DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2016.11.2016032201

花秀兵,毛宇翔,刘洪伟,等.小浪底水库鱼体和沉积物中汞稳定同位素组成特征[J].环境化学,2016,35(11):2245-2252. HUA Xiubing, MAO Yuxiang, LIU Hongwei, et al. Characteristics of stable mercury isotopic compositions in fish and sediments from Xiaolangdi Reservoir [J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(11):2245-2252.

小浪底水库鱼体和沉积物中汞稳定同位素组成特征*

花秀兵^{1,2} 毛宇翔¹ 刘洪伟² 程 柳¹ 史建波^{2**} 江桂斌2

(1. 河南理工大学资源环境学院, 焦作, 454000;

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 使用多接收器电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)测定了小浪底水库鱼体和沉积物中汞同位素 的组成.结果显示,小浪底水库鱼体具有偏负的 δ^{202} Hg 和偏正的 Δ^{199} Hg(δ^{202} Hg; -0.26‰±0.30‰; Δ^{199} Hg; 0.79‰±0.08‰), 而沉积物比鱼体具有更加偏负的 δ²⁰² Hg 和趋近于 0 值的 Δ¹⁹⁹ Hg(δ²⁰² Hg:-1.48‰±0.38‰; Δ¹⁹⁹Hg:0.01‰±0.02‰).与以往的研究相比,小浪底水库鱼体内汞同位素特征与淡水水库区域鱼体中类似,而 Δ^{199} Hg/ Δ^{201} Hg 的比值为 1.22,表明小浪底水库鱼体内汞的非质量分馏主要是甲基汞的光化学降解产生的;沉 积物的同位素特征表明其受到了人为源排放的影响.鱼体内δ¹⁵N数据表明在营养转移的过程中会发生质量 分馏,但不会发生非质量分馏.

关键词 汞,同位素,质量分馏,非质量分馏.

Characteristics of stable mercury isotopic compositions in fish and sediments from Xiaolangdi Reservoir

HUA Xiubing^{1,2} MAO Yuxiang¹ LIU Hongwei² CHENG Liu¹ SHI Jianbo²** JIANG Guibin²

(1. Institute of Resources and Environment, Henan Polytechnic University, Jiaozuo, 454000, China;

2. State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for Eco-Environmental Sciences,

Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085, China)

Abstract: The isotopic compositions of mercury (Hg) in fish and sediment samples collected from the Xiaolangdi Reservoir, Henan province, were determined using multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS). Negative δ^{202} Hg (-0.26%o±0.30%o) and positive Δ^{199} Hg (0.79% $\pm 0.08\%$) observed in fish samples are similar to those in fish species from freshwater reservoirs reported in previous studies. The slope of Δ^{199} Hg/ Δ^{201} Hg in fish was 1.22, indicating the mass independent fractionation in fish from the Xiaolangdi Reservoir subject to the photodegradation of monomethylmercury. Negative δ^{202} Hg (-1.48%o±0.38%o) and near-zero Δ^{199} Hg (0.01% ± 0.02%) in sediments indicate the influence of anthropogenic emission. The relationships between mercury isotopic compositions and δ^{15} N in fish indicate that the mass-dependent fractionation occured during trophic transfer, while mass-independent fractionation was absent during this process.

Keywords: mercury, stable isotope, mass-dependent fractionation, mass-independent fractionation

* * 通讯联系人,Tel: 010-62849129; E-mail: jbshi@rcees.ac.cn

Corresponding author, Tel:010-62849129; E-mail: jbshi@rcees.ac.cn

²⁰¹⁶年3月22日收稿(Received: March 22, 2016).

^{*}国家 973 计划项目(2013CB430004)和国家自然科学基金(41422306, 21120102040)资助.

Supported by the National Basic Research Program of China (2013CB430004) and the National Natural Science Foundation of China (41422306, 21120102040).

35 卷

汞作为一种全球污染物,具有持久性、生物富集特征及很强的毒性,能在全球范围内进行长距离传输.环境汞污染已经给人类健康带来巨大风险^[1].现有研究表明,水库是典型的汞敏感生态系统,其食物链顶端的鱼类甲基汞含量通常较高.特别是新建的水库,由于水库修建后被淹没土壤中累积的汞很容易被转化成甲基汞在食物链中富集,往往导致鱼体中甲基汞含量升高,进而增加了人体甲基汞暴露的潜在风险^[2].因此有必要针对水库区域,特别是其中食用鱼类的汞污染特征进行系统研究.

汞在自然界中有7种稳定同位素.根据国际原子能机构的报道,它们的丰度为:¹⁹⁶Hg(0.15%)、¹⁹⁸Hg (9.97%)、¹⁹⁹Hg(16.87%)、²⁰⁰Hg(23.10%)、²⁰¹Hg(13.18%)、²⁰²Hg(29.86%)、²⁰⁴Hg(6.87%).汞的许多生物地球化学过程^[3]都会产生质量分馏(Mass dependent fractionation, MDF)和非质量分馏(Mass independent fractionation, MIF),并且会产生不同的同位素指纹.特别是汞同位素的 MIF 只发生在特殊的生物地球化学过程,可以提供更加可靠的"源"信息.近年来,随着多接收器电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)的快速发展,已经实现对汞稳定同位素的高精度测定^[4-5].目前,一些研究利用汞同位素分馏对区域环境中汞的迁移转化过程及来源进行了解析,展示出同位素技术在汞生物地球化学研究中的巨大潜力.鱼体内汞同位素信息可以帮助我们了解鱼体汞的来源以及汞在水体中的迁移转化^[6-10],如Blum等^[11]借助鱼体内的汞同位素信息证明了在海洋混合层以下能产生甲基汞.沉积物是水体中汞的"汇"和二次排放源,沉积物中汞的同位素可以提供汞污染历史信息^[12],并且利用二元或三元汞同位素模型可以区分不同污染源的贡献率.Yin等^[13]通过分析我国珠江口及南海地区表层沉积物中汞的同位素组成,利用端元混合模型证实珠江口沉积物中的汞主要来自周边工业区和市区排放.

小浪底水库位于河南省洛阳市、三门峡市、济源市接壤处,三门峡水利枢纽下游 130 km,竣工于 2001 年底,设计库容 126.5 亿 m³,控制流域面积 69.4 万平方公里,是下游黄灌区的农业用水和沿黄城市 供水的重要水源地^[14].

本研究测定了在小浪底水库采集的鱼样和沉积物样品中汞的同位素组成,分析了小浪底水库鱼体 和沉积物汞同位素的分布特征以及营养级对鱼体中汞同位素分布的影响,研究结果将有助于进一步深 入理解汞在水库中的环境化学行为和过程.

1 材料和方法(Materials and methods)

1.1 仪器与试剂

主要仪器:Nu Plasma II 型多接收器电感耦合等离子体质谱仪(Nu Instruments, UK)、HGX-200 冷蒸 汽发生装置(CETAC, USA)、DSN-100 膜去溶系统(Nu Instruments, UK)、MERX 总汞全自动分析系统 (Brooks Rand, USA)、Delta V Advantage 稳定同位素质谱仪(Thermo Fisher, USA)、Milli-Q 超纯水系统 (Millipore, USA)、微波消解仪(MASTER-40,上海新仪).

汞同位素标准溶液(SRM 3133)、铊同位素标准溶液(SRM 997)和沉积物标准物质(SRM 1944)购自 美国国家标准与技术研究院(National Institute of Standards and Technology, NIST), DORM-4(Fish protein) 购自加拿大国家标准计量院(National Research Council Canada, NRC), UM-Almadén 溶液由 University of Michigan 提供.

SnCl₂(20%, M/V)溶液:把10 mL浓 HCl和20g SnCl₂:2H₂0加入超纯水中,稀释到100 mL.

NH₂OH·HCl (30%, M/V):称取 30 g NH₂OH·HCl, 溶解到 100 mL 超纯水中.

BrCl 溶液(0.2 mol·L⁻¹):在 100 mL 锥形瓶中加入 50 mL 浓 HCl,然后加入 0.54 g KBr,用磁力搅拌器搅拌 1 h.称取 0.76 g KBrO₃,缓慢加入仍在搅拌的上述溶液中,直至完全溶解,此时溶液的颜色应该由黄色变为红色,最后变为橙色.继续搅拌 1 h,盖上盖子.

1.2 样品采集

于 2012 年 9 月 和 2013 年 6 月在小浪底水库采集鱼样,共计 36 个样品,包括花鲢(Aristichthys nobilis)(n=11)、鲶鱼(Silurus asotus)(n=3)、白鲢(Hypophthalmichthys molitrix)(n=5)、白条(Hemiculter leucisculus)(n=4)、银鱼(Hemisalanx prognathus)(n=4)、武昌鱼(Megalobrama amblycephala)(n=5)和鲫鱼(Carassius auratus)(n=4)7种鱼类.鱼样采集后使用双层自封袋保存,放置于冷藏箱中运回实验室,

将鱼去鳞去皮后用去离子水洗净,取背脊侧上方肌肉粉碎后冷冻干燥,放置于冰箱(4℃)中保存.

沉积物样品于2013年5月和9月使用抓斗式采泥器采集.样品采集后装入聚乙烯塑料瓶,用自封袋 密封后放置于冷藏箱中运回实验室.在实验室将样品冷冻干燥,使用玛瑙研钵研磨后过100目样品筛, 置于冰箱中(4℃)保存,共计10个样品.

1.3 汞同位素分析方法

参考 Yin 等^[15]的方法,使用连续流动进样系统,将样品溶液导入多接收器电感耦合等离子体质谱 仪(MC-ICP-MS).采用样品-标准间插(SSB)法,并加入 Tl 标准溶液(NIST SRM 997)作为内标校正仪器 测试过程中产生的质量歧视效应,为了保证测定时有足够的信号强度以及减少系统清洗的时间,本文所 有样品溶液及汞标准溶液均使用 3% HCl 稀释到 2 μg·L⁻¹.每个测试周期包含 5 个分段(Block),每个分 段包含 20 个循环(Cycle).每个样品测试 3 次.

汞同位素质量分馏(MDF,用δ***Hg表示)和非质量分馏(MIF,用Δ¹⁹⁹Hg或Δ²⁰¹Hg表示)的计算公 式如下[6]:

$$\delta^{xxx} Hg = \left[\left({^{xxx} Hg} / {^{198} Hg} \right)_{\#_{H}} / \left({^{xxx} Hg} / {^{198} Hg} \right)_{NISTSRM 3133} - 1 \right] \times 1000\%$$
(1)

式中,xxx 代表的是质量数在 199—204 之间的汞同位素,(***Hg/198Hg)_{NIST SBM 3133}指的是汞标准溶液 NIST SRM 3133 同位素组成.

$$\Delta^{199} \text{Hg} = \delta^{199} \text{Hg} - (\delta^{202} \text{Hg} \times 0.252)$$
⁽²⁾

$$\Delta^{201} \text{Hg} = \delta^{201} \text{Hg} - (\delta^{202} \text{Hg} \times 0.752)$$
(3)

1.4 氮稳定同位素分析方法

氮稳定同位素使用 Delta V Advantage(Thermo Fisher, USA)同位素比质谱仪进行分析.δ¹⁵N 的计算 公式如下:

$$\delta^{15}N = \left[\left({}^{15}N/{}^{14}N \right)_{\vec{R}\vec{L}} / \left({}^{15}N/{}^{14}N \right)_{\vec{K}\vec{L}} - 1 \right] \times 1000\%$$
(4)

其中,(¹⁵N/¹⁴N)_{标准}为大气中 N₂的氮同位素比值.

结果与讨论(Results and Discussion) 2

汞同位素分析方法优化 2.1

在已报道汞同位素分析方法基础上^[15],对 DSN-100 的工作参数和整个系统中的两路载气 (Nebulizer gas 和 Mix gas)进行优化,使汞和铊的信号同时达到最大值,并且提高了整个系统的精确度和 稳定性,对无前处理的汞同位素标液 NIST-3133 进行反复测定,其外精度<0.06‰.优化后的仪器条件如 表1所示.

Table 1 Operating parameters for MC-ICP-MS and DSN-100					
MC-ICP-MS 工作参数(Operating p	MC-ICP-MS 工作参数(Operating parameters for MC-ICP-MS)				
 功率(RF power)	1300 W				
混合气(Mix gas)	$0.18 - 0.22 \text{ mL} \cdot \min^{-1}$				
载气(Nebulizer gas)	$30.0-36.0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$				
DSN-100 工作参数(Operating para	meters for DSN-100)				
热气流(Hot gas flow)	$0.50-0.60 \text{ mL}\cdot \text{min}^{-1}$				
膜气流(Membrane gas flow)	$6.20-6.25 \text{ mL}\cdot \min^{-1}$				
雾化器压力(Nebulizer pressure)	$30.0-38.0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$				
Hg & Tl 灵敏度(Hg & Tl Sensitivi	y)				
²⁰⁵ Tl 灵敏度(²⁰⁵ Tl Sensitivity)	$\approx 1.0 \text{ V} \cdot (\mu \text{g} \cdot \text{L}^{-1})^{-1}$				
²⁰² Hg灵敏度(²⁰² Hg Sensitivity)	$\approx 0.70 \text{ V} \cdot (\mu g \cdot L^{-1})^{-1}$				

表1 MC-ICP-MS 和 DSN-100 的工作参数

使用 UM-Almadén 溶液、DORM-4 和 SRM 1944 作为第二标准溶液来验证汞同位素分析方法的准确 性.所测结果如表 2 所示,说明分析方法准确、可靠.

Table 2 Determination results for standard reference materials					
标准参考物质 Standard reference materials	n	$\delta^{202}Hg/\text{\%o}$	$\Delta^{199}{ m Hg}/\%$	参考文献 Reference	
	25	-0.54 ± 0.08	-0.04 ± 0.04	[6]	
UM-Almadén	21	-0.59 ± 0.17		[8]	
	9	-0.56 ± 0.07	0.00 ± 0.03	本研究	
DORM-4	6	0.47 ± 0.03	1.80±0.05	[16]	
	4	0.46 ± 0.03	1.73 ± 0.08	本研究	
SRM 1944	5	-0.33 ± 0.08	-0.01 ± 0.03	[16]	
	6	-0.44 ± 0.06	0.01 ± 0.02	[17]	
	6	-0.43 ± 0.04	0.01 ± 0.03	[18]	
	3	-0.41 ± 0.05	0.01±0.04	本研究	

表2 标准参考物质分析结果

2.2 鱼体内汞同位素组成特征

在本研究组之前的研究已经对鱼体和沉积物样品中的总汞和甲基汞含量进行了测定^[19-20],鱼体中总汞的含量为99.2±42.6 ng·g⁻¹,甲基汞含量为83.6±42.1 ng·g⁻¹;丰水期(2012年9月)沉积物总汞含量为70 ng·g⁻¹,枯水期(2013年6月)沉积物总汞含量为120 ng·g⁻¹.鱼体总汞、甲基汞、甲基汞百分比、 δ^{15} N和汞同位素测定结果汇总于表3.

Hg isotopic compositions and $\delta^{15}N$ in fish samples									
样品 Sample		总汞 THg/(ng·g ⁻¹)	甲基汞 MeHg/(ng·g ⁻¹)	甲基汞百分比 MeHg/%	$\delta^{202}Hg/\textit{‰}$	$\Delta^{199} \mathrm{Hg}/\% o$	$\Delta^{201}\mathrm{Hg}/\% o$	$\delta^{15}N/\%$	n
花鲢	Mean SD	137.09 31.29	105.74 29.45	78.78 15.27	-0.29 0.05	0.78 0.05	0.63 0.04	16.32 1.04	11
鲶鱼	Mean SD	50.06 17.46	19.21 4.66	42.27 20.07	-0.46 0.06	0.88 0.07	0.70 0.07	19.08 0.17	3
白鲢	Mean SD	70.06 * 19.51	53.26 19.56	75.44 13.51	-0.31 0.19	0.71 0.07	0.55 0.05	15.69 0.45	5
白条	Mean SD	75.30 11.57	28.16 9.24	38.02 12.36	-0.28 0.03	0.83 0.13	0.69 0.12	22.46 0.46	4
银鱼	Mean SD	58.13 5.56	28.06 13.15	48.28 22.01	0.37 0.18	0.66 0.12	0.55 0.10	19.71 2.29	4
武昌鱼	Mean SD	79.53 28.33	43.39 24.68	51.22 14.15	-0.58 0.17	0.89 0.03	0.72 0.04	13.86 1.28	5
鲤鱼	Mean SD	68.06 39.09	58.73 57.46	73.79 32.96	-0.28 0.14	0.78 0.06	0.67 0.06	15.13 1.29	4

表 3 鱼样中总汞浓度、甲基汞浓度、甲基汞百分比、汞同位素和δ¹⁵N的测定结果

Table 3 Determination results of total mercury (THg), methylmercury (MeHg), methylmercury ratios (%MeHg),

注:*数据来自参考文献[19].*Data from reference[19].

鱼样中汞同位素组成如图 1 所示.鱼体中汞同位素特征表现为偏负的 δ²⁰² Hg(-0.26‰±0.30‰, n = 36) 和偏正的 Δ¹⁹⁹ Hg(0.79‰±0.08‰, n = 36).从表 4 可以看出,Baikal Lake 和 Bratsk Water Reservoir 中 Roach 体内的分馏特征为偏负的 δ²⁰² Hg(分别为-0.61‰±0.14‰和-0.37‰±0.30‰) 和偏正的 Δ¹⁹⁹ Hg(分 别为 0.58‰±0.30‰和 1.19‰±1.00‰),Baikal Lake 和 Bratsk Water Reservoir 中 Perch 体内的分馏特征 也表现为偏负的 δ²⁰² Hg(分别为-0.48‰±0.14‰和-0.55‰±0.45‰) 和偏正的 Δ¹⁹⁹ Hg(分别为 1.14‰± 0.46‰和 0.52‰±0.50‰),在其他的研究^[21-23]中也发现绝大多数淡水鱼类均表现出偏负的 δ²⁰² Hg 和偏 正的 Δ¹⁹⁹ Hg,小浪底水库鱼体的汞同位素分馏特征与这些鱼类相同.





Fig.1 Hg isotopic compositions in fish and sediments from Xiaolangdi Reservoir

Table 4 Hg isotopic compositions in fish from different aquatic environments							
研究区域 Study area	$\delta^{202} Hg / {\rm \%o}$	$\Delta^{199}{ m Hg}/\% o$	n	参考文献 Reference			
Baikal Lake Roach, Russia	-0.61±0.14	0.58±0.30	12	[8]			
Baikal Lake Perch, Russia	-0.48 ± 0.14	1.14 ± 0.46	12	[8]			
Bratsk Water Reservoir Roach, Russia	-0.37 ± 0.30	1.19 ± 1.00	12	[8]			
Bratsk Water Reservoir Perch, Russia	-0.55 ± 0.45	0.52 ± 0.50	12	[8]			
San Martin River, Bolivia-Brazil Border	-0.400.92	-0.09-0.55	10	[21]			
Baikal Lake Coastal fish, Russia	-1.15-1.35	0.26-6.65	28	[22]			
Cornwallis Lake, Canada	-0.86-0.18	0.18-2.28	17	[23]			
Pingualuk Lake, Canada	1.13—1.27	4.53—4.87	7	[23]			
Xiaolangdi Reservoir, China	-0.26 ± 0.30	0.79 ± 0.08	36	本研究			

表 4	不同水体环境中鱼体汞同位素组成	

Das 等^[7]研究发现鱼体内会发生汞同位素的非质量分馏(MIF),而且 δ¹⁵N 与 MIF 存在着正相关; Jackson 等^[10]研究发现 δ¹⁵N 与鱼体的 MDF 和 MIF 都存在着正相关的关系;Kwon 等^[24-25]通过实验室的 喂养实验发现鱼类在营养转移的过程中并不会发生 MDF 和 MIF.使用 SPSS 软件对本研究采集的鱼体 内 δ¹⁵N 和 MDF、MIF 相关性进行分析,结果表明,δ¹⁵N 与 Δ^{199} Hg 没有相关性(*P*>0.1),这与之前的研究 结果一致^[6,9,26].δ¹⁵N 与 δ²⁰²Hg 呈现出弱的相关性(*r*=0.06,*P*<0.1,*n*=36)(图 2),表明 δ²⁰²Hg 随着 δ¹⁵N 的升高而增加,原因可能是甲基汞在营养转移的过程中发生了 MDF^[6,8].



Fig.2 Relationship between δ^{202} Hg and δ^{15} N in fish samples

在水环境中很多生物地球化学过程都能产生汞的质量分馏(MDF),如无机汞的甲基化和甲基汞的 去甲基化^[27-28]、汞结合硫醇配体和汞吸附铁氧化物^[29-30]等,目前的研究还不能确定上述过程对汞质量 分馏的贡献.但是研究发现非质量分馏只发生在一些特殊的光化学反应过程^[6](Hg^{2+} 的光化学还原和甲基汞的光降解)和 Hg^{0} 蒸发过程^[31-32].Blum 等^[6]的研究发现可以用 $\Delta^{199}Hg/\Delta^{201}Hg$ 的比值来判断 Hg^{2+} 的光化学还原过程($\Delta^{199}Hg/\Delta^{201}Hg\approx1.0$)和甲基汞的光降解过程($\Delta^{199}Hg/\Delta^{201}Hg\approx1.36$).在本研究采集的鱼样中 $\Delta^{199}Hg/\Delta^{201}Hg=1.22$ (图 3),说明小浪底水库中鱼体的非质量分馏主要来源于甲基汞的光降解.



图 3 鱼样中 Δ^{199} Hg 与 Δ^{201} Hg 的关系 Fig.3 Relationship between Δ^{199} Hg and Δ^{201} Hg in fish samples

2.3 沉积物中汞同位素分馏

如图 1 和表 5 所示,小浪底水库沉积物中汞同位素分馏特征表现为负的 δ^{202} Hg(-1.48‰±0.38‰, n=10) 和趋近于 0 的 Δ^{199} Hg(0.01‰±0.02‰, n=10).Cooke 等^[33] 为了研究湖泊中汞污染的来源,测定秘 鲁境内两个湖泊中的沉积物柱芯,发现在 1900 年前湖泊中沉积物汞同位素分馏特征表现为偏负的 δ^{202} Hg(-0.98‰±0.42‰) 和偏负的 Δ^{199} Hg(-0.13‰±0.30‰),而 1900 年后沉积物的汞同位素分馏特征 为偏负的 δ^{202} Hg(-0.41‰±0.48‰) 和趋近于 0 的 Δ^{199} Hg(0.08‰±0.15‰); Perrot 等^[8] 研究发现受到氯 碱工厂污染的 Bratsk 水库沉积物中的 Δ^{199} Hg(-0.04‰±0.15‰)要比天然湖泊 Baikal 湖沉积物的 Δ^{199} Hg(-0.07‰±0.23‰)更加接近于 0.Feng 等^[34]在研究我国贵州红枫湖和百花湖中沉积物柱芯中汞同位素 分布特征发现,百花湖(受到贵州化工厂污染)沉积物中 Δ^{199} Hg(-0.05‰±0.02‰)比红枫湖(汞主要来 自于地表径流和大气沉降)沉积物中的 Δ^{199} Hg(-0.07‰±0.05‰)更趋近于 0.上述研究均表明受到人为污染的沉积物中 Δ^{199} Hg(-0.07‰±0.5‰)更趋近于 0.上述研究均表明受到人为污染的沉积物中 Δ^{199} Hg(-0.07‰±0.5‰)更趋近于 0.上述研究均表明受到人为污染的沉积物中 Δ^{199} Hg(-0.07‰±0.05‰)更趋近于 0.上述研究均表明受到人为污染的沉积物中 Δ^{199} Hg(-0.07‰±0.5‰)更趋近于 0.上述研究均表明受到人为污染的沉积物中 Δ^{199} Hg(-0.07‰±0.05‰)更趋近于 0.上述研究均表明受到人为污染的沉积物中 Δ^{199} Hg(-0.07‰±0.05‰)

表 5	不同研究中沉积物中汞同位素的组成特征
Table 5	Comparison of Hg isotopic compositions in sediments

1	0 1 1			
研究区域 Study area	$\delta^{202}Hg/\textit{‰}$	$\Delta^{199}{ m Hg}/\%$	n	参考文献 Reference
Lake Baikal, Russia	-1.99 ± 1.02	-0.07 ± 0.23	3	[8]
Bratsk Water Reservoir, Russia	-0.64 ± 0.35	-0.04 ± 0.15	9	[8]
Peruvian Andes, Peru(1900 年前)	-0.98 ± 0.42	-0.13 ± 0.30	20	[33]
Peruvian Andes, Peru(1900年后)	-0.41 ± 0.48	0.08±0.15	6	[33]
Hongfeng Lake, China	-1.81 ± 0.09	-0.07 ± 0.05	19	[34]
Baihua Lake, China	-0.82±0.15	-0.03 ± 0.02	15	[34]
Clinch River, USA	-0.25 ± 0.23	-0.10 ± 0.04	33	[38]
Emory River, USA	-1.23 ± 0.39	-0.19 ± 0.07	28	[38]
Cascais Submarine Canyon, Portugal	-0.31 ± 0.11	0.00 ± 0.03	12	[39]
Estremadura Spur, Portugal	-0.57 ± 0.30	0.09 ± 0.04	9	[39]
Xiaolangdi Reservoir, China	-1.48±0.38	0.01 ± 0.02	10	本研究

2250

3 结论(Conclusion)

通过测定小浪底水库鱼体和沉积物中汞的同位素组成,发现小浪底水库鱼体内δ²⁰²Hg=-0.26‰±0.30‰,Δ¹⁹⁹Hg=0.79‰±0.08‰;沉积物中δ²⁰²Hg=-1.48‰±0.38‰,Δ¹⁹⁹Hg=0.01‰±0.02‰.在营养转移的过程中鱼体内汞同位素可能发生 MDF,但是不会发生 MIF.同时发现小浪底水库鱼体中汞同位素的非质量分馏主要来自于甲基汞的光降解.与其他有关沉积物的研究比较,推测小浪底水库沉积物中存在人为源排放的汞污染.

参考文 献(References)

- [1] SELIN N E. Global biogeochemical cycling of mercury: A review [J]. Annual Review of Environment and Resources, 2009, 34(1):43-63.
- [2] FENG X B, JIANG H M, QIU G L, et al. Geochemical processes of mercury in Wujiangdu and Dongfeng reservoirs, Guizhou, China[J]. Environmental Pollution, 2009, 157(11): 2970-2984.
- [3] BLUM J D, SHERMAN L S, JOHNSON M W. Mercury isotopes in earth and environmental sciences [J]. Annu Rev Earth Planet Sci, 2014,42:249-269.
- [4] FOUCHER D, HINTELMANN H. High-precision measurement of mercury isotope ratios in sediments using cold-vapor generation multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2006, 384(7-8): 1470-1478.
- [5] LAURETTA D S, KLAUE B, BLUM J D, et al. Mercury abundances and isotopic compositions in the Murchison (CM) and Allende (CV) carbonaceous chondrites [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2001, 65(16):2807-2818.
- [6] 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.
- [7] DAS R, SALTERS V J, ODOM A L. A case for *in vivo* mass-independent fractionation of mercury isotopes in fish[J]. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 2009, 10(11):337-343.
- [8] PERROT V, EPOV V N, PASTUKHOV M V, et al. Tracing sources and bioaccumulation of mercury in fish of Lake Baikal- Angara River using Hg isotopic composition [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(21):8030-8037.
- [9] SENN D B, CHESNEY E J, BLUM J D, et al. Stable isotope (N, C, Hg) study of methylmercury sources and trophic transfer in the northern gulf of Mexico[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(5):1630-1637.
- [10] JACKSON T A, WHITTLE D M, EVANS M S, et al. Evidence for mass-independent and mass-dependent fractionation of the stable isotopes of mercury by natural processes in aquatic ecosystems [J]. Applied Geochemistry, 2008, 23(3):547-571.
- [11] BLUM J D, POPP B N, DRAZEN J C, et al. Methylmercury production below the mixed layer in the North Pacific Ocean [J]. Nature Geoscience, 2013, 6(10): 879-884.
- [12] BESSINGER B A. Use of stable isotopes to identify sources of mercury in sediments: A review and uncertainty analysis [J]. Environmental Forensics, 2014, 15(3):265-280.
- [13] YIN R S, FENG X B, CHEN B W, et al. Identifying the sources and processes of mercury in subtropical estuarine and ocean sediments using hg isotopic composition[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(3):1347-1355.
- [14] 李中锋. 治理黄河的关键工程——小浪底水利枢纽[J]. 工程研究: 跨学科视野中的工程,2009,1(3):265-274.
 LI Z F. A crucial project for harnessing the Yellow River: Xiaolangdi multi-purpose dam project[J]. Journal of Engineering Studies, 2009,1 (3):265-274(in Chinese).
- [15] YIN R S, FENG X B, FOUCHER D, et al. High precision determination of mercury isotope ratios using online mercury vapor generation system coupled with multicollector inductively coupled plasma-mass spectrometer [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2010, 38 (7):929-934.
- [16] BALOGH S J, TSUI M T K, BLUM J D, et al. Tracking the fate of mercury in the fish and bottom sediments of Minamata bay, Japan, Using Stable Mercury Isotopes[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(9):5399-5406.
- [17] SHERMAN L S, BLUM J D. Mercury stable isotopes in sediments and largemouth bass from Florida lakes, USA[J]. Science of the Total Environment, 2013, 448:163-175.
- [18] DONOVAN P M, BLUM J D, DEMERS J D, et al. Identification of multiple mercury sources to stream sediments near Oak Ridge, TN, USA[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(7): 3666-3674.
- [19] 索乾善,毛宇翔,张飞鹏,等小浪底水库鱼体汞的污染现状[J].环境化学,2013,32(11):2030-2036.
 SUO Q S, MAO Y X, ZHANG F P, et al. Mercury contente in the tissue of fish species in Xiaolangdi reservoir [J]. Environmental Chemistry,2013,32(11):2030-2306(in Chinese).
- [20] 程柳,毛宇翔,麻冰涓,等.小浪底水库沉积物中重金属污染及生态风险评价[J].环境化学,2014,33(8):1412-1413. CHENG L, MAO Y X, MA B J, et al. Assessment of heavy metal pollution and ecological risk in the sediments of Xiaolangdi reservoir[J].

Environmental Chemistry, 2014, 33(8):1412-1413(in Chinese).

- [21] LAFFONT L, SNOKE 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.
- [22] PERROT V, PASTUKHOV M V, EPOV V N, et al. Higher mass-independent isotope fractionation of methylmercury in the pelagic food web of Lake Baikal (Russia) [J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(11):5902-5911.
- [23] GANTNER N, HINTELMANN H, ZHENG W, et al. Variations in stable isotope fractionation of Hg in food webs of Arctic lakes [J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(24):9148-9154.
- [24] KWON S Y, BLUM J D, CARVAN M J, et al. Absence of fractionation of mercury isotopes during trophic transfer of methylmercury to freshwater fish in captivity[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(14):7527-7534.
- [25] KWON S Y, BLUM J D, CHIRBY M A, et al. Application of mercury isotopes for tracing trophic transfer and internal distribution of mercury in marine fish feeding experiments [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2013, 32(10):2322-2330.
- [26] POINT D, SONKE J E, DAY R D, et al. Methylmercury photodegradation influenced by sea-ice cover in Arctic marine ecosystems [J]. Nature Geoscience, 2011,4(3):188-194.
- [27] KRITEE K, BLUM J D, JOHNSON M W, et al. Mercury stable isotope fractionation during reduction of Hg (II) to Hg (0) by mercury resistant microorganisms[J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(6);1889-1895.
- [28] KRITEE K, BARKAY T, BLUM J D. Mass dependent stable isotope fractionation of mercury during mer mediated microbial degradation of monomethylmercury[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2009, 73(5):1285-1296.
- [29] WIEDERHOLD J G, CRAMER C J, DANIEL K, et al. Equilibrium mercury isotope fractionation between dissolved Hg (II) species and thiol-bound Hg[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(11):4191-4197.
- [30] JISKRA M, WIEDERHOLD J G, BOURDON B, et al. Solution speciation controls mercury isotope fractionation of Hg (II) sorption to goethite[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(12):6654-6662.
- [31] ESTRADE N, CARIGNAN J, SONKE J E, et al. Mercury isotope fractionation during liquid-vapor evaporation experiments [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2009, 73(10):2693-2711.
- [32] GHOSH S, SCHAUBLEA, COULOUME G L, et al. Estimation of nuclear volume dependent fractionation of mercury isotopes in equilibrium liquid-vapor evaporation experiments[J]. Chemical Geology, 2013, 336:5-12.
- [33] COOKE C A, HOLGER H, AGUE J J, et al. Use and legacy of mercury in the Andes[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47 (9):4181-4188.
- [34] FENG X B, FOUCHER D, HINTELMANN H, et al. Tracing mercury contamination sources in sediments using mercury isotope compositions[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(9):3363-3368.
- [35] SMITH C N, KESLER S E, BLUM J D, et al. Isotope geochemistry of mercury in source rocks, mineral deposits and spring deposits of the California Coast Ranges, USA[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2008, 269(3): 399-407.
- [36] STETSON S J, GRAY J E, WANTY R B, et al. Isotopic variability of mercury in ore, mine-waste calcine, and leachates of mine-waste calcine from areas mined for mercury[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(19):7331-7336.
- [37] YIN R S, FENG X B, WANG J, et al. Mercury isotope variations between bioavailable mercury fractions and total mercury in mercury contaminated soil in Wanshan Mercury Mine, SW China[J]. Chemical Geology, 2013, 336:80-86.
- [38] GIDEON B, AMRIKA D, JOHNSON T M, et al. Environmental impacts of the tennessee valley authority kingston coal ash spill. 1. Source apportionment using mercury stable isotopes[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 47(4): 2092-2099.
- [39] MIL-HOMENS M, BLUM J D, CANARIO J, et al. Tracing anthropogenic Hg and Pb input using stable Hg and Pb isotope ratios in sediments of the central Portuguese Margin [J]. Chemical Geology, 2013, 336(1):62-71.