

钟顺清, 仇广乐, 孟博. 万山汞矿区水稻吸收无机汞及甲基汞影响因素探讨[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(10): 1946-1952.

ZHONG Shun-qing, QIU Guang-le, MENG Bo. Investigation of the factors affecting the absorption of inorganic mercury and methylmercury by rice in the Wanshan mercury mining area[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(10): 1946-1952.

# 万山汞矿区水稻吸收无机汞及甲基汞影响因素探讨

钟顺清<sup>1,2,3</sup>, 仇广乐<sup>2</sup>, 孟博<sup>2</sup>

(1.传统聚落数字化保护技术湖南省工程实验室, 湖南 衡阳 421002; 2.中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002; 3.衡阳师范学院城市与旅游学院, 湖南 衡阳 421002)

**摘要:**为了探讨贵州万山汞矿区土壤等因素对水稻吸收无机汞和甲基汞的影响,通过在万山坵溪、熬寨、四坑和五坑典型区域采集水稻和土壤样品进行测试,利用相关分析研究了水稻在分蘖期吸收无机汞和甲基汞的影响因素。研究表明水稻根与茎中积累的无机汞含量和土壤中无机汞含量显著正相关( $r=0.987$ 和 $0.786$ ),而叶中无机汞含量与土壤 pH 显著负相关( $r=-0.645$ ),与土壤中总硫显著正相关( $r=0.621$ )。水稻根和叶吸收的甲基汞含量与土壤中甲基汞含量显著正相关( $r=0.710$ 和 $0.599$ ),但与土壤中其他参数没有明显的相关性。坵溪水稻根表铁膜量高于其他区域,根表铁膜吸附无机汞与水稻根吸收无机汞具有显著的正相关关系( $r=0.891$ ),而吸附的甲基汞并没有与根中甲基汞存在相关性。因此,在万山汞矿区,土壤中无机汞和甲基汞含量是影响水稻吸收无机汞和甲基汞的关键因素,同时反映出水稻对甲基汞和无机汞的吸收存在不同的路径。

**关键词:**水稻;汞;万山;甲基汞

中图分类号:S511 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2017)10-1946-07 doi:10.11654/jaes.2017-0489

## Investigation of the factors affecting the absorption of inorganic mercury and methylmercury by rice in the Wanshan mercury mining area

ZHONG Shun-qing<sup>1,2,3</sup>, QIU Guang-le<sup>2</sup>, MENG Bo<sup>2</sup>

(1.Hunan Provincial Engineering Laboratory for Technology of Traditional Settlements Digitalization, Hengyang 421002, China; 2.State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 3.College of City and Tourism, Hengyang Normal University, Hengyang 421002, China)

**Abstract:** The health risk caused by the accumulation of mercury (Hg) and methylmercury (MeHg) in rice grain has gained increasing attention. To investigate the factors that affect the uptake of inorganic Hg and MeHg in rice in the Wanshan mercury mine area of Guizhou Province, rice plant and soil samples were collected at Gou Xi village, Aozhai village, and Sikeng and Wukeng. Using correlation analysis, we investigated the effects of soil factors, such as inorganic Hg and sulfur content, soil pH, total sulfur, organic matter, and MeHg, on the absorption of methylmercury and inorganic mercury by rice at the tillering stage. The results showed that the contents of inorganic Hg in the roots and stems of rice and in soil were positively correlated ( $r=0.987$  and  $0.786$ , respectively). There was a further negative correlation between inorganic Hg in rice leaves and soil pH value ( $r=-0.645$ ), and a positive correlation between inorganic Hg in leaves and total sulfur in soil ( $r=0.621$ ). A positive correlation was also found between the concentration of MeHg in roots and leaves and that in soil ( $r=0.710$  and  $0.599$ , respectively). However, there were no significant correlations with other soil parameters such as total sulfur, inorganic Hg, organic matter, and pH value. The amount of iron plaque on the roots of rice at Gou Xi was greater than that at the other sites, and there was a posi-

收稿日期:2017-04-03 录用日期:2017-06-29

作者简介:钟顺清(1973—),男,湖南新邵人,教授,博士,主要从事重金属污染物及其生物有效性研究。E-mail:shunqingzhong@163.com

基金项目:国家自然科学基金项目(41273152);湖南省自然科学基金项目(14JJ2121);传统聚落数字化保护技术湖南省工程实验室开放基金(C1404)

**Project supported:** The National Natural Science Foundation of China(41273152); The Natural Science Foundation of Hunan Province, China(14JJ2121); Open Fund Project of Hunan Provincial Engineering Laboratory for Technology of Traditional Settlements Digitalization(C1404)

tive correlation between the content of inorganic Hg in roots and the adsorption of iron plaque ( $r=0.891$ ). No similar relationship was detected for MeHg. The findings of this study showed that the content of inorganic Hg and MeHg in the soil was the key factor influencing the absorption of inorganic Hg and MeHg by rice plants in the Wanshan mercury mine area, and indicated that there were different paths for the absorption of inorganic Hg and MeHg in rice.

**Keywords:** rice; mercury; Wanshan; methylmercury

汞是一种毒性很强的重金属污染物,尤其甲基汞的毒性更强。汞矿在我国主要分布在云南、贵州、湖南、广西、重庆、陕西等地,尽管大部分汞矿已经闭坑,但曾经大量开采和冶炼产生的废渣和废水等污染周围农田,有些矿区土壤汞含量介于  $0.10\sim 790\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。我国部分矿区污染土壤生产的稻米甲基汞含量达到了  $180\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,总汞含量达  $569\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,食用稻米成为矿区居民甲基汞暴露的重要途径之一。水稻积累的无机汞和甲基汞产生的健康风险备受关注。研究人员开展了万山汞矿区土壤中汞以及甲基汞的分布特征研究<sup>[3]</sup>,并对土壤中甲基汞含量的影响因素进行了分析,得出了稻田土壤中甲基汞含量与土壤中总汞、总硫、总磷、总氮和有机质显著正相关<sup>[4]</sup>。水稻对汞的积累受哪些因素影响?尹德良等<sup>[5]</sup>研究发现稻米中总汞含量与总硫、总氮、有机质、pH表现出显著的正相关性,与  $\text{SiO}_2$  显著负相关。Meng等<sup>[6]</sup>研究发现土法炼汞区水稻地上部无机汞主要受大气汞的影响,而甲基汞受土壤影响。为了降低稻谷对总汞和甲基汞的积累,减少汞对人体健康的危害,一些学者通过比较不同基因型水稻对汞和甲基汞的吸收特征,筛选出低富集汞和甲基汞的水稻品种<sup>[7-8]</sup>;也尝试通过控制土壤水分<sup>[9]</sup>、添加硒<sup>[10-11]</sup>或生物炭<sup>[12]</sup>等其他农艺措施<sup>[13]</sup>降低水稻中汞和甲基汞含量。贵州万山地形复杂,同时受采矿、冶炼以及尾矿处理等因素影响,土壤性质差异较大。为了揭示稻田土壤环境对水稻吸收和积累无机汞和甲基汞产生的重要影响,笔者对万山汞矿区的垢溪、熬寨和四坑、五坑进行土壤和水稻采样研究,分析影响水稻吸收积累汞和甲基汞的因素,旨在为调控水稻中汞的积累提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 采样区域

2011年8月,选择贵州万山土法炼汞区(垢溪)、熬寨河沿河两岸(熬寨)、尾矿废弃区(四坑和五坑)三类区域(图1),代表万山稻田汞不同的输入途径。垢溪代表土法炼汞的大气汞输入,熬寨代表离矿区较远的灌溉水输入,四坑和五坑代表尾矿处理后灌溉水输

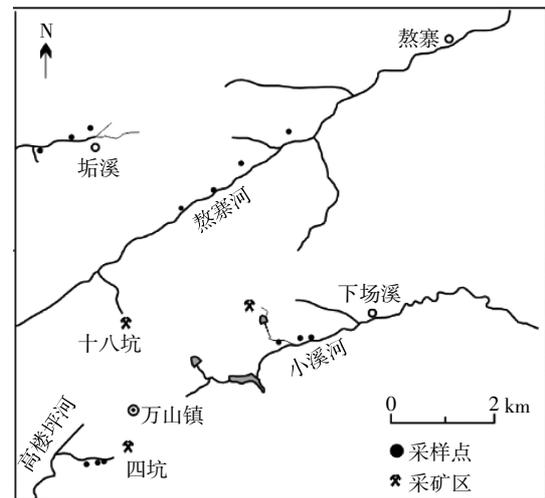


图1 采样点分布图

Figure 1 Sampling sites on the map

入。采集水稻分蘖期的根际土和非根际土,非根际土采自于水稻行距中间表层大约  $0\sim 15\text{ cm}$  土壤,而根际土是将水稻整株拔出抖动后粘附在水稻根系上的土壤。每个样点采集3个样品混合,样品湿重约  $0.4\text{ kg}$ 。将用塑料袋装好的土壤样品迅速用液氮冷冻,放在冷藏采样箱中保存。水稻植株用清水清洗干净后,分为根、茎和叶。用保鲜袋包裹好后放在冷藏箱中保存,回实验室再用去离子水清洗处理。

### 1.2 样品处理与分析

(1)样品冷冻干燥之前储藏在  $-17\text{ }^{\circ}\text{C}$  的冰箱里。经过冷冻干燥后的水稻植物样经研磨器(IKA-ALL basic, IKA, 德国)研磨后过  $100$  目筛备用。经过冷冻干燥后的土壤样品用玛瑙研磨过  $150$  目筛。在整个样品处理过程中,为了减少交叉污染,每处理完一个样品用无水酒精擦拭研钵和杵。

(2)采用柠檬酸钠-碳酸氢钠-连二亚硫酸钠(DCB)法<sup>[14]</sup>提取根表铁膜,将经蒸馏水清洗过的根剪断成约  $1\text{ cm}$  长,称根重约  $1.0\text{ g}$ ,装入  $250\text{ mL}$  三角瓶中,然后依次加入  $0.3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  柠檬酸钠  $40\text{ mL}$ ,  $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的碳酸氢钠  $5\text{ mL}$ ,最后加入  $3\text{ g}$  连二亚硫酸钠,摇匀后在室温( $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ )下振荡  $3\text{ h}$ ,然后将根取出并用蒸馏水淋洗  $3$  次,将淋洗液和提取液转入  $100\text{ mL}$  容量

瓶中,最后定容到刻度。DCB 提取液中汞采用火焰原子吸收(Savant AA, 澳大利亚)法测定。

### (3) 样品分析

植物中甲基汞测定采用溶剂萃取-水相乙基化衍生气相色谱-冷原子荧光(GC-CVAFS)联用法测定<sup>[5]</sup>。称取 0.1~0.2 g(精确至 0.000 1 g)样品置于 50 mL 离心管中;加入 5 mL 25% KOH 溶液;将离心管置于水浴锅或烘箱内充分消解 3 h 以上(消解温度约 75~80 °C);消解完成后,取出离心管冷却至室温,缓慢滴加浓 HCl 约 3~5 mL,调节溶液至酸性(pH 1~2);加入 10 mL 二氯甲烷并称量,密封后充分振荡 30 min,离心(3000 r·min<sup>-1</sup>) 25 min;抽掉上层废液,转移萃取液到 50 mL 离心管内,称重,加入适量超纯水(45 mL);溶液放置 24 h 以上;置于水浴锅内,水浴升温至 50 °C,气化二氯甲烷,用竹签去除气泡,待气泡消失时,升温至 80 °C,吹入 N<sub>2</sub> 约 8 min,以确保萃取液内完全没有二氯甲烷;定容至 50 mL,摇匀待测。

土壤样品中甲基汞测定:称取样品约 0.2 g(精确至 0.000 1 g)置于 30 mL 离心管中;加入饱和硫酸铜溶液 1.5 mL,加硝酸(2.86 mol·L<sup>-1</sup>)7.5 mL,加二氯甲烷 5 mL,称重,振荡 30 min,离心(3000 r·min<sup>-1</sup>) 30 min;抽掉上层废液,转移萃取液到 50 mL 离心管内,称重,加入适量超纯水(45 mL);然后进行反萃取。将离心管置于水浴锅内,水浴升温 50 °C,去除二氯甲烷,用竹签去除气泡,待气泡消失时,升温至 80 °C,吹入 N<sub>2</sub> 约 8 min,以确保萃取液内完全没有二氯甲烷;定容至 50 mL,摇匀待测。

预处理后的样品,经乙基化试剂(四乙基硼化钠)转化为挥发性更强的烷基汞衍生物,经 N<sub>2</sub> 吹扫捕集,将汞富集到 Tenax 管上,经加热装置加热(80~120 °C),释放出的有机汞蒸气被载气(高纯 Ar)载入到气相色谱仪(Brooks Rand, 美国)中,在裂解槽内甲基汞转变为元素汞,之后进入冷原子荧光仪(Brooks Rand model III, Brooks Rand Laboratories, Seattle, 美国),测得结果由积分仪记录,由峰面积计算其含量。质量控制选用海底沉积物标准物质(IAEA433),同时采用加标回收方法,以检验实验分析的准确性,所得回收率在 91%~108%。

植物样品中总汞测定:称取 0.5~1.0 g(精确到 0.000 1 g)样品于 25 mL 比色管中,同时准备样品数量 5% 的空白样品,加入优级纯浓 HNO<sub>3</sub> 和浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的混合酸 10 mL(体积比=4:1),管口放上经酸处理过的玻璃球,在通风橱内 95 °C 水浴消解 3 h。冷却后加

入 0.5 mL BrCl,定容,放置 24 h 后,加入 2~3 滴 25% NH<sub>2</sub>OH·HCl 溶液。经 SnCl<sub>2</sub> 还原-金管富集后采用冷原子荧光仪(检出限为 0.01 ng·mL<sup>-1</sup>)测定。

土壤总汞测定采用王水消解,BrCl 氧化和 NH<sub>2</sub>OH·HCl 还原多余的 BrCl,经 SnCl<sub>2</sub> 还原,使用冷原子吸收测汞仪(F732-S 型双光束数字显示测汞仪,灵敏度不低于 0.1 μg·L<sup>-1</sup>,上海华光仪器仪表有限公司),利用冷原子吸收法进行测定。总汞的质量控制分别采用土壤标准样品(GBW07406)和植物标样柑橘叶(GBW10020)进行控制。

土壤 pH 采用(土:水=1:5) pH 计测定,土壤有机质采用重铬酸氧化外加热法测定,土壤中总硫、总氮的测定采用 CHNS 元素分析仪(vario MACRO cube, 德国)测定,利用标准物质 AP2026,采取每隔 10 个样品插标进行质量控制。

### 1.3 数据处理

无机汞数据通过计算获得(无机汞=总汞量-甲基汞量),数据处理采用 Excel 软件和 SPSS 软件进行分析与处理。相关分析采取双变量相关分析(双尾)和显著性检验(α=0.05)。

## 2 结果与分析

### 2.1 水稻不同器官中的无机汞和甲基汞

水稻分蘖期,对垢溪、熬寨、四坑和五坑采集的水稻植株样品进行分析,结果表明在不同地点水稻根、茎和叶中无机汞含量变化幅度较大(表 1)。在这 3 个区中无机汞含量在水稻各器官中分布呈现为根>叶>茎。根中无机汞含量以垢溪为最低,平均值 1.65 μg·g<sup>-1</sup>,而四坑和五坑最高,均值达到 3.77 μg·g<sup>-1</sup>。茎和叶中无机汞含量以熬寨的水稻为最高,而茎中无机汞含量以垢溪为最低,叶中以四坑和五坑为最低。水稻各器官中甲基汞含量在这三个不同区域呈现根>茎>叶(表 2)。垢溪水稻根、茎中甲基汞的含量高于其他两个区域。由于土壤中无机汞和甲基汞的含量及其植物有效

表 1 水稻分蘖期各器官中无机汞含量

Table 1 Content of inorganic mercury in different part of rice organ in tillering stage(μg·g<sup>-1</sup>)

| 样点    | 根         | 茎         | 叶         |
|-------|-----------|-----------|-----------|
| 垢溪    | 1.65±0.60 | 0.23±0.09 | 1.32±0.62 |
| 熬寨    | 3.29±1.26 | 0.47±0.23 | 2.03±0.61 |
| 四坑和五坑 | 3.77±1.66 | 0.24±0.08 | 0.52±0.11 |

注:表中数据为均值±标准偏差(下同)。

Note: Data shown is mean±SD(the followings are the same).

表2 水稻分蘖期各器官中甲基汞含量

Table 2 Content of methylmercury in different part of rice organ in tillering stage( $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )

| 样点    | 根          | 茎          | 叶          |
|-------|------------|------------|------------|
| 垢溪    | 31.48±6.49 | 17.07±5.65 | 10.36±3.69 |
| 熬寨    | 26.25±7.12 | 12.47±2.55 | 11.72±4.47 |
| 四坑和五坑 | 20.59±8.68 | 10.59±5.58 | 4.95±2.39  |

性差异,水稻各器官中无机汞和甲基汞含量在不同地点差异较大。

## 2.2 根表铁膜对水稻吸收无机汞和甲基汞的影响

在万山汞矿区不同地点,水稻根表铁膜量变化幅度为 $2.7\sim 26.0\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (根干重)。在垢溪、熬寨、四坑和五坑三个区域水稻根表铁膜量分别为( $23.3\pm 3.9$ )、( $6.1\pm 1.5$ )、( $7.8\pm 1.6$ ) $\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (根干重),呈现明显的差异,其中垢溪水稻根表铁膜量最高。水稻根表铁膜量是土壤环境因素对水稻根系作用的结果,充分反映了不同地点的土壤环境差异性。表3是根表铁膜与水稻吸收无机汞和甲基汞相关性分析。水稻根、茎吸收的无机汞量与DCB提取液中无机汞量的相关系数分别为0.891、0.653( $P<0.05$ )。但是相关分析并没有发现水稻根、茎、叶各器官中吸收的甲基汞与DCB提取液中甲基汞具有明显的相关性。反映了根表铁膜对水稻吸

收无机汞和甲基汞的影响可能存在差异性。

## 2.3 土壤因素对水稻吸收无机汞和甲基汞的影响

通过分析水稻各器官中无机汞和甲基汞与土壤一些理化性质参数的关系(表4)发现,水稻根、茎中无机汞的含量与土壤中无机汞含量呈极显著的正相关性,土壤中无机汞含量的高低直接影响水稻根、茎对无机汞的吸收利用。叶中无机汞含量与土壤的pH值呈显著负相关,而与土壤中的总硫却呈显著正相关,反映土壤中较高的硫含量促进无机汞向植物叶中转移。水稻对甲基汞的吸收表现出,水稻根和叶中甲基汞含量与土壤中甲基汞含量呈显著的正相关,但土壤中pH值、有机质、总硫、总氮、无机汞并没有与水稻各器官中甲基汞含量表现出明显的相关性,可见水稻对土壤中甲基汞的吸收利用受各因素的综合影响。

## 3 讨论

### 3.1 土壤环境对水稻吸收无机汞的影响

在万山土法炼汞区(垢溪)、沿河两岸(熬寨)、尾矿废弃区(四坑和五坑)三类区域采集的水稻样品各器官中无机汞的含量差异较大,反映出水稻各器官对无机汞的吸收受土壤环境因素的影响。四坑和五坑尾矿废弃区,稻田土壤中无机汞含量介于 $59.1\sim 621.6$

表3 水稻各器官中甲基汞和无机汞含量与DCB提取液中铁、无机汞和甲基汞之间的相关性

Table 3 The correlation coefficient between inorganic mercury and methylmercury in different parts of rice and amount of iron, methylmercury, and inorganic mercury in extract of DCB

| <i>r</i> |     | DCB 提取液 |       |        | 甲基汞    |        |        | 无机汞    |        |        |
|----------|-----|---------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|          |     | 铁       | 甲基汞   | 无机汞    | 根      | 茎      | 叶      | 根      | 茎      | 叶      |
| DCB 提取液  | 铁   | 1.000   | 0.299 | -0.307 | -0.141 | -0.108 | -0.111 | -0.096 | -0.051 | -0.054 |
|          | 甲基汞 | 0.299   | 1.000 | 0.561  | -0.011 | -0.036 | -0.249 | 0.813* | 0.564* | -0.318 |
|          | 无机汞 | -0.307  | 0.561 | 1.000  | 0.010  | -0.119 | -0.357 | 0.891* | 0.653* | -0.118 |

注:\*表示在0.05水平(双尾)相关性显著。下同。

Note:\* correlation is significant( $P<0.05$ ). The same below.

表4 水稻各器官中无机汞和甲基汞含量与非根际土壤有关参数的相关性

Table 4 The relationship between inorganic mercury and methylmercury in rice and some parameters of soil

| <i>r</i> |   | pH      | 有机质    | 总硫     | 总氮     | 无机汞     | 甲基汞     |
|----------|---|---------|--------|--------|--------|---------|---------|
| 无机汞      | 根 | 0.283   | -0.214 | -0.201 | -0.444 | 0.987** | 0.310   |
|          | 茎 | -0.062  | -0.077 | 0.102  | -0.195 | 0.786** | 0.431   |
|          | 叶 | -0.645* | 0.405  | 0.621* | 0.471  | -0.151  | 0.382   |
| 甲基汞      | 根 | -0.266  | 0.298  | 0.113  | 0.316  | 0.053   | 0.710** |
|          | 茎 | -0.158  | 0.306  | -0.033 | 0.288  | -0.072  | 0.431   |
|          | 叶 | -0.575  | 0.405  | 0.105  | 0.526  | -0.329  | 0.599*  |

注:\*\*表示在0.01水平(双尾)相关性显著。下同。

Note:\*\* indicate that correlation is significant at  $P<0.01$  level. The same below.

$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,而垢溪土壤中无机汞含量  $10.8\sim 14.4\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。水稻对无机汞的吸收很大程度上受土壤无机汞含量的影响,水稻根、茎中无机汞含量与土壤中无机汞含量的相关系数分别是  $0.987^*$  和  $0.786^*$ ,相关分析的结果也证实了土壤中无机汞含量高低直接影响水稻对无机汞的吸收。包正铎等<sup>[3]</sup>研究万山汞矿区污染土壤中汞形态发现残渣态占  $79.65\%$ 、有机结合态占  $19.97\%$ 、氧化态占  $0.31\%$ ,特殊吸附态和溶解与可交换态分别为  $0.04\%$ 和  $0.03\%$ 。土壤 pH 值影响汞的形态,垢溪和熬寨稻田土壤的 pH 值为  $6.70\pm 0.15$ ,而四坑和五坑土壤的 pH 值为  $7.32\pm 0.25$  (表 5),较低的 pH 值更有利于促进汞交换态向溶解态转化。水稻叶中无机汞含量与非根际土 pH 值负相关,可以直接反映 pH 对水稻吸收无机汞的影响。土壤中总硫跟水稻叶中无机汞含量的相关系数达到  $0.621^*$ 。但是何种形态的硫有助于汞向叶片中转移,有待深入研究。

### 3.2 土壤环境对水稻吸收甲基汞的影响

表 2 相关分析表明,水稻根和叶中甲基汞含量与土壤中甲基汞含量的相关系数达到  $0.710^*$  和  $0.599^*$ ,客观反映了水稻中甲基汞主要来源于土壤,这与其他研究者的研究结果<sup>[19]</sup>是一致的。土壤中甲基汞含量的高低是水稻吸收甲基汞的一个非常重要的因素。尽管垢溪稻田土壤中无机汞含量低于四坑和五坑,但是,垢溪稻田土壤中甲基汞含量达到  $1.23\sim 2.88\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ,而五坑土壤中甲基汞含量仅为  $0.53\sim 0.98\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ,Meng

等<sup>[6]</sup>研究发现新沉降的汞易于甲基化形成甲基汞,证实了垢溪土法炼汞产生新沉降的汞有利于土壤中汞甲基化,提高了甲基汞含量。垢溪土壤中有机质含量  $4.2\%\sim 4.6\%$ ,而五坑仅为  $1.7\%\sim 2.5\%$ ,有机质高更有利于汞的甲基化作用,表 6 中甲基汞含量与有机质之间较高的相关性,反映了有机质有助于提高土壤中甲基汞含量<sup>[17-19]</sup>。而总硫在各区域之间差异并不显著(表 5),因此,其与土壤中甲基汞的相关性也不显著。所以,水稻吸收甲基汞的多少关键取决于土壤中甲基汞含量高低。

### 3.3 根表铁膜对水稻吸收无机汞和甲基汞的影响

根表铁膜是水稻长期适应厌氧环境的结果,对重金属的吸收产生重要影响<sup>[20-22]</sup>。研究中发现垢溪水稻根表铁膜的含量是熬寨、四坑和五坑的  $3\sim 4$  倍。垢溪土壤中有机质和总硫含量都高于其他两个区域。表 6 中水稻根表铁膜与土壤有机质、总硫之间具有显著的正相关性,相关系数分别为  $0.653$  和  $0.660$ ,在其他学者研究中也发现有有机质和硫含量高有利于根表铁膜形成<sup>[21,23-24]</sup>。Wang 等<sup>[25]</sup>研究也发现水稻茎、糙米中汞的含量与根表铁膜量呈负相关,表明根表铁膜充当物理屏障层阻止了水稻对汞的吸收。然而,在此调查中并没有发现根表铁膜量与水稻各器官中吸收的无机汞和甲基汞表现明显的相关性。在自然环境条件下,不同区域的土壤性质有较大的差异性(表 5),根表铁膜形成以及其固持的无机汞和甲基汞受到根际

表 5 万山汞矿区水稻非根际土壤部分化学性质

Table 5 Some chemistry characteristics of paddy soil in Wanshan mercury mining area

| 样点    | 甲基汞/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ | 无机汞/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ | 有机质/%                   | 总硫/%                   | 总氮/%                    | pH                     |
|-------|------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|
| 垢溪    | $2.05\pm 0.62\text{a}$             | $12.22\pm 2.04\text{c}$             | $4.38\pm 0.24\text{a}$  | $0.60\pm 0.10\text{a}$ | $0.36\pm 0.04\text{a}$  | $6.70\pm 0.15\text{b}$ |
| 熬寨    | $1.82\pm 0.70\text{a}$             | $65.12\pm 12.82\text{b}$            | $3.91\pm 1.07\text{ab}$ | $0.54\pm 0.15\text{a}$ | $0.33\pm 0.06\text{ab}$ | $6.71\pm 0.10\text{b}$ |
| 四坑和五坑 | $1.33\pm 0.80\text{a}$             | $116.98\pm 23.60\text{a}$           | $2.94\pm 0.77\text{b}$  | $0.42\pm 0.08\text{a}$ | $0.25\pm 0.06\text{b}$  | $7.32\pm 0.25\text{a}$ |

注:表中同列不同字母代表区域间具有显著差异性( $P<0.05$ )。

Note: Different letters in the same column represent significant difference ( $P<0.05$ ).

表 6 水稻根表铁膜量与根际土壤环境主要参数之间的相关性

Table 6 The relationship between amount of iron plaque and some main parameters in soil

| <i>r</i> | 甲基汞    | 无机汞     | 总硫     | 有机质    | pH      | 总氮      | 根表铁膜量  |
|----------|--------|---------|--------|--------|---------|---------|--------|
| 甲基汞      | 1.000  | 0.492   | -0.277 | 0.394  | -0.041  | 0.192   | 0.027  |
| 无机汞      | 0.492  | 1.000   | -0.391 | -0.016 | 0.121   | -0.069  | -0.531 |
| 总硫       | -0.277 | -0.391  | 1.000  | 0.522  | -0.459  | 0.488   | 0.660* |
| 有机质      | 0.394  | -0.016  | 0.522  | 1.000  | -0.746  | 0.943** | 0.653* |
| pH       | -0.041 | 0.121   | -0.459 | -0.746 | 1.000   | -0.848  | -0.487 |
| 总氮       | 0.192  | -0.069  | 0.488  | 0.943  | -0.848  | 1.000   | 0.537  |
| 根表铁膜量    | 0.027  | -0.531* | 0.660* | 0.653* | -0.487* | 0.537*  | 1.000  |

环境,如 pH 值、有机质、硫、氮、汞离子、甲基汞离子以及其他离子的综合影响,比在单一因素差异环境中表现的性质更为复杂。水稻根表固持无机汞的高低直接影响水稻对无机汞的吸收。通过分析根表铁膜固持无机汞离子和水稻根中无机汞的相关性发现,其相关系数为 0.891,而根表铁膜固持的甲基汞与根中甲基汞含量并没有相关性。反映了无机汞和甲基汞进入水稻根系中的路径不同,Meng 等<sup>[26]</sup>的研究也发现了类似的结果。

#### 4 结论

(1) 水稻在分蘖期吸收无机汞和甲基汞主要取决于土壤中的无机汞和甲基汞的含量,土壤的总硫对叶中无机汞积累有积极作用,而土壤 pH 值的升高对水稻叶中无机汞积累有抑制作用。土壤其他因素对水稻吸收甲基汞没有表现出直接的相关性。

(2) 水稻根表铁膜量在万山各个区域差异较大,根表铁膜吸附无机汞量与水稻根中无机汞具有明显相关性,而与水稻根中甲基汞无相关性。反映甲基汞和无机汞进入水稻根中的路径不同。

#### 参考文献:

- [1] 冯新斌,仇广乐,王少锋,等.我国汞矿区人群的无机汞及甲基汞暴露途径与风险评估[J].地球化学,2013,42(3):205-211.  
FENG Xin-bin, QIU Guang-le, WANG Shao-feng, et al. Risk assessments and exposure pathways of inorganic mercury and methylmercury to populations from mercury mining regions in China [J]. *Geochimica*, 2013, 42(3):205-211.
- [2] 袁晓博,冯新斌,仇广乐,等.中国大米汞含量研究[J].地球与环境,2011,39(3):318-323.  
YUAN Xiao-bo, FENG Xin-bin, QIU Guang-le, et al. Mercury concentrations in rice from China[J]. *Earth and Environment*, 2011, 39(3):318-323.
- [3] 包正铎,王建旭,冯新斌,等.贵州万山汞矿区污染土壤中汞的形态分布特征[J].生态学杂志,2011,30(5):907-913.  
BAO Zheng-duo, WANG Jian-xu, FENG Xin-bin, et al. Distribution of mercury speciation in polluted soils of Wanshan mercury mining area in Guizhou[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2011, 30(5):907-913.
- [4] 尹德良,何天容,安艳玲,等.万山汞矿区稻田土壤甲基汞的分布特征及其影响因素分析[J].地球与环境,2014,42(6):703-709.  
YIN De-liang, HE Tian-rong, AN Yan-ling, et al. Distribution and influence factors of methylmercury in paddy soil of Wanshan mercury mining areas[J]. *Earth and Environment*, 2014, 42(6):703-709.
- [5] 尹德良,何天容,安艳玲,等.万山稻米汞含量分布特征及影响因素研究[J].农业环境科学学报,2014,33(6):1082-1088.  
YIN De-liang, HE Tian-rong, AN Yan-ling, et al. Distribution and influencing factors of mercury in rice grains in Wanshan[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(6):1082-1088.
- [6] Meng B, Feng X B, Qiu G L, et al. Distribution patterns of inorganic mercury and methylmercury in tissues of rice (*Oryza sativa* L.) plants and possible bioaccumulation pathways[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2010, 58(8):4951-4958.
- [7] Meng M, Li B, Shao J J, et al. Accumulation of total mercury and methylmercury in rice plants collected from different mining areas in China[J]. *Environmental Pollution*, 2014, 184:179-186.
- [8] Rothenberg S E, Feng X B, Zhou W J, et al. Environment and genotype controls on mercury accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) cultivated along a contamination gradient in Guizhou, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 426:272-280.
- [9] Rothenberg S E, Anders M, Ajami N J, et al. Water management impacts rice methylmercury and the soil microbiome[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 572:608-617.
- [10] Wang Y J, Wei Z B, Zeng Q L, et al. Amendment of sulfate with Se into soils further reduces methylmercury accumulation in rice[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2016, 16(12):2720-2727.
- [11] 李云云,赵甲亭,高愈希,等.根表铁膜的形成和添加硒对水稻吸收转运无机汞和甲基汞的影响[J].生态毒理学报,2014,9(5):972-977.  
LI Yun-yun, ZHAO Jia-ting, GAO Yu-xi, et al. Effects of iron plaque and selenium on the absorption and translocation of inorganic mercury and methylmercury in rice (*Oryza sativa* L.) [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2014, 9(5):972-977.
- [12] Shu R, Wang Y J, Zhong H. Biochar amendment reduced methylmercury accumulation in rice plants[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 313:1-8.
- [13] Yin D L, He T R, Zeng L X, et al. Exploration of amendments and agronomic measures on the remediation of methylmercury-polluted rice in a mercury mining area[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2016, 227:333. doi:10.1007/s11270-016-3014-9.
- [14] Taylor G J, Crowder A A. Use of the DCB technique for extraction of hydrous iron oxides from roots of wetland plants[J]. *American Journal of Botany*, 1983, 70(8):1254-1257.
- [15] 仇广乐,冯新斌,梁 璉,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 Guang-le, FENG Xin-bin, LIANG Lian, 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.
- [16] Meng B, Feng X B, Chen C X, et al. Influence of eutrophication on the distribution of total mercury and methylmercury in hydroelectric reservoirs[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2010, 39(5):1624-1635.
- [17] Alpers C N, Fleck J A, Marvin-Dipasquale M, et al. Mercury cycling in agricultural and managed wetlands, Yolo Bypass, California: Spatial and seasonal variations in water quality[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 484:276-287.
- [18] 冯新斌,陈玖斌,付学吾,等.汞的环境地球化学研究进展[J].矿物岩石地球化学通报,2013,32(5):503-530.

- FENG Xin-bin, CHEN Jiu-bin, FU Xue-wu, et al. Progress on Environmental geochemistry of mercury[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2013, 32(5):503-530.
- [19] 胡海燕, 冯新斌, 曾永平, 等. 汞的微生物甲基化研究进展 [J]. 生态学杂志, 2011, 30(5):874-882.
- HU Hai-yan, FENG Xin-bin, ZENG Yong-ping, et al. Progress in research on microbial methylation of mercury[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2011, 30(5):874-882.
- [20] 丁汉卿, 赖聪玲, 沈 宏. 干湿交替和过氧化物对水稻根表铁膜及养分吸收的影响[J]. 生态环境学报, 2015, 24(12):1983-1988.
- DING Han-qing, LAI Cong-ling, SHEN Hong. Influence of alternative wetting and drying and peroxides on the formation of iron plaque on rice root surface and nutrient uptake[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2015, 24(12):1983-1988.
- [21] 傅友强, 于智卫, 蔡昆争, 等. 水稻根表铁膜形成机制及其生态环境效应[J]. 植物营养与肥料学报, 2010, 16(6):1527-1534.
- FU You-qiang, YU Zhi-wei, CAI Kun-zheng, et al. Mechanisms of iron plaque formation on root surface of rice plants and their ecological and environmental effects: A review[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizer*, 2010, 16(6):1527-1534.
- [22] Li Y, Zhao J T, Zhang B W, et al. The influence of iron plaque on the absorption, translocation and transformation of mercury in rice (*Oryza sativa* L.) seedlings exposed to different mercury species[J]. *Plant and Soil*, 2016, 398(1/2):87-97.
- [23] 杨旭健, 傅友强, 沈 宏, 等. 水稻根表铁膜及其形成的形态、生理及分子机理综述[J]. 生态学杂志, 2014, 33(8):2235-2244.
- YANG Xu-jian, FU You-qiang, SHEN Hong, et al. A review on iron plaque on rice (*Oryza sativa*) root surface and the morphology, physiology and molecular biology of its formation mechanism[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2014, 33(8):2235-2244.
- [24] 刘春英, 陈春丽, 弓晓峰, 等. 湿地植物根表铁膜研究进展[J]. 生态学报, 2014, 34(10):2470-2480.
- LIU Chun-ying, CHEN Chun-li, GONG Xiao-feng, et al. Progress in research of iron plaque on root surface of wetland plants[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2014, 34(10):2470-2480.
- [25] Wang X, Li B, Tam N F, et al. Radial oxygen loss has different effects on the accumulation of total mercury and methylmercury in rice [J]. *Plant and Soil*, 2014, 385(1/2):343-355.
- [26] Meng B, Feng X B, Qiu G L, et al. Localization and speciation of mercury in brown rice with implications for Pan-Asian public health[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(14):7974-7981.

## 更正

本刊2016年第6期《大气CO<sub>2</sub>和O<sub>3</sub>升高对菜地土壤酶活性和微生物量的影响》一文中,第1105页表1数值单位标示有误, NN、TK、AN、DON、DOC、AP单位mg·g<sup>-1</sup>应改为mg·kg<sup>-1</sup>。

特此更正。

本刊编辑部