

# 同位素标记在汞的生物地球化学研究中的应用\*

包正铎<sup>1,2</sup> 商立海<sup>1\*\*</sup> 冯新斌<sup>1</sup> 孟博<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 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 550002; <sup>2</sup> 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要** 汞是一种可以长距离迁移的全球性污染物, 无机汞进入水生环境可以转化为高神经毒素的甲基汞, 通过在食物链中发生生物积累和生物放大作用, 并最终威胁人体健康。同位素具有示踪特性, 在环境中人为添加放射性汞同位素或单一富集稳定汞同位素标记的单质汞或汞化合物, 研究汞同位素的行为特征可以揭示生态环境中汞的生物地球化学行为。汞同位素标记技术的发展和应用于环境中汞的迁移和转化研究, 尤其复杂环境中汞的形态转化和归趋提供了有效手段。本文介绍了放射性汞同位素标记技术和单一富集稳定汞同位素标记技术的原理, 汞同位素标记技术在环境样品和生物样品的汞形态分析, 陆地系统中土壤-植物-大气之间汞的迁移与转化, 水生生态系统大气沉降汞的迁移和转化、汞的甲基化作用及形态汞的生物富集等领域的主要研究成果, 并展望了汞同位素标记技术的应用前景。

**关键词** 汞; 示踪; 添加; 迁移/转化; 甲基化; 去甲基化

**中图分类号** X142 **文献标识码** A **文章编号** 1000-4890(2013)5-1335-12

**Applications of isotopic labeling technique in the studies of mercury biogeochemistry: A review.** BAO Zheng-duo<sup>1,2</sup>, SHANG Li-hai<sup>1\*\*</sup>, FENG Xin-bin<sup>1</sup>, MENG Bo<sup>1</sup> (<sup>1</sup> State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; <sup>2</sup> University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China). *Chinese Journal of Ecology*, 2013, 32(5): 1335-1346.

**Abstract:** As a global pollutant, mercury (Hg) can be transported for a long distance in atmosphere. Methyl-mercury (MeHg), an extremely toxic organic form of Hg formed by the methylation from inorganic Hg in aquatic environment, can be bio-accumulated and bio-magnified along food chains, potentially threatening human health. Isotopes can trace the behaviors of elements in the environment. Adding Hg isotope to the environment or using Hg isotopic labeling technique is a powerful tool for the studies of Hg biogeochemical behaviors, including the transportation and transformation of Hg in the environment. This paper reviewed the basic theory of Hg isotopic labeling technique, the applications of this technique in sample Hg species analysis, and the Hg transportation/transformation in soil-plant-atmosphere system and in aquatic ecosystem, and prospected the applications of Hg isotopic labeling technique in the studies of Hg environmental geochemistry.

**Key words:** mercury; tracing; addition; transportation/transformation; methylation; demethylation

汞(Hg)是一种人体非必需的有毒重金属元素。不同形态汞的毒性相差很大,其中甲基汞(MeHg)是毒性最强的汞化合物,具有极强的神经毒性,另有

心血管、生殖、肾脏等毒性和致癌性、干扰/破坏免疫系统效应等。环境中的无机汞能够在生物或非生物作用下发生甲基化生成甲基汞,并通过食物链的生物积累和生物放大作用最终威胁人类健康。自20世纪60年代日本爆发“水俣病”,汞的环境污染问题引起全球范围的持续关注。20世纪90年代,针对在北欧和北美偏远地区的大量洁净湖泊发现鱼体

\* 国家自然科学基金项目(41173024、41030752、41120134和40873085)和贵州省自然科学基金项目(黔科合J字[2007]2168号)资助。

\*\* 通讯作者 E-mail: shanglihai@vip.skleg.cn  
收稿日期: 2013-01-06 接受日期: 2013-02-27

汞含量超标现象, Lindqvist 等(1991)提出了“汞是一种全球性污染物”的概念,认为排放到大气中的气态汞( $\text{Hg}^0$ )可随大气环流进行长距离传输,并沉降到远离汞排放的地区,最终在高营养级生物体内甲基汞强烈富集。

目前,有许多研究手段和方法用于环境汞污染和汞的生物地球化学研究,如:分析环境中形态汞的时空分布特征,结合野外监测和室内模拟研究,揭示环境中汞的迁移及转化和在不同环境介质中的分配,评价环境风险(Stein *et al.*, 1996);长期监测背景地区大气总汞和形态汞变化,研究人为活动和自然源排汞对全球大气汞循环的影响(Slemr *et al.*, 2003);根据汞同位素分馏(Bergquist & Blum, 2009)、源解析受体模型(Manolopoulos *et al.*, 2007)等探究不同排放源对生态环境中汞的贡献份额;基于质量守恒模型预测汞在不同尺度生态环境中的迁移、转化规律(Cohen *et al.*, 2004)等。然而,真实环境中汞的行为极其复杂,同时参与多种途径的物理、化学和生物过程,仅用以上研究方法往往无法研究实际环境中汞的单一途径化学行为。

放射性同位素和富集稳定同位素,与自然界中的相应元素的化学性质和生物学性质完全一致(仅核物理性质略有差异),同位素在环境中的行为特征可以指示该元素在环境中的行为。同位素标记技术借助放射性同位素或富集稳定同位素的示踪特性来研究元素的行为,是生物地球化学循环研究的重要手段之一(Stürup *et al.*, 2008)。同位素标记技术利用同位素作为标记制备成含有同位素的标记化合物或单质,加入环境后标记物也参与环境中该元素的物理化学反应和生物地球化学过程,通过分析相应的环境介质、物相或特定形态化合物中放射性同位素或富集稳定同位素的含量,就可以计算环境中该元素特定途径迁移和转化的量(Fry, 2006)。

科学家已经发现 40 种天然和人工合成的汞同位素,包括 33 种放射性同位素和 7 种稳定同位素( $^{196}\text{Hg}$ 、 $^{198}\text{Hg}$ 、 $^{199}\text{Hg}$ 、 $^{200}\text{Hg}$ 、 $^{201}\text{Hg}$ 、 $^{202}\text{Hg}$ 和 $^{204}\text{Hg}$ )(Audi *et al.*, 2003)。放射性汞同位素和单一富集稳定汞同位素标记技术已经成功应用于环境样品和生物样品的汞形态分析、地表土壤-植物-大气间汞的交换过程、水生生态系统中汞迁移和形态转化及生物富集等领域的示踪研究。

## 1 汞同位素标记技术

### 1.1 放射性汞同位素标记技术

自然环境中汞元素的同位素组成主要为稳定汞同位素,放射性汞同位素在自然界中含量极低,主要来自其他放射性同位素衰变或人工合成(Audi *et al.*, 2003)。因此,在环境中人为添加的放射性汞同位素不会受到环境中汞背景值的干扰,通过研究环境中人为加入的放射性汞同位素的行为就能够揭示自然界中汞的迁移和转化规律。

放射性汞同位素可通过自发 $\alpha$ 衰变、 $\beta$ 衰变或通过电子捕获生成子体同位素,同时释放 $\alpha$ 或 $\beta$ 粒子,并伴随 $\gamma$ 辐射。如 $^{203}\text{Hg}$ 原子核衰变释放一个负电子生成 $^{203}\text{Tl}$ ;  $^{197}\text{Hg}$ 原子核捕获 $e^+$ 衰变生成 $^{197}\text{Au}$ ,  $^{203}\text{Hg}$ 和 $^{197}\text{Hg}$ 的衰变方程如下:



利用 $\beta$ 射线计数器(如液体闪烁计数器)或 $\gamma$ 射线光谱仪检测不同介质中放射性汞同位素衰变的 $\beta$ 射线或 $\gamma$ 射线强度,可对放射性汞同位素进行定量分析。90%以上的放射性汞同位素半衰期很短( $<1\text{ d}$ ),有的汞同位素还有多个衰变途径,如 $^{195}\text{Hg}$ 就以 $\beta^+$ 衰变和同质异能跃迁两种方式衰变(Audi *et al.*, 2003),仅有少数放射性汞同位素标记技术满足要求,可用于环境汞的示踪研究。 $^{203}\text{Hg}$ 放射性衰变途径单一,具有合适的半衰期( $T_{1/2} = 46.6\text{ d}$ )和放射性比活度( $14\text{ MBq} \cdot \text{mmol}^{-1}$ ),且制备简便、易于贮存,最早用于示踪研究(Furutani & Rudd, 1980)。近期,有文献报道利于中子活化技术合成富集 $^{197}\text{Hg}$ ( $T_{1/2} = 64.2\text{ h}$ )放射性比活度可高达 $^{203}\text{Hg}$ 的50倍以上,用 $^{197}\text{Hg}$ 替代 $^{203}\text{Hg}$ 可大大提高放射性汞同位素示踪的灵敏度(Ribeiro Guevara *et al.*, 2007)。早在20世纪中期,放射性汞同位素标记技术就曾广泛应用于汞的生物毒理学示踪研究。然而,放射性汞同位素技术自身的局限性制约了放射性汞同位素标记技术在汞的生物地球化学研究中的应用,一方面放射性汞同位素自发衰变产生放射性辐射,对人体健康和生态环境安全具有一定风险;另一方面,放射性汞同位素标记技术所示踪的同位素( $^{203}\text{Hg}$ 和 $^{197}\text{Hg}$ )半衰期较短,不适用于长期示踪研究,因此,放射性汞同位素标记技术主要用于实验室的短期模拟研究。

### 1.2 稳定汞同位素标记技术

长期以来,稳定同位素分析技术严重制约着稳

定同位素标记技术在环境地球化学研究,尤其在重金属污染物研究中的应用。热电离质谱(TIMS)作为分析元素同位素组成的传统方法,对大质量数元素同位素的分辨能力低下,不能有效分析重金属元素的同位素组成。直至20世纪90年代,高精度的电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)出现后才能够成功分析环境样品中重金属同位素组成,促使稳定同位素标记技术开始用于环境重金属污染物的迁移和转化动力学研究(Rodríguez-González *et al.* 2005)。

自然界中汞的7种稳定同位素组成是相对固定的(Berglund & Wieser 2011)。人为添加单一富集汞同位素标记的化合物后,改变了环境介质中原始的汞同位素组成,使之与周围环境中相应汞化合物同位素组成产生明显差异,且该差异随添加的汞同位素在环境中汞的物理、化学过程不断传递,利用ICP-MS分析样品中形态汞的同位素组成,通过计算与周围环境中汞同位素组成的差异,就可以得出发生迁移或转化的汞同位素的量,进而估算汞化合物在环境中特定途径的迁移或转化速率。

相比于放射性汞同位素示踪,富集稳定汞同位素示踪有其独特的优势:首先,稳定汞同位素不产生辐射,对人体健康和环境安全威胁小;其次,汞有稳定7种稳定同位素,在环境中同时添加多种单一富集汞同位素,理论最多可以同时示踪6种汞的行为过程;第三,单一富集稳定汞同位素标记技术的示踪灵敏度高,可用于大尺度生态系统、长时间跨度示踪研究。近年来,单一富集稳定汞同位素标记开始广泛应用于不同环境中汞的迁移和转化动力学研究。

## 2 汞同位素标记技术的应用

### 2.1 汞形态分析

环境样品和生物样品中微量、痕量汞形态的精确分析是进行汞的生物地球化学研究的基础。样品汞形态分析时,在消解、萃取等前处理过程中容易发生汞形态的转化和挥发损失,操作过程也常常带入污染。传统总汞和形态汞分析中常采用标准参考物质(certified reference material)、平行样及加标回收等方法控制实验数据质量。然而,一方面环境样品成分复杂,标准参考物质与实际样品的成分仍存在差异,甚至某些样品,如水样等,还没有相应的标准参考物质;另一方面,样品制备过程对单个样品的影响并不完全相同。仅依靠以上数据质量控制方法和手段无法完全消除前处理过程带入的误差和分析仪

器性能不稳定造成的影响。

同位素稀释法是一种公认的精确定量分析方法。一般认为,人为加入的汞同位素(稀释剂)与样品中元素交换达到平衡后,加入的汞同位素与样品的汞化合物的化学行为一致,其后样品处理过程和仪器性能对分析结果的影响都可以忽略(Monperrus *et al.* 2004)。利用汞同位素稀释法分析样品的汞形态,一方面可以消除样品制备过程中汞形态的转化、样品损失和萃取不完全等造成的影响,另一方面可以确定样品制备过程中误差的主要来源。

利用同位素稀释法分析样品汞形态,分析误差主要取决于样品中形态汞与添加的汞同位素是否达到完全交换平衡(Monperrus *et al.* 2004)。土壤中的汞化合物与矿物质结合极强,样品消解过程中人为添加的汞同位素与土壤中颗粒态汞很难完全混匀,只有当样品完全消解,土壤中与矿物质结合的汞化合物释放到消解液后才能与稀释剂达到交换平衡;而生物样品与甲基汞的结合能力强,加入消解试剂后样品中的甲基汞即与加入的汞同位素标记的甲基汞达到交换平衡,之后样品处理过程对分析结果的影响很小(Clough *et al.* 2003)。因此,消解过程中样品中汞化合物与添加的汞同位素稀释剂交换完全平衡前,样品或稀释剂的损失或汞形态转化都会影响分析结果的准确性。

目前,针对土壤/沉积物、生物样、煤炭等不同类型样品,学者已经建立了相关总汞或形态汞同位素分析方法。Hintelmann等(1995)首次将气相色谱(GC)-ICP-MS联用分析沉积物中甲基汞,分析绝对检出限仅为1 pg(或干样为0.02 ng·g<sup>-1</sup>),分析误差约为4%(RSD)。沉积物甲基汞同位素分析方法的建立为单一富集稳定汞同位素标记示踪研究水生环境中无机汞的甲基化作用和甲基汞的去甲基化作用奠定了分析基础(Hintelmann *et al.* 1997)。Resano等(2005)报道采用固体进样(SS)-电热蒸发(ETV)-ICP-MS结合同位素稀释(<sup>200</sup>Hg<sup>0</sup>)校正系统分析环境样品的汞含量,采用ETV技术取样一方面精简了分析步骤,提高分析效率,另一方面消除样品制备过程汞的损失;加入富集<sup>200</sup>Hg<sup>0</sup>可以校正样品基体效应和仪器信号漂移对分析结果的影响,该方法的分析检出限仅为6 ng·g<sup>-1</sup>,适用于成分复杂、受基体效应干扰严重及样品量少的固体样品分析。Perna等(2005)建立了利用GC-ICP-MS结合双同位素稀释(Me<sup>201</sup>Hg和<sup>201</sup>Hg<sup>2+</sup>)实现了对鱼体(浮游植

物)的甲基汞和无机汞的同时分析,其中对生物样品中甲基汞和无机汞的绝对检出限分别为 2.8 ng 和 4.6 ng,样品分析误差仅为 5%。

煤炭样品含有大量有机矿物和无机矿物,传统方法不仅消解困难,且易带入污染和误差。Long 和 Kelly (2002) 尝试用 Carius tube 法消解煤炭,在消解过程加入富集 $^{201}\text{HgCl}_2$  作为稀释剂,利用 CV-ICP-MS 分析煤炭样品的汞含量。实验表明 Carius tube 法消解样品的方法空白仅为传统微波消解方法的 10% 左右,为 30 pg,该方法分析检出限约为  $40 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,样品含量在  $10 \sim 150 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$  范围内分析误差为 0.5%,提高了对煤炭样品汞含量的分析水平。此外,该方法还可以用于其他化石燃料(如石油)中汞含量的测定。

汞同位素方法进行汞形态分析,大大降低了环境样品制备过程汞形态的转化、挥发损失、萃取不完全等因素带入的误差,和分析过程中样品基体效应、仪器信号漂移对结果的影响,对某些传统方法难以分析或分析结果误差大的环境样品也可以获得较好的分析效果。更为重要的是,汞同位素分析方法的应用为单一稳定同位素标记技术示踪研究环境中汞污染物的迁移和转化过程奠定了分析基础。

## 2.2 陆地生态系统中汞在土壤-植物-大气中的迁移与转化

大气汞长距离迁移后发生沉降是洁净地区地表汞的主要来源,沉降汞的生物活性和移动性对洁净地区生态环境产生重要影响。根据在瑞典 Gårdsjön 湖流域的研究发现,大气汞沉降初期活性最强,模拟降雨加入土壤中的 $^{199}\text{Hg}^{2+}$  在 3 个月内约 2/3 淋滤或还原生成气态汞迁移,部分沉降汞可以在土壤中生成甲基汞,沉降汞进入地表后随着与土壤中的矿物颗粒结合逐渐增强,生物活性和移动性降低,在 16 个月内最终有 30% 左右固定在土壤中 (Munthe *et al.* 2001)。

科学家很早就认识到地表先前沉降汞的再释放可能也是大气汞的重要源之一,对汞的生物地球化学循环有重要意义。然而,传统研究方法无法区分沉降再释放汞和地表挥发汞,研究者对沉降汞的再释放部分不能定量估算。汞同位素示踪技术的应用为研究不同类型地表环境大气沉降汞的再释放过程提供了有效手段。2005 年,Ericksen 等 (2005) 在内华达地区的沙漠土壤添加 $^{198}\text{HgCl}_2$ ,并用动力学通量箱法进行观测,发现 $^{198}\text{Hg}$  加入后 6 h 内释放量较

大,为  $12 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2}$ ,而后 62 d 释放速率释放通量相对稳定,仅为  $(0.2 \pm 0.2) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ,在整个观测期间仅有  $200 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2}$  (2%) 的 $^{198}\text{Hg}^0$  从土壤释放到大气,预计 1 年内可释放 6%,而降雨对土壤中 $^{198}\text{Hg}$  再释放速率没有明显影响。该研究表明,在沙漠干旱地区湿沉降汞进入土壤后与土壤中的矿物质或有机质结合能力强,被固定在土壤中不易再释放到大气。

有文献报道,植物叶片即可以吸收大气汞,也可以向大气释放汞。许多研究者通过添加无机汞在室内模拟研究叶片对大气汞的吸收和释放机理,并获得了许多重要认识。然而,植物根部能够从土壤中吸收汞后转运到叶片,土壤汞释放到大气后也能够被叶片吸收,真实环境中植物与大气汞的交换受多种因素的影响。只有消除其他汞交换途径的干扰,才有可能弄清植物和大气汞交换过程。结合单一富集稳定汞同位素标记,Graydon 等 (2006) 利用新型通量箱对黑云杉 (*Picea mariana*) 和斑克松 (*Pinus banksiana*) 叶片上大气湿沉降汞 ( $\text{Hg}^{2+}$ ) 迁移和转化过程的示踪表明,沉降植物叶片的部分  $\text{Hg}^{2+}$  在光照条件下迅速被还原为  $\text{Hg}^0$  释放到大气,另外部分  $\text{Hg}^{2+}$  吸附在叶片表层,随凋落物进入地表。Rutter 等 (2011) 建立实验箱模拟微生态系统,添加 $^{198}\text{Hg}^0$  示踪植物叶片对大气干沉降汞的吸收,美国白蜡树 (*Fraxinus americana*) 与草地早熟禾 (*Poa pratensis*) 对大气中  $\text{Hg}^0$  的吸收能力相似,初始吸收速率分别为  $(7 \pm 2) \times 10^{-5}$  和  $(7.5 \pm 0.5) \times 10^{-5} \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ,3 d 后速率达到最大并分别保持在  $(1.3 \pm 0.1) \times 10^{-4}$  和  $(1.2 \pm 0.1) \times 10^{-4} \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ; 而白云杉 (*Picea glauca*) 对  $\text{Hg}^0$  的吸收速率较低,1 ~ 3 d 为  $(5 \pm 2) \times 10^{-5} \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ,到 7 d 降低至  $(2.4 \pm 0.2) \times 10^{-5} \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ,7 d 内 3 种植物从土壤中吸收的 $^{198}\text{Hg}$  量均未达到分析检出限,说明叶片吸收是大气干沉降汞进入植物的主要途径,而不同类型植物叶片对大气汞的吸收机理存在差异。植被覆盖区,尤其森林地区对大气汞的循环具有重要影响,利用汞同位素标记技术,研究者不仅可以研究不同植物对大气汞吸收机理,而且能够定量估计区域范围植被与大气汞的交换通量。

矿区废水和工业污水等常常被用于当地农业灌溉,河流清淤底泥含有丰富矿物质,也常常制备成肥料用于农业生产。然而,植物根部可以吸收无机汞和有机汞,含汞废水和底泥用于农业生产可能威胁区域农业安全。Caille 等 (2005) 利用放射性汞同位

素 $^{203}\text{Hg}$  标记结合盆栽实验对比了 3 种植物对清淤底泥中无机汞的吸收, 研究发现, 底泥中无机汞光致还原生成  $\text{Hg}^0$  重新释放到大气后, 植物叶片吸收可能是这几种植物吸收汞的主要途径, 不同类型植物根系对土壤中无机汞的吸收能力存在显著差异, 油菜 (*Brassica napus*) > 甘蓝 (*B. oleracea*) 和紫羊茅 (*Festuca rubra*)。Hogg 等 (1978) 在表层 (0 ~ 10 cm) 分别用  $^{203}\text{Hg}$  标记的氯化汞 ( $\text{HgCl}_2$ )、醋酸苯基汞 (PMA) 和氯化甲基汞 (MMC) 处理后的土壤 ( $10 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 中连续种植 3 批雀麦草 (*Bromus inermis*), 发现雀麦草对土壤中 3 种形态汞的吸收能力不同, 其中对 MMC 的吸收能力最强, 随种植批次增加对形态汞的吸收能力均逐渐下降, 其中植物体中 MMC 含量从 2.0 降低至  $0.2 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ , 而土壤中残留的形态汞主要为非生物可利用性汞; 对不同组织的汞含量分析表明, 雀麦草不同部位对汞的富集能力存在差异: 须根 (最高为  $106.4 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ) > 主根 (最高为  $42.5 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ) > 茎 (最高为  $0.88 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ) > 叶片 (最高为  $0.24 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ), 其中根部对汞的富集能力随土壤剖面深度增加逐渐降低, 但仍远高于土壤中的汞含量。从以上研究可以看出, 含汞污水灌溉或含汞底泥制作肥料用于农业生产都会危害当地农业安全, 植物种类和土壤中汞的形态都制约着植物对污染土壤中汞的吸收能力。

大气汞通过干、湿沉降到达地表, 进入土壤或被植被吸收, 土壤表层的汞化合物还原生成  $\text{Hg}^0$  后又重新释放到大气, 汞在土壤-植物-大气之间的交换过程复杂, 并受不同介质中汞含量的制约和环境的影响。受分析方法和研究手段的限制, 传统研究无法区分汞在土壤-植物-大气间的不同迁移和转化过程。尽管汞同位素示踪技术在地表-大气汞之间的应用才刚起步, 主要就大气干湿沉降汞进入土壤后的迁移和转化过程、植物对大气沉降汞和土壤中汞的吸收机理等开展相关研究, 但目前已经取得一定进展, 如, 发现大气沉降汞进入土壤后的再释放是大气汞循环的一个重要过程, 植物对大气干湿沉降汞的吸收主要是通过叶片而不是根部, 污水灌溉和清淤底泥种植农作物汞的迁移等。汞同位素示踪技术克服了传统方法的局限性, 能够较好的揭示地表-大气间汞的交换过程。

## 2.3 汞在水生生态系统的迁移、转化及生物富集

### 2.3.1 大气沉降汞的迁移和转化

众所周知, 大气汞沉降是洁净地区水体中汞的主要来源, 然而, 由于

分析手段和分析方法的限制, 传统研究极少有文献报道大气汞沉降与水体中溶解态气态汞 (DGM) 之间的关系。单一富集稳定汞同位素应用后, 研究者才弄清大气汞沉降对 DGM 的影响。Poulain 等 (2006) 研究发现, 大气汞沉降的速率与水体中 DGM 浓度呈显著正相关, 但大气汞沉降速率变化不会明显改变大气沉降汞的再释放通量, DGM 向大气的释放通量为大气汞沉降量的 33% ~ 59%; 与之相似, Southworth 等 (2007) 在加拿大的研究也发现夏季 45% 的沉降汞还原生成 DGM 后重新释放到大气中。以上研究表明, 大气中颗粒态汞沉降到水体后, 大约 1/4 ~ 1/2 能够在光照下转化生成  $\text{Hg}^0$  重新返回大气。大气单质汞可以在大气中长距离传输, 而大气汞沉降后的再释放过程可能大大增强了大气汞在全球范围的传输。

大气汞沉降后进入水体, 参与水生生态系统中汞的生物地球化学循环, 利用汞同位素标记技术可以定量示踪沉降汞在水生生态系统中的分配、迁移和形态转化过程。示踪研究已表明, “新”沉降汞活性高、迁移能力强, Karaca 等 (2004) 设计实验箱模拟湖泊环境发现, 氯化汞 ( $^{203}\text{HgCl}_2$ ) 进入水体中的初期, 极易向大气和沉积物迁移, 在 140 h 内即有 1/4 的  $^{203}\text{Hg}^{2+}$  被还原为  $\text{Hg}^0$  释放到大气中, 有 1/2 向沉积物中迁移, 而滞留在水体中的  $^{203}\text{Hg}^{2+}$  仅为 1/4。Orihel 等 (2006) 也报道了沉降汞进入水体后, 在 20 d 左右即可分布在湖泊底泥和生物体内, 部分  $^{202}\text{Hg}^{2+}$  还能发生形态转化生成甲基汞。

1999—2005 年, 美国、加拿大科学家联合开展稳定汞同位素加入实验研究项目 (Mercury Experiment to Assess Atmospheric Loading in Canada and the United States, METAALICUS), 以研究大气汞沉降对大尺度水生环境的影响。研究发现, 森林系统中 “新”沉降汞更易挥发和甲基化, 且易被植物吸收, 沉降汞进入土壤后易被土壤中矿物质吸附固定, 随径流迁移非常微弱, 其中人为添加的单一富集汞同位素在整个夏季共有 8% 释放到大气, 1% 随地表径流流失, 66% 被植被吸收, 而周围环境中仅有 5% 土壤汞被植被吸收 (Hintelmann *et al.*, 2002); 通过在湖面、沼泽湿地和上游坡地中分别添加富集  $^{198}\text{Hg}$ 、 $^{201}\text{Hg}$  和  $^{202}\text{Hg}$  科学家 “原位” 试验研究了光化学反应和生物作用对不同环境中 DGM 生成的贡献和对整个水生生态系统的影响, 结果表明, 水体表层 DGM 主要为无机汞的光致还原, 其中沼泽湿地

DGM 生成速率是湖面的 2 倍; 而水体剖面温跃层下的 DGM 主要为生物还原作用 (Poulain *et al.*, 2006); 通过长期 (5 a) 监测湖泊中鱼体中甲基汞的同位素组成, 项目研究证实直接沉降到水体的汞的生物活性和移动能力最强, 最易生成甲基汞进入食物链, 沉降到沼泽湿地的汞经过长期淋滤能够从土壤中释放出来, 随地表径流进入水体, 对水生环境具有潜在风险, 而上游坡地沉降汞的移动性最弱 (Harris *et al.*, 2007)。

长期以来, 以溶解态和颗粒结合态传输被认为是水体中汞迁移的主要方式, 然而, Babiarz 等 (2003) 利用单一富集稳定汞同位素标记示踪发现, 清洁地区水体中 20% 以上的新沉降汞进入水体胶体相 ( $<0.7 \mu\text{m}$ ) 进行传输, 从而提出了水体中无机汞传输的新途径。

总之, 利用汞同位素标记技术示踪大气汞沉降进入水生生态系统后的迁移和转化过程, 已经获得了许多重要研究成果, 如: 证实“新”沉降大气汞有极强的迁移能力和生物活性; 发现水体中汞在胶体相中传输的新途径; 弄清了大气汞沉降和水中 DGM 生成和释放的关系, 并示踪了水体中汞的迁移途径。以上成果利用传统研究方法均难以得到, 由此可见, 同位素示踪技术在研究大气沉降汞在水体中归趋具有传统研究手段和方法无法比拟的优势。

**2.3.2 沉积物和水体汞的甲基化作用** 沉积物和水体是水生环境中无机汞转化生成甲基汞的重要场所 (Ulrich *et al.*, 2001), 无机汞的甲基化和甲基汞的去甲基化作用共同制约环境中甲基汞的含量。

早在 20 世纪 60 年代, 就有研究者在沉积物中添加无机汞化合物研究汞的甲基化过程 (Jensen & Jernelöv, 1969)。然而, 受到环境中无机汞的强烈干扰, 该方法的示踪能力低、示踪剂加入量大 (可高达数  $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )、破坏原生生态环境, 示踪效果不明显。

20 世纪 80 年代, 研究者尝试添加  $^{203}\text{Hg}$  标记的无机汞化合物, 通过培养一定时间后测定环境中生成的甲基汞 ( $\text{CH}_3^{203}\text{Hg}^+$ ) 的量, 计算无机汞的甲基化速率 (Furutani & Rudd, 1980)。自然环境中放射性汞同位素含量极少, 环境中的汞化合物不会影响放射性汞同位素的分析, 放射性汞同位素标记的示踪能力仅受仪器分析精度和  $^{203}\text{Hg}$  的放射性活度的制约, 减少了示踪剂加入量 ( $\sim \text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ), 降低了试验过程对环境的扰动。同期, 研究者尝试添加  $^{14}\text{C}$  标记的甲基汞 ( $^{14}\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ), 通过分析生成的  $^{14}\text{CH}_4$

或  $^{14}\text{CO}_2$  量, 计算甲基汞的去甲基化速率 (Ramlal *et al.*, 1986)。Korthals 和 Winfrey (1987) 利用  $^{203}\text{Hg}$  和  $^{14}\text{C}$  标记模拟研究了美国 Clara 湖水体和沉积物中无机汞的甲基化速率和甲基汞的去甲基化速率的时空变化。

放射性汞同位素  $^{203}\text{Hg}$  标记为早期开展汞甲基化机理研究提供了手段, 研究者利用  $^{203}\text{Hg}$  标记示踪证实表层沉积物是无机汞甲基化的主要场所, 并示踪了不同环境的无机汞的甲基化速率 (表 1 和表 2)。然而, 放射性汞同位素标记也存在一定局限性, 首先, 商业  $^{203}\text{Hg}$  试剂纯度低, 放射性活度不高, 示踪非污染区无机汞的甲基化速率所需加入的  $^{203}\text{Hg}$  可能远远超出环境中无机汞含量, 会扰动原始生态系统, 抑制汞敏感微生物的活性, 刺激耐汞生物大量繁殖, 进而改变环境中无机汞的甲基化速率; 其次,  $^{203}\text{Hg}$  标记仅能示踪无机汞的甲基化过程, 尽管研究者利用  $^{14}\text{C}$  标记研究甲基汞的去甲基化过程, 然而, 甲基汞分解后生成的  $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$  可能会被水生生物吸收, 导致甲基汞的去甲基化速率估算往往偏低; 第三, 放射性汞同位素存在辐射污染, 对实验条件和人员防护均有严格要求, 限制了其在野外研究中的应用 (Hintelmann *et al.*, 2000)。

近期, 科学家利用中子活化法 (neutron activation) 成功合成了富集放射性汞同位素  $^{197}\text{Hg}$ 。  $^{197}\text{Hg}$  的放射性比活度更高, 替代  $^{203}\text{Hg}$  能够显著降低示踪剂的加入量。实验证实, 51.58% 纯度  $^{196}\text{Hg}$  所制备的  $^{197}\text{Hg}$  其放射性比活度可达野外汞甲基化示踪研究最低限度的 340 倍; 对实际环境示踪研究表明,  $^{197}\text{Hg}$  加入量可低至  $0.05 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$  (沉积物, WS) 和  $10 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$  (水体) (Ribeiro Guevara *et al.*, 2007)。

1997 年, Hintelmann 等 (1997) 在沉积物中同时添加单一富集稳定汞同位素标记的甲基汞 ( $\text{CH}_3^{201}\text{Hg}^+$ ) 和无机汞 ( $^{199}\text{Hg}^{2+}$ ), 用 GC-ACP-MS 同时测定生成的甲基汞同位素  $\text{CH}_3^{199}\text{Hg}^+$  和剩余的  $\text{CH}_3^{201}\text{Hg}^+$  的含量, 计算沉积物中汞的甲基化速率和去甲基化速率。单一稳定汞同位素标记技术应用以来, 研究者才真正实现了同时示踪“真实”环境中无机汞的甲基化和甲基汞的去甲基化过程。

目前, 利用单一富集稳定汞同位素标记研究汞甲基化作用主要方法有野外“原位”培养和室内模拟。野外“原位”培养是将采集的环境样品加入示踪剂后, 放回原采样位置进行一定时间培养后分析

样品中甲基汞同位素含量,计算汞的甲基化/去甲基化速率。由于在“原位”培养过程样品和周围环境的物理化学性质一致,人为加入示踪剂的样品中汞的甲基化和去甲基化速率可以“真实”反映环境无机汞的甲基化和甲基汞的去甲基化作用。而室内模拟是在野外采集样品带回实验室培养或处理后培养,或对某些汞甲基化细菌进行纯培养,加入示踪剂后观察无机汞的甲基化和甲基汞的去甲基化作用。野外环境复杂、环境因子难以控制,实验结果往往受到多种因素的共同影响,而在实验室内可以人为控制某些对汞的甲基化作用影响较大的环境因子,易于进行汞甲基化机理研究。

Hintelmann 等(2000)在室温下对在加拿大 Ranger Lake 和 Vernon Lake 采集沉积物进行培养,证实上层沉积物是汞甲基化作用活跃的部位,培养 7 d 内沉积物中人为加入的无机汞有 8.4% ~ 11.2% 生成甲基汞;与之相似,Lambertsson 等(2001)对北尼亚海沉积物的培养也发现,在培养 10 d 内表层沉积物(10 cm)分别有 3.3% ~ 9.5% 和 37% ~ 80% 发生无机汞的甲基化和甲基汞的去甲基化作用,其中在沉积物 2.5 cm 处无机汞的甲基化和甲基汞的去甲基化速率均最大。孟博(2011)通过人为加入富集 $^{202}\text{Hg}^{2+}$ 和 $\text{Me}^{198}\text{Hg}$ 野外原位培养,估算了我国西南地区乌江流域乌江渡水库沉积物汞的净甲基化速率,其中,乌江渡上游沉积物剖面上汞的净甲基化速率变化较小( $-0.68 \sim 5.3 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ ),中游、下游和大坝净甲基化速率变化较大,分别为 $-0.68 \sim 32$ 、 $-3.2 \sim 32 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ 和 $-4.2 \sim 56 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ ;净甲基化速率在沉积物表层 1 cm 达到最大,5 cm 以下趋于稳定。该研究表明,乌江渡水库沉积物表现为甲基汞的“源”,其中大坝沉积物汞的甲基化能力最强,中、下游次之,上游最弱。

研究者示踪了不同地区、不同环境沉积物中汞甲基化作用。从表 1 可以看出,沉积物中无机汞向甲基汞转化过程大多较为缓慢,通常在 $5\% \cdot \text{d}^{-1}$ 以下;而甲基汞的活性很高,易转化为无机汞;对比不同地区发现,在加拿大沉积物中无机汞的甲基化速率最高,为 $1.2 \sim 1.6\% \cdot \text{d}^{-1}$ ,表明该地区可能汞甲基化微生物活跃,无机汞的甲基化能力强,甲基汞暴露风险高。相比而言,瑞典尼亚海沉积物中无机汞的甲基化速率仅为 $0.27 \sim 0.95\% \cdot \text{d}^{-1}$ ,而甲基汞的去甲基化速率达到 $3.7 \sim 8.0\% \cdot \text{d}^{-1}$ ,表明该地区可能甲基汞的去甲基化作用较强,沉积物甲基汞含量受甲基汞的去甲基化作用影响强烈。有研究证明,实验中培养时间会强烈影响无机汞的甲基化和甲基汞的去甲基化速率结果,Martín-Doimeadios 等(2004)对沉积物连续培养不同时间发现,汞同位素添加后 1 h 内分别有 0.74% 和 1.42% 发生无机汞的甲基化和甲基汞的去甲基化作用,但培养 6 d 后总共仅为 4.11% 和 35.11%。然而,研究者对沉积物的培养时间并没有统一认识,培养时间从数小时至数天不等,造成不同研究成果对比困难。

除沉积物之外,水体也是水生环境中无机汞甲基化的重要场地。科学家通过组织培养、细菌纯培养、水体培养等方式研究了不同水生生态系统中汞的甲基化速率及机理,如表 2 所示,水体中的浮游生物、植物根部附着微生物等都参与水体中无机汞的甲基化作用;水体物理化学条件、微生物和浮游植物种类、富营养化程度等均会影响甲基汞的生成。在厌氧环境、富营养化水体最易发生汞的甲基化;除此之外,微生物组织的结构也影响汞的微生物甲基化过程(Lin & Jay, 2007; Hugué *et al.*, 2010)。Ribeiro Guevara 等(2008)对阿根廷水体的同位素示踪研究

表 1 沉积物中汞的甲基化速率和去甲基化速率

Table 1 Mean methylation and demethylation rates of varied environmental sediments

研究区	示踪同位素/示踪剂	培养时间 (d)	甲基化速率* (% · d <sup>-1</sup> )	去甲基化速率** (% · d <sup>-1</sup> )	参考文献
巴西 Fazenda Ipiranga Lake	$^{203}\text{HgCl}_2$	3	0.25 ~ 0.37	-	Guimaraes <i>et al.</i> , 1998
加拿大	$^{199}\text{Hg}^{2+}/\text{CH}_3^{202}\text{Hg}^+$	7	1.2 ~ 1.6	5.95 ~ 7.54	Hintelmann <i>et al.</i> , 2000
瑞典尼亚海	$^{201}\text{Hg}^{2+}/\text{CH}_3^{198}\text{Hg}^+$	10	0.27 ~ 0.95	3.7 ~ 8.0	Lambertsson <i>et al.</i> , 2001
法国浅海	$^{199}\text{Hg}^{2+}/\text{CH}_3^{201}\text{Hg}^+$	1 (h)	0.74 (% · h <sup>-1</sup> )	1.42 (% · h <sup>-1</sup> )	
		1	3.34	9.10	
		6	0.03	5.85	Martín-Doimeadios <i>et al.</i> , 2004
法国 Thau Lagoon	$^{199}\text{Hg}^{2+}$	1	0.25 ~ 1.32	-	Monperrus <i>et al.</i> , 2007
地中海	$^{199}\text{Hg}^{2+}$	1	0.14 ~ 0.71	-	Ogrinc <i>et al.</i> , 2007
意大利 Venice Lagoon	$^{200}\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	4 (h)	0.04 ~ 0.14 (% · h <sup>-1</sup> )	-	Han <i>et al.</i> , 2011

\* 汞的甲基化速率用人加入无机汞同位素单位时间转化为甲基汞的百分比表示; \*\* 汞的去甲基化速率用人加入甲基汞同位素单位时间转化为无机汞的百分比表示。

表2 不同水体环境中汞的甲基化速率

Table 2 Mean methylation rates of varied aquatic ecosystems.

研究区-系统	示踪同位素/示踪剂	加入量 ( $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ )	培养时间 (d)	甲基化速率 ( $\% \cdot \text{d}^{-1}$ )	参考文献
玻利维亚-洪积平原: 植物根系-附着生物	$^{203}\text{Hg}$	670 ~ 13300	1	27.5 ~ 36.1	Achá <i>et al.</i> 2005
阿根廷-极度贫营养型湖泊: 光合浮游微生物	$^{197}\text{Hg}$	10	3	灭菌+黑暗 $\leq 6$ 灭菌+光照 $\leq 10$ 光照 $\leq 17$	Ribeiro Guevara <i>et al.</i> 2008
纯组织: <i>Desulfovibrio desulfuricans</i>	Hg	50	2	生物膜: 17.3 浮游组织: 6.1	Lin & Jay 2007
加拿大-湖泊: 水体	$^{199}\text{Hg}$	2.4 ~ 7.5	1	0.56 ~ 15.8 最大值: 氧跃层	Eckley & Hintelmann 2006
巴西-Ribeirão das Lajes 水库: 浮游植物	$^{203}\text{Hg}$	1750	4	1.5	Coelho-Souza <i>et al.</i> 2006
巴西-Fazenda Ipiranga 湖: 浮游藻类佛罗里达-人工湿地	$^{203}\text{Hg}$	1534	3	2.2 ~ 3.5	Guimaraes <i>et al.</i> 1998
巴西-富营养化 Lagoinha 湖: 植物-附着生物 种植植物	$^{203}\text{Hg}$ 或 $^{200}\text{Hg}$	456-913	4 ~ 12	17 或 1.5 ~ 7.71.6 0.9 或 0.8	Mauro <i>et al.</i> 2002
水体-氧跃层 地中海: 浅海 深海	$^{199}\text{Hg}$	1 ~ 2	1	0.8 ~ 6.3 0 ~ 0.5	Monperrus <i>et al.</i> 2007
法属圭亚那水库: 生物膜组织 浮游微生物	$^{199}\text{Hg}$	1000	7	生物膜: 0.04 浮游组织: 0.5 生物膜: 0.2	Huguet <i>et al.</i> 2010
河口区生物 加拿大-贫营养型 boreal shield 湖: 石面植物	$^{203}\text{Hg}$	2	48	0.4	Desrosiers <i>et al.</i> 2006

证实: 水体在没有生物参与条件下也能发生汞甲基化, 光照可以促进该途径的甲基汞合成速率; 但微生物活动仍是水体中汞甲基化的主要途径。

一般认为, 硫酸盐还原菌 (SRB)、铁还原菌 (FeRP) 和产甲烷菌 (MPA) 等是参与环境中汞甲基化的主要微生物。为了弄清 3 种微生物在汞甲基化过程中的作用, Avramescu 等 (2011) 添加不同生物抑制剂来抑制不同种类微生物的活性, 并添加单一富集汞同位素示踪汞甲基化速率的变化, 实验发现, SRB 的汞甲基化能力最强, 是环境中重要的汞甲基化微生物; MPA 可以参与甲基汞的去甲基化过程, 将甲基汞转化为无机汞, 降低其生物毒性; 而 FeRP 的活动对甲基汞的去甲基化过程有强烈抑制作用, 导致甲基汞在环境中富集。

文献报道许多环境因子如 DOC、pH、溶解氧、温度和氧化还原电位等, 都可影响水生环境中汞的生物可利用性和微生物活性, 然而关于环境因子对汞的甲基化影响还没有清晰认识。Miskimmin 等 (1992) 利用  $^{203}\text{Hg}$  标记研究表明, 高含量有机质 ( $2600 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 能够抑制水体中汞的甲基化作用, 其机理可能是有机质吸附水体中的无机汞, 降低其生物可利用性; 水体弱酸化 (pH=5) 加快了无机汞向甲基汞的转化速率, 可能增加环境甲基汞暴露

风险。沿海地区潮汐作用使沉积物发生再悬浮, 有可能改变汞与其他基质的结合形态, 增加生物活性, 但对汞的形态转化没有直接影响 (Kim *et al.*, 2006)。Orihel 等 (2006) 利用  $^{202}\text{Hg}$  示踪表明汞沉降速率加快会导致汞的甲基化速率急剧增加, 但对水生系统中汞的循环途径没有明显影响。

尽管汞同位素标记技术已经在汞的甲基化作用研究中得到广泛应用, 然而, 目前该技术还不成熟。首先, 环境的汞含量制约着同位素标记技术中示踪剂加入量, 而研究者对不同环境中示踪剂的加入量还没有统一, 从表 2 可以看出, 不同研究中对汞同位素加入量从  $1 \sim 2 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$  (Monperrus *et al.* 2007) 到  $670 \sim 13300 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$  (Achá *et al.* 2005) 不等, 然而, 高含量汞加入可能会抑制环境中汞敏感型微生物活性, 影响无机汞的甲基化速率。此外, 人为添加的无机汞活性更高、更易甲基化, 汞的形态也会制约汞的生物可利用性, 不同形态无机汞的活性如下:  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 >$  富里酸结合态汞  $>$   $\text{HgS}$ ; 而加入的甲基汞与环境中的甲基汞的活性没有明显差异 (Hintelmann *et al.*, 2000); Hintelmann 等 (2002) 进一步研究发现, “新”添加的汞甲基化速率最高, 随时间增加逐渐降低并趋于稳定。研究认为, 进入水体和沉积物的汞化合物能够迅速被有机质吸附, 并与有

机质的结合不断增强,使  $\text{Hg}^{2+}$  活性和生物可利用性降低 (Hintelmann & Harris 2004)。

利用同位素标记技术可以成功区分无机汞的甲基化和甲基汞的去甲基化过程,对不同作用分别进行示踪,并剔除环境中汞的其他行为的干扰。尽管目前汞同位素示踪技术还不成熟,但该技术为汞的甲基化机理研究奠定了基础,推动了汞甲基化机理研究的发展,随着该技术的完善,其在该领域研究中将得到更广泛的应用。

**2.3.3 汞的生物富集** 在水体或沉积物中生成的甲基汞,经过生物富集和生物放大作用在食物链传递是公认的水生生态系统中甲基汞传递和生物暴露的主要途径。只有弄清水生食物链中甲基汞的传递和富集机理,才能为环境风险评价和环境治理提供科学依据。

利用  $^{203}\text{Hg}$  分别对水体、底泥和饵料中的无机汞和甲基汞进行标记, Wang 等 (1998, 2003) 证实不同营养级生物体对无机汞和甲基汞暴露的途径存在明显差异: 摄食底泥颗粒是低营养级动物 (*Nerels succinea*) 无机汞和甲基汞暴露的主要途径,而对肉食性鱼类 (*Pelctorhinchus gibbosus*) 而言,捕食则是其无机汞和甲基汞暴露的最主要途径。Wang 等 (2010) 以人工养殖的重要鱼类—罗非鱼 (*Oreochromis niloticus*) 为对象,利用  $^{203}\text{Hg}$  示踪研究了养殖过程汞的暴露,研究表明,罗非鱼对食物中甲基汞的吸收能力是无机汞的 3.7 ~ 7.2 倍,而排除速率仅为 14%,摄食是罗非鱼甲基汞暴露的主要方式;除此之外,罗非鱼也能吸收水体中的溶解态甲基汞和无机汞,其对甲基汞的吸收能力是无机汞的 4 倍,吸收速率与水体中溶解汞含量呈线性有关,并受 pH 和 DOC 的影响。以上结果表明,对于肉食性鱼类而言,摄食含甲基汞的饵料是吸收甲基汞的最主要途径,渔业生产只有确保饵料甲基汞含量在安全范围内,才能降低人体健康和生态环境的甲基汞暴露风险。食腐生物被称为环境的“清道夫”,是生态系统的不可缺少的组成部分,而近期对水蛭 (*Percymoorensis marmorata*) 的利用富集单一稳定汞同位素技术示踪的结果发现,食腐生物的摄食过程可以促使鱼体的甲基汞向其体内传递, Sarica 等 (2005) 认为该过程可能会造成甲基汞在水生食物链中循环放大,增强生态环境中甲基汞暴露的风险。

除此之外,水生生物可以直接从水体中吸收的溶解态汞化合物 (Wang *et al.*, 1998)。Lacoue-La-

barthe 等 (2009) 监测沿海地区墨鱼 (*Sepia officinalis*) 胚胎发育过程 (50 d) 对溶解态  $^{203}\text{Hg}$  和  $^{210}\text{Pb}$  的吸收,发现在墨鱼胚胎发育的中后期  $^{203}\text{Hg}^{2+}$  能够穿透蛋壳在胚胎中富集, Lacoue-Labarthe 指出海线沿岸附近动物胚胎孵化过程可能遭受严重的汞暴露风险。

水生生态环境的物理化学性质强烈影响着环境中汞的结合形态,制约汞的生物可利用性,从而影响生物体对形态的吸收。水生环境中汞化合物主要与 DOC 或  $\text{Cl}^-$  结合, Zhong 和 Wang (2009) 利用放射性汞同位素标记技术示踪硅藻 (*Thalassiosira pseudonana*) 的水体中汞化合物的吸收,表明,在以 Hg-DOC 结合态为主的水体中,DOC 的来源和浓度均会制约硅藻对形态汞的吸收;而在以 Hg-Cl 结合态为主的水体中,汞形态是制约生物体对汞吸收的主要因素,但有机质含量也影响汞的生物体对汞的吸收。Kim 等 (2006) 示踪了海岸带潮汐活动对汞的生物可利用性的影响,发现潮汐作用使浅海沉积物发生再悬浮,改变甲基汞在沉积物和水体中的分配平衡,会增加沿海地区生物体甲基汞的暴露风险。

通过添加汞化合物示踪生物体对环境中汞的吸收和富集途径是研究汞在食物链中传递和生物富集的主要手段,相对于传统研究中加入无机汞示踪,利用放射性汞同位素示踪灵敏度高、示踪效果好,  $^{203}\text{Hg}$  标记常常作为示踪剂用于汞的生物富集研究。大量研究成果已表明,放射性汞同位素示踪技术能够成功示踪生物体汞化合物的不同暴露途径,研究环境因素对汞的生物有效性的影响,是研究汞的生物富集机理重要的工具。

### 3 总结与展望

汞同位素标记已经广泛应用在陆地系统中土壤-植物-大气之间汞的迁移与转化过程、水生生态系统大气沉降汞的归趋、汞的甲基化作用及甲基汞的生物富集等领域研究,并取得许多创新成果,大大提高了我们对环境中汞的行为的认识。汞同位素标记技术突破了传统研究方法的局限性,能够轻易地区分环境中汞的不同行为和过程,是汞的迁移和转化动力学研究中不可替代的方法,极大地推动了汞的生物地球化学研究的发展。

目前,汞同位素示踪技术还没有完善,如:人为添加的汞同位素与环境中汞不易完全达到交换平衡;研究者对环境中汞同位素的加入量和培养时间还没有统一认识,“新”加入的汞的活性高,对环境

汞的行为,特别是无机汞的甲基化和甲基汞的去甲基化作用示踪结果的影响较大。但汞同位素标记为示踪研究“真实”环境中汞的动力学过程奠定了基础,在今后的研究中随着该技术的逐步改进和完善,汞的生物地球化学研究亦将得到完善和发展。

#### 参考文献

- 孟 博. 2011. 西南地区敏感生态系统汞的生物地球化学过程及健康风险评估(博士学位论文). 贵阳:中国科学院地球化学研究所.
- Achá D , Iñiguez V , Roulet M , *et al.* 2005. Sulfate-reducing bacteria in floating macrophyte rhizospheres from an Amazonian floodplain lake in Bolivia and their association with Hg methylation. *Applied and Environmental Microbiology* , **71**: 7531–7535.
- Audi G , Bersillon O , Blachot J , *et al.* 2003. The Nubase evaluation of nuclear and decay properties. *Nuclear Physics A* , **729**: 3–128.
- Avramescu ML , Yumvihoze E , Hintelmann H , *et al.* 2011. Biogeochemical factors influencing net mercury methylation in contaminated freshwater sediments from the St. Lawrence River in Cornwall , Ontario , Canada. *Science of the Total Environment* , **409**: 968–978.
- Babiarz CL , Hurley JP , Krabbenhoft DP , *et al.* 2003. Application of ultrafiltration and stable isotopic amendments to field studies of mercury partitioning to filterable carbon in lake water and overland runoff. *Science of the Total Environment* , **304**: 295–303.
- Berglund M , Wieser ME. 2011. Isotopic compositions of the elements 2009 ( IUPAC Technical Report ) . *Pure and Applied Chemistry* , **83**: 397–410.
- Bergquist BA , Blum JD. 2009. The odds and evens of mercury isotopes: Applications of mass-dependent and mass-independent isotope fractionation. *Elements* , **5**: 353–357.
- Caille N , Vauleon C , Leyval C , *et al.* 2005. Metal transfer to plants grown on a dredged sediment: Use of radioactive isotope  $^{203}\text{Hg}$  and titanium. *Science of the Total Environment* , **341**: 227–239.
- Clough R , Belt ST , Evans EH , *et al.* 2003. Investigation of equilibration and uncertainty contributions for the determination of inorganic mercury and methylmercury by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* , **500**: 155–170.
- Coelho-Souza SA , Guimarães JRD , Mauro JB , *et al.* 2006. Mercury methylation and bacterial activity associated to tropical phytoplankton. *Science of the Total Environment* , **364**: 188–199.
- Cohen M , Artz R , Draxler R , *et al.* 2004. Modeling the atmospheric transport and deposition of mercury to the Great Lakes. *Environmental Research* , **95**: 247–265.
- Desrosiers M , Planas D , Mucci A. 2006. Mercury methylation in the epilithon of boreal shield aquatic ecosystems. *Environmental Science and Technology* , **40**: 1540–1546.
- Eckley CS , Hintelmann H. 2006. Determination of mercury methylation potentials in the water column of lakes across Canada. *Science of the Total Environment* , **368**: 111–125.
- Erickson JA , Gustin MS , Lindberg SE , *et al.* 2005. Assessing the potential for re-emission of mercury deposited in precipitation from arid soils using a stable isotope. *Environmental Science and Technology* , **39**: 8001–8007.
- Fry B. 2006. Stable Isotope Ecology. New York: Springer.
- Furutani A , Rudd JWM. 1980. Measurement of mercury methylation in lake water and sediment samples. *Applied and Environmental Microbiology* , **40**: 770–776.
- Graydon JA , Louis VLS , Lindberg SE , *et al.* 2006. Investigation of mercury exchange between forest canopy vegetation and the atmosphere using a new dynamic chamber. *Environmental Science and Technology* , **40**: 4680–4688.
- Guimaraes JRD , Meili M , Malm O , *et al.* 1998. Hg methylation in sediments and floating meadows of a tropical lake in the Pantanal floodplain , Brazil. *Science of the Total Environment* , **213**: 165–175.
- Han S , Gieskes J , Obraztsova A , *et al.* 2011. Relocation effects of dredged marine sediments on mercury geochemistry: Venice lagoon , Italy. *Estuarine , Coastal and Shelf Science* , **93**: 7–13.
- Harris RC , Rudd JWM , Amyot M , *et al.* 2007. Whole-ecosystem study shows rapid fish-mercury response to changes in mercury deposition. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* , **104**: 16586–16591.
- Hintelmann H , Evans RD , Villeneuve JY. 1995. Measurement of mercury methylation in sediments by using enriched stable mercury isotopes combined with methylmercury determination by gas chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* , **10**: 619–624.
- Hintelmann H , Falter R , Ilgen G , *et al.* 1997. Determination of artifactual formation of monomethylmercury ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ) in environmental samples using stable  $\text{Hg}^{2+}$  isotopes with ICP-MS detection: Calculation of contents applying species specific isotope addition. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* , **358**: 363–370.
- Hintelmann H , Harris R. 2004. Application of multiple stable mercury isotopes to determine the adsorption and desorption dynamics of  $\text{Hg}(\text{II})$  and  $\text{MeHg}$  to sediments. *Marine Chemistry* , **90**: 165–173.
- Hintelmann H , Harris R , Heyes A , *et al.* 2002. Reactivity and mobility of new and old mercury deposition in a boreal forest ecosystem during the first year of the METAALICUS study. *Environmental Science and Technology* , **36**: 5034–5040.
- Hintelmann H , Keppel-Jones K , Evans RD. 2000. Constants of mercury methylation and demethylation rates in sediments and comparison of tracer and ambient mercury availability. *Environmental Toxicology and Chemistry* , **19**: 2204–2211.

- Hogg TJ, Bettany JR, Stewart JWB. 1978. The uptake of  $^{203}\text{Hg}$ -labeled mercury compounds by bromegrass from irrigated undisturbed soil columns I. *Journal of Environmental Quality*, **7**: 445-450.
- Huguet L, Castelle S, Schäfer J, et al. 2010. Mercury methylation rates of biofilm and plankton microorganisms from a hydroelectric reservoir in French Guiana. *Science of the Total Environment*, **408**: 1338-1348.
- Jensen S, Jernelöv A. 1969. Biological methylation of mercury in aquatic organisms. *Nature*, **223**: 753-754.
- Karaca F, Ölmez I, Aras N. 2004. Radiotracer method to study the transport of mercury (II) chloride from water to sediment and air. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **259**: 223-226.
- Kim EH, Mason RP, Porter ET, et al. 2006. The impact of re-suspension on sediment mercury dynamics, and methylmercury production and fate: A mesocosm study. *Marine Chemistry*, **102**: 300-315.
- Korthals ET, Winfrey MR. 1987. Seasonal and spatial variations in mercury methylation and demethylation in an oligotrophic lake. *Applied and Environmental Microbiology*, **53**: 2397-2404.
- Lacoue-Labarthe T, Warnau M, Metian M, et al. 2009. Biokinetics of Hg and Pb accumulation in the encapsulated egg of the common cuttlefish *Sepia officinalis*: Radiotracer experiments. *Science of the Total Environment*, **407**: 6188-6195.
- Lambertsson L, Lundberg E, Nilsson M, et al. 2001. Applications of enriched stable isotope tracers in combination with isotope dilution GC-ICP-MS to study mercury species transformation in sea sediments during *in situ* ethylation and determination. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **16**: 1296-1301.
- Lin CC, Jay JA. 2007. Mercury methylation by planktonic and biofilm cultures of *Desulfovibrio desulfuricans*. *Environmental Science and Technology*, **41**: 6691-6697.
- Lindqvist O, Kjell J, Aastrup M, et al. 1991. Mercury in the Swedish environment: Recent research on causes, consequences and corrective methods. *Water, Air, and Soil Pollution*, **55**: 1-261.
- Long SE, Kelly WR. 2002. Determination of mercury in coal by isotope dilution cold-vapor generation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, **74**: 1477-1483.
- Manolopoulos H, Snyder DC, Schauer JJ, et al. 2007. Sources of speciated atmospheric mercury at a residential neighborhood impacted by industrial sources. *Environmental Science and Technology*, **41**: 5626-5633.
- Martín-Doimeadios RC, Tessier E, Amouroux D, et al. 2004. Mercury methylation/demethylation and volatilization pathways in estuarine sediment slurries using species-specific enriched stable isotopes. *Marine Chemistry*, **90**: 107-123.
- Mauro J, Guimaraes J, Hintelmann H, et al. 2002. Mercury methylation in macrophytes, periphyton, and water-comparative studies with stable and radio-mercury additions. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **374**: 983-989.
- Miskimmin BM, Rudd JWM, Kelly CA. 1992. Influence of dissolved organic carbon, pH, and microbial respiration rates on mercury methylation and demethylation in lake water. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, **49**: 17-22.
- Monperrus M, Krupp E, Amouroux D, et al. 2004. Potential and limits of speciated isotope-dilution analysis for metrology and assessing environmental reactivity. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **23**: 261-272.
- Monperrus M, Tessier E, Amouroux D, et al. 2007. Mercury methylation, demethylation and reduction rates in coastal and marine surface waters of the Mediterranean Sea. *Marine Chemistry*, **107**: 49-63.
- Munthe J, Lyven B, Parkman H, et al. 2001. Mobility and methylation of mercury in forest soils development of an *in-situ* stable isotope tracer technique and initial results. *Water, Air, and Soil Pollution: Focus*, **1**: 385-393.
- Ogrinc N, Monperrus M, Kotnik J, et al. 2007. Distribution of mercury and methylmercury in deep-sea surficial sediments of the Mediterranean Sea. *Marine Chemistry*, **107**: 31-48.
- Orihel DM, Paterson MJ, Gilmour CC, et al. 2006. Effect of loading rate on the fate of mercury in littoral mesocosms. *Environmental Science and Technology*, **40**: 5992-6000.
- Perna L, LaCroix-Fralish A, Stürup S. 2005. Determination of inorganic mercury and methylmercury in zooplankton and fish samples by speciated isotopic dilution GC-ICP-MS after alkaline digestion. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **20**: 236-238.
- Poulain AJ, Orihel DM, Amyot M, et al. 2006. Relationship between the loading rate of inorganic mercury to aquatic ecosystems and dissolved gaseous mercury production and evasion. *Chemosphere*, **65**: 2199-2207.
- Ramlal PS, Rudd JWM, Hecky RE. 1986. Methods for measuring specific rates of mercury methylation and degradation and their use in determining factors controlling net rates of mercury methylation. *Applied and Environmental Microbiology*, **51**: 110-114.
- Resano M, Gelaude I, Dams R, et al. 2005. Solid sampling-electrothermal vaporization-inductively coupled plasma mass spectrometry for the direct determination of Hg in different materials using isotope dilution with a gaseous phase for calibration. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **60**: 319-326.
- Ribeiro Guevara S, Queimaliños CP, Diéguez MC, et al. 2008. Methylmercury production in the water column of an ultratrophic lake of Northern Patagonia, Argentina. *Chemosphere*, **72**: 578-585.
- Ribeiro Guevara S, Žižek S, Repinc U, et al. 2007. Novel methodology for the study of mercury methylation and reduction in sediments and water using  $^{197}\text{Hg}$  radiotracer. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **387**: 2185-2197.
- Rodríguez-González P, Marchante-Gayón JM, García Alonso JJ,

- et al.* 2005. Isotope dilution analysis for elemental speciation: A tutorial review. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **60**: 151–207.
- Rutter AP, Schauer JJ, Shafer MM, *et al.* 2011. Dry deposition of gaseous elemental mercury to plants and soils using mercury stable isotopes in a controlled environment. *Atmospheric Environment*, **45**: 848–855.
- Sarica J, Amyot M, Hare L, *et al.* 2005. Mercury transfer from fish carcasses to scavengers in boreal lakes: The use of stable isotopes of mercury. *Environmental Pollution*, **134**: 13–22.
- Slemr F, Brunke EG, Ebinghaus R, *et al.* 2003. Worldwide trend of atmospheric mercury since 1977. *Geophysical Research Letters*, **30**: 1–23.
- Southworth G, Lindberg S, Hintelmann H, *et al.* 2007. Evasion of added isotopic mercury from a northern temperate lake. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **26**: 53–60.
- Stürup S, Hansen HR, Gammelgaard B. 2008. Application of enriched stable isotopes as tracers in biological systems: A critical review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **390**: 541–554.
- Stein ED, Cohen Y, Winer AM. 1996. Environmental distribution and transformation of mercury compounds. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **26**: 1–43.
- Ullrich SM, Tanton TW, Abdrashitova SA. 2001. Mercury in the aquatic environment: A review of factors affecting methylation. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **31**: 241–293.
- Wang R, Wong MH, Wang WX. 2010. Mercury exposure in the freshwater tilapia *Oreochromis niloticus*. *Environmental Pollution*, **158**: 2694–2701.
- Wang WX, Stupakoff I, Gagnon C, *et al.* 1998. Bioavailability of inorganic and methylmercury to a marine deposit-feeding polychaete. *Environmental Science and Technology*, **32**: 2564–2571.
- Wang WX, Wong RSK. 2003. Bioaccumulation kinetics and exposure pathways of inorganic mercury and methylmercury in a marine fish, the sweetlips *Plectorhinchus gibbosus*. *Marine Ecology Progress Series*, **261**: 257–268.
- Zhong H, Wang WX. 2009. Controls of dissolved organic matter and chloride on mercury uptake by a marine diatom. *Environmental Science and Technology*, **43**: 8998–9003.
- 
- 作者简介 包正铎,男,1988年生,硕士研究生,研究方向为汞的环境地球化学。E-mail: bao\_cug@139.com  
责任编辑 魏中青
-