

赵家印, 王永杰, 钟 寰. 三种修复剂对稻米甲基汞富集的影响研究[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(2): 284–289.

ZHAO Jia-yin, WANG Yong-jie, ZHONG Huan. Effects of three remediation agents on methylmercury bioaccumulation in rice grain[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(2): 284–289.

三种修复剂对稻米甲基汞富集的影响研究

赵家印¹, 王永杰², 钟 寰^{1*}

(1. 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京大学环境学院, 南京 210023; 2. 华东师范大学地理科学学院, 上海 200241)

摘 要:为降低稻田汞(Hg)污染风险,减少稻米中甲基汞(MeHg)的富集,开展了汞污染修复的田间试验,研究3种低成本修复剂(硒肥、秸秆堆肥和甲壳素)施用降低稻米MeHg累积的效果及其可能的作用机理。结果表明:硒肥和秸秆堆肥均显著降低稻米中MeHg的浓度,分别降低35%和52%。同时,在水稻生长前中期(10~80 d),硒肥显著降低土壤MeHg浓度55%~69%;在40~100 d,秸秆堆肥显著降低土壤MeHg浓度45%~64%。此外,秸秆堆肥施用显著降低土壤中MeHg的植物可利用性。甲壳素对土壤MeHg浓度及水稻中MeHg的累积没有显著影响。研究表明,硒肥与秸秆堆肥施用能够显著降低土壤中MeHg浓度,进而导致稻米中MeHg浓度显著降低,表明硒肥与秸秆堆肥应用于稻田土壤汞污染修复具有现实可行性。

关键词:汞污染;稻田;修复;硒肥;秸秆堆肥

中图分类号:S511 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2019)02-0284-06 doi:10.11654/jaes.2018-0696

Effects of three remediation agents on methylmercury bioaccumulation in rice grain

ZHAO Jia-yin¹, WANG Yong-jie², ZHONG Huan^{1*}

(1.State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of Environment, Nanjing University, Nanjing 210023, China; 2.School of Geographic Sciences, East China Normal University, Shanghai 200241, China)

Abstract: In this study, field experiments were conducted to study the effects of three low-cost remediation agents (selenium fertilizer, wheat straw-compost, and chitin) on rice grain methylmercury (MeHg) levels. Additionally, possible mechanisms that lead to a reduction of MeHg in rice tissues were explored. The results showed that selenium (Se) fertilizer and wheat straw-compost amendments significantly decreased the concentration of MeHg in rice tissues, both grain and straw, by 35% and 52%, respectively. MeHg levels in soil decreased by 55%~69% under Se fertilizer amendment during the rice growth period (days 10~80), and decreased by 45%~64% under wheat straw-compost amendment from days 40 to 100. In addition, wheat straw-compost amendment significantly reduced the phytoavailability of MeHg in soil during the rice growth period. However, chitin did not significantly affect MeHg concentration in soil and rice tissues. These results demonstrate that the reduction of MeHg levels in rice tissues could be attributed to decrease MeHg levels and MeHg phytoavailability in paddy soils that result from the use of Se fertilizer or wheat straw-compost amendment. This study provides a scientific reference for reducing MeHg risks in rice paddy fields and suggests that application of Se and/or wheat straw-compost should be considered as a method to remediate MeHg-contaminated paddy soils.

Keywords: mercury pollution; rice paddy soils; remediation; selenium; wheat straw-compost

近年来,稻田土壤汞(Hg)污染越来越受到人们的关注^[1-2]。其重要原因是:(1)稻米极易富集甲基汞(MeHg)^[2];(2)全球40%以上人口以稻米作为主食,尤

其在东亚及东南亚地区。根据原环境保护部和国土资源部调查显示,中国土壤Hg污染点位超标率达1.6%^[3]。由于土壤资源紧缺,很多Hg污染地区(如汞

收稿日期:2018-05-27 录用日期:2018-07-20

作者简介:赵家印(1990—),男,安徽宿州人,硕士研究生,从事汞污染稻田土壤修复研究。E-mail:zhaojiayinok@163.com

*通信作者:钟 寰 E-mail:zhonghuan@nju.edu.cn

基金项目:国家自然科学基金项目(41673075);中国博士后科学基金项目(2017M611493)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China(41673075); The China Postdoctoral Science Foundation(2017M611493)

矿区)仍然进行水稻栽种,导致Hg污染区居民因摄食稻米而MeHg暴露风险大幅增加^[4],由此造成了局部地区较为严重的稻米食品安全问题。另外,即使在非汞矿区,中轻度Hg污染稻田也可能在一定程度上导致稻米总Hg含量超过国家食品安全标准($20 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)。此外,大量研究表明稻米中Hg绝大部分以MeHg形态存在^[2,5]。因此,降低稻米MeHg累积对于减轻稻米MeHg人体暴露风险具有十分重要的意义。

目前,应用于土壤Hg污染修复的方法主要包括物理法、物理化学法以及植物修复法等^[6],但对稻田土壤Hg污染修复仍缺乏有效可行的修复技术,而且已有的修复方法研究大多缺少实际田间试验应用。如已有的盆栽及田间试验表明,土壤中施加一定的硒肥可以显著降低土壤中MeHg浓度,从而降低稻米MeHg富集^[7-9]。另有研究表明,施用有机肥可对重金属的生物可利用性及其在植物体内的累积产生重要影响^[10];甲壳素因其本身含有大量羟基、氨基及乙酰氨基等基团可与重金属络合而被广泛用于修复重金属污染水体^[11]。但是应用有机肥和甲壳素于土壤汞污染修复的研究鲜有报道。

本研究以南京市某地Hg污染稻田为研究对象,研究对比在实际大田环境中3种低成本修复剂硒肥、秸秆堆肥和甲壳素对土壤MeHg和稻米MeHg累积的影响及其可能的作用机理,以期降低稻田Hg风险和保证稻米食品安全提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验田及修复材料

修复试验田位于江苏省南京市某地,该地土壤总Hg及MeHg浓度分别为 $(877 \pm 117) \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 及 $(1.8 \pm 0.3) \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,是由人为污染导致的中轻度Hg污染土壤。该地区农业种植情况为一年两季,稻麦轮作,土壤有机碳含量为 $(3.9 \pm 0.5)\%$,pH为 5.7 ± 0.3 。

试验用硒肥(亚硒酸钠)购于河南博特化工有限公司,甲壳素购于上海生物科技发展有限公司。小麦堆肥秸秆为收集田间小麦秸秆处理所得。具体方法:将收集后的小麦秸秆用去离子水清洗干净,风干粉碎(1~2 cm),然后将其放于黑色塑料容器中,加水密封,避光置于恒温培养箱中(14 d, 30℃)烘干备用。水稻品种为南粳46。

1.2 试验过程

试验共设置4个处理组,每组3个平行。处理组分别为:对照(不加修复剂)组和硒肥、秸秆堆肥、甲壳

素添加组。在试验田将PVC板插入土中深约20 cm,分隔出12个相互独立的 1 m^2 小区,编号1~12,每个小区间隔3 m,以避免小区之间可能的交叉污染。此外,土壤上覆水中的总Hg及MeHg浓度极低(分别小于 $0.05 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 及 $0.05 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$),因此,灌排水对土壤总Hg及MeHg的影响极小,可忽略不计。充分考虑实际生产活动,硒肥的施用量为 $1 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ 亚硒酸钠,以硒计为 $1.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[12],成本约为 $6960 \text{ 元} \cdot \text{hm}^{-2}$ 。堆肥秸秆和甲壳素的施用量均为 $1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$,施肥约为0.20%(质量比)^[13],修复成本分别约为 $1500 \text{ 元} \cdot \text{hm}^{-2}$ 及 $15000 \text{ 元} \cdot \text{hm}^{-2}$ 。计算肥土比均按20 cm深度土层计算,土壤密度假设为 $2.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。施加方法:将亚硒酸钠溶于一定体积的水中,均匀喷洒在试验区(硒肥),堆肥秸秆和甲壳素均匀撒在试验区。施加修复剂后,对土壤耕作层(0~20 cm)进行翻耕,淹水平衡7 d后,插秧。

水稻生长周期内,土壤均处于淹水状态,其他田间管理参照当地农民的种植习惯。分别在0 d(插秧当日)、10 d(分蘖拔节期)、40 d(分蘖拔节期)、80 d(抽穗扬花期)、100 d(灌浆成熟期)和130 d(成熟期),采集土壤表层5~15 cm处土样,样品采集后立即置于50 mL聚丙烯离心管中,密封保存,并置于冰袋中转移至实验室。在实验室中,将离心管转移到厌氧包中(厌氧包充满氮气),分别取出适量的样品于15 mL离心管中,用于分析土壤MeHg浓度和土壤MeHg的萃取效率(植物可利用性)^[14]。在厌氧条件下处理样品,以尽量接近实际稻田土壤厌氧条件,并避免氧化对MeHg萃取效率影响^[14],在水稻成熟期,每个小区随机收集3株水稻的稻米和秸秆(茎和叶)样品,用去离子水清洗干净,烘干(40℃),称质量测定水稻地上部生物量。最后样品粉碎、过筛(100目)用于测定MeHg浓度。

1.3 分析方法

采用美国Brooks Rand MERX全自动甲基汞分析仪测定土壤及植物样品中MeHg。参照美国环境保护署方法1630(USEPA method 1630),该方法已广泛应用于土壤及植物中MeHg浓度的测定^[15-16],方法检出限为 $0.002 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。具体如下:取适量样品于15 mL离心管中,加入2 mL氢氧化钾-甲醇溶液(25%,质量比),超声15 min,涡旋混匀后放于恒温振荡箱中消解约4.5 h($250 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 60℃),冷却定容后,离心(20 min, $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 25℃)过滤上清液。滤液经乙基化反应后上机测试。

MeHg萃取方法:参考已有研究报道方法^[14],使用

硫代硫酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3]$ 萃取法萃取土壤中的 MeHg, 具体为:将约 1 g 新鲜土壤和 2.5 mL 的硫代硫酸铵溶液($2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)混匀于 15 mL 离心管中,置于恒温振荡器振荡大于 12 h($280\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, $25\text{ }^\circ\text{C}$),离心,过滤($0.45\text{ }\mu\text{m}$)后取上清液。上清液及萃取后残态土壤使用上述氢氧化钾-甲醇溶液消解后,上机测试。同时,测定土壤有机质等参数^[16]。

1.4 质量控制与统计分析

采用沉积物标准物质(ERM-CC580)为质控样品,与样品采用相同消解方法,回收率为 83%~109%。土壤 MeHg 萃取方法使用加标回收的方式质控,加标回收率为 88%~110%。硫代硫酸铵萃取 MeHg 与残态 MeHg 加和值与直接测定的土壤 MeHg 浓度比值为 85%~97%。

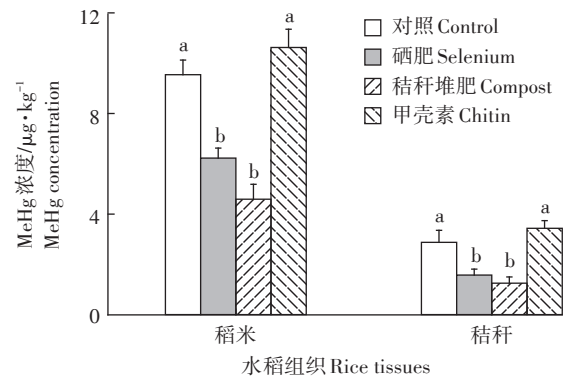
试验结果差异比较均采用单因素方差分析(One-way ANOVA, SPSS16.0)进行统计学检验。

2 结果与讨论

2.1 不同修复剂对水稻地上部 MeHg 累积的影响

收获期,对照、硒肥、秸秆堆肥及甲壳素处理组稻米总 Hg 浓度分别为 (21.1 ± 1.2) 、 (10.4 ± 0.8) 、 $(8.3\pm 1.2)\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $(21.3\pm 1.5)\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。对照组及甲壳素处理组 Hg 浓度均超过国家食品安全标准($20\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[17]。就 MeHg 含量而言,如图 1 所示,修复剂对稻米及秸秆(地上部)MeHg 浓度的影响存在显著差异。相对于对照组,硒肥和秸秆堆肥组均显著降低了稻米和秸秆中 MeHg 浓度($P<0.05$),但两者没有显著差异。硒肥和秸秆堆肥组,稻米 MeHg 浓度分别降低 35% 和 52%,秸秆 MeHg 浓度分别降低 46% 和 57%。甲壳素组水稻地上部 MeHg 浓度与对照组相比,没有显著差异,表明甲壳素对水稻 MeHg 累积的影响可能是微弱的。

表 1 表明:与对照相比,3 种修复剂中秸秆堆肥显



数据表示平均值±标准偏差($n=3$),不同小写字母代表各处理组间差异显著($P<0.05$),下同
Data are shown as mean±standard deviation($n=3$). The different lowercase letters indicate significant differences among different treatments ($P<0.05$). The same below

图 1 水稻地上部各组织(稻米和秸秆)中 MeHg 浓度

Figure 1 Concentrations of MeHg in rice gain and straw

著提高了稻米、秸秆及总地上部生物量(分别增加了 45%、28% 和 38%, $P<0.05$),而硒肥和甲壳素施用仅略微增加了水稻地上部生物量。就水稻地上部 MeHg 累积量而言,各处理组与对照组相比没有显著降低,这表明了秸秆堆肥组中“生物量稀释效应”^[13]可能是导致水稻地上部 MeHg 浓度降低的原因之一。秸秆堆肥作为一种有机肥,可改善土壤理化性质及提高土壤肥力,促进作物生长^[18],最终导致稻米和秸秆中 MeHg 浓度降低。

2.2 不同修复剂对土壤 MeHg 及其植物可利用性的影响

3 种修复剂对土壤 MeHg 浓度的影响同样存在显著差异。如图 2A 所示,水稻生长期间所有处理组土壤 MeHg 变化范围为 $0.38\sim 2.3\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。在水稻生长前期(10~80 d),硒肥组土壤 MeHg 浓度显著降低 55%~69% ($P<0.05$)。在 40~100 d,秸秆堆肥组土壤 MeHg 浓度显著降低(45%~64%, $P<0.05$)。甲壳素施用对土壤 MeHg 浓度没有显著影响。土壤中 MeHg 的

表 1 水稻地上部的生物量及 MeHg 累积量

Table 1 Biomass of rice aboveground tissues and the amount of MeHg in rice aboveground tissues

处理组 Treatments	生物量/ $\text{g}\cdot\text{株}^{-1}$ Biomass/ $\text{g}\cdot\text{plant}^{-1}$			MeHg 累积量/ $\text{ng}\cdot\text{株}^{-1}$ Amount of MeHg bioaccumulation/ $\text{ng}\cdot\text{plant}^{-1}$		
	稻米 Grain	秸秆 Straw	地上部 Aboveground	稻米 Grain	秸秆 Straw	地上部 Aboveground
对照	25.4±2.8a	27.6±0.9a	53.0±2.6a	223±15ab	79±12ab	302±26ab
硒肥	30.6±1.6ab	34.5±4.0ab	65.1±5.3ab	190±10a	54±14a	244±23a
秸秆堆肥	39.8±5.0b	38.3±4.3b	78.1±8.8b	201±50ab	48±17a	249±61ab
甲壳素	30.4±5.7ab	32.7±3.2ab	63.1±8.5ab	323±62b	112±14b	435±73b

注:同列不同小写字母表示处理组间差异显著($P<0.05$)。

Notes: The different lowercase letters in a column indicate significant differences among different treatments at $P<0.05$ level.

硫代硫酸铵萃取效率可以表征土壤中 MeHg 的植物可利用性^[14]。如图 2B 所示,在 10 d 和 100 d,秸秆堆肥组的硫代硫酸铵萃取效率显著降低($P<0.05$),表明秸秆堆肥可能会降低 MeHg 的植物可利用性,进而降低水稻各组织中 MeHg 累积。与对照组相比,硒肥和甲壳素组中 MeHg 的硫代硫酸铵萃取效率没有显著变化。上述结果表明,硒肥和秸秆堆肥在影响水稻 MeHg 累积方面既有相同也有不同,即:秸秆堆肥既降低土壤 MeHg 生成,也降低 MeHg 植物可利用性,而硒肥只影响土壤 MeHg 生成,不影响 MeHg 植物可利用性。土壤中 MeHg 含量及其植物可利用性变化决定着稻米中 MeHg 累积变化。

2.3 不同修复剂降低稻米 MeHg 累积的可能机理

土壤-水稻体系中“汞-硒拮抗”作用为使用硒降低稻米 MeHg 提供了科学理论依据^[19]。如野外调查研究表明,在万山汞矿区,随土壤中硒含量增加稻米中无机汞和 MeHg 含量不断降低^[19];Wang 等^[20]的盆栽试验表明,施加不同剂量的硒($3.0\sim6.0\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$),稻米中 MeHg 的浓度降低最大可达 72%。本试验的研究结果进一步证实了土壤施硒可以有效降低稻米中 MeHg 含量(图 1)。其主要原因可能是硒导致土壤中无机汞的生物可利用性降低,进而降低土壤 MeHg 的生成。在水稻生长期,土壤中高价态的硒(Se^{6+} 或 Se^{4+})在还原条件下转化为低价态硒(Se^0 或 Se^{2-}),并与无机汞结合生成惰性硒化汞^[20],进而降低土壤 MeHg 的生成(图 2A),但是硒的转化并没有改变土壤中 MeHg 的植物可利用性(图 2B)。

多项研究表明,土壤有机质对 Hg 的行为有着十分重要的调控作用。如秸秆直接还田可增加稻米中 MeHg 含量^[16],这可能是秸秆腐解产生大量活性有

机质可促进土壤中汞的甲基化作用所致;有研究表明,有机质降解转化所形成的腐殖质通常会抑制汞的甲基化^[21-22]。本试验中,一方面秸秆堆肥中含有的大量腐植酸等大分子有机质^[23]可能与无机汞络合,从而固定土壤无机汞,降低 MeHg 的生成^[21]。另一方面,在水稻生长期,土壤中硫酸盐还原可能与秸秆堆肥中的腐植酸相互作用生成新还原性有机硫官能团,如巯基等^[23-25],这些还原性有机硫可能显著降低了土壤中 MeHg 的植物可利用性。因此,秸秆堆肥降低水稻组织中 MeHg 浓度可能是缘于腐植酸既抑制了土壤 MeHg 生成,又降低了 MeHg 的植物可利用性。

此外,生物累积因子(BAF,计算方法:130 d 时水稻组织中 MeHg 浓度/130 d 时土壤 MeHg 浓度)结果(图 3A)显示,在硒肥组稻米及秸秆中 MeHg 的生物累积因子显著低于对照组,这表明了在硒肥施用条件下土壤中 MeHg 难以转运到水稻秸秆及稻米中。Zhang 等^[19]研究结果表明,水稻根部形成的硒化汞可能是降低 MeHg 或无机汞转运的主要原因之一。Wang 等^[20]盆栽试验结果表明,土壤施硒对 MeHg 在水稻各组织中的分配有一定的影响,如土壤施硒略微增加 MeHg 在水稻根部的分配比例。因此,硒肥施用条件下 BAF 的降低可能是水稻根部“汞-硒拮抗”作用的结果。但是,稻米和秸秆 MeHg 浓度与土壤中硫代硫酸铵萃取浓度的相关性(图 3B)表明,土壤中 MeHg 含量及植物可利用性很大程度决定了稻米 MeHg 浓度。

3 结论

(1)施用一定量的硒肥及秸秆堆肥可显著降低稻米中 MeHg 的累积,而施用甲壳素对水稻中 MeHg 累

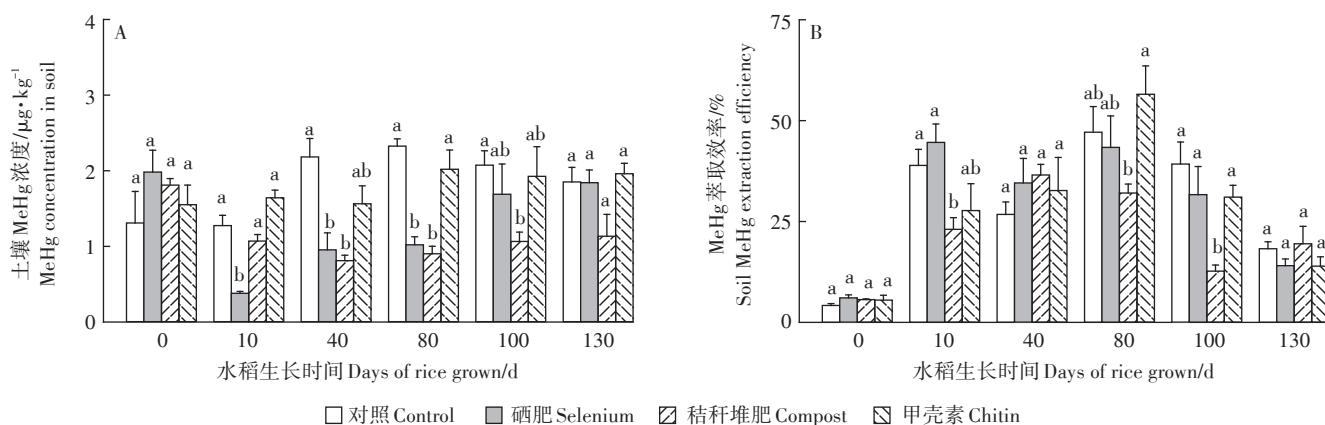


图2 水稻生长期不同处理组土壤 MeHg 浓度(A)及其萃取效率(B)变化

Figure 2 Concentrations of MeHg(A) and MeHg extraction efficiency(B) in paddy soil during rice cultivation

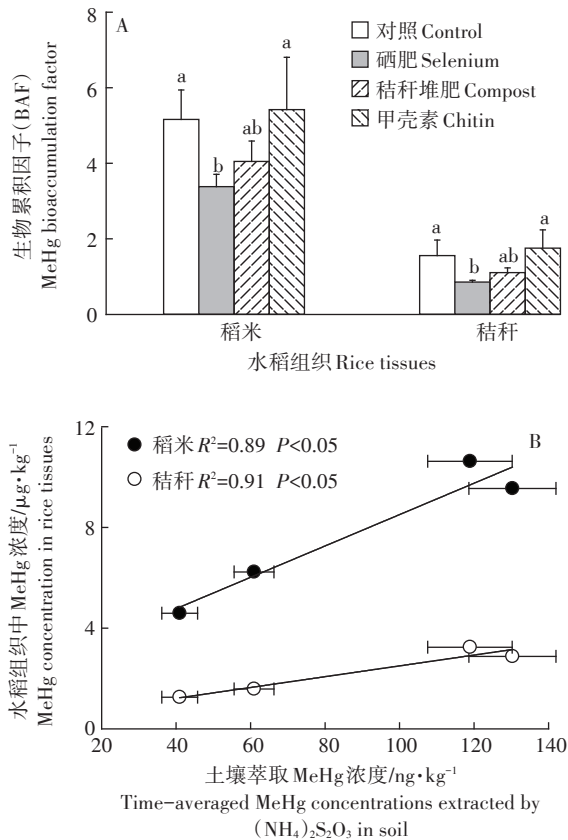


图3 水稻地上部各组织(稻米及秸秆)中MeHg的生物累积因子(A)及其MeHg浓度与土壤平均可萃取MeHg浓度(10~130 d)的线性关系(B)

Figure 3 The MeHg bioaccumulation factors (BAFs) of rice grain and straw (A) and the relationship (B) between MeHg levels in rice aboveground tissues and the time-averaged MeHg concentrations extracted by $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ in soil (days 10~130)

积没有显著影响。因此,稻田汞污染修复中可考虑硒肥和秸秆堆肥及两者的联合施用技术,并进一步检验这两种修复剂的长期有效性。

(2)施加硒肥和秸秆堆肥降低稻米中MeHg累积的主要原因有:一方面,硒和秸秆腐殖质降低土壤中无机汞活性,进而降低MeHg浓度,最终导致稻米MeHg累积降低。另一方面,秸秆腐殖质降低土壤中MeHg植物可利用性及水稻根部发生“汞-硒拮抗”作用可能在降低稻米中MeHg的累积方面起到一定作用。

参考文献:

[1] Zhang H, Feng X B, Larssen T. In inland China, rice, rather than fish, is the major pathway for methylmercury exposure[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2010, 118(9):1183-1188.
[2] Zhang H, Feng X B, Larssen T. Bioaccumulation of methylmercury versus inorganic mercury in rice (*Oryza sativa* L.) grain[J]. *Environmental*

Science and Technology, 2010, 44(12):4499-4504.
[3] Shu R, Wang Y J, Zhong H. Biochar amendment reduced methylmercury accumulation in rice plants[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 313:1-8.
[4] Qiu G L, Feng X B, Wang S. Environmental contamination of mercury from Hg-mining areas in Wuchuan, northeastern Guizhou, China[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 142(3):549-558.
[5] Meng B, Feng X B, Qiu G L. 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.
[6] 马跃峰, 武晓燕, 薛向明. 汞污染土壤修复技术的发展现状与筛选流程研究[J]. *环境科学与管理*, 2015, 40(12):107-111.
MA Yue-feng, WU Xiao-yan, XUE Xiang-ming. Present situation and screening strategies of remediation technology for mercury-contaminated soil[J]. *Environmental Science and Management*, 2015, 40(12):107-111.
[7] Wang Y J, Dang F, Zhao J T. Selenium inhibits sulfate-mediated methylmercury production in rice paddy soil[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 213:232-239.
[8] Wang X, Tam N F Y, Ye Z H, et al. Selenium addition alters mercury uptake, bioavailability in the rhizosphere and root anatomy of rice (*Oryza sativa*) [J]. *Annals of Botany*, 2014, 114(2):271-278.
[9] Li Y F, Zhao J T, Li Y Y, et al. The concentration of selenium matters: A field study on mercury accumulation in rice by selenite treatment in Qingzhen, Guizhou, China[J]. *Plant and Soil*, 2015, 391(1):195-205.
[10] Li P, Wang X, Zhang T. Effects of several amendments on rice growth and uptake of copper and cadmium from a contaminated soil[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2008, 20(4):449-455.
[11] Wan Ngah W S, Teong L C, Hanafiah M A K M. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 83(4):1446-1456.
[12] Wang Y J, Wei Z B, Zeng Q L. Amendment of sulfate with Se into soils further reduces methylmercury accumulation in rice[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2016, 16(12):2720-2727.
[13] Zhu H K, Zhong H, Evans D. Effects of rice residue incorporation on the speciation, potential bioavailability and risk of mercury in a contaminated paddy soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 293:64-71.
[14] Zhu D W, Zhong H, Zeng Q L. Prediction of methylmercury accumulation in rice grains by chemical extraction methods[J]. *Environmental Pollution*, 2015, 199:1-9.
[15] Liu Y R, Dong J X, Han L L. Influence of rice straw amendment on mercury methylation and nitrification in paddy soils[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 209:53-59.
[16] Zhu H K, Zhong H, Wu J L. Incorporating rice residues into paddy soils affects methylmercury accumulation in rice[J]. *Chemosphere*, 2016, 152:259-264.
[17] 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 con-

- centrations in rice from China[J]. *Earth and Environment*, 2011, 39(3):818-823.
- [18] 刘利杉, 黄 运, 黄楚瑜, 等. 水溶性有机肥料对水稻产量和镉吸收的影响[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(5):826-831.
- LIU Li-shan, HUANG Yun, HUANG Chu-yu, et al. Effects of water-soluble organic fertilizer on yield of rice grain and cadmium absorption in rice grain and straw[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(5):826-831.
- [19] Zhang H, Feng X B, Zhu J, et al. Selenium in soil inhibits mercury uptake and translocation in rice(*Oryza sativa* L.) [J]. *Environmental Science and Technology*, 2012, 46(18):10040-10046.
- [20] Wang Y J, Dang F, Zhong H, et al. Mechanistic understanding of Me-Hg-Se antagonism in soil-rice systems: The key role of antagonism in soil[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6:19477.
- [21] Skjellberg U. Competition among thiols and inorganic sulfides and polysulfides for Hg and MeHg in wetland soils and sediments under suboxic conditions: Illumination of controversies and implications for MeHg net production[J]. *Journal of Geophysical Research Biogeosciences*, 2008, 113(4):G00C03.
- [22] Bravo A G, Bouchet S, Tolu J, et al. Molecular composition of organic matter controls methylmercury formation in boreal lakes[J]. *Nature Communications*, 2017, 8:14255.
- [23] 吴景贵, 吕 岩, 王明辉, 等. 有机肥腐解过程的红外光谱研究[J]. 植物营养与肥料学报, 2004, 10(3):259-266.
- WU Jing-gui, LÜ Yan, WANG Ming-hui, et al. Study on decomposition of organic fertilizers by FTIR[J]. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 2004, 10(3):259-266.
- [24] Hsu-Kim H, Kucharzyk K H, Zhang T, et al. Mechanisms regulating mercury bioavailability for methylating microorganisms in the aquatic environment: A critical review[J]. *Environmental Science and Technology*, 2013, 47(6):2441-2456.
- [25] 张云青, 张 涛, 苏德纯, 等. 畜禽粪便有机肥中重金属在不同农田土壤中生物有效性动态变化[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(1):87-96.
- ZHANG Yun-qing, ZHANG Tao, SU De-chun, et al. Bioavailability dynamics of heavy metals in livestock and poultry manure added to different farmland soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(1):87-96.