# 万山稻米汞含量分布特征及影响因素研究

尹德良1,何天容1\*,安艳玲1,罗光俊1,阳 许1,陈 筠2

(1.贵州大学喀斯特环境与地质灾害防治教育部重点试验室,贵阳 550025;2.贵州大学资源与环境工程学院,贵阳 550025)

摘 要:运用冷原子荧光技术(CVAFS)对贵州万山汞矿区主要河流范围内稻米总汞(THg)含量进行了测定,并从区域层面对稻米 THg 的分布特征及影响因素进行了研究。结果表明:万山汞矿区主要流域内稻米 THg 含量范围为 2.838~295.534 ng·g<sup>-1</sup>,平均含量为 50.819 ng·g<sup>-1</sup>,67.5%的样品已经超出 GB 2762—2005 中所规定的粮食污染物限量标准 20 ng·g<sup>-1</sup>(总汞)。在水平空间分布上,6 个检 测区域的稻米 THg 含量均随着与汞矿核心区距离加大而降低,但是不同区域之间的降低变化幅度不尽相同。通过对稻米 THg 与土 壤 THg、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、总铁(TFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、总硫(TS)、总磷(TP)、总氮(TN)、有机质、pH 进行相关性分析发现,稻米 THg 与 TS、TN、有机质、pH 表现出显著的正相关性,与 SiO<sub>2</sub> 显著性负相关,但未发现与土壤 THg 之间有显著的相关性。

关键字:万山;汞矿区;稻米总汞;土壤性质;相关性

中图分类号:X131.3 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2014)06-1082-07 doi:10.11654/jaes.2014.06.004

#### Distribution and Influencing Factors of Mercury in Rice Grains in Wanshan

YIN De-liang<sup>1</sup>, HE Tian-rong<sup>1\*</sup>, AN Yan-ling<sup>1</sup>, LUO Guang-jun<sup>1</sup>, YANG Xu<sup>1</sup>, CHEN Jun<sup>2</sup>

(1.The Key Laboratory of Karst Environment and Geohazard Prevention, Ministry of Education, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 2.College of Resources and Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

**Abstract**: Total mercury(THg) concentrations in rice grains from Wanshan, Guizhou province, which was impacted by Hg mining, were measured using a CVAFS method. THg concentrations in the rice grains showed a clear spatial pattern and were highly related to the inputs of Hg derived from mining. Concentrations of THg in rice grains in major basins of Hg mining ranged from 2.8  $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$  to 295  $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$  with an average of 50.8  $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ . Approximate 67.5% of rice samples showed THg concentrations exceeding the national standards (THg=20  $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ). Rice THg concentrations tended to decrease from central Hg-mined areas to less polluted ones. However, the decreasing rates of THg concentrations in rice were quite different in the six areas. Rice THg concentrations were significantly positively correlated with TS, TN, organic matter, and pH, but negatively with SiO<sub>2</sub>. Rice THg had no correlation with soil THg concentrations.

Keywords: Wanshan; Hg-mining areas; rice THg ; soil properties; correlation

汞(Hg)是一种机体非必需有毒重金属元素,生物机体对其具有积累性和神经毒性等特殊的响应机制,已经成为最受全球关注的环境污染物之一。万山 汞矿区位于贵州东部边缘,曾是中国最大的汞工业生 产基地,随着汞资源的逐渐枯竭,2002年政策性闭 坑。长期的开采和冶炼活动特别是传统的土法炼汞导 致汞矿区及其流域生态环境受到不同程度污染。据相 关研究报道,万山汞矿区稻米 THg 浓度高达 569 ng·g<sup>-1(1)</sup>,而且大米消费是当地居民迄今为止最重要的甲基汞(MeHg)暴露途径<sup>[2]</sup>。

近几年不同领域对万山水稻 Hg 污染做了不少 研究工作,取得了许多卓有成效的成果。大部分研究 工作集中在水稻植株各部位 Hg 和 MeHg 的含量及分 布特性上<sup>[1,3-6]</sup>,植物的生存依赖于土壤环境,目前已有 研究报道土壤硒显著影响了水稻对 Hg 的吸收<sup>[7]</sup>。本 研究在稻米 Hg 水平空间分布的基础上,从土壤本身 特性上探寻汞矿区稻米 Hg 含量的影响因子,建立起 稻米 Hg 和土壤基本性质之间的联系,以便为有效地 降低稻米 Hg 含量提供基础理论依据。

收稿日期:2013-10-28

基金项目:贵州省地勘基金公益项目(黔国土资地勘函[2011]313号);贵 州省科技厅重点实验室建设项目(黔科合计Z字[2012]4012) 作者简介:尹德良(1987—),男,硕士研究生,研究方向为环境污染控

**旧有間方:**デ徳夜(1967年),カ,岐上朝元主,朝元方西方が現得来在 制。E-mail:yindeliang2008@163.com

<sup>\*</sup>通信作者:何天容 E-mail:hetianrong@139.com

## 1 材料与方法

### 1.1 样品采集及处理

采样地点位于贵州省万山区(图1),万山属于典 型喀斯特岩溶地貌,可用耕地少,且稻田主要沿河流 分布。2012年9月沿贯穿万山区的6条主要河流高 楼坪(GLP)、梅子溪(MZX)、黄道河(HDH)、大水溪 (DSX) 以及 2011 年从铜仁市划归万山区的瓦屋坪 (WWP)和垢溪(GX)采集稻米和相应土壤样品各 121 个,其坐标分布如下:GLP(N:27°30'50.16"~27°30' 39.85", E:109°11'55.22"~109°10'26.17"); MZX(N:27° 32'53.381"~27°35'40.084", E:109°12'17.002"~109°17' 04.914"); HDH (N:27°30'46.20"~ 27°26'49.03", E: 109°14′00.11″~109°16′11.87″); DSX(N:27°32′11.29″~ 27°32′05.38″, E:109°14′06.94″~109°18′26.53″); WWP (N:27°37′18.024″~27°37′13.388″, E:109°16′51.884″~ 109°21′28.511″);GX(N:27°33′50.038″~27°33′45.849″, E:109°11′28.407″~109°09′59.242″) GLP DSX HDH MZX、GX、WWP 分别布设采样点 35、24、20、19、11、 12个,这些河流源头分布有典型的矿坑(四坑、十八 坑、六坑、五坑等),大水溪上游还有沉淀池和尾矿库。

沿河流布设采样点,准确记录 GPS 坐标,在每个 点采用梅花采样法采集稻田土壤、稻米样品,尽最大 程度保证采样的可靠性。土壤和稻谷用自封口袋标明 采集信息后密封,避免受到交叉污染,带回实验室作 后续处理。稻谷自然风干并混匀后,使用砻谷机(JL-GJ4.5型,浙江台州市粮仪厂)脱皮,利用粉碎机 (DFT-100型,温岭市林大机械有限公司)粉碎成粉 状,装袋保存待测。土样置于冰箱冷冻保存,处理时, 取适量于 50 mL 离心管中,通过真空冷冻干燥机 (FDU -1110型,TOKYO RIKAKIKAI CO. LTD)干燥 后,磨碎,过 160 目尼龙筛,装袋后待测。

# 1.2 实验方法

稻米 THg 含量测定使用冷原子荧光分析仪 (MODELⅢ型,U.S.A Brooks Rand LLC),参照硝酸水 浴消解-冷原子荧光光谱法进行测定<sup>[8]</sup>:(1)精确称取 0.1~0.2 g 稻米样品于 25 mL 比色管中,加入 5 mL 优 级纯 HNO<sub>3</sub>,水浴(95 ℃)3 h 后加入 0.5 mL BrCl,超纯 水定容至接近刻度,放置 24 h 以上,将各形态 Hg 氧 化为 Hg<sup>2+</sup>;(2)测定前加入 200  $\mu$ L NH<sub>2</sub>OH·HCl 去除 游离态卤素并定容,在气泡瓶中加入 80 mL 超纯水、 0.5 mL 优级纯 HNO<sub>3</sub>、3 mL SnCl<sub>2</sub>和 0.5 mL 处理样, SnCl<sub>2</sub>将 Hg<sup>2+</sup>还原为汞蒸气,以纯氮作载气进行金捕 汞管富集;(3)使用 CVAFS 汞分析仪测定。本实验条 件下,标准工作曲线线性回归系数 *R*>0.9967,标准物 质的平均回收率为 96.35%,样品平均相对



瓦屋坪和垢溪于 2011 年划归到万山区,故图中未标出

图 1 采样区域分布图 Figure 1 Location of sampling sites 1084

农业环境科学学报 第33卷第6期

Table 1 Basic properties of paddy soils									
项目	SiO <sub>2</sub> /%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /%	TFe₂O₃⁄%	Saf 值	TS/%	TP/%	TN/%	有机质/%	pH
MZX	52.3~67.40	11.82~14.39	3.82~6.39	1.51~3.69	0.024~0.11	0.038~0.098	0.181~0.345	2.779~6.706	6.15~ 6.66
DSX	47.71~71.29	11.45~21.80	3.24~6.87	1.51~4.78	0.023~0.1	0.036~0.086	0.105~0.303	1.704~5.014	4.71~ 6.84
HDH	45.54~74.55	11.74~15.26	2.78~6.7	2.65~5.13	0.016~0.071	0.035~0.077	0.109~0.305	1.246~5.276	5.02~6.9
GLP	44.98~70.06	11.33~22.67	3.64~10.56	1.35~4.46	0.031~0.11	0.06~0.13	0.061~0.355	1.219~6.678	5.1~6.66
GX	58.01~67.26	6.89~ 14.00	2.58~6.22	3.03~7.10	0.016~0.079	0.041~0.081	0.030~0.320	0.999~7.288	6.34~ 6.91
WWP	59.2~71.97	12.29~14.75	2.19~5.93	3.17~4.84	0.031~0.055	0.03~0.078	0.121~0.267	2.33~4.835	5.48~6.87
总范围	44.98~74.55	6.89~22.67	2.19~12.49	1.35~7.10	0.016~0.11	0.031~0.13	0.030~0.355	0.999~7.288	4.71~6.91
卡方值	25.178	12.945	13.079	15.292	5.650	46.282	15.463	35.301	36.267
P值	0.000	0.024	0.023	0.009	0.342	0.000	0.009	0.000	0.000
变异系数	0.033	0.029	0.092	0.178	0.104	0.175	0.103	0.211	0.052

表1 土壤基本参数

偏差(RSD)为11.17%。土壤 THg含量测定使用冷原 子吸收测汞仪(F732-S型双光束数字显示测汞仪,上 海华光仪器仪表有限公司),利用冷原子吸收法进行 测定。土壤基本理化性质均采用国标法测定。

#### 2 结果与讨论

## 2.1 土壤基本参数

土壤的基本参数特性分析如表 1。

对各流域稻田土壤理化性质做多样本非参数检验分析,结果表明,除TS外稻田土壤SiO<sub>2</sub>、Saf、TP、TN、有机质、pH在不同检测流域之间差异性极显著(P<0.01),Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表现出显著性差异(P<0.05)。因此可以确定,各检测区域所评价的土壤基本构成有不同程度的差异性。综合所调查流域内稻田土壤性质数据得出SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TS、TP、TN、有机质、pH的变化范围分别为:44.98%~74.55%、6.89%~22.67%、2.19%~12.49%、0.016%~0.11%、0.031%~0.13%、0.030%~0.355%、0.999%~7.288%、4.71~6.91。依据变异系数

(标准差与平均数的比值)衡量不同流域之间稻田土 壤性质的波动程度依次为:有机质>TP>TS>TN> TFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>pH>SiO<sub>2</sub>>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。通过SiO<sub>2</sub>/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+TFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)公式 计算出硅铝铁率(Saf)集中在 3.329~3.719,一般认为 Saf 值反映了物质淋溶程度,该值越低土壤的风化淋 溶强度越高。不同检测区域平均Saf 值依次为GX> WWP>HDH>GLP>DSX>MZX,有关研究表明万山汞 矿区 76.6%的面积受到微度和剧烈侵蚀,剧烈侵蚀 对土壤总侵蚀量的贡献率达 90.5%,每年由于土壤 侵蚀而流失的Hg 高达 505 kg,稻田中 Hg 的迁移速 率为 0.1 kg·km<sup>-2</sup>·a<sup>-19</sup>。

## 2.2 土壤 THg 含量的分布特征

土壤 THg 含量在水平空间分布上的特征如图 2。 万山地区主要流域内稻田土壤 THg 含量范围为 0.498~188.000 μg·g<sup>-1</sup>,平均值为 31.617 μg·g<sup>-1</sup>,所有 监测点均超出 GB 15618—2008 中土壤无机污染物的 环境质量第二级标准值限量 0.3 μg·g<sup>-1</sup>(总汞,pH5.5~ 6.5)。通过 SPSS 软件分析了各流域稻田土壤 THg 含



图 2 稻田土壤汞含量分布 Figure 2 Spatial distribution of THg in paddy soils

量与远离汞矿核心区程度的相关性,结果表明除 GX 外,其他流域的稻田土壤 THg 含量总体上随着远离 矿坑而递减,其中DSX、HDH表现出微弱负相关性, GLP(R=-0.460, ) WWP(R=-0.576) MZX(R=-0.490) 在 P<0.05 的水平上显著负相关。原因可能是附着于 水体悬浮物表面的 Hg 会随着颗粒物的下沉而发生 沉降,下游采用低浓度的污染水灌溉,间接促使稻田 土壤 Hg 的含量降低<sup>100</sup>,但在各流域其效果不尽相同。 调查分析认为,采样点地势的高低、灌溉水源等原因 是造成流域内部分土壤 THg 含量起伏变化的主要原因。 针对 GLP 稻田较多的特点,在矿区北纬 27°29′01.99″~ 27°31′04.61″,东经 109°12′27.51″~109°11′41.06″范围 内沿 GLP 的一条支流采集了稻田土样和稻米样各 9 个,测试土壤 THg 含量为 0.77~17.1 µg·g<sup>-1</sup>,平均为 5.53 µg·g<sup>-1</sup>, 也均超出限量标准, SPSS 分析表明沿河 流流向 THg 含量呈降低趋势。

### 2.3 稻米 THg 含量的分布特征

稻米 THg 含量在水平空间上的分布特征如图3。

万山地区主要流域内稻米 THg 含量范围为 2.838~295.534 ng·g<sup>-1</sup>,平均值为 50.819 ng·g<sup>-1</sup>,60%以 上的样品 THg 含量超过 GB 2762—2005 所规定的粮 食污染物限量标准 20 ng·g<sup>-1</sup>(总汞)。各流域稻米平均 THg 含量依次是 GX>MZX>DSX>GLP>WWP>HDH, GX 稻米 THg 平均含量最大为 164.180 ng·g<sup>-1</sup>,是 HDH 平均含量的 7.88 倍,表明 GX 水稻受污染最为 严重,DSX 部分采样点稻米 THg 含量已经低于 20 ng·g<sup>-1</sup>限值。参照土壤 THg 的分析方式,各流域稻田稻 米 THg 含量与远离矿区程度的相关性分别为:GLP (*R*=-0.449,*P*<0.05);DSX(*R*=-0.676,*P*<0.01);HDH (*R*=-0.625,*P*<0.01);MZX(*R*=-0.278,*P*<0.249);GX(*R*= -0.842,*P*<0.01);WWP(*R*=-0.129,*P*=0.706)。表明随 着与汞矿核心区距离加大,稻米 THg 含量趋于不同 程度的降低。分析了 GLP 支流的 9 个点的数据可知, 稻米 THg 含量为 7.92~50.97 ng·g<sup>-1</sup>,35%以上的样品 超出标准限值,同样沿河流流向趋于降低。研究认为, 河流是矿区周围稻田土壤的主要汞污染源头<sup>[11]</sup>,河流 的自净作用使得下游水体中 Hg 含量降低,也使得通 过灌溉途径进入稻田的 Hg 随之下降,间接减轻了对 水稻的威胁。一些 THg 含量突然降低,则主要是由于 采样点稍高于河流,稻田以山泉水等水源作为灌溉用 水的原因,这与包正铎等<sup>[12]</sup>的研究一致。并且据调查, 当地不少稻田是由新山土覆盖,所以部分稻田水稻受 Hg 污染影响较小。

#### 3 稻米 THg 含量的影响因素

# 3.1 土壤 THg 与稻米 THg 的相关性

土壤 THg 与稻米 THg 的相关性如表 2。

表 2 土壤 THg 与稻米 THg 的相关性

Table 2 Correlationship between THg in rice and paddy soils

项目	均值	标准差	变异系数	相关性系数	
稻米/µg•g⁻¹	50.92	54.43	1.06	0.127*	
土壤/ng·g <sup>-1</sup>	31.87	44.74	1.40	0.157*	

注:\* 在 0.05 水平(双侧)和在 0.01 水平(双侧)上都不显著性相关。

变异系数显示土壤 THg 的离散程度比稻米 THg 要大,表现出一定的不稳定性,稻米 THg 含量只占土 壤 THg 含量的 0.004 8%~8.264 7%,平均为 0.779 4%。 稻米 THg 与土壤 THg 只有微弱的正相关性,这是因 为水稻通过多个途径吸收 Hg,包括土壤、水和大气<sup>[13]</sup>, 大气无机汞(IHg)是水稻地上部分 Hg 的主要来源, 水稻根作为一种天然屏障阻止 Hg 的向上迁移<sup>[14]</sup>。植 物新陈代谢最旺盛的部位是根和叶片,Hg 在水稻的 含量体现出根>叶片>茎>籽粒,大部分 Hg 集中于根 和叶片<sup>[15]</sup>,说明水稻籽粒与土壤之间的联系要比水稻



Figure 3 Distribution of THg in rice grains

农业环境科学学报 第33卷第6期

根与土壤之间的联系弱得多,必然对 Hg 的富集表现 出不一样的结果。周俊等<sup>16</sup>的模拟试验证实,水稻 在不同的Hg 浓度下各部位的累积规律不同,水稻对 低浓度 Hg 富集能力强,对高浓度 Hg 表现出很强的 抵抗性。姬艳芳的研究也认为,尽管土壤中 Hg 污染 相当严重,由根到稻米的迁移系数只有叶到稻米的迁 移系数的 1/3,主要集中在水稻根和茎叶中,与稻米Hg 含量关系不明显<sup>177</sup>。

# 3.2 稻米 THg 和土壤基本参数的相关性分析

根据 SPSS 分析得出稻米 THg 与土壤基本参数 的相关关系如表 3。

稻米 THg 与 TS 表现出显著的正相关关系(R= 0.250, P<0.01), 说明随着土壤中S元素含量的升高, 稻米 THg 含量也会趋于上升。硫酸还原菌是汞甲基 化的主要细菌<sup>[18]</sup>,相对较高的硫酸盐可促进硫酸还原 菌对汞的甲基化进程和甲基化率,从而提高了土壤甲 基汞(MeHg)的存在比例,而研究证实 MeHg 更易于 从土壤富集到稻米中<sup>[19]</sup>。土壤中 S<sub>2</sub>O<sup>2</sup>可能与汞形成溶 解态 HgS<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 配合物,而且植物根系对这种配合物的 吸收优于汞的其他配合物<sup>[20]</sup>。土壤有机质有着广泛的 来源,稻米 THg 与有机质相关性显著(R=0.355, P< 0.01),有机质对 Hg 的吸附和解吸决定着 Hg 在土壤 中的再分配进程[21],相对较高的有机质可促进环境中 Hg 的甲基化<sup>[22]</sup>。稻田土壤丰富的腐殖质能有效地将 Hg<sup>2+</sup>甲基化形成 MeHg<sup>[23]</sup>,从而增大了稻米从土壤吸收 Hg的风险。此外有研究认为,施用有机肥后会使稻田 土壤溶解性有机物增加,并使水稻根际土壤中可交换 态及有机态重金属显著增加,从而增大植物吸收重金 属的风险<sup>[24]</sup>。万山地区稻田中相对高的有机质可能来 自施用的农家肥,使得稻田水中形成更多的可溶性有机物,从而促进水稻对 Hg 的吸收。

土壤 pH 对土壤中 Hg 的吸附、解吸、形态转化和存在形态均有很大的影响,土壤中 Hg<sup>2+</sup>和 Hg<sup>2+</sup>和 Hg<sup>2+</sup>的释放 通量在 4.82~7.11 范围内随着 pH 的升高而加大<sup>[25]</sup>,而 且 Hg<sup>2+</sup>与 CI 的结合能显著增加汞的移动性和生物有 效性<sup>[26]</sup>。有研究报道 pH 介于 5.5~7.8 时,具有潜在生 物有效性的有机-硫化态汞也会随着土壤 pH 升高而 明显增加,而土壤中有机-硫化态汞含量仅次于残渣 态汞约占 12%<sup>[27]</sup>。本试验中土样 pH 范围为 4.71~ 6.91,在此 pH 条件下可能也产生了上述机制,一定程 度上表现为稻米 THg 含量随 pH 的上升而增加,稻谷 THg 与 pH 之间表现出显著的相关性(*R*=0.290,*P*< 0.01)。

稻米 THg 与土壤中 SiO<sub>2</sub> 含量呈现出显著性负相 关(*R*=-0.222,*P*<0.05),表明随着土壤 SiO<sub>2</sub> 含量的变 化,稻米 THg 表现相反的变化趋势,这可能是由于土 壤中 Si 元素产生了特殊作用阻止了土壤 Hg 向稻米 转移。有报道认为土壤 Si 主要存在于土壤颗粒、土壤 溶液及吸附在土壤胶体上,在与植物新陈代谢密切 的土壤溶液中,Si 主要以单硅酸(H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>)的形态存 在<sup>[28-29]</sup>,凝胶状的 H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 可吸附有毒金属离子<sup>[30]</sup>。土壤 中 Si 含量间接影响水稻对 Hg 的吸收<sup>[31-32]</sup>,这也是许 多研究利用硅肥抑制水稻对重金属吸收并提高水稻 品质的原因之一。

从相关性分析中可以看出,稻米 THg 与土壤TN 有明显的正相关关系(*R*=0.299,*P*<0.01),说明土壤中 存在的 N 元素对稻米 THg 产生了一定影响。研究发 现土壤溶液中 Cd 的浓度随施 N 量的增加而显著增

表 3 稻米 THg 与土壤参数的相关性

Table 3	Correlationship	between rice	THg and soil	properties
	1		0	1 1

系数	${\rm SiO}_2$	$Al_2O_3$	$TFe_2O_3$	Saf	TS	TP	TN	有机质	$_{\rm pH}$	土壤 THg	稻米 THg
$\mathrm{SiO}_2$	1	-0.234*	-0.487**	0.692**	0.022	-0.214*	-0.031	-0.058	-0.219*	-0.305**	-0.222*
$Al_2O_3$	-0.234*	1	0.731**	-0.725**	0.101	-0.158	-0.075	-0.134	-0.158	-0.101	0.000
$TFe_2O_3$	-0.487**	0.731**	1	-0.793**	0.093	0.148	-0.094	-0.135	0.080	0.070	0.027
Saf	0.692**	-0.725**	-0.793**	1	-0.098	-0.128	-0.067	-0.033	-0.084	-0.194*	-0.155
TS	0.022	0.101	0.093	-0.098	1	0.319**	0.549**	0.444**	-0.132	0.003	0.250**
TP	-0.214*	-0.158	0.148	-0.128	0.319**	1	0.321**	0.395**	0.272**	-0.023	0.072
TN	-0.031	-0.075	-0.094	-0.067	0.549**	0.321**	1	0.750**	0.135	0.018	0.299**
有机质	-0.058	-0.134	-0.135	-0.033	0.444**	0.395**	0.750**	1	0.205*	-0.136	0.355**
pН	-0.219*	-0.158	0.080	-0.084	-0.132	0.272**	0.135	0.205*	1	0.001	0.290**
土壤 THg	-0.305**	-0.101	0.070	-0.194*	0.003	-0.023	0.018	-0.136	0.001	1	0.132
稻米 THg	-0.222*	0.000	0.027	-0.155	0.250**	0.072	0.299**	0.355**	0.290**	0.132	1

注:\* 在 0.05 水平(双侧)上显著相关;\*\* 在 0.01 水平(双侧)上显著相关。

加,施加的 N 肥能够促进植物对 Cd 的吸收,一定程 度上增加了土壤 Cd 的生物活性<sup>[33-34]</sup>。土壤中加入硫 代硫酸铵后,水溶态 Hg 含量随之增加,生物有效态 Hg 含量显著增加,但机理并不明确<sup>[35]</sup>。因此,关于土 壤 N 对稻米吸收 Hg 的影响机理需要进一步探究,以 便在农业上确定一个合适的 N 肥施用量。稻米 THg 与 Saf 值表现出微弱的正相关性,而土壤 THg 与 Saf 值表现出显著的负相关关系(*R*=-0.194,*P*<0.05),该 值反应了物质淋溶状况,比率越低则表示土壤的风化 淋溶强度越高,即随风化淋溶程度的增强,土壤 Hg 含量呈增加趋势<sup>[17]</sup>。Saf 对土壤的构成和性质起重要 作用,其与稻米 THg 和土壤 THg 的相关性需要深入 研究。

# 4 结论

通过对万山地区 6 条流域范围内稻田的样品分 析,稻米 THg 含量范围为 2.838~295.534 ng·g<sup>-1</sup>,平均 值为 50.819 ng·g<sup>-1</sup>,67.5%样品超出 GB 2762—2005 中所规定的粮食污染物限量 20 ng·g<sup>-1</sup>(总汞)。试验中 发现稻米 THg 和土壤 THg 在空间分布上一致,都沿 着远离汞矿核心区的方向呈现不同程度的递减,表明 水稻种植应尽可能远离汞矿核心区,并且尽可能采用 山泉水灌溉。稻米 THg 与土壤 SiO<sub>2</sub>、TS、TN、有机质、 pH 表现出显著的相关性,但未发现与土壤 THg 之间 有显著的相关性。这种现象提示我们,应该根据这种 相关性,因地制宜,改善农艺措施,提出一些切实可行 的修复方案,如已经有研究通过施加硅肥修复土壤重 金属污染,降低重金属对农作物的生物有效性。

#### 参考文献:

- Horvat M, Nolde N, Fajon V, et al. Total mercury, methylmercury and seleniumin mercury polluted areas in the province Guizhou, China[J]. *The Science of the Total Environment*, 2003, 304(1-3):231-256.
- [2] Zhang H, Feng X B, Larssen T, et al. In inland China, rice, rather than rish, is the major pathway for methylmercury exposure [J]. *Environ Health Perspect*, 2010, 118(9):1183–1188.
- [3] Qiu G L, Feng X B, Li P, et al. Methylmercury accumulation in rice (*O*ryza sativa L.) grown at abandoned mercury mines in Guizhou, China[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2008, 56(7):2465–2468.
- [4] Zhang H, Feng X B, Larssen T, et al. Bioaccumulation of methylmercury versus inorganic mercury in rice(*Oryza sativa* L.)grain[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(12):4499–4504.
- [5] Meng B, Feng X B, Qiu G L, et al. The process of methylmercury accumulation in rice(Oryza sativa L.)[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(7):2711–2717.
- [6] 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*, 2013, 184:179–186.

- [7] Zhang H, Feng X B, Zhu J M, et al. Selenium in soil inhibits mercury uptake and translocation in rice (*Oryza sativa* L.)[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(18):10040–10046.
- [8]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.
  ZHENG Wei, FENG Xin-bin, LI Guang-hui, et al. Nitric acid bath digestion atomic fluorescence spectrometry total mercury in plants[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2006, 25(3):285-287.
- [9] 戴智慧, 冯新斌, 张 超. 万山汞矿区表层土壤汞迁移[J]. 生态学杂志, 2012, 31(8):2103-2111.
   DAI Zhi-hui, FENG Xin-bin, ZHANG Chao, et al. Surface soil mercury translocation in Wanshan mercury mining area of Southwest China [J].

Chinese Journal of Ecology, 2012, 31(8):2103-2111.

[10] 仇广乐. 贵州典型汞矿区汞的环境地球化学研究[D]. 贵阳:中国科学院地球化学研究所, 2005. QIU Guang-le. Environmental geochemisty of mercury in typical Hg-

mine areas, Guizhou Porvince[D]. Guiyang: State Key Laboratoy of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry Chinese Academy of Sciences, 2005.

- [11] Lin Y, Larssen T, Vogt R D, et al. Identification of fractions of mercury in water, soil and sediment from a typical Hg mining area in Wanshan, Guizhou Province, China[J]. Applied Geochemistry, 2010, 25:60–68.
- [12] 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.
- [13] 王定勇, 牟树森, 青长乐. 大气汞对土壤-植物系统汞累积的影响研究[J]. 环境科学学报, 1998, 18(2):194-198.
  WANG Ding-yong, MOU Shu-sen, QING Chang-le. The effect of atmospheric mecury on the ccumulation of mercupy in soil-plant system[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 1998, 18(2):194-198.
- [14] Higueras P, Oyarzun R, Biester H, et al. A first insight into mercury distribution and speciation in soils from the Almadén mining district, Spain[J]. J Geochem Explore, 2003, 80:95–104.
- [15] 陈业材. 汞(Hg)在水稻植株各部位的分布[J]. 环保科技, 1994(4): 1-2.

CHEN Ye-cai. Mercury(Hg)in the distribution of different parts of rice plant[J]. *Environmental Science and Technology*, 1994(4):1–2.

- [16] 周 俊, 刘鸿雁, 吴龙华, 等. 不同 Hg 浓度下水稻中 Hg 的分布累 积特征[J]. 生态学杂志, 2013, 32(6):1-7.
  ZHOU Jun, LIU Hong-yan, WU Long-hua, et al. Distribution and accumulation characteristics of Hg in rice(*Oryza sativa* L.) under different concentrations of soil Hg[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2013, 32 (6):1-7.
- [17] 姬艳芳, 李永华, 孙宏飞, 等. 凤凰铅锌矿区土壤-水稻系统中重金 属的行为特征分析[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(6):2143-2150. JI Yan-fang, LI Yong-hua, SUN Hong-fei, et al. Translocation and ac-

#### 农业环境科学学报 第33卷第6期

cumulation of heavy metals in soil-paddy system at fenghuang leadzinc deposit area[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27 (6):2143-2150.

- [18] Gilmour C C, Henry E A. Mercury methylation in aquatic systems affected by acid deposition[J]. *Environmental Pollution*, 1991, (71):131– 169.
- [19] 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]. *Agricutural and Food Chemistry*, 2010, 58(8):4951–4958.
- [20] Moreno F N, Anderson C W N, Stewart R B, et al. Mercury volatilisation and phytoextraction from base -metal mine tailings [J]. *Environmental Pollution*, 2005, 136(2):341–352.
- [21] 陈怀满. 土壤中化学物质的行为与环境质量[M]. 北京:科学出版 社, 2002.

CHEN Huai-man. The behavior of chemicals in the soil and environmental quality[M]. Beijing: Science Press, 2002.

- [22] He T, Lu J, Yang F, et al. Horizontal and vertical variability of mercury species in pore water and sediments in small lakes in Ontario[J]. *Sci*ence of the Total Environment, 2007, 386(1–3):53–64.
- [23] Weber J H. Review of possible paths for abiotic methylation of mercury
   (II) in the aquatic environment[J]. *Chemosphere*, 1993, 26(11): 2063–2077.
- [24] 王艮梅,周立祥,占新华,等.水田土壤中水溶性有机物的产生动 态及对土壤中重金属活性的影响:田间微区试验[J].环境科学学 报,2004,24(5):859-864.

WANG Gen-mei, ZHOU Li-xiang, ZHAN Xin-hua, et al. Dynamics of dissolved organic matter and its effect onmetal availability in paddy soil: Field microplot trials[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2004, 24(5):859–864.

- [25] Yang Y K, Zhang C, Shi X J, et al. Effect of organic matter and pH on mercury release from soils[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2007, 19(11):1349–1354.
- [26] Schuste E. The behavior of mercury in the soil with special emphasis on complexation and adsorption processes: A review of the literature [J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 1991, 56(1):667–680.
- [27] 李永华,杨林生,李海蓉,等.湘黔汞矿区土壤汞的化学形态及污染特征[J].环境科学,2007,28(3):654-658.

LI Yong-hua, YANG Lin-sheng, LI Hai-rong, et al. Chemical speciation and pollution characteristics of soil mercury in mercury deposit area of western Hunan–Eastern Guizhou province[J]. *Environmental Science*, 2007, 28(3):654–658.

[28] 田福平, 陈子萱, 苗小林, 等. 土壤和植物的硅素营养研究[J]. 山东农 业科学, 2007, 1:81-84.

TIAN Fu-ping, CHEN Zi-xuan, MIAO Xiao-lin, et al. Research of silicon nutrition in soil and plant[J]. *Shandong Agricultural Sciences*, 2007, 1:81–84.

- [29] Mckeague J A, Cline M G. Silica in soil solutions: I. The form and concentration of dissolved silica in aqueous extracts of some soils[J]. *Canada Journal of Soil Science*, 1963, 43(1):70–82.
- [30] 王永锐,陈 平. 水稻对硒吸收、分布及硒与硅共施效应[J]. 植物生理学报, 1996, 22(4): 334–348.
  WANG Yong-rui, CHEN Pin. Selenium absorption and distribution in rice(*Oryza sativa* L.) plant and effects of mixed application of Se and
- Si[J]. A cta Phytoysiologica Sinica, 1996, 22(4):334-348.
  [31] 赵 颖,李 军. 硅对水稻吸收镉的影响[J]. 东北农业大学学报. 2010, 41(3):60-64.

ZHAO Ying, LI Jun. Effect of silicon on cadmium uptake by rice[J]. Journal of Northeast Agricultural University, 2010, 41(3):60-64.

- [32] 王世华, 罗群胜, 刘传平, 等. 叶面施硅对水稻籽实重金属积累的抑制效应[J]. 生态环境, 2007, 16(3):875-878.
  WANG Shi-hua, LUO Qun-sheng, LIU Chuan-ping, et al. Effects of leaf application of nanometer silicon to the accumulation of heavy metals in rice grains[J]. *Ecology and Environment*, 2007, 16(3):875-878.
- [33] Eriksson J E. Effects of nituogen-containing fertilizers on solubility and plant uptake of cadmium[J]. Water, Air and Soil Pollution, 1990, 49:355–368.
- [34] Mitchell L G, Grant C A, Racz G J. Effect of nitrogen application on concentration of cadmium and nutrientions in soil solution and in durum wheat[J]. *Canadian Journal of Soil Science*, 2000, 80(1):107–115.
- [35] 王建旭, 冯新斌, 商立海, 等. 添加硫代硫酸铵对植物修复汞污染土 壤的影响[J]. 生态学杂志, 2010, 29(10):1998-2002.
  WANG Jian-xu, FENG Xin-bin, SHANG Li-hai, et al. Effects of ammonium thiosulphate amendment on phytoremediation of mercury-polluted soil[J]. *Chinese Journal Ecology*, 2010, 29(10):1998-2002.