐磷酸氯的剩余量, 监控时间为 10 ~ 15 h, 结晶条件为大孔树脂吸附然后加活性炭过滤, 结晶溶剂为丙酮: 异丙醇=2: 1, 结晶时间为 8 h。

(2) 测试含量 99.91%, 水分 22.3%, 质量收率 65%。

(3) 通过这次的工艺优化和 3 批生产验证, 表明该工艺适合规模化生产, 反应条件可控, 经检验各项指标均符合 2015 版药典质量标准。

参考文献

- [1] 王景辉, 李梦青, 刘桂敏, 等. 磷酸肌酸的应用研究[J]. 天津药学, 2004, 16(1): 60-62.
- [2] Karlzeile H, Gard M. Creatine phosphoric acid: a second Method of Synthesis[J]. Z. Physiol chem, 1938, 256: 131-140.
- [3] 候立向. 一种磷酸肌酸钠的生产方法[P]. 中国: 1478899.
- [4] SHIVER HE. Physicochemistry of creatine and Creatinine [J]. Chem. Reviews, 1929, 6: 419-444.
- [5] 赵春山. 磷酸肌酸钠的合成研究[J]. 哈尔滨理工大学报, 2004, 9(4): 124-126.
- [6] 汤磊, 王建塔, 朱高峰. 磷酸肌酸二钠的制备[J]. 中国医药工业杂志, 2009, 40(3): 172-173.
- [7] Pierre MJO. Process for the preparation of 2-dichlorophosphoryl-creatinine [P]. US, 3632603, 1972-01.
- [8] 国家药典委员会. 中国药典(二部)[S]. 北京: 中国医药科技出版社, 2015: 172-176.
- [9] 张晓平, 米沙, 杨建国. 高效液相色谱法测定磷酸肌酸钠含量及其应用[J]. 天津药学, 2003, 15(1): 18-20.

(上接第 18 页)

- [47] 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.
- [48] Brunberg A K, Blomqvist P. Quantification of anthropogenic threats to lakes in a lowland country of central Sweden [J]. Ambio, 2001, 30: 127-134.
- [49] Sunderland E M, Krabbenhoft D P, Moreau J W, et al. Mercury sources, distribution, and bioavailability in the North Pacific Ocean: Insights from data and models [J]. Global Biogeochemical Cycles, 2009, 23: doi: 10.1029/2008GB003425.
- [50] Tossell J. Theoretical study of the photodecomposition of methyl Hg

complexes [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 1998, 102: 3587-3591.

- [51] Gärdfeldt K, Sommar J, Strömberg D, et al. Oxidation of atomic mercury by hydroxyl radicals and photoinduced decomposition of methylmercury in the aqueous phase [J]. Atmospheric Environment, 2001, 35: 3039-3047.
- [52] Afaneh A T, Schreckenbach G, Wang F. Density functional study of substituted (-SH, -S, -OH, -Cl) hydrated ions of Hg²⁺ [J]. Theoretical Chemistry Accounts, 2012, 131: 1-17.
- [53] Sun R, Wang D, Zhang Y, et al. Photo-degradation of monomethylmercury in the presence of chloride ion [J]. Chemosphere, 2013, 91: 1471-1476.