

鲤鱼耳石 Micro-CT 特征与水域中重金属元素响应关系研究

闫丽娜^{1,2} 李胜荣^{1,2} 戎军艳³ 杜凤琴^{1,2}

(1. 中国地质大学 地质过程与矿产资源国家重点实验室, 北京 100083; 2. 中国地质大学 矿物岩石材料开发应用国家专业实验室, 北京 100083; 3. 中国科学院 高能物理研究所核分析技术重点实验室, 北京 100049)

摘要: 将激光剥蚀等离子质谱技术(LA-ICP-MS)及显微 X 射线断层扫描技术(Micro-CT)运用到鲤鱼耳石对水环境中重金属元素的响应关系研究中。LA-ICP-MS 结果表明白洋淀水域鲤鱼耳石中的 Cu 和 Pb 含量大于密云水库相应元素的含量; Micro-CT 数据统计表明白洋淀水域鲤鱼耳石的 Micro-CT 值高于密云水库鲤鱼耳石的 Micro-CT 值。原子序数大的重金属元素 Cu 和 Pb 的富集程度是导致两研究区水域 Micro-CT 值差异的主要原因。耳石中的元素与水体元素具有相似的分佈趋势, 且对水体中的相应元素有明显富集作用。因此, 鲤鱼耳石 Micro-CT 特征与水环境中重金属元素存在一定的耦合关系, 可作为标型特征指示水体中重金属元素信息。

关键词: 鲤鱼耳石; 重金属元素; Micro-CT; LA-ICP-MS

中图分类号: P578.6⁺¹

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2009)06-0599-06

The coupling relationship between the Micro-CT characteristics of carp otolith and the heavy metals in waters

YAN Li-na^{1,2}, LI Sheng-rong^{1,2}, RONG Jun-yan³ and DU Feng-qin^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2. National Laboratory of Mineral Materials, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 3. Key Laboratory of Nuclear Analysis Techniques, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Micro-CT technology and LA-ICP-MS were applied to studying the response relationship between carp otolith and heavy metals in waters. The LA-ICP-MS analysis has revealed that the contents of Cu and Pb of otoliths in Baiyangdian are higher than the contents of corresponding elements of otoliths in the Miyun reservoir, and the Micro-CT data show that the Micro-CT value of otolith from the Baiyangdian is higher than that from the Miyun Reservoir. The authors consider that the contents of Cu and Pb seem to be the main factors responsible for the difference of Micro-CT values of otolith from different waters. Elements in otolith show similar trend and enrichment to the corresponding elements in the water. It is thus inferred that there exists a coupling relationship between heavy metals in water and Micro-CT data, which can be used as a typomorphic characteristic to indicate the information of heavy metals in water.

Key words: carp otolith; heavy metals; Micro-CT; LA-ICP-MS

重金属污染物具有持久性、生物富集性等特点, 能够在水域生物体内的某一组织内累积富集。生物体对污染物的累积与生物体营固环境的性质、强度及作用时间都密切相关, 它可以反映污染物的历史变迁, 记录污染过程, 而且对于监测较低

浓度污染物具有累积效应(段昌群, 2004)。目前国内外多采用海产贝类、双壳类水生生物或鱼体器官组织(如骨骼、肌肉、内脏)等进行水环境监测。利用鲤鱼耳石进行湖泊的水质评价及动态监测具有累积性、灵敏性和经济性等优点, 近年来由

收稿日期: 2009-08-07; 修订日期: 2009-10-27

基金项目: 国家重点基础研究发展“973”计划(2007CB815604); 国家自然科学基金资助项目(40473044)

作者简介: 闫丽娜(1984-), 女, 博士研究生, 主要从事环境与生命矿物学研究; 通讯作者: 李胜荣, E-mail: lshr@cugb.edu.cn.

于水环境污染问题的严峻性,这方面的研究在国内外引起了关注。对鲤鱼耳石的水环境监测研究除了必要的微化学分析外,寻找各类简洁灵敏的标型特征来证实鲤鱼耳石与水体水质存在一定的耦合关系也非常必要。前人对于鲤鱼耳石与水体水质的标型特征有过一定研究,曹焯等(2006)认为热释光曲线特征对鲤鱼生活的水体水质敏感,可以成为水体水质的重要标型,认为主要是水环境中的杂质元素进入耳石产生晶格缺陷而影响热释光曲线特征,但对于具体杂质元素的讨论较少。本文以河北省白洋淀和北京市密云水库的鲤鱼耳石作为主要研究对象,试图寻找鲤鱼耳石 Micro-CT 特征与水体环境中重金属元素之间的内在联系,探索湖库水质评价的一种新的节约型生物矿物学方法。

1 研究区水质概况

白洋淀位于东经 $115^{\circ}38' \sim 116^{\circ}7'$ 、北纬 $38^{\circ}43' \sim 39^{\circ}02'$,是华北平原最大的淡水湖。白洋淀水质污染包括有机物污染(张芸等,1999)和重金属污染(杨卓等,2005)。白洋淀水域底泥重金属含量超标,其平均含量高于河北地区土壤背景值。白洋淀底泥 Cu、Zn、Pb、Cd 四种重金属污染主要呈现出以下特点:上游污染大于下游,0~10 cm 泥层大于 10~20 cm 泥层,离排污口近则污染严重,村落密集、人口稠密的淀区则水质坏、重金属含量高,围拦养鱼甚密、养鸭养蟹多的地方污染会加剧。对 Cu、Zn、Pb、Cd 四种重金属以平均含量作比较,Cu 为河北地区土壤背景值(平原)的 1.01 倍、Zn 为 1.57 倍、Pb 为 5.26 倍、Cd 为 95.01 倍(杨卓等,2005)。

密云水库位于东经 $116^{\circ}50'$ 、北纬 $40^{\circ}23'$,是华北地区最大的山谷型水库(葛晓立等,2003)。库区的重金属含量在丰水期含量明显高于枯水期,说明库区在丰水期存在重金属污染的潜在趋势,但全年的微量重金属元素含量适中(杜桂森等,1999)。

2 鲤鱼耳石内重金属元素富集研究

2.1 研究方法

激光剥蚀等离子质谱(LA-ICP-MS)技术利用 Nd:YAG 或受激准分子激光器来剥蚀待测物体上特定的位置,气化的物质被气流收集并带到等离子体焰炬中被质谱仪分析。该技术检出极限相当低,为 $0.1 \sim 1 \mu\text{g/g}$,可以有效地检出 EPMA 所不能检出的元素,为鲤鱼耳石内部微量元素信息的分析提供了有效的依据。

本次 LA-ICP-MS 实验在西北大学大陆动力学教育部重点实验室完成,对鲤鱼耳石薄片不同环带位置选择直径为 $60 \mu\text{m}$ 的束斑由鲤鱼耳石核部向外环(即鲤鱼耳石的不同生成阶段)尽可能等距离测点,选择白洋淀 2 尾鲤鱼和密云水库 3 尾鲤鱼的 5 个微耳石样品,共计 22 个测试点。

2.2 数据分析处理

对白洋淀水域及密云水库两水域 5 个微耳石样品共打点 22 个,主要测试数据见表 1,研究中主要关注的元素有 ^{52}Cr 、 ^{55}Mn 、 ^{57}Fe 、 ^{65}Cu 、 ^{66}Zn 、 ^{208}Pb 。

对表 1 中关注元素分析表明 ^{52}Cr 、 ^{55}Mn 、 ^{57}Fe 、 ^{65}Cu 、 ^{66}Zn 和 ^{208}Pb 由核部向外环微耳石中元素含量变化趋势并不明显,需要增加样品量进一步研究。如暂时不考虑微耳石由核部向外环的元素含量变化趋势,将每个微耳石的几个测试点的元素含量进行均值处理,进行柱状图分析(图 1),由于 ML-08 样品 ^{52}Cr 、 ^{55}Mn 、 ^{57}Fe 、 ^{65}Cu 和 ^{66}Zn 均低于检出限, ^{208}Pb 也有一点低于检出限,所以此样品数据不参与分析。其中 ^{57}Fe 含量与其他元素相差较大,不宜在柱状图中显示,从表 1 可以看出,白洋淀水域的 ^{57}Fe 含量高于密云水库。由图 1 可以看出, ^{52}Cr 、 ^{55}Mn 和 ^{66}Zn 在两水域微耳石中的含量近于相等,无一定规律,原子序数大的 ^{65}Cu 和 ^{208}Pb 则规律明显,白洋淀水域内的含量大于密云水库相应元素的含量。另外,由图 1 看出,进入微耳石中的重金属元素 ^{52}Cr 、 ^{55}Mn 、 ^{57}Fe 、 ^{65}Cu 、 ^{66}Zn 和 ^{208}Pb 含量随着原子序数的增加存在一定递减的趋势,可能与进入微耳石晶格的方式有关。

3 耳石 Micro-CT 标型研究

3.1 实验条件

Micro-CT 实验在中国科学院高能物理研究所完成,仪器分辨率达 $5 \mu\text{m}$ 。利用工业 CT 进行耳石 Micro-CT 值研究有众多优点:首先,Micro-CT 的空间分辨率大大提高;另外,由于重建后的断层能很好的显示耳石核部及边缘,故可以将取值区域避开核部,即最大可能排除有机质对 Micro-CT 值的影响。

本次扫描耳石样品选自密云水库(M-03 和 M-05)与白洋淀水域(B-04 和 B-05),在电压 100 kV,功率 10 W 条件下扫描样品,探测器帧频 1 fps,扫描 360 幅投影,每幅投影迭加 4 帧,实验中为了降低硬化伪影,在光机前加 1 mm 铝片。对扫描得到了各个耳石样品的投影图进行重建,分别得到其重建断层图。

3.2 数据处理与分析

综合两水域的耳石重建图,均选择重建度较好的 32 层(B-04 选择第 220-251 层,B-05 选择第 180-211 层,M-03 选择第 210-241 层,M-05 选择第 220-251 层)分别进行了区域取值,取值区域设定为 20×20 的矩形框,每个耳石样品选择 3 个 20×20 的矩形框,由于耳石成分中含有 3%(质量分数)的有机质,主要分布在耳石核部,故矩形框的位置避开耳石核部,为了使取值条件一致,矩形框均选择在靠近耳石重建断层图短边一侧。根据不同耳石样品重建后位置的不同,B-04 耳石样品选择取值区域的矩形框分别是(415,240)×(435,260)×(375,222)×(395,242)×(395,238)×(415,258);B-05 耳石样品选择取值区域的矩形框分别是(286,420)×(316,440),

表 1 两水域微耳石不同打点位置微量元素含量对比表

 $\omega_B/10^{-6}$

Table 1 A comparison between trace elements in otoliths from two waters

	^{52}Cr	^{55}Mn	^{57}Fe	^{65}Cu	^{66}Zn	^{208}Pb	^{24}Mg	^{137}Ba
BL-07-01	0.420	0.390	3.060	0.167	0.074	0.110	146.490	0.250
BL-07-02	0.424	0.244	2.830	0.106	0.081	0.035	93.540	0.047
BL-07-03	0.294	0.272	10.680	0.580	0.370	0.096	250.510	0.320
BL-07-04	0.471	0.380	3.540	0.141	0.126	0.046	142.120	0.150
均值	0.402	0.322	5.028	0.138	0.163	0.072	158.165	0.192
BL-10-01	0.448	0.331	<4.670	<0.126	<0.079	0.008	138.230	2.260
BL-10-02	0.190	0.118	<4.900	<0.119	<0.097	0.011	143.500	0.125
BL-10-03	<0.181	0.053	<4.680	0.148	<0.087	0.012	223.780	0.378
BL-10-04	0.284	0.138	<4.360	<0.115	<0.079	0.019	109.970	0.162
BL-10-05	0.250	0.135	<5.030	<0.128	<0.082	0.010	207.480	0.267
均值	0.293	0.155	\	\	\	0.042	164.592	0.638
ML-08-01	<4.130	<1.140	<59.530	<2.430	<2.090	0.021	324.910	1.280
ML-08-02	5.920	1.870	<59.870	<2.550	<1.820	0.025	524.570	4.020
ML-08-03	<5.360	1.690	<77.900	<3.240	<3.060	0.049	729.300	5.020
ML-08-04	<4.750	<1.320	<69.150	<2.700	<2.050	<0.066	686.090	4.880
ML-08-05	<5.080	<1.410	<73.740	<2.980	<2.150	0.170	862.650	5.820
均值	\	\	\	\	\	0.066	625.504	4.204
ML-09-01	0.592	0.209	3.810	0.069	0.430	0.041	189.190	0.600
ML-09-02	0.531	0.460	3.510	0.045	0.125	0.027	249.700	0.122
ML-09-03	0.507	0.162	3.120	0.045	0.075	0.024	244.650	0.430
ML-09-04	0.488	0.314	3.890	<0.032	0.098	0.044	136.600	0.141
均值	0.530	0.286	3.583	0.053	0.182	0.034	205.035	0.323
ML-10-01	0.377	0.090	<4.530	<0.120	<0.073	0.006	202.420	1.000
ML-10-02	0.350	0.230	4.780	<0.106	<0.081	0.003	229.590	0.147
ML-10-03	0.184	0.132	<4.670	<0.118	<0.080	0.011	166.710	0.345
ML-10-04	0.309	0.178	<4.740	<0.113	<0.081	0.037	199.330	0.125
均值	0.305	0.158	\	\	\	0.014	199.513	0.404

注：BL 代表取自白洋淀的鲤鱼耳石样品，ML 代表取自密云水库的鲤鱼耳石样品，\ 表示低于检测线元素未求出平均值。

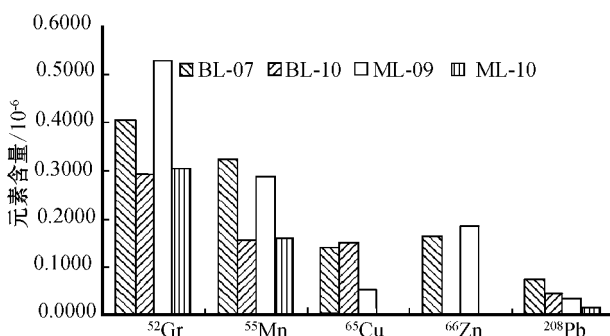


图 1 两水域重金属元素在微耳石中平均含量对比图

Fig. 1 A comparison between the average values of heavy metals in otoliths from the two waters

20 的矩形框内，依次从左、上、右、下位置选取 4 个灰度值即 Micro-CT 值，从白洋淀水域和密云水库的 4 个耳石样品的有效断层中各自选取 32 个连续断层，并依次在 3 个设定取值区域的矩形框内取值。

对以上统计的两水域耳石样品的不同连续断层在同一个取值区域内的 Micro-CT 值进行均值处理，代表每一个重建断层固定取值区域的有效值进行统计分析(表 2)，并将 32 个连续断层在 3 个取值区域内的平均 Micro-CT 值进行折线图对比分析(图 4)。

从图 4 可以看出，在椭圆圈内的是白洋淀水域的各个断层的不同取值区域的平均 Micro-CT 值(以菱形和正方形代表)均大于椭圆圈外密云水库的平均 Micro-CT 值。白洋淀水域耳石样品的 Micro-CT 值在 790~860 之间波动，而密云水库的 Micro-CT 值在 700~800 之间波动。

4 讨论与结论

Micro-CT 实验结果显示：白洋淀水域耳石的各个重建断层不同取值区域的平均 Micro-CT 值均大于密云水库相应取

(270,400)(290,420)(280,375)(300,395);M-03 耳石样品选择取值区域的矩形框分别是(180,118)(200,138)(200,140)(220,160)(220,160)(240,180);M-05 耳石样品选择取值区域的矩形框分别是(275,350)(295,370)(275,330)(295,350)(255,310)(275,330)(图 2,图 3)。在每个 20×

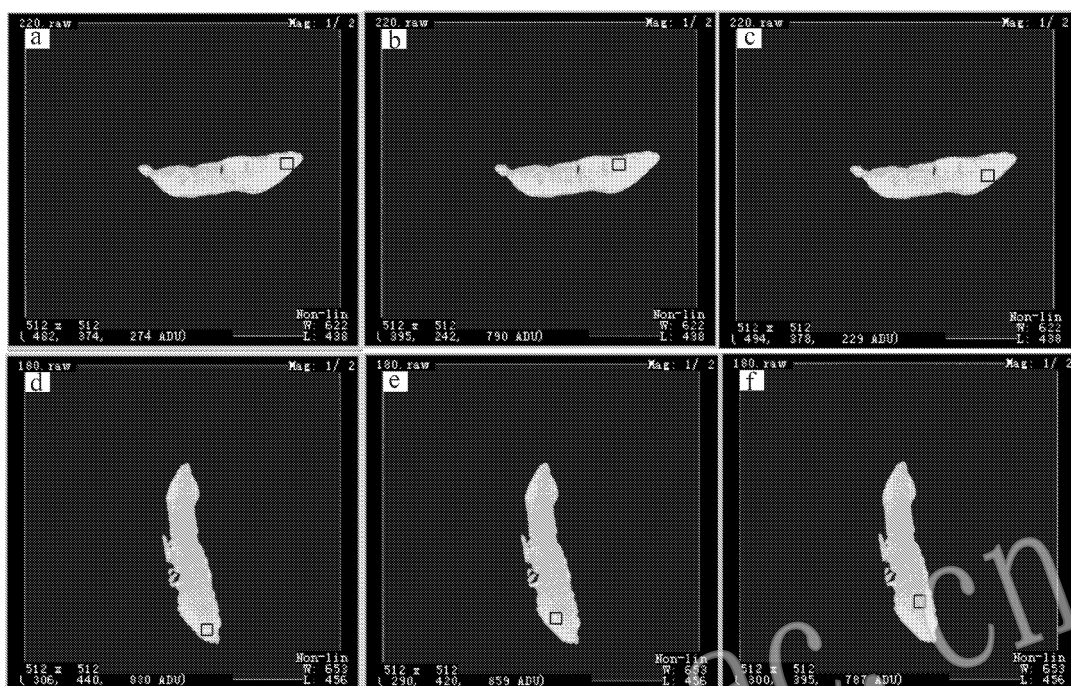


图 2 B-04(a, b, c)和 B-05(d, e, f)耳石样品取值区域图

Fig. 2 Map showing regions for obtaining values of B-04(a, b, c) and B-05(d, e, f)

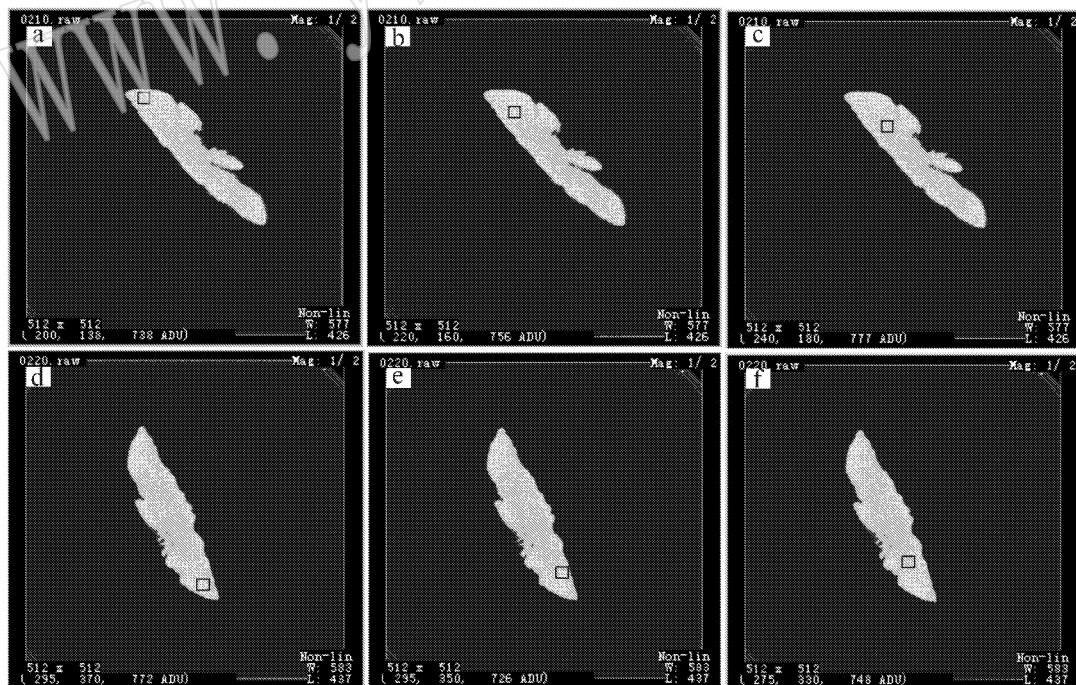


图 3 M-03(a, b, c)和 M-05(d, e, f)耳石样品取值区域图

Fig. 3 Map showing regions for obtaining values of M-03(a, b, c) and M-05(d, e, f)

表 2 两水域耳石样品在 3 个取值区域内的平均 Micro-CT 值

Table 2 The average Micro-CT values of otoliths of the two waters in three regions

断层	B-04			B-05			M-03			M-05		
	1 区	2 区	3 区	1 区	2 区	3 区	1 区	2 区	3 区	1 区	2 区	3 区
1	842	804	816	835	806	795	761	738	739	742	760	736
2	822	820	831	863	836	805	758	735	711	755	748	735
3	832	794	828	858	830	807	735	745	745	744	765	738
4	840	799	816	836	840	801	750	748	746	751	755	737
5	836	812	834	829	848	816	786	743	735	740	745	756
6	832	814	846	844	842	809	773	743	753	752	733	736
7	821	809	833	845	806	820	755	715	731	724	745	726
8	809	824	839	835	840	808	783	747	730	753	754	738
9	845	815	816	827	830	808	752	751	715	735	745	738
10	817	805	832	833	823	802	761	756	709	776	730	754
11	813	817	850	839	830	796	772	743	723	760	751	728
12	827	808	849	838	813	813	760	746	720	756	758	721
13	834	805	837	835	796	800	768	755	748	745	723	729
14	818	811	824	834	804	801	760	745	739	745	748	712
15	815	803	831	847	814	797	753	723	714	746	753	722
16	801	820	810	827	805	806	773	764	744	744	738	713
17	818	829	819	821	812	809	761	758	742	753	752	702
18	814	802	837	832	819	800	752	735	753	784	721	720
19	812	816	816	819	826	810	752	712	763	771	744	717
20	831	810	824	817	790	806	761	732	728	740	727	742
21	815	806	834	811	802	799	771	762	728	764	735	731
22	812	794	826	790	805	811	756	735	733	749	740	746
23	810	800	836	797	809	804	747	740	737	770	739	746
24	819	805	820	796	823	797	776	762	746	772	734	757
25	811	809	796	820	807	784	767	741	759	763	738	732
26	822	806	808	812	797	801	751	742	753	776	745	736
27	820	799	819	811	805	801	745	734	728	766	728	738
28	820	802	819	808	795	808	751	761	735	767	751	722
29	803	804	835	822	793	810	755	755	731	768	744	735
30	812	802	820	843	800	802	731	746	743	757	743	728
31	801	803	821	812	804	811	732	736	728	770	760	721
32	803	799	832	814	805	808	779	731	730	769	745	738

注 B-04 耳石样品的 1 区、2 区、3 区分别代表(415, 240)×(435, 260)、(375, 222)×(395, 242)、(395, 238)×(415, 258); B-05 耳石样品的 1 区、2 区、3 区分别代表(286, 420)×(316, 440)、(270, 400)×(290, 420)、(280, 375)×(300, 395); M-03 耳石样品的 1 区、2 区、3 区分别代表(180, 118)×(200, 138)、(200, 140)×(220, 160)、(220, 160)×(240, 180); M-05 耳石样品的 1 区、2 区、3 区分别代表(275, 350)×(295, 370)、(275, 330)×(295, 350)、(255, 310)×(275, 330)。

值区域的平均 Micro-CT 值。X 射线进入物质后, 会被物质部分吸收, 导致强度减弱。其穿透力不仅与自身能量有关还与被照射物体的密度和厚度有关, 主要与被穿透的物质本身结构和原子性质有关。本次实验电压是 100 kV, 即不同水域耳石样品均在相同条件下扫描, 那么 X 射线能量的衰减只与被照射物体的密度和厚度有关。同一 X 射线对原子序数低的元素所组成的物体贯穿能力较强, 对原子序数较高的元素组成的物体贯穿能力较弱。首先, 核电荷数高的物质, 对 X 射线的电子的吸收力大, 因而它的电子结合能高, X 射线可以很好地被吸收; 其次, 物质密度高, 原子结构紧密, 单个原子与 X 光子发生作用的概率高, 因此对 X 射线的吸收系数大。

笔者对白洋淀和密云水库两水域微耳石进行 LA-ICP-MS 测试结果显示, 两地重金属元素存在一定规律, 即白洋淀水域内的⁶⁵Cu 和²⁰⁸Pb 含量大于密云水库相应元素的含量, 而⁵²Cr、⁵⁵Mn 和⁶⁶Zn 在两水域耳石中的含量近于相等, 无一定规律。另外, 进入耳石中的重金属元素⁵²Cr、⁵⁵Mn、⁵⁷Fe、⁶⁵Cu、⁶⁶Zn 和²⁰⁸Pb 含量随着原子序数的增加存在一定递减的趋势。因此, 白洋淀水域内⁶⁵Cu 和²⁰⁸Pb 含量大于密云水库相应元素的含量是导致两水域 Micro-CT 值存在差异的主要原因。当 X 射线入射过程中与重金属元素碰撞, 如与铅和铜的电子碰撞, 由于铅和铜的原子系数大, 其电子结合能高, 密度高, 原子结构最紧密, X 射线可以被大量吸收, 即对 X 射线的吸收系

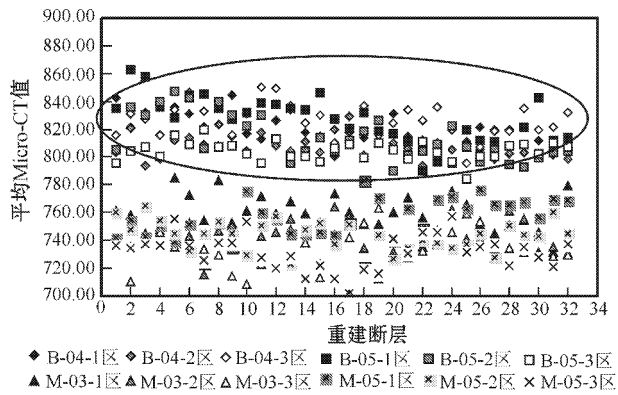


图 4 两水域平均 Micro-CT 值对比图

Fig. 4 A comparison between the average Micro-CT values from the two waters

数大,即 Micro-CT 值高。

前人研究表明,水体中重金属元素可在鲤鱼耳石内得到富集,重金属污染严重的水域相应的鲤鱼耳石内重金属元素含量偏高。对于白洋淀水域和密云水库两个典型水域,杨良峰等(2006)、罗军燕(2006)做过水域水体元素与耳石中元素含量相关性研究,证实重金属元素在耳石中的含量与水体中相应元素存在较好的相关性。利用 Micro-CT 实验数据统计对比可以反映出鲤鱼耳石中原子序数大的重金属元素信息。鲤鱼耳石中的元素与水体元素具有相似的分布趋势,且对水体中相应元素有明显的富集作用。因此,鲤鱼耳石 Micro-CT 特征与水环境中重金属元素存在一定的耦合关系,可作为标型特征指示水体中重金属元素信息。

References

Cao Ye, Li Shengrong, Yang Liangfeng, *et al.* 2006. Thermoluminescence characteristics of otoliths of wild carps (cyprinoid) in the Baiyangdian Lake and the Miyun Reservoir[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 25(5): 450-454 (in Chinese with English abstract).

Du Guisen, Meng Fanyan, Li Xuedong, *et al.* 1999. Water quality and development trend of Miyun reservoir[J]. *Environmental Science*,

20(20): 110-112 (in Chinese). Duan Changqun. 2004. *Environment Biology*[M]. Beijing: Science Press, 1-397 (in Chinese).

Ge Xiaoli, Liu Xiaoduan, Pan Xiaochuan, *et al.* 2003. The geochemical characteristics of water body in Miyun reservoir[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 22(1): 44-48 (in Chinese).

Luo Junyan. 2006. Typomorphic Research on Carps' Otoliths for Fresh Water Quality Evaluation[D]. Beijing: China University of Geoscience (in Chinese).

Yang Liangfeng, Li Shengrong, Luo Junyan, *et al.* 2006. Microchemical characteristics of carp otoliths from two different water environments and their indication significance for environmental changes[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 25(6): 511-517 (in Chinese with English abstract).

Yang Zhuo, Li Guibao, Wang Dianwu, *et al.* 2005. Investigation and assessment on pollution status of heavy metal in sediment of Baiyangdian Lake[J]. *Journal of Agricultural University of Hebei*, 28(5): 20-26 (in Chinese with English abstract).

Zhang Yun, Wang Xiulan and Li Bing. 1999. The pollution mechanism and prevention and control of Baiyangdian[J]. *Water Resources Protection*, 58: 29-32 (in Chinese).

附中文参考文献

曹 焯, 李胜荣, 杨良峰, 等. 2006. 白洋淀和密云水库野生鲤鱼耳石热释光特征研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 25(5): 450-451.

杜桂森, 孟繁艳, 李学东, 等. 1999. 密云水库水质现状及发展趋势[J]. *环境科学*, 20(2): 110-112.

段昌群. 2004. *环境生物学*[M]. 北京: 科学出版社, 1-397.

葛晓立, 刘晓端, 潘小川, 等. 2003. 密云水库水体的地球化学特征[J]. *岩矿测试*, 22(1): 44-48.

罗军燕. 2006. 用于湖库水质评价的鲤鱼耳石热释光标型研究[D]. 北京: 中国地质大学.

杨良峰, 李胜荣, 罗军燕, 等. 2006. 不同水域鲤鱼耳石微化学特征及其环境指示意义[J]. *岩石矿物学杂志*, 25(6): 511-517.

杨 卓, 李贵宝, 王殿武, 等. 2005. 白洋淀底泥重金属污染现状调查及评价研究[J]. *河北农业大学学报*, 28(5): 20-26.

张 芸, 王秀兰, 李 兵. 1999. 白洋淀污染机理及防治探讨[J]. *水资源保护*, 58: 29-32.