

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社



2019

Vol.40 No.1
第40卷 第1期

目次

2015~2016年北京市3次空气重污染红色预警PM _{2.5} 成因分析及效果评估	吕喆, 魏巍, 周颖, 程水源, 王晓琦	(1)
长三角地区重点源减排对PM _{2.5} 浓度的影响	于燕, 王泽华, 崔雪东, 陈锋, 徐宏辉	(11)
上海市实施清洁空气行动计划的健康收益分析	戴海夏, 安静宇, 李莉, 黄成, 严茹莎, 朱书慧, 马英歌, 宋伟民, 阚海东	(24)
京津冀及周边地区PM _{2.5} 时空变化特征遥感监测分析	陈辉, 厉青, 李莹, 张连华, 毛慧琴, 周伟, 刘伟汉	(33)
MODIS C006气溶胶光学厚度产品在京津冀典型环境背景下的适用性	王海林, 刘琼, 陈勇航, 孙冉, 李霞, 张华, 魏刚, 胡俊, 刘统强	(44)
气象因素对香港地区臭氧污染的影响	赵伟, 高博, 刘明, 卢清, 马社霞, 孙家仁, 陈来国, 范绍佳	(55)
天津夏季边界层低层大气中PAN和O ₃ 的输送特征分析	姚青, 马志强, 林伟立, 刘敬乐, 王晓佳, 蔡子颖, 韩素芹	(67)
成都冬季PM _{2.5} 化学组分污染特征及来源解析	吴明, 吴丹, 夏俊荣, 赵天良, 杨清健	(76)
郑州市冬季PM _{2.5} 传输路径和潜在源分析	段时光, 姜楠, 杨留明, 张瑞芹	(86)
常州春季PM _{2.5} 中WSOC和WSN的污染特征与来源解析	李清, 黄雯倩, 马帅帅, 黄红缨, 叶招莲, 陈敏东	(94)
天津隧道机动车VOCs污染特征与排放因子	孙露娜, 刘妍, 赵静波, 孙世达, 宋从波, 张静, 李悦宁, 林应超, 王婷, 毛洪钧	(104)
机动车源大气颗粒物粒径分布及碳组分特征	梅德清, 朱宗宁, 孙天硕, 王向丽, 梅丛蔚, 肖政臻	(114)
超低排放路线下燃煤烟气可凝颗粒物在WFGD、WESP中的转化特性	杨柳, 张斌, 王康慧, 麻丁仁, 盛重义	(121)
超低排放燃煤电厂颗粒物脱除特性	阮仁晖, 谭厚章, 段钰锋, 杜勇乐, 刘鹤欣, 萧嘉繁, 杨富鑫, 张朋	(126)
北京建筑施工裸地时空变化及扬尘污染排放	张立坤, 李令军, 姜磊, 赵文慧, 鹿海峰, 王新辉, 邱昀	(135)
SCR装置对焦炉煤气燃烧废气中PCDD/Fs、PCBs和PCNs的协同脱除	任美慧, 樊芸, 王胜, 许亮, 张宁, 张雪萍, 陈吉平, 张海军	(143)
古浪河流域大气降水稳定同位素的时空特征及其环境意义	桂娟, 李宗省, 冯起, 卫伟, 李永格, 吕越敏, 袁瑞丰, 张百娟	(149)
夏季闽江CDOM的空间分布与降解特征	程琼, 庄婉娥, 王辉, 陈革, 杨丽阳	(157)
亚热带河口陆基养虾塘水体CDOM三维荧光光谱平行因子分析	朱爱菊, 孙东耀, 谭季, 黄佳芳, 罗敏	(164)
基于UV-vis及EEMs解析周村水库夏秋季降雨不同相对分子质量DOM的光谱特征及来源	周石磊, 张艺冉, 黄廷林, 刘艳芳, 张磊, 李贵霞, 岳琳, 罗晓	(172)
分层型水源水库溶解性有机物性质及其膜污染特性	李凯, 王晓东, 黄廷林, 李舒, 刘双	(185)
重庆西部山区典型湖泊水-气界面CO ₂ 交换通量及其影响因素	罗佳宸, 倪茂飞, 李思悦	(192)
基于稀疏表达的水体遥感反射率高光谱重构及其应用	李渊, 李云梅, 郭宇龙, 张运林, 张毅博, 胡耀躲, 夏忠	(200)
巢湖十五里河河床地貌单元沉积物硝化速率及污染特征	李如忠, 阙凤翔, 熊鸿斌, 王莉	(211)
特大城市河流表层沉积物磷形态分布及有效性:以成都市为例	丁瑶, 欧阳莉莉, 石清, 高平川, 赖承钺, 陈舒平, 贾滨洋, 姚刚	(219)
黄河中游(渭南—郑州段)全/多氟烷基化合物的分布及通量	李琦路, 程相会, 赵祯, 郭萌然, 袁梦, 华夏, 方祥光, 孙红文	(228)
重工业城市岩溶地下水中多环芳烃污染特征及来源	苗迎, 孔祥胜, 李成展	(239)
沈抚新城地下水中PAHs的污染特征及健康风险评价	张士超, 姚宏, 向鑫鑫, 刘殷佐, 刘明丽, 鲁根涛, 于晓华	(248)
多环芳烃及其衍生物在北京纳污河流中的分布及健康风险	付璐婧, 李一兵, 乔梦, 赵旭	(256)
原水性质对新型含Ca ²⁺ 复合混凝剂混凝过程的影响	曲江东, 徐慧, 徐建坤, 段晋明, 门彬, 王东升	(263)
水体中磺胺甲噁唑间接光降解作用	李聪鹤, 车潇炜, 白莹, 石晓勇, 苏荣国	(273)
MoS ₂ /BiOI复合光催化剂制备及其光催化氧化还原性能	张亮, 赵朝成, 高先瑶, 闫青云, 王帅军, 董培, 侯亚璐	(281)
纳米零价铜活化分子氧降解水中恩诺沙星	倪永炯, 程永清, 徐梦苑, 邱春根, 马晓雁, 李军, 邓靖	(293)
不同类型LDHs负载改性麦饭石对Cr(VI)吸附性能	张翔凌, 邓礼楚, 方晨佳, 雷雨, 何春艳, 高晨光, 赵双杰, 向洋	(300)
单层硅烷负载磁铁矿纳米颗粒的制备及除磷性能	邢明超, 谢强, 陈守慧, 吴德意	(310)
新生态型聚硅酸铁锰处理染料废水的优化	唐立朋, 魏群山, 吕强, 张弛, 刘亚男, 柳建设	(318)
不同外加电压下自养型生物阴极还原硫酸盐的性能及生物膜群落响应	胡佳萍, 曾翠平, 骆海萍, 刘广立, 张仁铎, 卢耀斌	(327)
碳源对O/A-F/F模式积累内源聚合物及反硝化的影响	崔有为, 金常林, 王好韩, 李晶	(336)
进水C/P对SNEDPR系统脱氮除磷性能的影响	甄建园, 于德爽, 王晓霞, 陈光辉, 都叶奇, 袁梦飞, 杜世明	(343)
不同污泥龄(SRT)对SNEDPR系统脱氮除磷影响	王晓霞, 甄建园, 赵骥, 于德爽, 都叶奇, 杜世明, 袁梦飞, 张帆	(352)
后置短程反硝化AOA-SBR工艺实现低C/N城市污水的脱氮除磷	巩秀珍, 于德爽, 袁梦飞, 王晓霞, 陈光辉, 王钧, 毕春雪, 都叶奇	(360)
缺氧-好氧连续流亚硝化颗粒污泥反应器的启动及稳定运行	李冬, 郭跃洲, 劳会妹, 曹美忠, 张杰	(369)
低温SNAD颗粒污泥工艺启动方式	李冬, 崔雅倩, 赵世勋, 刘志诚, 张杰	(376)
不同取样尺度和数量下针阔混交林土壤呼吸的空间异质性	严俊霞, 孙琦, 李君剑, 李洪建	(383)
轮作方式对冬水田温室气体排放的影响	冯夕, 江长胜, 彭小乐, 李彦沛, 郝庆菊	(392)
紫色土N ₂ O排放及氨氧化微生物群落结构对玉米秸秆与化肥减量配施的响应	黄容, 高明, 王莹燕, 黎嘉成, 徐国鑫, 罗梅, 徐畅	(401)
岩溶地区不同土地利用方式土壤固碳细菌群落结构特征	张双双, 靳振江, 贾远航, 李强	(412)
丹江口库区库滨带植被土壤细菌群落多样性及PICRUSt功能预测分析	孙峰, 田伟, 张菲, 陈彦, 任学敏, 庞发虎, 李玉英, 姚伦广, 陈兆进	(421)
硫酸盐还原菌介导的吸附态砷的迁移转化	贾欠欠, 李伟, 王亚男, 段晋明, 刘玉灿	(430)
铅锌冶炼厂周边农田土壤重金属污染空间分布特征及风险评估	王洋洋, 李方方, 王笑阳, 杨志伟, 韩科, 阮心玲	(437)
新疆干旱区某矿冶场对周围土壤重金属累积的影响	杨伟光, 王美娥, 陈卫平	(445)
九龙江流域水稻土重金属赋存形态及污染评价	林承奇, 黄华斌, 胡恭任, 于瑞莲, 郝春莉, 林颖	(453)
草海典型高原湿地食物链中汞同位素组成特征	许议元, 何天容	(461)
Cd、Zn交互作用对三七景天根系形态和重金属吸收积累的影响	郭俊梅, 杨俊兴, 杨军, 陈同斌, 李厚恩, 徐铁兵, 周小勇, 叶勇, 于豹	(470)
不同浓度镉处理对铅胁迫下玉米生长和铅吸收的影响	王起凡, 郭伟, 常青, 潘亮, 周昕南, 杨亮, 李娥	(480)
广西龙江鱼类镉含量分布特征及生物积累特性分析	王俊能, 赵学敏, 胡国成, 钟松雄, 姚玲爱, 马千里, 许振成	(488)
6种消解方法对荧光测定生物体内聚苯乙烯微塑料的影响	邹亚丹, 徐擎擎, 张智, 李富云, 李锋民	(496)
一种负载功能微生物的营养缓释填料的制备及性能评价	冯克, 徐丹华, 成卓韦, 於建明, 陈建孟	(504)
《环境科学》征订启事(113)		
《环境科学》征稿简则(238)		
信息(93, 262, 342)		

草海典型高原湿地食物链中汞同位素组成特征

许议元, 何天容*

(贵州大学国土资源部喀斯特环境与地质灾害防治实验室, 贵阳 550003)

摘要:以国家自然保护区贵州草海高原湿地为研究对象, 系统采集了不同种群水生生物, 通过测定各样品总汞、甲基汞含量、碳氮同位素和汞同位素组成, 以探究汞在食物链营养级传递过程中的同位素分馏特征。结果显示, 所有样品均发生了汞同位素质量分馏(MDF)和非质量分馏(MIF), 且均表现出偏负的 $\delta^{202}\text{Hg}$ ($-0.93\text{‰} \pm 1.32\text{‰}$, $n=14$)以及偏正的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ ($0.79\text{‰} \pm 0.76\text{‰}$, $n=14$)。除穗状狐尾藻($\delta^{15}\text{N} = -1.88\text{‰}$)以外, $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{202}\text{Hg}$ 之间存在显著的正相关关系($r=0.58$, $P<0.05$), 表明汞在食物链的生物富集过程中相对富集偏重的汞同位素。 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 之间也表现出显著正相关性($r=0.67$, $P<0.05$), 同时 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 与生物中甲基汞比例(%MeHg)之间存在显著正相关性($r=0.58$, $P<0.05$), 表明汞的非质量分馏程度随食物链的升高而变大, 可能是由于营养传递的过程中生物体内甲基汞的比例升高所致。

关键词:草海; 食物链; 汞同位素; 质量分馏; 非质量分馏

中图分类号: X171 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)01-0461-09 DOI: 10.13227/j. hjkx. 201804143

Characteristics of Stable Mercury Isotopic Compositions in the Food Web of the Caohai Lake

XU Yi-yuan, HE Tian-rong*

(Key Laboratory of Karst Environment and Geohazard Prevention, Guizhou University, Guiyang 550003, China)

Abstract: Caohai Plateau Wetland is a National Nature Reserve. The characteristics of stable mercury isotopic compositions in the food web were studied by comprehensively analyzing the concentrations of Hg species (MeHg, THg), $\delta^{13}\text{C}$, and $\delta^{15}\text{N}$, and the isotopic compositions of Hg in different aquatic organisms. The main results are as follows: all samples of the food web show mass-dependent fractionation (MDF) and mass-independent fractionation (MIF) and a negative $\delta^{202}\text{Hg}$ ($-0.93\text{‰} \pm 1.32\text{‰}$, $n=14$) and positive $\Delta^{199}\text{Hg}$ ($0.79\text{‰} \pm 0.76\text{‰}$, $n=14$). The $\delta^{199}\text{Hg}$ values are significantly positively correlated with $\delta^{15}\text{N}$ ($r=0.65$, $P<0.05$) and the $\delta^{202}\text{Hg}$ values also exhibit a positive correlation with $\delta^{15}\text{N}$, except for *Myriophyllum spicatum* ($\delta^{15}\text{N} = -1.88\text{‰}$), indicating that the bioaccumulation of mercury leads to an enrichment with heavier isotopes. The $\Delta^{199}\text{Hg}$ values increase with $\delta^{15}\text{N}$ ($r=0.67$, $P<0.05$). Nevertheless, the $\Delta^{199}\text{Hg}$ values correlate with %MeHg ($r=0.58$, $P<0.05$), indicating that the increase of the MIF level in the samples with the food web might be related to %MeHg.

Key words: Caohai Lake; food web; mercury isotope; mass-dependent fractionation; mass-independent fractionation

汞是一种具有很强的毒性、持久性和生物富集性并且能够在大气中远距离传输的全球性污染物。自工业革命以来, 人为活动(如化石燃料燃烧、有色金属冶炼等)加剧了全球范围内的汞污染^[1]。湿地是通常位于水陆交错带的一种独特的生态系统, 与森林、海洋并称为全球三大生态系统。高原湿地占我国湿地总面积的1/4, 主要分布在青藏高原、云贵高原和蒙新高原等高原区, 我国高原湿地发育典型、类型多样、功能强大, 具有无可替代的环境生态功能, 是高原区域维持生物多样性的关键地区, 也是影响及响应全球气候变化的敏感区之一。有研究表明, 湿地生态系统是汞的“活性库”和“汇”^[2], 湿地中含有丰富的能与汞生成络合物的可溶性碳和腐殖酸, 可以同时吸收富集自然源和人为活动排放的汞, 沉积物中的微生物(硫酸盐还原菌、产甲烷菌、铁还原菌等)可将无机汞转化成甲基汞(MeHg), 在湿地生态系统中经食物链逐级放大, 并最终通过食用鱼类和其他水产品等对人体健

康造成威胁。因此有必要针对湿地生态系统食物链中的汞污染特征进行研究。

Hg在自然界存在7种稳定同位素, 分别是 ^{196}Hg 、 ^{198}Hg 、 ^{199}Hg 、 ^{200}Hg 、 ^{201}Hg 、 ^{202}Hg 和 ^{204}Hg , 同位素之间的相对质量差可达4%。本世纪初, Lauretta等^[3]采用多接收体电感耦合等离子体质谱(MC-ICP-MS)法实现了汞同位素组成的精确测定, 为开展汞同位素的研究工作奠定了基础。研究表明, 自然样品(水生系统、煤炭、土壤和微生物等)中不仅存在汞同位素的质量分馏(MDF), 更存在着汞同位素的非质量分馏(MIF), 且汞是自然界少数存在同位素非质量分馏的金属元素之一。汞同位素的MIF对识别某些地球化学过程(光还原作用、挥

收稿日期: 2018-04-09; 修订日期: 2018-06-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(41363007); 贵州省重点学科建设项目(ZDXK[2016]11); 贵州省生态一流学科建设项目(GNYL[2017]007)

作者简介: 许议元(1992~), 男, 硕士, 主要研究方向为汞的环境地球化学, E-mail: 2513086435@qq.com

* 通信作者, E-mail: hetianrong@139.com

发作用等)具有重要作用,可以为湿地生态系统中汞的地球化学循环提供更加可靠的“源”信息. 这展示了 Hg 同位素技术在示踪环境中汞来源和地球化学行为上的广阔应用前景. 如 Feng 等^[4]通过测定贵州省不同汞污染区表层土壤的汞同位素组成,发现不同汞污染区土壤汞存在不同的汞同位素组成特征. Sherman 等^[5]分析了美国佛罗里达一个大型燃煤企业顺风区沉降汞中的同位素组成,发现湿沉降汞的同位素组成来自于这一燃煤企业燃烧的煤炭中汞的同位素分馏. 因此汞同位素技术为示踪水生生态结构、生物体汞暴露途径等提供了强有力的工具.

贵州威宁草海湿地是在碳酸盐形成的喀斯特盆地上积水发育而成的高原湿地生态系统. 由于其水生动植物种类丰富,水生生物群落生产力较高,系统功能和结构较完整,并且是以黑颈鹤 (*Grus nigricollis*) 为代表的珍稀鸟类的主要越冬地之一,因此成为我国亚热带地区湿地生态系统研究的重要基地. 草海曾遭受到大量生活生产废水和周围铅锌冶炼厂的污染^[6~8],重金属进入水体后一般都沉积于底泥中,因此湖泊沉积物是水生生态系统中汞的重要汇和二次排放源,而底栖动物充当了汞从水体和沉积物进入食物链的重要通道,使得汞(尤其是甲基汞)随食物链的累积与放大最终造成人体的汞暴露,且草海湿地生物链复杂,具有易于汞甲基化及生物富集的生态系统特征. 本研究测定了草海食物链中各营养级生物样品的汞同位素组成,分析了草海食物链中汞同位素的分馏特征,以期为我国了解西南高原湿地汞的生物地球化学循环过程提供基础数据及理论依据.

1 材料与方法

1.1 样品采集

分别于2014年8月、2015年的1月和5月,在草海湿地采集了沉积物和不同种类生物样品,包括水生植物、浮游动物、底栖动物、鱼类和鸟类羽毛. 样品包含了处于不同营养级的食物链样品,基本涵盖了草海水生生态系统中的常见水生生物. 其中沉积物、水生植物、浮游动物样品带回实验室后,置于真空冷冻干燥机(FDU-1110型, TOKYO RIKAKIKAI CO. LTD)内,在-40℃条件下将样品进行低温干燥,然后用研钵研磨并过100目筛,保存待测. 底栖动物以及鱼样均用去离子水洗净,自然风干,再次用去离子水洗净风干,每个样品分为两部分,一部分用三层自封袋密封编号后于-20℃冷冻保存,用于测定总汞及甲基汞含量,另外选取

部分样品用冷冻干燥机在-40℃条件下冷冻干燥,保证水分完全被去除,再用碎样机磨碎,自封袋装样保存用于碳、氮及汞同位素测定. 鸟类羽毛带回实验室后,用去离子水洗净风干后,再次用去离子水洗净,风干或低温烘干后,用磨样机将羽毛粉碎装袋待测.

1.2 样品分析

水生植物总汞:植物总汞含量测定参照硝酸水浴消解,两次金汞齐富集结合冷原子荧光光谱法测定^[9].

底栖动物、鱼类、浮游动物、鸟类羽毛总汞:动物总汞测定参照二酸($H_2SO_4:HNO_3=3:7$)消解,两次金汞齐富集结合冷原子荧光光谱法测定^[10].

沉积物总汞:参照王水水浴消解,两次金汞齐富集结合冷原子荧光光谱法测定^[11].

水生植物甲基汞测定:采用溶剂萃取-水相乙基化衍生,GC-CVAFS 联用的方法测定^[12].

底栖动物、鱼类、浮游动物、鸟类羽毛甲基汞测定:采用碱消解结合 GC-CVAFS 法测定^[13].

沉积物甲基汞测定:参照萃取-乙基化结合 GC-CVAFS 法测定^[14].

以上各方法消解的样品均使用 CVAFS 汞分析仪进行分析测定(MODEL III 型, U. S. A Brooks Rand LLC).

碳、氮同位素测定分析方法:本研究中样品碳、氮同位素送广东深圳微泰克有限公司测定,测定同位素采用 Carlo Erba EA-1110 元素分析仪与 Delta PlusFinnigan (Thermo Scient, Waltham, Massachusetts, USA)同位素比率质谱联用仪. 分析结果表示为:

$$\Delta R = [(X_{\text{sample}} - X_{\text{standard}})/X_{\text{standard}}] \times 10^3 (\text{‰}) \quad (1)$$

式中, R 代表 ^{13}C 或 ^{15}N , X 代表 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 或 $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$.

汞同位素组成分析:在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完成,所用仪器为英国 Nu Instruments 公司 Nu plasma 型 MC-ICP-MS. 使用连续流进样系统^[15]对所有溶液样品进行同位素组成测定. 同位素测定使用样品-标样交叉测定法(bracketing method),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,另外采用2%~3%的 HNO_3 溶液清洗进样系统,以消除记忆效应. 根据已测 THg 浓度和稀释体积计算汞同位素所需称样量,由于生物样品中 THg 浓度相对沉积物较低,因此以最终稀释后浓度在 $1\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,部分低含量样品稀释到 $0.5\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 左右,且酸度<15%为原则.

汞同位素质量分馏(MDF, 用 $\delta^{xxx}\text{Hg}$ 表示) 和非质量分馏(MIF, 用 $\Delta^{xxx}\text{Hg}$ 表示) 的计算公式如下^[16]:

$$\delta^{xxx}\text{Hg} = \left[\frac{(^{xxx}\text{Hg}/^{198}\text{Hg})_{\text{样品}}}{(^{xxx}\text{Hg}/^{198}\text{Hg})_{\text{标准}}} - 1 \right] \times 1000\text{‰} \quad (2)$$

式中, xxx 分别指 199、200、201、202、204, $(^{xxx}\text{Hg}/^{198}\text{Hg})_{\text{标准}}$ 指的是汞标准溶液 NIST SRM 3133 汞同位素组成。

$$\Delta^{199}\text{Hg} = \delta^{199}\text{Hg} - (0.2520 \times \delta^{202}\text{Hg}) \quad (3)$$

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

1.3 质量控制

总汞 (THg) 和甲基汞 (MeHg) 分析过程中, 样品处理与分析质量采用试剂空白、平行重复样和标准参考样品 (总汞 GSS-5、甲基汞 ERM-CC580、土壤样品, TORT-2、生物样品, GSB-26、植物样品)

进行控制。标准工作曲线线性回归系数 $R > 0.9984$, 标准样品总汞和甲基汞测定次数分别为 6 次, 测定结果回收率 ($[\text{测定值}/\text{标准参考值}] \times 100\%$) 为 90% ~ 110%, 平行样品的相对偏差小于 10%, 实验结果可靠。

汞同位素组成测定过程中, 利用标准物质 BCR482 (地衣)、GSS-5 (土壤) 和 GSS-4 (土壤) 作为第二标准样品进行质量控制, 所测结果与报道的同位素结果差别很小 (表 1), 同时对标准物质 NIST SRM 3133 进行测定, 当连续两次测定值的各个同位素的比值小于 $\pm 0.10\text{‰}$ 时可以接受, 在分析每一个样品前后, 分别测定汞同位素标准 NIST SRM 3133, 测试结果: $\delta^{202}\text{Hg} = -0.01 \pm 0.05\text{‰}$, $\Delta^{199}\text{Hg} = 0.00 \pm 0.03\text{‰}$, $\Delta^{201}\text{Hg} = 0.01 \pm 0.05\text{‰}$ ($n = 30$), 说明测试结果可靠。

表 1 标准参考物质分析结果/‰

Table 1 Results for standard reference materials/‰

标准物质	测定值			已有研究报道值 ^[17,18]		
	$\delta^{202}\text{Hg}$	$\Delta^{199}\text{Hg}$	$\Delta^{201}\text{Hg}$	$\delta^{202}\text{Hg}$	$\Delta^{199}\text{Hg}$	$\Delta^{201}\text{Hg}$
BCR482 ($n = 5$)	-1.68 ± 0.19	-0.59 ± 0.04	-0.60 ± 0.04	-1.53 ± 0.24	-0.62 ± 0.11	-0.61 ± 0.08
GSS-5 ($n = 2$)	-1.55 ± 0.03	-0.29 ± 0.02	-0.26 ± 0.06	-1.81 ± 0.15	-0.31 ± 0.02	-0.27 ± 0.05
GSS-4 ($n = 2$)	-1.79 ± 0.46	-0.46 ± 0.05	-0.40 ± 0.07	-1.75 ± 0.21	-0.38 ± 0.05	-0.31 ± 0.06

1.4 数据处理

本研究中, 数据均使用 Microsoft Excel 2016 和 SPSS11.0 统计软件进行数据分析, 使用 Origin 8.6 进行相关图件的绘制。

2 结果与分析

2.1 草海湿地营养级关系和食物网结构

很多研究表明, $\delta^{15}\text{N}$ 随着食物链营养级的提高而增大^[19~21], 为研究草海湿地中水生生物在食物链中的营养级及食物链构成情况, 采用稳定同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 追踪食物源和确定营养级^[22]。由于初级生产者水生植物和浮游植物的 $\delta^{15}\text{N}$ 值无论是在一个系统内还是系统之间都有很大的变化, 利用其做基准值会引起较大的误差^[23], 本研究采用初级消费者浮游动物体内的氮同位素值 ($\delta^{15}\text{N} = 1.08\text{‰}$) 作为基准值, 营养级计算公式如下:

$$\text{TL} = (\delta^{15}\text{N}_{\text{consumer}} - \delta^{15}\text{N}_{\text{baseline}}) / \Delta\delta^{15}\text{N} + 2 \quad (5)$$

式中, TL 表示所计算生物的营养级, $\delta^{15}\text{N}_{\text{consumer}}$ 表示消费者的氮同位素值, $\delta^{15}\text{N}_{\text{baseline}}$ 表示该生态系统中基准线生物中的氮同位素值 (1.08‰), $\Delta\delta^{15}\text{N}$ 表示相邻营养级之间氮同位素的富集程度 (3.8‰)。而鸟类与水生生物不同, 所以它与被捕食鱼类的 $\delta^{15}\text{N}$ 富集值和水生食物网的富集因子不同^[24], Mizutani 等^[25] 经过 23 a 观察得出鸟捕食鱼类的 $\delta^{15}\text{N}$ 富集因

子为 2.4‰ 。因此可以得出鸟类捕食生物的营养等级关系公式:

$$\text{TL}_{\text{鸟}} = \text{TL}_{\text{水中捕食者}} + 1; \delta^{15}\text{N}_{\text{鸟}} = \delta^{15}\text{N}_{\text{水中捕食者}} + 2.4 \quad (6)$$

故鸟类 $\delta^{15}\text{N}$ 与营养等级关系为:

$$\text{TL}_{\text{鸟}} = 3 + (\delta^{15}\text{N}_{\text{鸟}} - 2.4 - \delta^{15}\text{N}_{\text{浮游动物}}) / 3.8 \quad (7)$$

选取的水生生物包括水生植物、浮游动物、底栖动物、鱼类和鸟类, 基本涵盖了草海湿地中的所有类别水生生物, 可反映出草海湿地生态系统中的汞沿食物链的富集情况, 如表 2 所示。

由表 2 可知, 所有食物链样品 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 的范围分别为 $-27.40\text{‰} \sim -13.25\text{‰}$ 和 $-1.88\text{‰} \sim 15.14\text{‰}$, 这与孟梅^[26] 对渤海食物链中的研究结果相一致。与其他种类相比, 白骨顶、蜻蜓幼虫的 $\delta^{15}\text{N}$ 值 (15.14‰ 、 13.55‰) 最大, 营养级也最高 (6.07 、 5.28), 处于食物链的上层; 而水生植物穗状狐尾藻的 $\delta^{15}\text{N}$ 值最小 (-1.88‰), 处于食物链的底层。由于本文中的大部分鸟类和鱼类都属于杂食性物种, 在捕食过程既会捕食浮游动物, 也捕食浮游植物, 故其通过氮同位素计算出的营养级别相当; 而蜻蜓幼虫是以捕食水生昆虫为主的肉食性动物, 所以其营养级比鱼类和部分鸟类更高。

表 2 草海食物链中碳和氮同位素测定结果

Table 2 Results for $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{13}\text{C}$ of the food web at the Caohai Lake

样品类别	样品名称	$\delta^{15}\text{N}/\text{‰}$	$\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$	营养等级
沉积物	—	4.16	-20.716	—
水生植物	穗状狐尾藻	-1.88	-13.25	—
浮游动物	—	1.08	-20.47	2.00
底栖动物	蜻蜓幼虫	13.55	-27.40	5.28
鱼类	麦穗鱼	12.26	-25.19	4.94
	鲫鱼	11.68	-22.92	4.79
	鲤鱼	9.08	-20.30	4.11
	鳊鱼	8.17	-23.97	3.87
	大麻鸭	9.65	-24.66	4.62
鸟类羽毛	白骨顶	15.14	-20.82	6.07
	小鸊鹈	9.43	-22.86	4.57
	白鹤	8.88	-21.90	4.42
	小白鹭	10.28	-24.08	4.79

2.2 草海食物链中汞同位素组成特征

表 3 列出了草海沉积物样品、食物链不同种群生物中总汞 (THg)、甲基汞 (MeHg)、甲基汞比例 (%MeHg) 和汞同位素比值。可以看出, 所有样品的总汞含量范围在 $6.71 \sim 2733.41 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间, 甲基汞含量范围在 $0.08 \sim 112.63 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间, 可见食物链中汞含量的变化范围较大。从表 3 可看出, 所有食物链样品均发生了汞同位素质量分馏 (MDF) 和非质量分馏 (MIF)。所有样品中 $\delta^{202}\text{Hg}$ 的范围在 $-2.26\text{‰} \sim -0.26\text{‰}$ 之间, $\Delta^{199}\text{Hg}$ 的范围在 $0.03\text{‰} \sim 1.52\text{‰}$ 之间, $\Delta^{201}\text{Hg}$ 的范围在 $0.09\text{‰} \sim 1.54\text{‰}$ 之间, 表明草海食物链中汞同位素组成的变化范围相对较小, $\delta^{202}\text{Hg}$ 的变化幅度为 2‰ 。低于孟梅对渤海食物链中 $\delta^{202}\text{Hg}$ 的研究结果 (5.1‰)^[26], 也低于 Perrot 等^[27] 对俄罗斯贝加尔湖食物链中 $\delta^{202}\text{Hg}$ 测定的变化幅度 (3.5‰), 这很可能与草海食物链中整

体汞污染水平较低, 总汞和甲基汞含量相对渤海和贝加尔湖较低有关, 且草海位于高海拔地区, 强烈的紫外辐射引起的去甲基化作用会导致甲基汞和甲基汞比例降低, 使得草海食物链中 $\delta^{202}\text{Hg}$ 的变化幅度低于已有的研究结果。

所有样品均表现出偏负的 $\delta^{202}\text{Hg}$ ($-0.93\text{‰} \pm 1.32\text{‰}$, $n = 14$) 以及偏正的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ ($0.79\text{‰} \pm 0.82\text{‰}$, $n = 14$), 见图 1, 其中浮游动物表现出最低的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值 (-2.26‰), 这与已有的研究结果一致, 如 Perrot 等^[27] 报道的俄罗斯贝加尔湖食物链中浮游生物具有最低的 $\delta^{202}\text{Hg}$ ($-1.09\text{‰} \pm 0.31\text{‰}$), 孟梅报道的渤海食物链中浮游植物的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 也最低 (-3.22‰)^[26]; 鱼类具有最高的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值 (-0.26‰) 和最高的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值 (1.52‰), 且均表现出偏负的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 和偏正的 $\Delta^{199}\text{Hg}$, 这与花秀兵对我国西藏地区, 三峡水库, 小浪底水库鱼类的研究

表 3 草海食物链样品中总汞含量、甲基汞含量、甲基汞百分比、汞同位素测定结果

Table 3 Results for the total mercury (THg), methylmercury (MeHg), methylmercury ratios (%MeHg), and Hg isotopic compositions of the food web at the Caohai Lake

样品名称	THg/ $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$	MeHg/ $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$	%MeHg/%	$\delta^{202}\text{Hg}/\text{‰}$	$\Delta^{199}\text{Hg}/\text{‰}$	$\Delta^{201}\text{Hg}/\text{‰}$
沉积物	130.36	0.238	0.19	-1.21	0.13	0.13
浮游动物	189.04	0.29	0.15	-2.26	0.03	0.09
穗状狐尾藻	6.71	0.08	1.20	-0.59	0.17	0.31
小茨藻	14.66	0.13	1.05	-0.88	0.21	0.33
蜻蜓幼虫	9.21	6.87	74.59	-0.80	1.34	1.10
麦穗鱼	11.43	4.05	35.43	-1.23	1.52	1.24
鲫鱼	8.10	1.06	13.09	-1.15	0.67	0.68
鲤鱼	3.59	0.45	12.53	-0.26	1.44	1.54
鳊鱼	7.61	1.12	14.72	-0.49	1.47	1.41
大麻鸭	2733.41	48.99	1.79	-1.18	0.38	0.30
白骨顶	329.43	6.20	1.88	-0.66	0.85	0.74
小鸊鹈	1947.16	112.63	5.78	-0.96	0.99	0.91
白鹤	2645.43	29.16	1.10	-0.94	0.88	0.74
小白鹭	1719.90	42.72	2.48	-0.48	0.98	0.77

结果一致^[28], 在其他的研究中也发现绝大多数淡水鱼类均表现出偏负的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 和偏正的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ ^[29, 30]. 不同的栖息环境会影响水生生物体内的汞同位素分馏特征; Jackson 等的^[31]研究发现食性相同的鱼类体内的汞同位素特征随着生活环境(深处温度低的冷环境和表面温度高的环境)不同而变化; Gantner 等^[30]的研究表明鱼体内的 MDF 与纬度存在着负相关的关系.

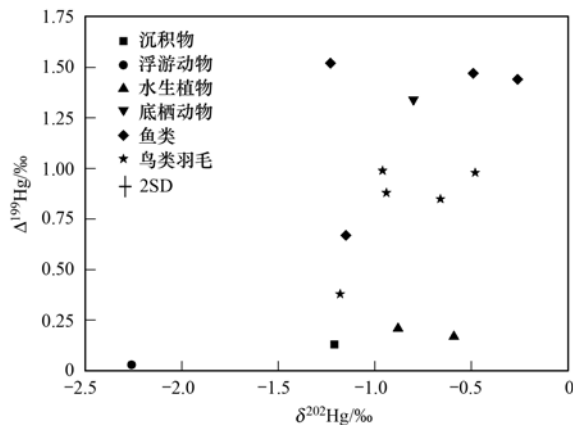


图1 草海食物链不同样品的汞同位素组成

Fig. 1 Hg isotopic compositions of different samples of the food web at the Caohai Lake

3 讨论

3.1 草海食物链中汞的生物放大效应

由表2可知, 草海食物链中整体汞污染水平较低, 甲基汞及甲基汞比例(%MeHg范围0.15%~74.59%, 均值11.86%)均低于其他文献报道结果, 其中初级生产者水生植物%MeHg均值为1.13%, 杂食性鸟类羽毛%MeHg均值为2.6%, 鱼类%MeHg均值为18.9%. 草海整个食物链较低的甲基汞及甲基汞比例可能与草海处于较高的海拔水平, 紫外线强烈而具有较高的去甲基化作用有关^[32].

图2给出了草海食物链中各生物种群的总汞、甲基汞含量, 可以看出, 能量从初级生产者水生植物到高级消费者鸟类羽毛传递的同时, 甲基汞含量也在逐级增大, 而总汞含量却没有逐级增大的趋势, 这可能与不同生物具有不同的汞富集途径有关. 底栖动物和植物除了通过水或其它摄食途径富集汞以外, 还从沉积物吸收富集了大量无机汞, 故具有较高的总汞含量. 从图3也可以看出, $\delta^{15}\text{N}$ 与%MeHg之间虽然没有显著相关性($r=0.45$, $P>0.05$), 但也表现出%MeHg随着 $\delta^{15}\text{N}$ 值升高而增大的趋势, 这也表明甲基汞能通过水生食物链进行富集和生物放大, 进而威胁到食物网较为上层的消费者.

3.2 草海食物链中汞同位素质量分馏

已有研究表明: 在实验室的喂养实验中, 被喂

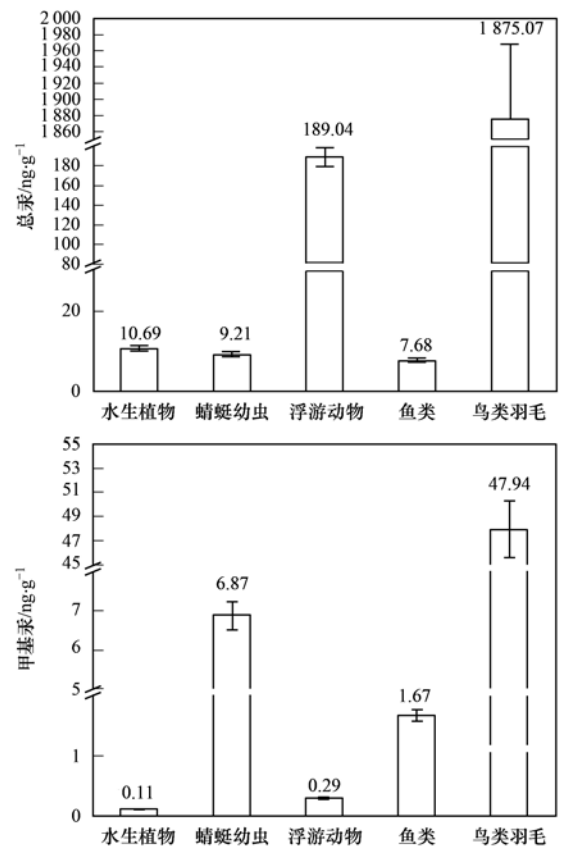


图2 草海各生物种群总汞、甲基汞含量

Fig. 2 Concentration of THg and MeHg in different aquatic organisms in Caohai

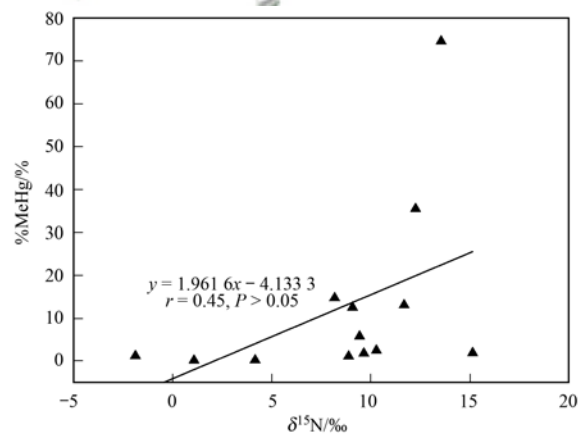


图3 $\delta^{15}\text{N}$ 与%MeHg的关系

Fig. 3 Relationship between %MeHg and $\delta^{15}\text{N}$

养鱼类的同位素组成接近食物的同位素组成, 所以鱼类在营养转移的过程中并不会发生 MDF 和 MIF^[33, 34]. 但也有研究表明: $\delta^{15}\text{N}$ 与鱼体的质量分馏(MDF)存在着正相关的关系^[31]; 花秀兵等^[35]的研究指出我国小浪底水库中鱼体甲基汞在营养转移的过程中可能发生了 MDF, 从而导致 MDF 随着 $\delta^{15}\text{N}$ 的升高而增加; Perrot 等^[27]的研究发现贝加尔湖食物链中 $\delta^{202}\text{Hg}$ 与 $\delta^{15}\text{N}$ 之间有显著相关性, 且质量分馏(MDF)主要与食物链中的营养传递过程有关. 为研

究草海湿地食物链中汞同位素质量分馏与营养级之间的关系,图4给出了 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{202}\text{Hg}$ 之间的相关性,可见除穗状狐尾藻($\delta^{15}\text{N} = -1.88\text{‰}$)以外, $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{202}\text{Hg}$ 之间表现出显著正相关性($r = 0.58$, $P < 0.05$),表明汞在食物链的生物富集过程中相对富集较重的汞同位素,这与已有的研究结果一致^[27, 36].从图4也可以看出, $\delta^{202}\text{Hg}$ 和营养级之间

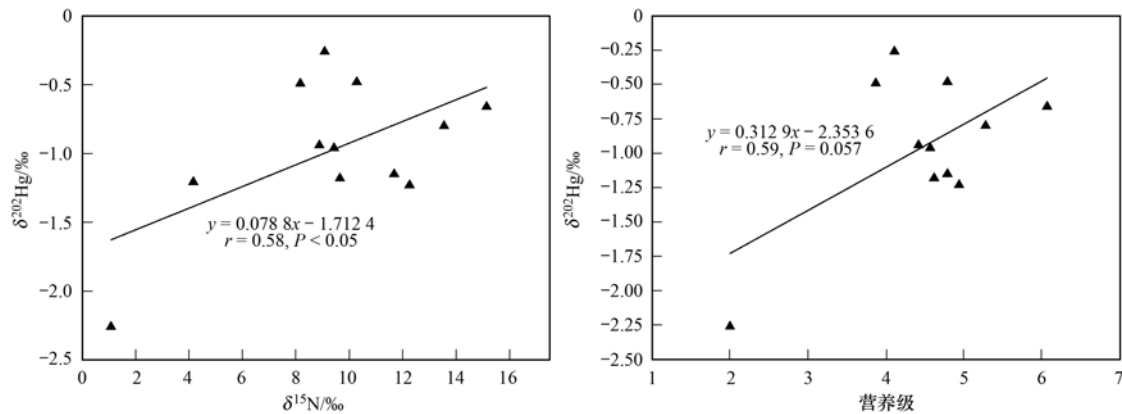


图4 $\delta^{202}\text{Hg}$ 与 $\delta^{15}\text{N}$ 和营养级的关系

Fig. 4 Relationship between $\delta^{15}\text{N}$ and the trophic level and $\delta^{202}\text{Hg}$

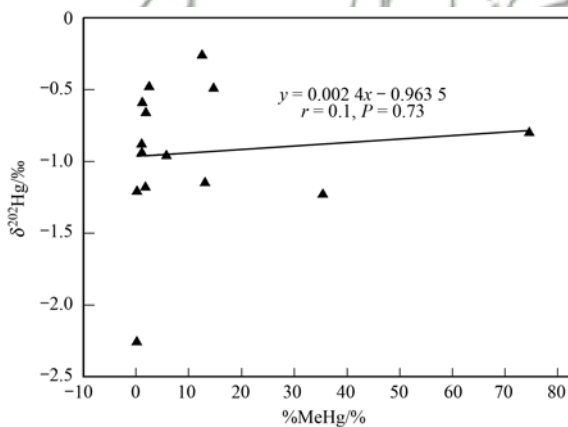


图5 甲基汞比例(%MeHg)与 $\delta^{202}\text{Hg}$ 的关系

Fig. 5 Relationship between %MeHg and $\delta^{202}\text{Hg}$

3.3 草海食物链中汞同位素非质量分馏

从表3可以看出,所有的食物链样品都呈现出不同程度的偏正的非质量分馏特征, $\Delta^{199}\text{Hg}$ 的范围在 $0.03\text{‰} \sim 1.52\text{‰}$ 之间,平均值为 0.79‰ , $\Delta^{201}\text{Hg}$ 的范围在 $0.09\text{‰} \sim 1.54\text{‰}$ 之间,平均值为 0.74‰ .浮游动物不仅具有最低的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值(-2.26‰),还具有最低的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值(0.03‰).关于水生生物富集奇数汞同位素的现象已经大量报道, $\Delta^{199}\text{Hg}$ 变化达 7‰ ^[29, 30, 32, 36~39].然而有研究表明,在水生环境中,水柱和表层沉积物中的生物过程(包括生物甲基化,去甲基化和还原过程)不太可能产生汞同位素的非质量分馏^[40~42],光化学反应才是导致全球汞同位素非质量分馏的主要原因^[43~46],水体中汞同位素的非质量分馏主要来自于水柱中无机汞的光

虽然没有相关性,但也表现出类似的趋势($r = 0.59$, $P = 0.057$).从图5可以看出,草海食物链中各样品甲基汞比例(%MeHg)与 $\delta^{202}\text{Hg}$ 之间并不存在显著相关性($r = 0.1$, $P = 0.73$),表明草海食物链中汞同位素质量分馏(MDF)差异不是来自于水体甲基汞富集程度差异,而很可能是甲基汞在营养传递过程中产生了质量分馏.

致还原作用和甲基汞的光致降解过程,并且这些过程会引起剩余的汞反应化合物中奇数汞同位素的富集^[47, 48],从而导致水生生物存在明显的奇数汞同位素异常的现象. Bergquist等^[36]的研究发现,可以用 $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$ 的比值来判断 Hg^{2+} 的光化学还原过程($\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg} \approx 1.0$)和甲基汞的光降解过程($\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg} \approx 1.36$).从图6可以看出,草海食物链中 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 与 $\Delta^{201}\text{Hg}$ 线性拟合方程为 $y = 1.1177x - 0.0238$,呈现出 $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$ 的比值为1.1177,可见大部分样品的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 与 $\Delta^{201}\text{Hg}$ 都位于 $y = 1.36x$ 和 $y = 1.0x$ 这两条直线之间,表明草海食物链中的汞同位素非质量分馏可能同时受到甲基汞的光致去甲基化过程和无机汞的光致还原过程的

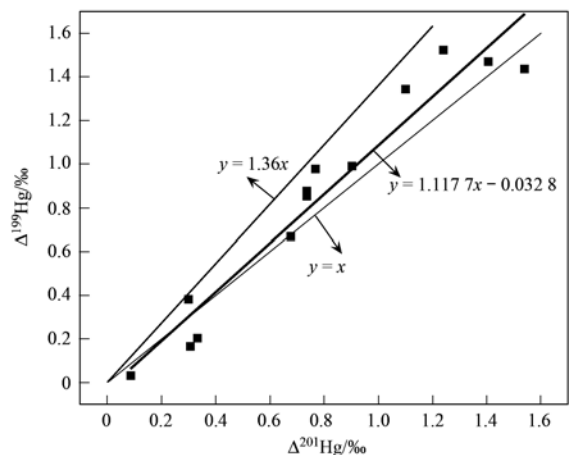


图6 草海食物链中的汞同位素非质量分馏特征

Fig. 6 Characteristics of the Hg isotopic mass-independent fractionation of the food web at the Caohai Lake

影响。

草海湿地食物链中汞同位素非质量分馏与营养级之间的关系如图 7 所示, 可见 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 之间表现出显著正相关性($r=0.67$, $P<0.05$), 表明非质量分馏(MIF)可能与食物链的营养传递过程有关, 也可能与水体中非质量分馏过程产生的富集奇汞同位素的汞反应物化合物(如甲基汞)在生物体中的不同富集程度有关; 如前所述, 很多研究已经证明, 在水生环境中, 水柱和表层沉积物中的生物过程(包括生物甲基化, 去甲基化和还原过程)不太可能产生汞同位素的非质量分馏, 光化学反应才是导致全球汞同位素非质量分馏的主要原因。鱼类在营养转移的过程中也并不会发生非质量分馏^[33, 34]。从图 8 可以看出, 草海食物链中 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 与甲基汞比例(%MeHg)呈显著正相关性($r=0.58$, $P<0.05$), 表明水生生物体内吸收富集的 MeHg 含量越多, 无机汞含量越少, 则其发生汞同位素非质量分馏的程度就会越高, 这与 Li 等^[49]对大米中甲基汞的非质量分馏研究结果一致。由此可以推断, 水体中 MeHg 的光致去甲基化过程可能是导致食物链生物非质量分馏随营养级升高而增大的主要原因。水体

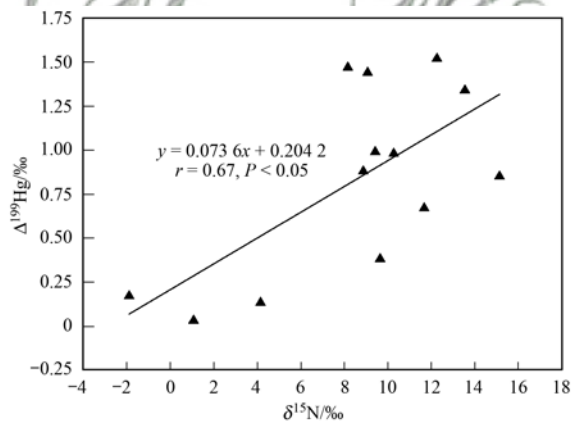


图 7 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 的关系

Fig. 7 Relationship between $\Delta^{199}\text{Hg}$ and $\delta^{15}\text{N}$

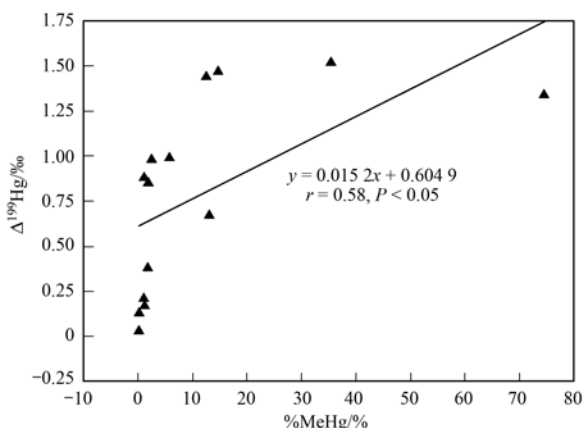


图 8 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 和甲基汞比例(%MeHg)的关系

Fig. 8 Relationship between $\Delta^{199}\text{Hg}$ and %MeHg

中 MeHg 的光致降解过程产生了非质量分馏, 导致水体中的 MeHg 富集奇同位素, 而这些富集了奇同位素的甲基汞在生物体中不同程度地累积导致了不同营养级生物具有不同的非质量分馏数值。浮游动物的非质量分馏程度最低($\Delta^{199}\text{Hg}=0.03\text{‰}$), 很可能就是因为其体内具有最低的%MeHg(0.15%)而导致, 鱼体中较高级的非质量分馏($\Delta^{199}\text{Hg}$ 范围为 $0.67\text{‰}\sim 1.52\text{‰}$, 均值 1.28‰)可能是因为鱼类通过食物链富集了更高比例的甲基汞。随着各级食物链样品中甲基汞比例的提高, 非质量分馏程度也越高, 表明草海食物链中非质量分馏(MIF)主要与水体中甲基汞的光致降解过程和营养传递过程中甲基汞在生物体中的积累程度有关。

4 结论

(1) 草海水生生态系统中的汞和甲基汞在食物链中的流动会随着营养级别的增高而被富集放大。

(2) 草海湿地食物链中所有样品都具有明显的质量分馏(MDF)与非质量分馏特征(MIF), $\delta^{202}\text{Hg}$ 的范围在 $-2.26\text{‰}\sim -0.26\text{‰}$ 之间, 平均值为 -0.93‰ ; $\Delta^{199}\text{Hg}$ 的范围在 $0.03\text{‰}\sim 1.52\text{‰}$ 之间, 平均值为 0.79‰ , $\Delta^{201}\text{Hg}$ 的范围在 $0.09\text{‰}\sim 1.54\text{‰}$ 之间, 平均值为 0.74‰ 。

(3) 除穗状狐尾藻($\delta^{15}\text{N}=-1.88\text{‰}$)以外, $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{202}\text{Hg}$ 之间表现出显著正相关性($r=0.58$, $P<0.05$), 表明汞在食物链的生物富集过程中相对富集偏重的汞同位素, 且质量分馏(MDF)很可能与甲基汞在营养级中的传递过程有关。

(4) $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}\approx 1.12$, 表明草海食物链中的汞同位素非质量分馏可能同时受到甲基汞的光致去甲基化过程 and 无机汞的光致还原过程的影响。 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 之间表现出显著相关性($r=0.67$, $P<0.05$), 且 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 与甲基汞比例(%MeHg)之间也呈显著正相关性($r=0.58$, $P<0.05$), 表明草海食物链中的汞同位素非质量分馏可能主要来源于水体 MeHg 的光致去甲基化过程, 汞非质量分馏程度随食物链的升高而变大, 是由于营养传递过程中生物体内甲基汞的比例提高所致。

参考文献:

- [1] Selin N E. Global biogeochemical cycling of mercury: a review [J]. Annual Review of Environment and Resources, 2010, **34**: 43-63.
- [2] Lindqvist O, Johansson K, Bringmark L, et al. Mercury in the Swedish environment-recent research on causes, consequences and corrective methods [J]. Water, Air, and Soil Pollution, 1991, **55**(1-2): 1-261.
- [3] 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.
- [4] Feng X B, Yin R S, Yu B, *et al.* Mercury isotope variations in surface soils in different contaminated areas in Guizhou Province, China [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2013, **58** (2): 249-255.
- [5] Sherman L S, Blum J D, Keeler G J, *et al.* Investigation of local mercury deposition from a coal-fired power plant using mercury isotopes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46** (1): 382-390.
- [6] 张建利, 吴华, 喻理飞, 等. 贵州草海湿地流域典型喀斯特森林植物群落结构特征 [J]. *南方农业学报*, 2013, **44** (3): 471-477.
- Zhang J L, Wu H, Yu L F, *et al.* Structure feature of typical Karst forest plant community in Caohai wetland watershed of Guizhou Province [J]. *Journal of Southern Agriculture*, 2013, **44** (3): 471-477.
- [7] 李广辉. 贵州省土法炼锌中环境汞污染研究 [D]. 重庆: 西南农业大学, 2004.
- [8] 张槐安, 雷吉华. 贵州草海湿地保护措施研究 [C]. 见: 2013 中国环境科学学会学术年会论文集 (第六卷). 昆明: 中国环境科学学会, 2013.
- [9] 郑伟, 冯新斌, 李广辉, 等. 硝酸水浴消解-冷原子荧光光谱法测定植物中的总汞 [J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2006, **25** (3): 285-287.
- [10] 阎海鱼, 冯新斌, 李仲根, 等. 半封闭溶样冷原子荧光测定鱼体中总汞分析方法的建立 [J]. *地球与环境*, 2005, **33** (1): 89-92.
- Yan H Y, Feng X B, Li Z G, *et al.* A methodological development in measuring total mercury in fish using semi-closed digestion and CVAFS [J]. *Earth and Environment*, 2005, **33** (1): 89-92.
- [11] 李仲根, 冯新斌, 何天容, 等. 王水水浴消解-冷原子荧光法测定土壤和沉积物中的总汞 [J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2005, **24** (2): 140-143.
- [12] 仇广乐, 冯新斌, 梁琰, 等. 溶剂萃取-水相乙基化衍生 GC-CVAFS 联用测定苔藓样品中的甲基汞 [J]. *分析测试学报*, 2005, **24** (1): 29-32.
- Qiu G L, Feng X B, Liang L, *et al.* Determination of methylmercury in moss by ethylation-gas chromatography-cold vapor atomic fluorescence spectrometry with solvent extraction [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2005, **24** (1): 29-32.
- [13] 阎海鱼, 冯新斌, Liang L, 等. GC-CVAFS 法测定鱼体内甲基汞的分析方法研究 [J]. *分析测试学报*, 2005, **24** (6): 78-80.
- Yan H Y, Feng X B, Liang L, *et al.* Determination of methyl mercury in fish using GC-CVAFS [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2005, **24** (6): 78-80.
- [14] 何天容, 冯新斌, 戴前进, 等. 萃取-乙基化结合 GC-CVAFS 法测定沉积物及土壤中的甲基汞 [J]. *地球与环境*, 2004, **32** (2): 83-86.
- [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] 冯新斌, 尹润生, 俞奔, 等. 汞同位素地球化学概述 [J]. *地学前缘*, 2015, **22** (5): 124-135.
- Feng X B, Yin R S, Yu B, *et al.* A review of Hg isotope geochemistry [J]. *Earth Science Frontiers*, 2015, **22** (5): 124-135.
- [17] Estrade N, Carignan J, Sonke J E, *et al.* Measuring Hg isotopes in bio-geo-environmental reference materials [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2010, **34** (1): 79-93.
- [18] Huang Q, Liu Y L, Chen J B, *et al.* An improved dual-stage protocol to pre-concentrate mercury from airborne particles for precise isotopic measurement [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2015, **30** (4): 957-966.
- [19] 李云凯, 贡艺. 基于碳、氮稳定同位素技术的东太湖水生食物网结构 [J]. *生态学杂志*, 2014, **33** (6): 1534-1538.
- Li Y K, Gong Y. Food web structure of the East Lake Taihu by analysis of stable carbon and nitrogen isotopes [J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2014, **33** (6): 1534-1538.
- [20] 易现峰, 张晓爱. 稳定性同位素技术在生态学上的应用 [J]. *生态学杂志*, 2005, **24** (3): 306-314.
- Yi X F, Zhang X A. Application of stable isotopic approach in ecology: a review [J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2005, **24** (3): 306-314.
- [21] 万祎, 胡建英, 安立会, 等. 利用稳定氮和碳同位素分析渤海湾食物网主要生物种的营养层次 [J]. *科学通报*, 2005, **50** (7): 708-712.
- [22] Jardine T D, Kidd K A, Fisk A T. Applications, considerations, and sources of uncertainty when using stable isotope analysis in ecotoxicology [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40** (24): 7501-7511.
- [23] 蔡德陵, 李红燕, 唐启升, 等. 黄东海生态系统食物网连续营养谱的建立: 来自碳氮稳定同位素方法的结果 [J]. *中国科学 C 辑 生命科学*, 2005, **35** (2): 123-130.
- [24] Hobson K A, Welch H E. Determination of trophic relationships within a high Arctic marine food web using $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ analysis [J]. *Marine Ecology Progress Series*, 1992, **84**: 9-18.
- [25] Mizutani H, Kabaya Y, Wada E. Nitrogen and carbon isotope compositions relate linearly in Cormorant tissues and its diet [J]. *Isotopenpraxis Isotopes in Environmental and Health Studies*, 1991, **27** (4): 166-168.
- [26] 孟梅. 区域环境中汞的污染特征及迁移转化过程研究 [D]. 北京: 中国科学院大学, 2015.
- [27] 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.
- [28] 花秀兵. 汞稳定同位素分析方法的优化和应用 [D]. 焦作: 河南理工大学, 2016.
- [29] Laffont L, Sonke J E, Maurice L, *et al.* Anomalous mercury isotopic compositions of fish and human hair in the Bolivian Amazon [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43** (23): 8985-8990.
- [30] 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.
- [31] 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.
- [32] 孙荣国, 毛雯, 马明, 等. 水体中甲基汞光化学降解特征研究 [J]. *环境科学*, 2012, **33** (12): 4329-4334.
- Sun R G, Mao W, Ma M, *et al.* Characteristics of monomethylmercury photodegradation in water body [J]. *Environmental Science*, 2012, **33** (12): 4329-4334.
- [33] 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.
- [34] 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.
- [35] 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 X B, Mao Y X, Liu H W, *et al.* Characteristics of stable mercury isotopic compositions in fish and sediments from Xiaolangdi Reservoir[J]. *Environmental Chemistry*, 2016, **35**(11): 2245-2252.
- [36] 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.
- [37] Das R, Salters V J M, Odom A L. A case for in vivo mass-independent fractionation of mercury isotopes in fish [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2009, **10**(11): Q11012.
- [38] 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.
- [39] Blum J D, Popp B N, Drzen J C, *et al.* Methylmercury production below the mixed layer in the North Pacific Ocean[J]. *Nature Geoscience*, 2013, **6**(10): 879-884.
- [40] Kritee K, Blum J D, Barkay T. Mercury stable isotope fractionation during reduction of Hg(II) by different microbial pathways[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42**(24): 9171-9177.
- [41] 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.
- [42] Rodríguez-González P, Epov V N, Bridou R, *et al.* Species-specific stable isotope fractionation of mercury during Hg(II) methylation by an anaerobic bacteria (*Desulfobulbus propionicus*) under dark conditions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(24): 9183-9188.
- [43] Sun R Y, Sonke J E, Heimbürger L E, *et al.* Mercury stable isotope signatures of world coal deposits and historical coal combustion emissions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(13): 7660-7668.
- [44] Sonke J E. A global model of mass independent mercury stable isotope fractionation [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, **75**(16): 4577-4590.
- [45] Chen J B, Hintelmann H, Feng X B, *et al.* Unusual fractionation of both odd and even mercury isotopes in precipitation from Peterborough, ON, Canada[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, **90**: 33-46.
- [46] Estrade N, Carignan J, Donard O F X. Isotope tracing of atmospheric mercury sources in an urban area of northeastern France[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**(16): 6062-6067.
- [47] Zheng W, Hintelmann H. Isotope fractionation of mercury during its photochemical reduction by low-molecular-weight organic compounds[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2010, **114**(12): 4246-4253.
- [48] Zheng W, Hintelmann H. Mercury isotope fractionation during photoreduction in natural water is controlled by its Hg/DOC ratio [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, **73**(22): 6704-6715.
- [49] Li P, Du B Y, Maurice L, *et al.* Mercury isotope signatures of methylmercury in rice samples from the Wanshan mercury mining area, China: environmental implications [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51**(21): 12321-12328.

CONTENTS

Cause and Effect Evaluation of PM _{2.5} During Three Red Alerts in Beijing from 2015 to 2016	LÜ Zhe, WEI Wei, ZHOU Ying, <i>et al.</i>	(1)
Effects of Emission Reductions of Key Sources on the PM _{2.5} Concentrations in the Yangtze River Delta	YU Yan, WANG Ze-hua, CUI Xue-dong, <i>et al.</i>	(11)
Health Benefit Analyses of the Clean Air Action Plan Implementation in Shanghai	DAI Hai-xia, AN Jing-yu, LI Li, <i>et al.</i>	(24)
Monitoring and Analysis of the Spatio-temporal Change Characteristics of the PM _{2.5} Concentration Over Beijing-Tianjin-Hebei and Its Surrounding Regions Based on Remote Sensing	CHEN Hui, LI Qing, LI Ying, <i>et al.</i>	(33)
Applicability of MODIS C006 Aerosol Products in a Typical Environmental Area of the Beijing-Tianjin-Hebei Region	WANG Hai-lin, LIU Qiong, CHEN Yong-hang, <i>et al.</i>	(44)
Impact of Meteorological Factors on the Ozone Pollution in Hong Kong	ZHAO Wei, GAO Bo, LIU Ming, <i>et al.</i>	(55)
Transport Characteristics of PAN and O ₃ in the Lower Atmosphere of the Boundary Layer in Tianjin in Summer	YAO Qing, MA Zhi-qiang, LIN Wei-li, <i>et al.</i>	(67)
Analysis of Pollution Characteristics and Sources of PM _{2.5} Chemical Components in Chengdu in Winter	WU Ming, WU Dan, XIA Jun-rong, <i>et al.</i>	(76)
Transport Pathways and Potential Sources of PM _{2.5} During the Winter in Zhengzhou	DUAN Shi-guang, JIANG Nan, YANG Liu-ming, <i>et al.</i>	(86)
Characteristics and Sources of Water-soluble Organic Carbon/Nitrogen in PM _{2.5} During Spring in Changzhou	LI Qing, HUANG Wen-qian, MA Shuai-shuai, <i>et al.</i>	(94)
Pollution Characteristics and Emission Factors of VOCs from Vehicle Emissions in the Tianjin Tunnel	SUN Lu-na, LIU Yan, ZHAO Jing-bo, <i>et al.</i>	(104)
Size Distribution and Carbon Component Characteristics of Atmospheric Particulate Matter from Motor Vehicles	MEI De-qing, ZHU Zong-ning, SUN Tian-shuo, <i>et al.</i>	(114)
Conversion Characteristics of Combustible Particles from Coal-fired Flue Gas in WFGD and WESP	YANG Liu, ZHANG Bin, WANG Kang-hui, <i>et al.</i>	(121)
Particle Removal Characteristics of an Ultra-low Emission Coal-fired Power Plant	RUAN Ren-hui, TAN Hou-zhang, DUAN Yu-feng, <i>et al.</i>	(126)
Spatial and Temporal Distribution Characteristics and Fugitive Dust Emission of Building Sites in Beijing	ZHANG Li-kun, LI Ling-jun, JIANG Lei, <i>et al.</i>	(135)
Simultaneous Removal of Polychlorinated Dibenzo- <i>p</i> -dioxins/dibenzofurans, Polychlorinated Biphenyls, and Polychlorinated Naphthalenes From Flues Gases From Coke Gas Burning Using Selective Catalytic Reduction Equipment	REN Mei-hui, FAN Yun, WANG Sheng, <i>et al.</i>	(143)
Space-Time Characteristics and Environmental Significance of the Stable Isotopes in Precipitation in the Gulang River Basin	GUI Juan, LI Zong-xing, FENG Qi, <i>et al.</i>	(149)
Spatial Distribution and Degradation of CDOM in the Minjiang River in Summer	CHENG Qiong, ZHUANG Wan-e, WANG Hui, <i>et al.</i>	(157)
Parallel Factor Analysis of Fluorescence Excitation Emission Matrix Spectroscopy of CDOM from the Mid-culture Period of Shrimp Ponds in a Subtropical Estuary	ZHU Ai-ju, SUN Dong-yao, TAN Ji, <i>et al.</i>	(164)
Spectral Characteristics and Sources of Dissolved Organic Matter With Different Relative Molecular Weight from Rainwater From Summer and Autumn in the Zhoucun Reservoir Based on UV-Vis and EEMs	ZHOU Shi-lei, ZHANG Yi-ran, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i>	(172)
Characteristics and Fouling Potential of Dissolved Organic Matter in a Stratified Source Water Reservoir	LI Kai, WANG Xiao-dong, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i>	(185)
Water-Air Interface CO ₂ Exchange Flux of Typical Lakes in a Mountainous Area of the Western Chongqing and Their Influencing Factors	LUO Jia-chen, NI Mao-fei, LI Si-yue	(192)
Reconstruction of Water Hyperspectral Remote Sensing Reflectance Based on Sparse Representation and Its Application	LI Yuan, LI Yun-mei, GUO Yu-long, <i>et al.</i>	(200)
Nitrification Rates and Pollution Characteristics of Sediments with Different Geomorphic Features in the Shiuli Stream, Chaohu Lake Basin	LI Ru-zhong, QUE Feng-xiang, XIONG Hong-bin, <i>et al.</i>	(211)
Distribution and Bioavailability of Phosphorus in Surface Sediments in Megalopolis: A Case Study of Chengdu	DING Yao, OUYANG Li-li, SHI Qing, <i>et al.</i>	(219)
Distribution and Fluxes of Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances in the Middle Reaches of the Yellow River (Weinan-Zhengzhou Section)	LI Qi-lu, CHENG Xiang-hui, ZHAO Zhen, <i>et al.</i>	(228)
Distribution and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Karst Groundwater System in a Strongly Industrial City	MIAO Ying, KONG Xiang-sheng, LI Cheng-zhan	(239)
Pollution Characteristic and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Groundwater of Shen-Fu New City in the Hunhe River Basin	ZHANG Shi-chao, YAO Hong, XIANG Xin-xin, <i>et al.</i>	(248)
Distribution and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Derivatives in Wastewater-Receiving Rivers in Beijing	FU Lu-jing, LI Yi-bing, QIAO Meng, <i>et al.</i>	(256)
Influence of the Coagulation Mechanism on the Coagulation Performances Using New Composite Coagulants: Role of the Raw Water Characteristics	QU Jiang-dong, XU Hui, XU Jian-kun, <i>et al.</i>	(263)
Indirect Photodegradation of Sulfamethoxazole in Water	LI Cong-he, CHE Xiao-wei, BAI Ying, <i>et al.</i>	(273)
Fabrication of the Heterojunction Photocatalyst MoS ₂ /BiOI and Its Investigation of Its Photocatalytic Reduction and Oxidation Activities	ZHANG Liang, ZHAO Chao-cheng, GAO Xian-yao, <i>et al.</i>	(281)
Nanoscale Zero-valent Copper-Activated Molecular Oxygen for the Degradation of Enrofloxacin in Water	NI Yong-jiong, CHENG Yong-qing, XU Meng-yuan, <i>et al.</i>	(293)
Adsorption of Cr(VI) in Water by Malfanite Modified with Different LDHs Coatings	ZHANG Xiang-ling, DENG Li-chu, FANG Chen-jia, <i>et al.</i>	(300)
Preparation of the Silane Monolayer on Magnetite Nanoparticles and Its Performance with Respect to Phosphate Removal from Water	XING Ming-chao, XIE Qiang, CHEN Shou-hui, <i>et al.</i>	(310)
Optimization of Dyeing Wastewater Treatment with New Eco-friendly Polysilicate Ferromanganese	TANG Li-peng, WEI Qun-shan, LÜ Qiang, <i>et al.</i>	(318)
Sulfate Reduction and Microbial Community of Autotrophic Biocathode in Response to Externally Applied Voltage	HU Jia-ping, ZENG Cui-ping, LUO Hai-ping, <i>et al.</i>	(327)
Effect of Carbon Sources on the Accumulation of Endogenous Polymers and Denitrification in the O/A-F/F Mode	CUI You-wei, JIN Chang-lin, WANG Hao-han, <i>et al.</i>	(336)
Effect of the Influent C/P Ratio on the Nutrient Removal Characteristics of the SNEDPR System	ZHEN Jian-yuan, YU De-shuang, WANG Xiao-xia, <i>et al.</i>	(343)
Effect of Different Sludge Retention Time (SRT) Operations on the Nutrient Removal Characteristics of a SNEDPR System	WANG Xiao-xia, ZHEN Jian-yuan, ZHAO Ji, <i>et al.</i>	(352)
Denitrification and Phosphorus Removal from Low C/N Urban Sewage Based on a Post-Partial Denitrification AOA-SBR Process	GONG Xiu-zhen, YU De-shuang, YUAN Meng-fei, <i>et al.</i>	(360)
Startup and Stabilization of Nitrosation in an Anoxic-aerobic Continuous-flow Reactor with Granules	LI Dong, GUO Yue-zhou, LAO Hui-mei, <i>et al.</i>	(369)
Startup Strategies for the SNAD Granular Sludge Process at Low Temperature	LI Dong, CUI Ya-qian, ZHAO Shi-xun, <i>et al.</i>	(376)
Effect of the Sampling Scale and Number on the Heterogeneity of Soil Respiration in a Mixed Broadleaf-conifer Forest	YAN Jun-xia, SUN Qi, LI Jun-jian, <i>et al.</i>	(383)
Effects of the Crop Rotation on Greenhouse Gases from Flooded Paddy Fields	FENG Xi, JIANG Chang-sheng, PENG Xiao-le, <i>et al.</i>	(392)
Response of the Soil N ₂ O Emission and Ammonia-oxidizing Microorganism Community to the Maize Straw Return with Reducing Fertilizer in Purple Soil	HUANG Rong, GAO Ming, WANG Ying-yan, <i>et al.</i>	(401)
Community Structure of CO ₂ -fixing Soil Bacteria from Different Land Use Types in Karst Areas	ZHANG Shuang-shuang, JIN Zhen-jiang, JIA Yuan-hang, <i>et al.</i>	(412)
Composition and Predictive Functional Analysis of Rhizosphere Bacterial Communities in Riparian Buffer Strips in the Danjiangkou Reservoir, China	SUN Feng, TIAN Wei, ZHANG Fei, <i>et al.</i>	(421)
Migration and Transformation of Adsorbed Arsenic Mediated by Sulfate Reducing Bacteria	JIA Qian-qian, LI Wei, WANG Ya-nan, <i>et al.</i>	(430)
Spatial Distribution and Risk Assessment of Heavy Metal Contamination in Surface Farmland Soil Around a Lead and Zinc Smelter	WANG Yang-yang, LI Fang-fang, WANG Xiao-yang, <i>et al.</i>	(437)
Effect of a Mining and Smelting Plant on the Accumulation of Heavy Metals in Soils in Arid Areas in Xinjiang	YANG Wei-guang, WANG Mei-e, CHEN Wei-ping	(445)
Assessment of the Speciation and Pollution of Heavy Metals in Paddy Soils from the Jiulong River Basin	LIN Cheng-qi, HUANG Hua-bin, HU Gong-ren, <i>et al.</i>	(453)
Characteristics of Stable Mercury Isotopic Compositions in the Food Web of the Caohai Lake	XU Yi-yuan, HE Tian-rong	(461)
Interaction of Cd and Zn Affecting the Root Morphology and Accumulation of Heavy Metals in <i>Sedum aizoon</i>	GUO Jun-mei, YANG Jun-xing, YANG Jun, <i>et al.</i>	(470)
Effects of Different Concentrations of Lanthanum on the Growth and Uptake of Pb by Maize Grown Under Moderate Lead Stress	WANG Qi-fan, GUO Wei, CHANG Qing, <i>et al.</i>	(480)
Distribution and Bioaccumulation Characteristics of Cadmium in Fish Species from the Longjiang River in the Guangxi Autonomous Region	WANG Jun-neng, ZHAO Xue-min, HU Guo-cheng, <i>et al.</i>	(488)
Influence of Six Digestion Methods on the Determination of Polystyrene Microplastics in Organisms Using the Fluorescence Intensity	ZOU Ya-dan, XU Qing-qing, ZHANG Ge, <i>et al.</i>	(496)
Preparation of a Nutritional Slow-release Packing Material with Function Microorganisms and Its Characteristics Evaluation	FENG Ke, XU Dan-hua, CHENG Zhuo-wei, <i>et al.</i>	(504)