

分类号_____

密级_____

UDC_____

编号_____

中国科学院地球化学研究所
博士后研究报告

利用单一富集稳定同位素加入法研究

水稻体内汞的来源

工作完成日期 2016年8月-2019年6月

报告提交日期 2019年6月

中国科学院地球化学研究所 (贵州)

2019年6月

利用单一富集稳定同位素加入法研究水稻体内汞的来源

TRACKING THE SOURCES OF MERCURY SPECIES IN RICE PLANT
USING STABLE ISOTOPE ADDITION TECHNIQUE

博 士 后 姓 名 赵蕾

流动站（一级学科）名称 地质学

专 业（二级学科）名称 地球化学

研究工作起始时间 2016年8月

研究工作期满时间 2019年6月

中科院地球化学研究所人事处（贵州）

2019年6月

原创性声明

本人声明所呈交的博士后出站报告是我个人和合作导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得中国科学院地球化研究所或其他教育机构和科研单位的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确说明并表示了谢意。

签名： 赵蕾 日期： 2019 年 6 月 18 日

关于博士后出站报告使用授权说明

本人完全了解中国科学院地球化学研究所有关保留、使用博士后出站报告的规定，即中国科学院地球化学研究所有权保留送交博士后出站报告的复印件，允许博士后研究报告被查阅和借阅；中国科学院地球化学研究所可以公布博士后研究报告的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存研究报告。

公开 保密 (____年) (保密的论文在解密后应遵守此规定)

博士后签名: 赵蕾

合作导师签名: 

日期: 2019 年 6 月 18 日

内 容 摘 要

汞矿区稻米中富含甲基汞是一个普遍的现象，进食稻米已成为矿区居民甲基汞暴露的主要途径。因此，稻米甲基汞污染对人体健康的影响不容忽视。水稻体内无机汞和甲基汞的来源认识不清，使我们在探索水稻对汞的富集机理，寻求减少水稻对汞的吸收、富集的方法和技术的过程中受到了极大的阻碍。本研究的主要研究目标包括：1) 揭示大气和土壤对水稻富集汞的独立及交互影响机制及贡献份额；2) 阐明水稻对无机汞和甲基汞的吸收、运移和富集机理。采用野外盆栽实验，基于析因设计方案，人为控制水稻生长环境（大气和土壤汞含量），研究大气和土壤对水稻富集汞的独立及交互影响；在汞污染区开展野外盆栽实验，基于单一富集稳定汞同位素示踪技术，对水稻不同部位无机汞和甲基汞的来源进行解析，并开展水稻对无机汞和甲基汞吸收、运移和富集过程的示踪研究。研究结果表明，水稻不同部位无机汞同时来源于大气和土壤。其中，土壤对水稻根部无机汞贡献最大，其次为茎、精米。相比之下，土壤对水稻叶、米壳和米皮部位无机汞的贡献非常小。水稻不同组织部位（根、茎、叶、壳、精米和米皮）甲基汞全部来源于土壤。水稻生长期间，水稻体内（主要为茎部和叶部）存在明显的去甲基化作用；但是，水稻体内并没有发生明显的甲基化作用。上述研究成果为典型区域表生环境中汞的次生富集与生物放大机制认识提供重要理论依据和数据支撑。

关键词：水稻，汞，来源，稳定同位素示踪技术

Abstract

Rice has been highlighted in recent literature as a bioaccumulator plant species of methylmercury (MeHg). Cultivation of paddy rice for human consumption is a dominant agricultural activity throughout Asia. The rice consumption could be the main pathway of MeHg exposure to human in Hg mining area. Therefore, the influence of MeHg contaminated rice on human health threat should receive considerable attention. However, the understanding of the bioaccumulation pathways of inorganic Hg (IHg) and MeHg in tissues of rice plants is limited. The key objectives of this study are 1) to quantitatively evaluate the contribution of atmospheric and soil Hg species to tissues of rice plant and 2) to trace the process of uptake and translocation of Hg by rice plant. On one hand, four groups of experimental plantations were utilized, distributed in a cinnabar ore retorting site and a regional background control site; mercury levels in specific tissues of rice plants experiencing various levels of Hg multi-source pollution during a full rice growing season was monitored to investigate the influence of atmospheric and soil on the accumulation of mercury species in rice plant. On the other hand, field experimental pots were carefully designed based on the stable isotope addition technique; concentrations and distributions of inorganic mercury and methylmercury isotopes both in tissues of rice plant and corresponding soil samples during

a full rice growing season were determined. Our results showed that both the Hg in soil and air were the potential sources of IHg to tissues of rice plant. Specially, the contribution of IHg to root and stalk through soil pathway is much higher than those to the other parts of rice plant (leaf and seed); on the opposite, IHg concentrations in leaf and seed was predominantly restricted to Hg concentration in air. Differently, MeHg in paddy soil is a potential source to tissues of rice plant. More important, we observed obviously demethylation of MeHg in stalk and leaf during the rice growing seasons; however, no discernable Hg methylation was observed in tissues of rice plant during the rice growing periods. Current study become a great breakthrough in the mechanism of accumulation of mercury species in rice plant and supplied the new theory foundation for understanding the interaction between Hg and plant in the supergene environment.

Keywords: rice (*Oryza sativa* L.), mercury, source, stable isotope tracer technique

目录

内 容 摘 要	I
ABSTRACT	II
第一章 研究背景与研究意义	1
1.1 汞污染区稻米甲基汞污染问题不容忽视	1
1.2 水稻体内无机汞和甲基汞的来源认识不清	3
1.3 单一富集稳定汞同位素示踪技术	7
1.4 研究意义	10
第二章 研究内容、研究目标与研究方案	12
2.1 研究内容	12
2.2 研究目标	13
2.3 研究方案及样品采集	13
2.4 样品分析	16
第三章 大气和土壤对水稻富集无机汞和甲基汞的独立及交互影响	20
3.1 大气和大气降雨中汞的分布特征	20
3.2 灌溉水和上覆水中汞的分布特征	21
3.3 土壤总汞和甲基汞含量分布	22
3.4 土壤和大气对水稻富集无机汞的独立及交互影响分析	24
3.5 土壤和大气对水稻富集甲基汞的独立及交互影响分析	28
第四章 单一富集稳定汞同位素示踪水稻各部位无机汞和甲基汞的来源	30
4.1 试验点大气气态单质汞和灌溉水汞含量	30
4.2 培养箱土壤总汞和甲基汞含量分布	30
4.3 水稻生长期间各部位 $I^{198}\text{HG}$ 和 ME^{198}HG 分布特征	32
4.4 水稻生长期间各部位 $I^{200}\text{HG}$ 和 ME^{200}HG 分布特征	39
4.5 水稻不同部位无机汞和甲基汞来源解析	44
第五章 结论	48
5.1 结论	48
5.2 特色与创新之处	48
参考文献	50
致谢	60
个人简历	62
博士期间发表的论文	63
博士后期间发表的论文	64
博士后期间主持科研项目	65
永久通信地址	65

第一章 研究背景与研究意义

汞作为一种毒性很强的重金属污染物,已被我国和联合国环境规划署、世界卫生组织、欧盟及美国环境保护署等多个国家(机构)列为优先控制污染物。2011年,国务院批准的《重金属污染综合防治“十二五”规划》中,已将汞列为重点管控重金属之一。汞的毒性与其化学形态密切相关,其中甲基汞是毒性最强的汞化合物。无机汞的毒性相对较弱,但无机汞可在特殊的环境条件下被转化成毒性更强的甲基汞,进而在食物链中富集、放大,对人体健康构成潜在威胁。自20世纪50年代震惊世界的日本“水俣病”事件被证实是由于人为汞污染引起的甲基汞中毒以来,汞的环境地球化学、环境毒理学及生态风险问题成为环境研究的热点。

1.1 汞污染区稻米甲基汞污染问题不容忽视

由于分析水平的局限,早期稻米中汞的相关研究仅局限于总汞的测定。即就如此,早在上世纪60年代,Epps(1966)就报道了美国路易斯安那州稻米中(精米)总汞含量高达200 ng/g。类似的稻米汞污染事件在我国也有相关报道,如陈业材(1994)发现使用含汞污水灌溉的水稻田,其稻米中的总汞含量(最高值525 ng/g,平均值144 ng/g)远远高于我国食品卫生限量标准(20 ng/g,总汞,GB2767-2005)。

20世纪80、90年代,随着甲基汞测定方法的改进与发展和痕量甲基汞测定方法的建立(Bloom, 1989; Horvat et al., 1993; Liang et al.,

1996), 国内外多个研究组对汞矿区稻米中甲基汞的含量进行了报道。首先, 斯洛文尼亚 Horvat Milena 研究组于 2003 年发现万山汞矿区复垦农田稻米中甲基汞含量高达 144 ng/g (Horvat et al., 2003)。中国科学院生态环境研究中心江桂斌研究组在贵州万山汞矿区大米中也检测到了高含量的甲基汞, 接近 30 ng/g (Shi et al., 2004)。随后, 冯新斌课题组对万山汞矿区农作物汞污染调查时发现, 稻米中的甲基汞含量 (174 ng/g) 远远高于同区域其他农作物, 如玉米、油菜、卷心菜等 (Qiu et al., 2008)。紧接着, 在陕西 (旬阳)、贵州 (务川、滥木厂、铜仁)、湖南 (茶田、新晃)、重庆 (秀山) 等汞矿区也相继发现了严重甲基汞污染的稻米 (比如: Qiu et al., 2006, 2008, 2012a,b; Li et al., 2013; Li et al., 2008, 2011; Xu et al., 2017)。除此之外, 在化工厂 (Cheng et al., 2013; Horvat et al., 2003)、节能灯生产厂 (Liang et al., 2015)、燃煤电厂 (Horvat et al., 2003)、炼金区 (Appleton et al., 2006; Krisnayanti et al., 2012; Taylor et al., 2005; Pataranawat et al., 2007)、铅锌冶炼厂 (Li et al., 2013)、氯碱厂 (Morishita et al., 1982; Lenka et al., 1992)、城市工业区 (Wang et al., 2003)、电子垃圾回收区 (Fu et al., 2008) 等地区种植的水稻, 其稻米中依然存在高浓度的总汞或甲基汞。甚至, 在没有明显汞污染源的地区, 如印度的 Gaganvati (Sarkar et al., 2012) 和泰国 (Zarcinas et al., 2004) 等地同样也发现了汞含量超标的大米。自此, 汞污染区稻米汞含量普遍超标的现象才逐渐为人们所关注。

以往的调查研究认为,蔬菜和谷类等农作物中的汞通常以毒性较小的无机汞为主(WHO, 1991)。因此,食品中汞限量卫生标准通常是以无机汞为基础进行界定的(目前还没有食品中甲基汞的限量卫生标准)。然而,国内外研究组的调查却发现,汞污染区稻米中甲基汞含量本身就已经超过了我国食品卫生限量标准(20 ng/g, 总汞, GB2767-2005)。此外,稻米中甲基汞含量占总汞的比例普遍很高,如万山汞矿区稻米中甲基汞占总汞的比例分别高达72%(Horvat et al., 2003)和91%(Shi et al., 2004),燃煤电厂和铅锌冶炼厂附近稻米中甲基汞占总汞的比例分别高达84%(Horvat et al., 2003)和72%(Li et al., 2013)。稻米中甲基汞的高含量、高比率,以及高出周围土壤近10~100倍(Qiu et al., 2008)的研究结果,充分说明汞污染区稻米富含甲基汞是一个普遍现象,有足够的理由引起人们的重视。

1.2 水稻体内无机汞和甲基汞的来源认识不清

自稻米甲基汞污染事件被国内外多个研究组报道以来,稻田生态系统汞的生物地球化学过程研究成为本领域的研究热点之一,各国学者围绕这一方向开展了大量的研究工作,取得了一系列的研究成果。其中,稻米中汞的来源问题一直以来是学术界关注的焦点。

早在2000年(万山汞矿关闭之前),斯洛文尼亚 Horvat Milena 研究组以清镇化工厂附近(仅土壤受到汞污染)和万山汞矿区(大气和土壤均受到严重汞污染)的水稻田为研究对象,通过分析稻米及土壤中总汞和甲基汞的含量对稻米中汞的来源进行了探讨(Horvat et al.,

2003)。他们的研究发现，清镇化工厂附近稻米中甲基汞的含量与对应土壤中甲基汞的含量呈显著正相关关系，但万山汞矿区稻米和对应土壤中甲基汞的含量间没有明显的相关关系，作者推断清镇化工厂附近稻米中的甲基汞主要来源于土壤，而万山汞矿区稻米中甲基汞的含量同时受控于大气和土壤汞含量。随后，Zhang 等人（2010b）和 Rothenberg 等人（2011）分别对万山汞矿区和湖北荆门稻米及根际土壤中的汞含量也进行了分析，结果发现稻米中的无机汞（总汞）和甲基汞均与土壤中对应的汞形态存在显著正相关关系，并推测稻米中的无机汞（总汞）和甲基汞含量高低均与土壤的污染程度有关。

Meng 等人（2010, 2011, 2012）对稻米中无机汞和甲基汞的来源及富集过程进行了初步研究，通过对水稻植株及土壤中不同形态汞的相关性分析和主因子分析发现，稻米中的甲基汞主要来源于土壤，而无机汞则主要来源于大气；通过对不同生长阶段水稻各部位无机汞和甲基汞的含量分析发现，水稻成熟前，根部从土壤中吸收甲基汞并转运至地上部分，在成熟期间，根、茎和叶部的甲基汞则被转运、富集至稻米中。然而，水稻对无机汞的吸收富集过程则与甲基汞完全不同，表现为：水稻生长期间，地上部分持续从大气中吸收无机汞，但是并没有发生明显的运移现象，且土壤对稻米中无机汞的贡献可以忽略。随后，Liu 等人（2012）利用薄膜扩散技术（Diffusive Gradient in Thin Films Technique）证实了水稻根部可以主动从土壤中吸收甲基汞，表明土壤是水稻体内甲基汞的重要来源。最新研究表明，水稻生长期间，通过人为控制稻田土壤的水分含量（如节水灌溉、间歇性水淹或落干

等），可以明显降低土壤中生物可利用态汞和甲基汞的浓度，从而有效地抑制了水稻对无机汞和甲基汞的吸收和富集量（Peng et al., 2012; Wang et al., 2014; Rothenberg et al., 2011）。他们的研究，一方面，进一步证明土壤是稻米甲基汞的重要来源；另一方面，表明稻米中的无机汞可能来源于大气，但土壤对稻米无机汞的贡献量同样不可忽视。

上述研究结果，为我们探索稻米中汞的来源及水稻对汞的富集机理提供了大量坚实可靠的数据，并取得了重要的研究成果。然而，很明显，之前的研究均是基于水稻各部位及土壤中无机汞（总汞）和甲基汞浓度的测定结果，结合统计分析（如相关性分析和主因子分析等）或直接进行浓度比较得出的结论，并没有直接的证据加以支撑。因此，难免存在一定的局限性，主要表现在以下几个方面：

（1）无法确定稻米中无机汞和甲基汞的具体来源：目前的研究虽然可以证实土壤是稻米甲基汞的重要来源，但也不能排除大气这一潜在的源，尤其是在大气汞污染严重的区域（虽然大气中的甲基汞占总汞的比例很低）；稻米中的无机汞即可以来源于大气，也可来源于土壤，但究竟哪个来源占主导地位，仍然没有统一的认识。

（2）目前的研究仅局限于对稻米中汞来源的定性认识阶段，且存在一定的争议，无法做到对稻米中无机汞和甲基汞的来源进行定量计算，如土壤和大气对稻米无机汞和甲基汞的具体贡献份额我们无从得知。因此，需要开展进一步的研究工作。

（3）目前的研究结果无法避免统计分析本身存在的缺陷，如稻米中的无机汞含量和土壤中无机汞含量间存在显著正相关关系，这并

不一定说明稻米中的无机汞就一定来源于土壤或者受控于土壤。由于大气干、湿沉降是汞污染区表层土壤重要的汞输入源，因此，土壤汞含量高的区域，对应的大气汞含量一般也会相对较高。所以说，稻米和土壤中无机汞含量间表现出的正相关关系也许只是表面现象，并不一定代表二者之间有直接的联系；相反，大气有可能才是稻米中无机汞含量高低的主要控制因素。

(4) 迄今为止，有关水稻对汞（无机汞和甲基汞）的吸收、运移及富集过程研究，均是建立在水稻不同部位汞（无机汞和甲基汞）浓度及含量分布特征的基础之上，并没有直接的证据加以证实。

正因为存在上述局限性，使我们在探索水稻对汞的富集机理，寻求减少水稻对汞的吸收、富集的方法和技术的过程中受到了极大的阻碍。比如：Zhang 等人（2010b）和 Rothenberg 等人（2011）利用水稻植株中汞（无机汞和甲基汞）浓度与对应的土壤汞（无机汞和甲基汞）浓度比值来衡量其对汞（无机汞和甲基汞）的富集能力（即生物富集系数：水稻从土壤中吸收、富集无机汞和甲基汞的能力），很明显他们的计算结果均基于水稻体内的汞（无机汞和甲基汞）全部来源于土壤这一假设条件，但事实并非如此。如果水稻植株中大部分的汞（无机汞和甲基汞）来源于大气，那么我们就不能简单地用水稻植株汞浓度（无机汞和甲基汞）与对应的土壤汞浓度（无机汞和甲基汞）比值来衡量水稻从土壤中吸收和富集汞（无机汞和甲基汞）的能力。近年来，国内多个课题组针对水稻不同基因类型对污染土壤中汞的吸收和耐性开展了一系列研究工作（如：Peng et al., 2012; Rothenberg et

al., 2012; Li et al., 2013)。他们的研究结果显示，水稻对污染土壤中汞的吸收存在显著的基因型差异，暗示通过筛选和培育对汞低累积且高耐性的水稻基因型很可能是解决稻田土壤汞污染问题的有效途径之一。可惜的是，由于对稻米中汞的来源认识不清，上述研究者在进行实验设计时，仅考虑了稻米中土壤来源的汞，而忽略了大气对稻米中汞含量的影响及具体贡献份额。因此，通过污染土壤所筛选和培育出的水稻基因型很可能在污染大气的环境中并不适用。

1.3 单一富集稳定汞同位素示踪技术

自然环境中汞的生物地球化学行为非常复杂，同时参与多种途径的物理、化学和生物过程。由于分析仪器和实验手段的局限，之前针对稻田生态系统汞的相关研究均借助于传统的研究方法，其研究结果往往基于各形态汞浓度测定的基础之上。因此，之前的研究只能简单了解汞在稻田生态系统复杂地球化学过程中的最终结果，而无法提供实际环境中汞的单一途径化学行为证据，极大地制约了人们对稻田生态系统汞的生物地球化学过程的全面、深入认识。比如：无法对稻米中不同来源的无机汞和甲基汞进行定量，不能提供生长期间水稻对无机汞和甲基汞吸收、运移及富集过程的直接证据。

自然环境中汞有 7 种稳定同位素 (^{196}Hg 0.15%， ^{198}Hg 10.04%， ^{199}Hg 16.94%， ^{200}Hg 23.14%， ^{201}Hg 13.17%， ^{202}Hg 29.73%， ^{204}Hg 6.83%)，其组成比例是相对固定的。人为添加单一富集稳定汞同位素标记的化合物后（比如单一富集汞稳定同位素的无机汞或甲基汞），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、化学及生物过程中不断传递,利用高精度电感耦合等离子质谱仪(ICP-MS)(或气相色谱联用电感耦合等离子质谱仪,GC-ICP-MS)分析样品中不同汞形态的同位素含量,通过计算与周围环境中汞同位素含量的差异,就可以获得发生迁移或转化的汞同位素的量,进而准确计算汞化合物在环境中特定途径的迁移或转化率。因此,单一富集稳定汞同位素示踪技术就成为一种研究环境介质中汞迁移、转化、归宿的理想手段。

目前,单一富集稳定汞同位素示踪技术已被广泛应用于汞形态分析、陆地生态系统土壤-植物-大气间汞的交换过程及机理、水生生态系统中汞的迁移、转化、生物富集过程及机理等研究领域(包正铎等,2013)。其中,2001年美国 and 加拿大学者联合在加拿大安大略省西北试验湖区(ELA)开展的实验研究就是一个典型案例(Mercury Experiment To Assess Atmospheric Loading In Canada and the United States),这些学者通过人工模拟降雨并添加稳定汞同位素(^{200}Hg 、 ^{198}Hg 和 ^{202}Hg)至试验区,成功示踪了这一典型“汞敏感”生态系统-湖泊/河流生态系统中汞的迁移、转化、生物富集过程及机理,该研究的系列研究成果已在环境领域多个国际著名期刊上发表,如:PNAS、Environ. Sci. Technol.等(如:Hintelmann et al., 2002; Harris et al., 2007)。Graydon等人(2006)利用单一富集稳定汞同位素标记技术对大气湿沉降中汞(Hg^{2+})的迁移和转化进行了示踪,结果表明沉降到植物叶

片上的部分 Hg^{2+} 可在光照条件下迅速被还原成 Hg^0 并释放到大气, 剩余部分的 Hg^{2+} 则被吸附在叶片表层, 并随凋落物进入地表。Rutter 等人 (2011) 通过向大气中添加单一稳定汞同位素蒸气 ($^{198}\text{Hg}^0$) 来示踪植物叶片对大气汞的吸收作用, 该研究证实植物叶片对元素汞的吸收作用是大气中的汞进入植物体内的主要途径, 而不同类型植物的叶片对大气汞的吸收机理存在较大差异。Schwesig 等人 (2003) 借助于单一富集稳定汞同位素 ($^{202}\text{Hg}^{2+}$ 和 Me^{198}Hg) 获得了越橘 (*Vaccinium myrtillus*)、发草 (*Deschampsia flexuosa*) 和拂子茅 (*Calamagrostis villosa*) 这三种植物根部对汞 (无机汞和甲基汞) 的吸收量、向地上部分的运移量及被植物吸收的汞同位素 ($^{202}\text{Hg}^{2+}$ 和 Me^{198}Hg) 在植物不同部位的具体分布情况。Mao 等人 (2014) 通过向土壤中添加单一富集稳定汞同位素标记物 ($^{199}\text{Hg}^{2+}$), 成果示踪了美国佛罗里达州典型湿地植物-锯草 (*Cladium jamaicense*) 对土壤中无机汞和甲基汞的吸收及运移机制, 并精确计算了植物不同部位汞的确切来源 (大气和土壤)。以上研究为理解植物对汞的吸收以及汞在植物体内的运移和富集机制提供了重要的理论依据。本人所在课题组已建立了 GC-ICP-MS 甲基汞同位素分析系统, 并利用汞同位素示踪技术对汞矿区稻田土壤汞的甲基化速率 / 去甲基化速率进行了测定; 同时, 还成功示踪了汞在土壤-植物-大气界面间的迁移过程及最终归宿。相关研究成果分别在 Environ. Pollut. 和 Environ. Sci. Technol. 发表 (Zhao et al., 2016; Meng et al., 2018)。由此可见, 与传统的研究手段和分析方法相比,

利用单一稳定汞同位素示踪技术研究水稻体内汞的来源及水稻对汞的吸收、运移、富集过程（机制）具有无可比拟的优势。

1.4 研究意义

水稻是世界上最重要的粮食作物之一，全球一半以上的人口以稻米为主食，我国水稻种植面积约占全球 50%，近三分之二的人口以稻米为主食。稻田作为陆地生态系统重要的甲基汞“源”，是甲基汞向陆地食物链迁移的潜在途径。研究表明，汞矿区居民食用稻米已经为成人人体甲基汞暴露的主要途径（Feng et al., 2008; Zhang et al., 2010a; Li et al., 2017; Du et al., 2018），局部区域居民日甲基汞暴露量高达 1.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 每公斤体重（Qiu et al., 2008），超出美国环境保护署建议的食用标准近 200 倍（USEPA, 1997），这是我国有异于西方发达国家的重要之处（西方发达国家人体甲基汞暴露的主要途径为食用鱼、贝类等水产品）。

我国多数汞矿山分布于贵州、湖南、重庆、云南和陕西南部等水稻种植区，稻米是当地居民的主食。此外，据邬杨善（1992）报道，我国污灌区遭受汞污染的稻田涉及 15 个省、市（自治区），生产的稻米中总汞含量明显超过我国食品卫生限量标准（20 ng/g , GB2767-2005）。另据统计，我国大约有 6.67 万 hm^2 农田受到严重的汞污染而无法耕作（李俊芳, 1999）。在经济快速发展的同时，我国已成为全球最大的汞生产国、使用国和排放国，导致我国大气汞含量明显高于欧美等发达国家和地区（Fu et al., 2012）。大气中高浓度的汞一旦迁

移至水稻种植区，将有可能造成大范围的稻米汞污染（Meng et al., 2014）。稻米富集甲基汞的现象给汞污染区农业带来严重的生态危机：一方面，水稻的种植会加快污染区甲基汞向陆地食物链迁移；另一方面，甲基汞的不断迁移，又将促进无机汞的甲基化过程，形成恶性的动态循环。因此，解决稻米甲基汞污染问题，将是我国汞污染区农业生态恢复亟需解决的关键问题之一。

只有弄清楚水稻体内无机汞和甲基汞的确切来源，才能全面了解水稻对汞的吸收、运移及富集机理。因此，通过开展水稻体内汞来源的系统性研究，将有可能在水稻吸收、运移和富集汞的机理上取得重要突破，并有望在寻求减少水稻对汞的吸收、富集的方法和技术、实现汞污染区农业绿色生产、解决汞污染区环境安全问题的重大需求、降低汞污染区居民汞暴露风险等研究领域，具有非常重要的理论和现实意义。

第二章 研究内容、研究目标与研究方案

2.1 研究内容

主要研究内容包括以下 2 个方面：

(1) 利用析因设计方案研究大气和土壤对水稻富集无机汞和甲基汞的独立及交互影响：

由于汞污染区水稻会受到大气和土壤汞污染的双重影响，因此，本研究采用二因素（大气和土壤）二水平（高汞大气/土壤，低汞大气/土壤）的析因设计方案，使水稻植株分别生长在以下四种环境中：a 低汞大气、低汞土壤；b 低汞大气、高汞土壤；c 高汞大气、低汞土壤；d 高汞大气、高汞土壤。通过分析不同生长阶段水稻植株、大气和土壤中无机汞和甲基汞的含量及分布特征，来揭示大气和土壤对水稻富集无机汞和甲基汞的独立及交互影响，识别水稻各部位无机汞和甲基汞的主要来源。

(2) 利用单一富集稳定汞同位素示踪水稻各部位无机汞和甲基汞的来源：

本研究在陕西旬阳汞矿区大气汞不同浓度区域开展野外盆栽实验。采集背景区低汞土壤，向其添加两种单一富集稳定汞同位素标记物（ $^{200}\text{Hg}^{2+}$ 和 Me^{198}Hg ）并放置在大气汞不同浓度区域，通过分析不同生长阶段水稻植株及对应根际土壤中无机汞和甲基汞同位素含量，对水稻不同部位无机汞和甲基汞的来源进行解析，并开展水稻对无机汞和甲基汞吸收、运移和富集过程的示踪研究。

2.2 研究目标

对水稻不同部位无机汞和甲基汞的来源进行解析,揭示大气和土壤对水稻富集无机汞和甲基汞的独立及交互影响,阐明水稻对无机汞和甲基汞的吸收、运移和富集过程,为典型区域表生环境中汞的次生富集与生物放大机制认识提供重要理论依据和数据支撑。

2.3 研究方案及样品采集

实验设计(一):利用析因设计方案研究大气和土壤对水稻富集无机汞和甲基汞的独立及交互影响:

在野外利用盆栽实验,人为控制水稻生长环境(大气和土壤汞含量),研究大气和土壤对水稻富集无机汞和甲基汞的独立及交互影响。详细的实验设计包括:①对照区水稻田(CS-P),在对照区选择一块田地种植水稻,用当地低汞饮用水进行灌溉。本组实验具有低汞大气(低汞大气沉降)、低汞灌溉水和低汞土壤的特点。②对照区培养箱(CS-B),在距离实验(一)实验点约500 m处居民屋顶放置木箱(尺寸:1.5×1.5×0.4 m),盛装采自汞矿区汞污染土壤并种植水稻,用当地低汞饮用水进行灌溉。本组实验具有低汞大气(低汞大气沉降)、低灌溉水源和高汞土壤的特点。③汞矿区水稻田(AS-P),在贵州万山汞矿区选择一块田地种植水稻,用当地地表水(河水)进行灌溉。本组实验具有高汞大气(高汞大气沉降)、高汞灌溉水和高汞土壤的特点。④汞矿区培养箱(AS-B),在距离实验设计(三)实验点约500 m处居民屋顶放置木箱(尺寸:1.5×1.5×0.4 m),盛装采自对对

照区低汞土壤并种植水稻，用当地低汞饮用水进行灌溉。同时，在培养箱顶部架设了一个透明（太阳光可以自由通过）雨棚，以避免大气沉降中的汞对培养箱土壤汞含量的影响。因此，本组实验具有高汞大气（无大气沉降）、低汞灌溉水和低汞土壤的特点。

水稻生长期间，针对上述4组实验设计每隔15天进行一次采样，整个水稻生长期间共完成了5次采样任务（详见表1）。

表1 实验设计（一）样品采集方案及采集内容汇总

样品类型	采样周期				
	Day=30	Day=45	Day=60	Day=75	Day=90
雨水	✓	✓	✓	✓	×
灌溉水	✓	✓	✓	✓	×
上覆水	✓	✓	✓	✓	×
大气 Hg ⁰	✓	✓	✓	✓	✓
土壤	×	×	×	×	✓
水稻	×	×	×	×	✓

实验设计（二）：利用单一富集稳定汞同位素示踪水稻各部位无机汞和甲基汞的来源：

在陕西旬阳汞矿区开展野外盆栽实验，结合单一富集稳定汞同位素（²⁰⁰Hg²⁺和 Me¹⁹⁸Hg）示踪技术，对水稻不同部位无机汞和甲基汞的来源进行解析，并开展水稻对无机汞和甲基汞吸收、运移和富集过程的示踪研究，具体的实验设计、样品采集及分析如下：

试验点位于陕西旬阳汞冶炼厂附近。在当地背景区采集农田土壤（20 cm 耕作层土壤），作为本研究的待用土壤。土壤现场过 2 mm 筛，装入预先处理（空白处理）过的 PVC 塑料培养箱（长×宽×深：540 mm×420 mm×330 mm）中，每个培养箱中均装入 40 kg（湿重）土壤，培养箱中土壤深度约 20 cm（水稻根系主要生长层位）。将培养箱运输、放置在预先选定的实验点（设置对照组和汞同位素暴露组），待用。向汞同位素暴露组培养箱土壤中加入预先制备好的无机汞同位素（ $^{200}\text{Hg}^{2+}$ ）和甲基汞同位素（MeHg）溶液，并移栽当地水稻秧苗至培养箱中。每个培养箱（包括对照组和暴露组）移栽 12 株水稻秧苗（3×4，10 cm×10 cm）。水稻生长期间，使用当地低汞饮用水（自来水）进行灌溉，灌溉水量及灌溉频率视当地降雨量而定。

在整个水稻生长期间，共完成了 5 次采样任务采集内容包括：水稻根际土壤、水稻秧苗、灌溉水（自来水），并现场测定大气气态单质汞的含量。具体的采样方案，见表 2。

表 2 实验设计（二）样品采集方案及采集内容汇总

样品类型	采样时间				
	Day=0	Day=30	Day=60	Day=90	Day=110
土壤	✓	✓	✓	✓	✓
水稻	✓	✓	✓	✓	✓
灌溉水	✓	✓	✓	✓	✓
大气 Hg^0	✓	✓	✓	✓	✓

本研究中，水稻植株采集完成后，现场以自来水清洗以去除水稻植株表面吸附的土壤颗粒，清洗完成后装入自封袋中密封并暂存在装

入有冰袋的保温箱中，带回实验室后再次使用去离子水清洗干净，然后使用医用剪刀对水稻植株进行分割。分割的水稻样品用真空冷冻干燥仪（FD-3-85D-MP 型， -80°C ）干燥后准确称量各部分重量。水稻样品采用微型植物碎样机（IKA-A11 basic, IKA[®], 德国）粉碎，装入自封袋避光、低温保存，待测。

在采集水稻秧苗的同时采集水稻根际土壤，装入干净聚乙烯塑料自封袋，随冰袋一起放入保温箱中暂存，24 小时内带回实验室冷冻保存。所有土壤样品使用真空冷冻干燥仪（FD-3-85D-MP 型， -80°C ）干燥后，使用陶瓷研钵研磨、过 200 目筛后，装入自封袋避光、低温保存，待测。水样用清洗干净的硼硅玻璃瓶盛装，低温环境下（保温箱加冰袋）带回实验室，放入冰箱中低温避光保存，30 天内完成分析工作。水稻样品、土壤样品及水样测定总汞和甲基汞。水稻样品中无机汞的含量通过总汞和甲基汞之间的差值计算得到。大气气态单质汞（ Hg^0 ）使用 Lumex RA-915+型塞曼效应汞分析仪（俄罗斯，Lumex 公司）进行测定，每次采样期间、每个实验点现场对大气气态单质汞至少完成 1 小时的连续测定，大气气态单质汞浓度数据为 10 秒钟的平均值。

2.4 样品分析

（1）样品的制备与预处理

水稻样品分别用自来水和去离子水冲洗干净，冷冻干燥后准确称重，采用微型植物粉碎机（IKA-A11 basic, IKA[®], 德国）粉碎至 150

目左右。其中，成熟之前，水稻植株分割为根、茎、叶三部分；成熟水稻分割为根、茎、叶、米壳、米糠和精米 6 部分。土壤样品现场以液氮冷冻后暂存于保温箱中，带回实验室后迅速冷冻干燥，用玛瑙研钵研磨，过 300-400 目筛。灌溉水使用预处理的 100 ml 硼硅玻璃瓶盛装，采集完成后现场加入 0.5 % (v/v) 超纯盐酸，密封后用双层聚乙烯保鲜袋包好，带回实验室置于冰箱中低温 (+4 °C) 避光保存，3 周内测定完毕（总汞和甲基汞）。

表 3 样品分析及分析方法

实验设计	样品类型	分析内容	分析方法	参考文献
(一)	大气	气态单质汞 甲基汞	LUMEX, RA-915+ GC-CVAFS	Sholupov et al., 2004; 蒋红梅 等, 2004
	水样	总汞、甲基汞	CVAFS、GC-CVAFS	阎海鱼 等, 2003; 蒋红梅 等, 2004
	水稻	总汞、甲基汞	CVAFS、GC-CVAFS	Liang et al., 1996; Horvat et al., 1991
	土壤	总汞、甲基汞	CVAFS、GC-CVAFS	Liang et al., 1996; Horvat et al., 1991
(二)	大气	气态单质汞 甲基汞	LUMEX, RA-915+ GC-CVAFS	Sholupov et al., 2004; 蒋红梅 等, 2004
	水样	总汞、甲基汞	CVAFS、GC-CVAFS	阎海鱼 等, 2003; 蒋红梅 等, 2004
	水稻	总汞同位素、 甲基汞同位素	ICP-MS、GC- ICP-MS	Yan et al., 2013; Cui et al., 2014; Zhao et al., 2016
	土壤	总汞同位素、 甲基汞同位素	ICP-MS、GC- ICP-MS	Yan et al., 2013; Cui et al., 2014; Zhao et al., 2016

(2) 样品分析方法

本研究中, 每组实验设计所采集到样品类型、各样品的分析内容、对应的分析方法列于表 3。总汞和甲基汞分析方法是基于美国环保局的标准方法 USEPA 1631 和 USEPA 1630, 通过校正曲线、空白、平行样和标准物质等来进行样品分析过程中的质量控制, 以确保分析数据的可靠性。需要特别强调的是, 本研究中涉及到的植物样品和土壤样品中无机汞的浓度均以对应样品中总汞与甲基汞含量的差值计算所得 (Meng et al., 2010)。

①样品中总汞和甲基汞同位素含量测定方法

由于人为向土壤中添加了单一富集稳定汞同位素 ($^{200}\text{Hg}^{2+}$ 和 Me^{198}Hg), 因此, 土壤和植物样品中无机汞同位素含量使用高精度电感耦合等离子质谱仪 (ICP-MS) 测定, 对应的甲基汞同位素含量采用本实验室最新建立的气相色谱-电感耦合等离子质谱法 (GC-ICP-MS) 进行测定, 测定系统示意图见图 4。所使用的检测器为美国安捷伦公司生产的电感耦合等离子质谱仪 (Agilent 7700X), 其灵敏度较高, 最低检测限 <10 pg。

总汞同位素测定步骤: 植物样品和土壤样品分别用 $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ 混合酸 (v/v , 4:1) 和王水水浴消解, 预富集至金管 (镀金石英砂), 直接用 ICP-MS 测定样品中 ^{198}Hg 、 ^{202}Hg 和 ^{200}Hg 的含量。甲基汞同位素测定步骤: 植物样品采用碱化消解方法和有机溶剂萃取技术, 将样品中的甲基汞萃取并转移至水相, 乙基化反应后富集至 Tenax 管, 气相色谱联用电感耦合等离子质谱仪 (GC-ICP-MS) 测定样品中 Me^{198}Hg 、 Me^{202}Hg 和 Me^{200}Hg 的含量 (图 4); 土壤样品采用有机溶

剂萃取技术，将样品中的甲基汞分离并转移至水相，通过水相乙基化后预富集至 Tenax 采样管中，经热解析后，以 GC-ICP-MS 法测定 Me^{198}Hg 、 Me^{202}Hg 和 Me^{200}Hg 的含量。

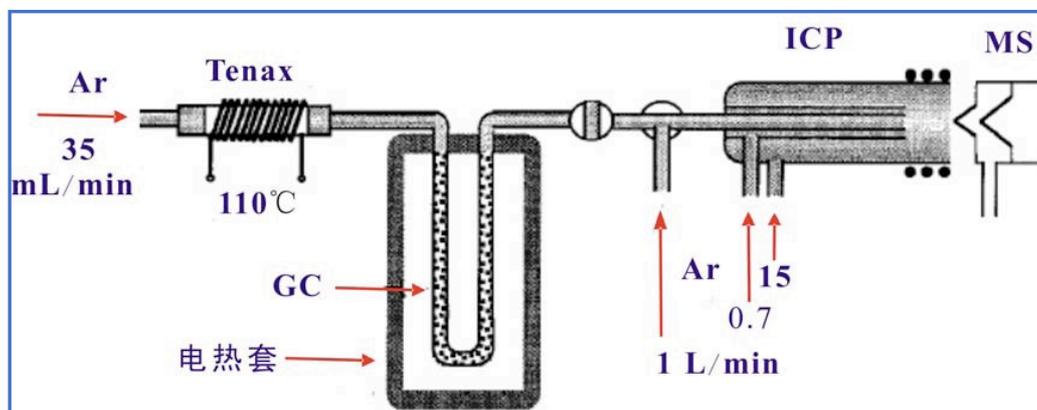


图 1 甲基汞同位素测定系统 (GC-ICP-MS) 示意图 (孟博, 2011)

②稻田土壤理化参数测定

稻田土壤 pH、含水率、有机质含量、阴阳离子交换量、颗粒组成等基本理化参数，参照我国的相关国家标准方法进行测定。

3) 人工合成甲基汞方法

用于添加至土壤的甲基汞同位素通过甲基钴胺素甲基化合成 (Hintelmann, 1999)。步骤 1，将 100 μg 无机 Hg^{2+} 溶于 10 μL 超纯浓盐酸中，加入 500 μL 醋酸钠缓冲液 (0.1 M) 稀释并调节 pH 值至 5.0；步骤 2，将 500 μg 甲基钴胺素 (Fisher 公司) 溶于 500 μL 缓冲液中，加入上述无机 Hg^{2+} 溶液，室温避光反应 3 小时后，加入 200 μL KBr 溶液 (0.3 M KBr)；步骤 3，上述反应生成的 MeHgBr 用 400 μL 的甲苯萃取三次，萃取液用硫酸钠进行干化。原始储备液每 100 μL 加入 10 mL 异丙醇进行稀释保存，工作溶液通过用去离子水稀释含有甲基汞的异丙醇储备液得到，现配现用。

第三章 大气和土壤对水稻富集无机汞和甲基汞的独立及交互影响

3.1 大气和大气降雨中汞的分布特征

大气是矿区地表环境中汞的生物地球化学循环的重要组成部分和影响因素之一。大气汞的干湿沉降，可以导致矿区大面积的地表生态系统受到汞污染。水稻生长期间，系统采集贵州万山汞矿区（垢溪）和对照区（花溪）大气降雨，分析其中的总汞和甲基汞；并在水稻生长期间，现场测定汞矿区和对照区大气气态单质汞（ Hg^0 ）含量。

水稻生长期间，汞矿区（垢溪）大气气态单质汞平均含量为 $193 \pm 177 \text{ ng/m}^3$ （范围 $12 \sim 1652 \text{ ng/m}^3$ ）显著高于对照区（花溪）（平均值： $1.9 \pm 0.83 \text{ ng/m}^3$ ；范围： $1.0 \sim 5.0 \text{ ng/m}^3$ ）。对比北半球大气汞的背景含量（ $1.5 \sim 2.0 \text{ ng/m}^3$ ，Lindberg et al., 2002）发现，汞矿区大气污染程度已超出背景大气汞浓度 1~2 个数量级，无疑将会给矿区生态环境和居民健康造成一定的威胁。然而，本研究选择的对照区（花溪）大气气态单质汞含量与北半球大气汞的背景含量相当，说明对照区未受明显汞污染源的影响。

如表 4 所示，与大气气态单质汞在各个采样点的分布特征类似，汞矿区（ $1537 \pm 1288 \text{ ng/L}$ ）大气降雨中总汞含量远高于对照区（ $19 \pm 9.1 \text{ ng/L}$ ）。以往的研究表明，矿区严重汞污染的大气干湿沉降是当地陆地生态系统重要的汞输入途径。对于对照区，由于缺少明显的汞污染源，其大气汞干湿沉降行为对当地环境影响较小，可视为区域背景。

汞矿区大气降雨中甲基汞浓度 (0.71 ± 0.40 ng/L) 略高于对照区 (0.12 ± 0.04 ng/L)。与大气(大气降雨)中总汞分布特征不同,汞矿区大气降雨中甲基汞含量与对照区差异较小。

表 4 实验设计(一)水稻生长期间汞矿区和对照区雨水及灌溉水中汞的含量分布(平均值 \pm 标准偏差(范围), ng/L)

研究区	雨水		灌溉水	
	THg	MeHg	THg	MeHg
对照区	19 \pm 9.1 (9.4~34)	0.12 \pm 0.04 (0.07~0.17)	8.9 \pm 2.4 (5.6~11)	0.16 \pm 0.06 (0.06~0.23)
汞矿区	1537 \pm 1288 (365~3299)	0.71 \pm 0.40 (0.38~1.25)	8.3 \pm 4.5 (5.0~15)	0.07 \pm 0.03 (0.04~0.11)

3.2 灌溉水和上覆水中汞的分布特征

如表 4 所示,汞矿区灌溉水(当地饮用水)总汞和甲基汞浓度与对照区(当地饮用水)相比没有明显差异,均处在较低水平。这说明汞矿区居民饮用水(地下水)没有受到明显的汞污染,其含量低于国家 I、II 类地表水质量标准 50 ng/L (GB3838-2002),且在全球天然水体背景值范围(0.1~20 ng/L)之内。

如表 4 所示,CS-P 和 AS-B 上覆水溶解态汞(DHg)浓度相当,均处在相对较低水平,分别为:7.7 \pm 6.8 ng/L(范围:2.6~17 ng/L)和 10 \pm 1.3 ng/L(范围:8.7~12 ng/L)。然而,CS-B 和 AS-P 上覆水溶解态汞含量显著高于对应的 CS-P 和 AS-B ($P<0.001$),分别为 27 \pm 16 ng/L(范围:18~54 ng/L)和 39 \pm 17 ng/L(范围:23~76 ng/L)。很明显,CS-B 上覆水相对较高的溶解态汞归因于土壤孔隙水向上覆水的

扩散。然而，AS-P 上覆水中相对较高的溶解态汞可能受大气降水和土壤孔隙水扩散的双重影响。

表 5 实验设计（一）水稻生长期间不同实验设计上覆水中汞的含量分布（平均值±标准偏差（范围），ng/L）

汞形态	CS-P	CS-B	AS-P	AS-B
DHg	7.7±6.8 (2.6~17)	27±16 (18~54)	39±17 (23~76)	10±1.3 (8.7~12)
DMeHg	0.14±0.11 (0.08~0.31)	4.2±2.1 (0.99~7.1)	1.9±0.41 (1.1~2.5)	0.36±0.15 (0.23~0.55)

与上覆水溶解态汞的含量与分布规律类似，CS-B（均值 4.2 ± 2.1 ng/L，范围 0.99~7.1 ng/L）和 AS-P（均值 1.9 ± 0.41 ng/L，范围 1.1~2.5 ng/L）上覆水溶解态甲基汞（DMeHg）浓度均显著高于对应的 CS-P（均值 0.14 ± 0.11 ng/L，范围 0.08~0.31 ng/L）和 AS-B（均值 0.36 ± 0.15 ng/L，范围 0.23~0.55 ng/L）。CS-B 和 AS-P 上覆水中相对较高的溶解态甲基汞不可能来源于大气降水或灌溉水（大气降水和灌溉水中甲基汞含量较低，可以忽略，Meng et al., 2011），主要来源于土壤孔隙水向上覆水的扩散，这也暗示稻田土壤中具有较强的甲基化作用。

3.3 土壤总汞和甲基汞含量分布

如图 2 所示，CS-P、CS-B、AS-P 和 AS-B 土壤中总汞平均值（范围）分别为 0.32 ± 0.051 mg/kg（0.24~0.38 mg/kg）、 15 ± 4.8 mg kg⁻¹（9.6~21 mg/kg）、 29 ± 54 mg/kg（21~36 mg/kg）和 0.30 ± 0.046 mg/kg（0.24~0.35 mg/kg）。CS-B 和 AS-P 土壤来自于汞矿区严重汞污染的稻田，因此，其总汞含量高出对应的 CS-P 和 AS-B 土壤总汞含量 3~4

个数量级,且远高于我国土壤汞含量最大限制值 1.0 mg/kg (GB15618-2018)。CS-P 和 AS-B 土壤则来自背景区,且 AS-B 在整个培养期间加盖雨棚(切断大气沉降来源的汞)。因此,CS-P 和 AS-B 土壤总汞含量均处在较低水平,且接近中国土壤汞的背景值。

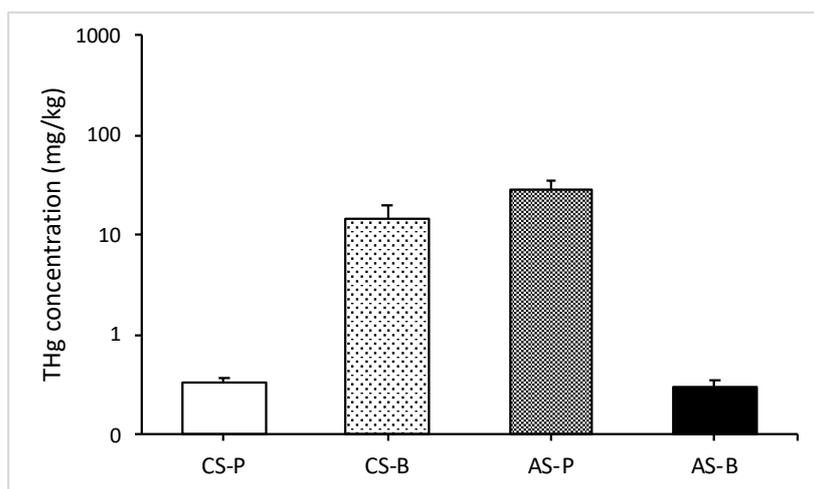


图 2 水稻根际土壤总汞 (THg) 含量分布

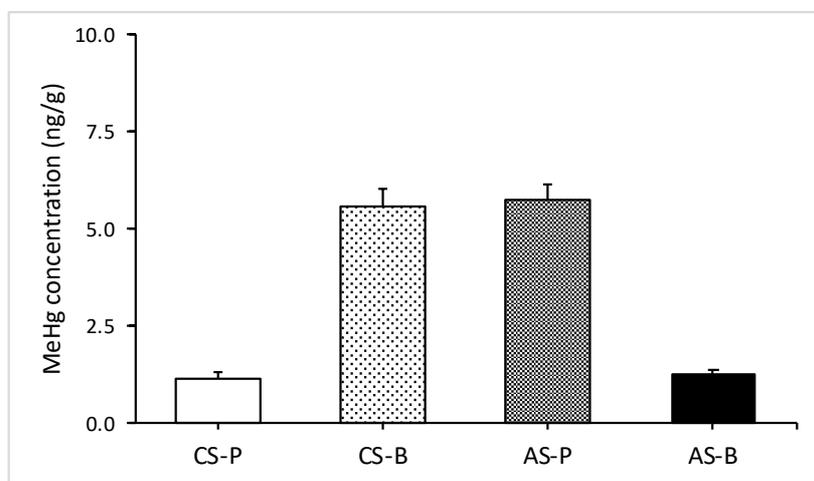


图 3 水稻根际土壤甲基汞 (MeHg) 含量分布

与土壤总汞含量和分布规律类似,CS-B (5.6 ± 0.48 ng/g) 和 AS-P (5.7 ± 0.40 ng/g) 水稻根际土壤甲基汞含量显著高于对应的 CS-P (1.2 ± 0.15 ng/g) 和 AS-B (1.3 ± 0.11 ng/g) ($P < 0.001$) (图 3)。前期研究发现,如果不加盖雨棚,水稻生长期间培养箱中土壤总汞和甲

基汞含量分别可以升高 2.5 倍和 6.2 倍（与培养初期相比）（Meng et al., 2011）。本研究结果表明，AS-B 在加盖雨棚之后，有效地阻隔了汞矿区大气沉降（雨水）中的汞进入培养箱。因此，在整个水稻生长期，AS-B 虽然放置在汞矿区（高汞大气和大气沉降），但是其土壤总汞和甲基汞含量与 CS-P 相比并没有出现明显升高的现象（ $P>0.05$ ）（图 2 和图 3）。

3.4 土壤和大气对水稻富集无机汞的独立及交互影响分析

不同实验组（CS-P、CS-B、AS-P 和 AS-B）成熟水稻不同部位（根、茎、叶、米和皮）无机汞的含量及分布，见图 4 和图 5。

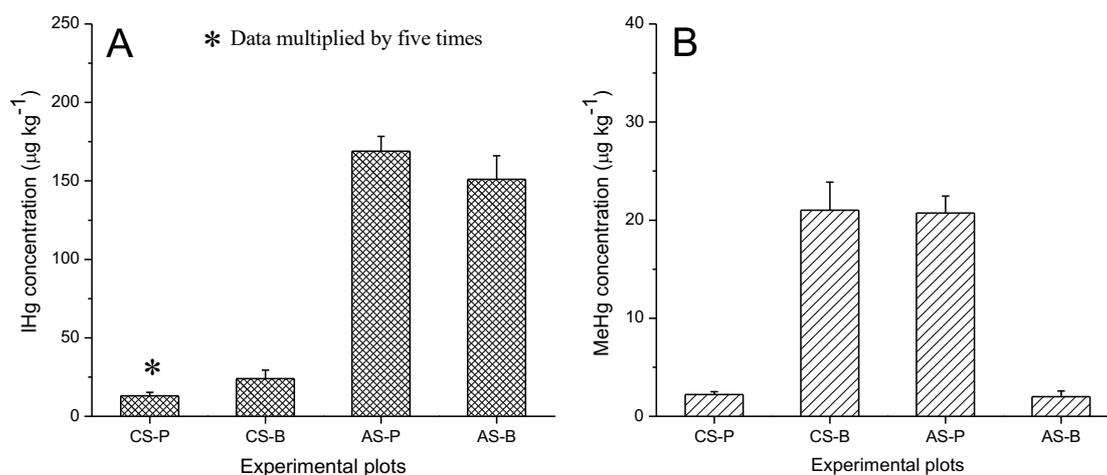


图 4 稻米中无机汞 (IHg, A) 和甲基汞 (MeHg, B) 的含量分布

CS-P、CS-B、AS-P 和 AS-B 稻米无机汞平均（范围）含量分别为 2.5 ± 0.5 ng/g (1.9-3.0 ng/g)、 24 ± 5.4 ng/g (19-33 ng/g)、 169 ± 9.4 ng/g (157-178 ng/g) 和 151 ± 15 ng/g (136-177 ng/g)。AS-B 和 AS-P 稻米无机汞含量均远远超过国家食品中汞限量卫生标准 (≤ 20 ng/g, THg) (GB2762-2005)，而 CS-B 稻米无机汞含量则稍高于此限量标

准。不同的是,CS-P 稻米无机汞含量却远远低于 20 ng/g 的限量标准。对比分析发现(图 4-A),对照区稻田(CS-P)稻米无机汞含量最低,对照区培养箱(CS-B)稻米无机汞含量高出 CS-P 稻米无机汞含量 10 倍。由于 CS-P 和 CS-B 均位于对照区(水稻生长期间具有相同的大气汞含量),其大气气态单质汞含量处于较低水平($1.9\pm 0.83\text{ ng/m}^3$)。但是,CS-B 土壤来自于汞矿区严重汞污染的稻田,其土壤总汞含量($15\pm 4.8\text{ mg/kg}$)高出对应的 CS-P ($0.32\pm 0.051\text{ mg/kg}$)土壤总汞含量的 2 个数量级。如果将 CS-P 稻米无机汞含量作为背景值进行比较,那么,CS-B 稻米中相对较高的无机汞则主要来源于高汞污染的土壤。

不同的是,AS-P 稻米无机汞含量稍高于 AS-B,但是二者之间并没有明显差异($P>0.05$)。此外,AS-P 和 AS-B 稻米无机汞含量高出对应的 CS-P 和 CS-B 稻米无机汞含量 1-2 个数量级。AS-B 和 CS-P 土壤均来自对照区稻田,其土壤中总汞含量相当,且均处在相对较低水平。但是,AS-B 和 AS-P 试验点大气气态单质汞含量($193\pm 177\text{ ng/m}^3$)却远远高于对应的 CS-P 和 CS-B (对照区, $1.9\pm 0.83\text{ ng/m}^3$)。因此,与 CS-P 和 CS-B 相比,AS-B 和 AS-P 稻米中相对较高的无机汞含量与当地高含量的大气汞浓度间有直接的关系。与 AS-B 相比,AS-P 稻米中稍高的无机汞与其对应的高汞污染的土壤有关。前人的研究发现,稻米中的无机汞主要来源于大气,土壤对稻米中无机汞的贡献非常小(Meng et al., 2010, 2012)。但是,本研究却表明,大气并不是稻米中的无机汞的唯一来源。相反,土壤中的汞也是稻米无机

汞的重要来源之一，尤其是当水稻生在在高汞污染的稻田土壤中表现的更为明显。

如图 5 所示，CS-P 和 CS-B 米壳中无机汞的含量均处在较低的水平（CS-P: 1.2 ± 0.3 ng/g; CS-B: 2.3 ± 0.9 ng/g）。虽然 CS-B 土壤总汞含量远远高于对应的 CS-P，但是，二者米壳无机汞含量之间差异不明显（ $P>0.05$ ），表明米壳中无机汞的含量高低受土壤汞含量高低的影响微乎其微。进一步对比发现，AS-P 和 AS-B 米壳无机汞含量均处在较高水平（AS-P: 263 ± 25 ng/g; AS-B: 300 ± 25 ng/g），且均高出对应的 CS-P 和 CS-B 米壳中无机汞含量 2 个数量级，表明稻壳中的无机汞含量高低主要受控于大气汞含量的高低，即稻壳中的无机汞主要来源于大气，土壤来源的无机汞贡献可以忽略。

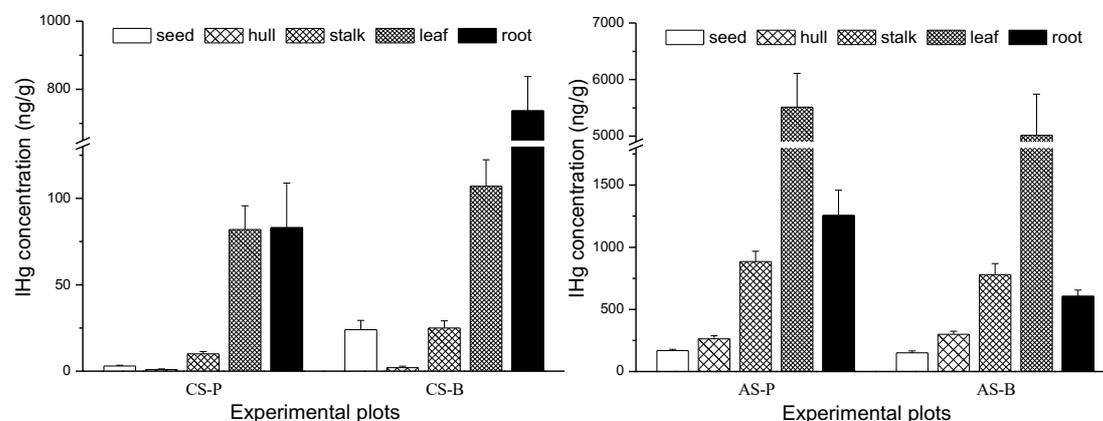


图 5 成熟水稻不同部位无机汞 (IHg) 的含量分布

CS-B 茎部无机汞含量为 25 ± 4.1 ng/g，是对应的 CS-P 茎部无机汞含量（ 10 ± 1.3 ng/g）的 2.5 倍，说明土壤中的汞是水稻茎部无机汞的潜在来源。AS-P 和 AS-B 水稻茎部无机汞含量间没有明显差异（ $P>0.05$ ）（AS-P: 885 ± 83 ng/g; AS-B: 779 ± 90 ng/g），但是高出对应的 CS-B 和 CS-P 茎部无机汞含量 2 个数量级，表明除了土壤之外，

大气也是水稻茎部无机汞的重要来源，即水稻茎部无机汞含量可能受多种因素控制，包括大气和土壤。

CS-P 和 CS-B 水稻叶部无机汞含量处在较低水平 (CS-P: 82 ± 14 ng/g; CS-B: 107 ± 15 ng/g) , CS-B 水稻叶部无机汞含量稍高于对应的 CS-P。相比之下, AS-P 和 AS-B 水稻叶部无机汞含量均处在较高水平 (AS-P: 5513 ± 598 ng/g; AS-B: 5016 ± 726 ng/g) , 且二者之间并没有明显的差异 ($P>0.05$)。但是, 综合对比发现, AS-P 和 AS-B 水稻叶部无机汞含量高出对应的 CS-P 和 CS-B 水稻叶部无机汞含量 2 个数量级, 这与汞矿区高含量的大气气态单质汞以及对照区相对较低的大气气态单质汞含量相对应。上述对比分析结果表明, 水稻叶部无机汞含量高低主要受控于大气汞含量, 相反, 土壤对水稻叶部无机汞含量高低影响较小, 即水稻叶部无机汞主要来源于大气, 土壤来源的无机汞可以忽略。

CS-B 和 AS-P 水稻根部无机汞含量分别为 737 ± 101 ng/g 和 1256 ± 203 ng/g, 远远高于对应的 CS-P (86 ± 26 ng/g) , 这与三组培养实验 (CS-B、AS-P 和 CS-P) 土壤总汞含量的分布规律相类似, 暗示水稻根部无机汞含量受控于土壤汞含量高低。非常有意思的是, 虽然 AS-B 和 CS-P 土壤汞含量间没有明显差异, 但是 AS-B 水稻根部无机汞含量 (609 ± 50 ng/g) 却高于对应的 CS-P (86 ± 26 ng/g) 1 个数量级, 这说明土壤并不是水稻根部无机汞的唯一来源。Meng 等人 (2018) 利用单一稳定汞同位素示踪技术研究了土壤和大气中的汞在土壤-植物-大气界面间的迁移过程及最终归宿, 其研究结果发现, 锯齿草 (一

种典型的湿地植物)可以从大气中吸收单质汞进入体内,且这部分汞(大气来源)可以被运输至植物根部。因此,我们有理由相信,AS-B生长在高汞大气的环境中,很可能从大气中吸收了大量的汞,这部分汞可以通过叶-茎部传输通道,被运输、转移至根部,最终导致AS-B水稻根部无机汞显著升高(与CS-P相比)。

3.5 土壤和大气对水稻富集甲基汞的独立及交互影响分析

CS-P、CS-B、AS-P和AS-B水稻甲基汞平均(范围)含量分别为 2.2 ± 0.28 ng/g (1.8-2.5 ng/g)、 21 ± 2.9 ng/g (17-24 ng/g)、 21 ± 1.7 ng/g (19-24 ng/g)和 2.0 ± 0.59 ng/g (1.4-2.8 ng/g)。与水稻无机汞含量及分布规律有所不同,CS-P和AS-B水稻甲基汞含量最低,且二者之间并没有明显差异($P>0.05$)。此外,CS-B和AS-P水稻甲基汞含量相对较高,且二者之间并没有明显差异($P>0.05$) (图4-B)。CS-B和AS-P水稻无机汞和甲基汞含量均已超过国家食品中汞限量卫生标准(≤ 20 ng/g, THg) (GB2762-2005),而对照区稻田(CS-P)水稻无机汞和甲基汞含量则低于此限量标准。通常,农作物中总汞含量低于国家食品中汞限量卫生标准(≤ 20 ng/g, THg) (GB2762-2005),且主要以无机汞的形式存在。然而,本研究发现,稻米中含有较高比例的甲基汞,如CS-P和CS-B稻米中甲基汞占总汞的比例(MeHg/THg, %)分别高达 $47\pm 5.0\%$ 和 $47\pm 7.3\%$ 。然而,AS-P稻米甲基汞占总汞的比例相对较低($11\pm 0.74\%$),AS-B稻米甲基汞占总汞的比例最低,仅为 $1.3\pm 0.46\%$ 。

四组实验设计中，甲基汞含量最高值均位于稻米中，即相对于根、茎、叶和壳部，稻米具有最强的甲基汞富集能力，这与前人的研究结果相同（Meng et al., 2010）。对比分析发现，CS-P 和 AS-B 水稻不同部位（根、茎、叶、米和壳）甲基汞含量均处于比较低的水平，且两两之间均没有明显的差异（ $P>0.05$ ）。类似地，AS-P 和 CS-B 水稻不同部位（根、茎、叶、米和壳）甲基汞含量间也没有明显的差异，但是，AS-P 和 CS-B 水稻不同部位（根、茎、叶、米和壳）甲基汞含量均远远高于对应的 CS-P 和 AS-B（图 4 和图 6）。上述四组实验设计不同部位甲基汞含量的分布规律，与对应的土壤甲基汞含量分布规律相一致（图 3），表明水稻各部位甲基汞主要来源于土壤，土壤甲基汞含量高低决定了水稻组织中甲基汞的含量高低水平（Meng et al., 2010）。虽然 AS-B 水稻不同部位（根、茎、叶、米和壳）无机汞含量均远远高于对应的 CS-P，但是 AS-B 和 CS-P 水稻不同部位甲基汞含量间没有明显的差异，暗示水稻组织（如叶、根、壳等）可以从大气或者土壤中吸收无机汞进入体内，但是这部分无机汞并不能在水稻体内被转化为甲基汞。

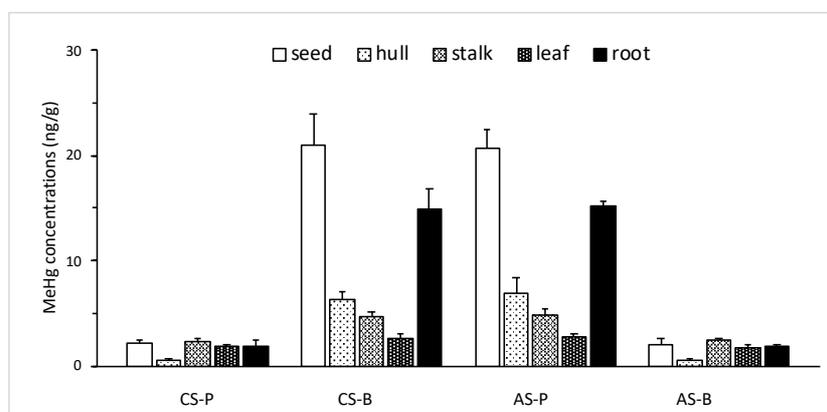


图 6 成熟水稻不同部位甲基汞 (MeHg) 的含量分布

第四章 单一富集稳定汞同位素示踪水稻各部位无机汞和甲基汞的来源

4.1 试验点大气气态单质汞和灌溉水汞含量

本研究中的试验点位于陕西旬阳汞冶炼厂附近, 整个培养期间大气气态单质汞含量平均值为 $49 \pm 43 \text{ ng/m}^3$, 变化范围为 $11 \sim 298 \text{ ng/m}^3$ 。该试验点大气气态单质汞含量稍低于贵州万山汞矿区(垢溪)大气气态单质汞含量 ($193 \pm 177 \text{ ng/m}^3$), 但远远高于对照区(花溪) ($1.9 \pm 0.83 \text{ ng/m}^3$) 及北半球大气汞的背景含量 ($1.5 \sim 2.0 \text{ ng/m}^3$, Ebinghaus et al., 2002; Lindberg et al., 2002)。

整个培养期间(水稻生长期), 培养箱水稻使用当地自来水(饮用水)进行不定期灌溉(根据培养箱水分蒸发量定)。分析数据表明, 当地饮用水(培养实验灌溉水)平均含量为 $5.3 \pm 3.7 \text{ ng/L}$, 浓度范围为 $1.6 \sim 7.4 \text{ ng/L}$, 其总汞含量在全球天然水体背景值范围 ($0.1 \sim 20 \text{ ng/L}$) 之内, 说明研究区居民饮用水并没有受到明显的汞污染。

4.2 培养箱土壤总汞和甲基汞含量分布

本研究在背景区采集农田土壤(20 cm 耕作层土壤), 作为该培养实验的待用土壤。水稻生长期, 水稻根际土壤人为添加的 T^{198}Hg 和 T^{200}Hg 以及本底 THg 含量及分布特征, 见图 7。分析数据表明, 水稻生长期, 培养箱水稻根际土壤本底总汞(Ambient THg)平均含量为: $69 \pm 10 \text{ ng/g}$ (范围: $53 \sim 90 \text{ ng/g}$), 远远低于我国土壤汞含量

最大限制值 1500 ng/g (GB15618-1995)。对应的人为添加的 $T^{198}\text{Hg}$ 和 $T^{200}\text{Hg}$ 平均含量分别为 0.30 ± 0.05 ng/g (范围: 0.21~0.38 ng/g) 和 109 ± 12 ng/g (范围: 81~128 ng/g)。如图 7 所示, 整个培养期间, $T^{200}\text{Hg}$ 和本底总汞含量保持稳定, 没有明显的变化趋势。然而, $T^{198}\text{Hg}$ 含量从起初 (Day=0) 的 0.32 ± 0.05 ng/g 逐渐降低, 至水稻成熟时 (Day=110) 降低至最低值 (0.26 ± 0.05 ng/g)。

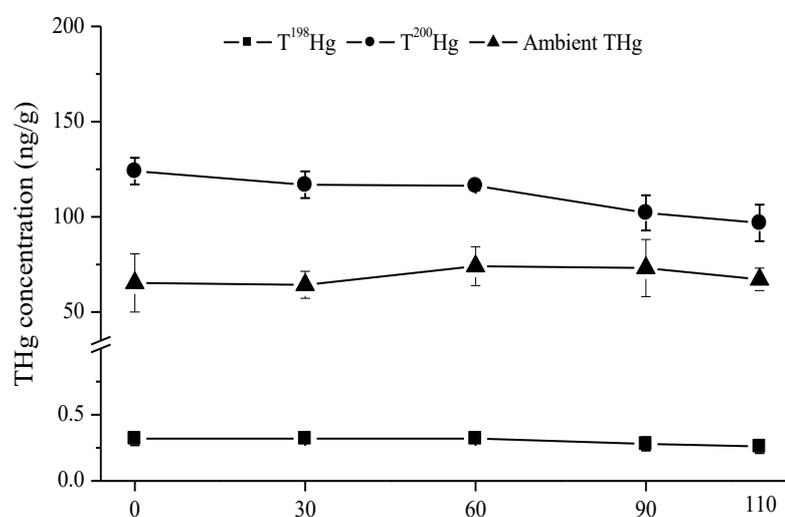


图 7 水稻根际土壤人为添加的 $T^{198}\text{Hg}$ 和 $T^{200}\text{Hg}$ 以及本底 THg 含量分布

水稻生长期间, 培养箱水稻根际土壤本底甲基汞 (Ambient MeHg)、 Me^{198}Hg 和 Me^{200}Hg 平均含量分别为: 0.34 ± 0.13 ng/g (范围: 0.12~0.58 ng/g)、 0.022 ± 0.037 ng/g (范围: 0.001~0.12 ng/g) 和 0.34 ± 0.17 ng/g (范围: 0.024~0.63 ng/g)。如图 8 所示, 整个培养期间, Me^{198}Hg 含量从起初 (Day=0) 的 0.098 ± 0.024 ng/g 逐渐降低, 至水稻成熟时 (Day=110) 降低至最低值 (接近方法检测限), 其原因为, 一方面, 人为加入的 Me^{198}Hg 在土壤中发生了去甲基化作用; 另一方面, 人为添加的 Me^{198}Hg 被水稻根部持续吸收进入体内。 Me^{200}Hg

含量在培养初期 (Day=0) 出现极低值 (0.03 ± 0.0024 ng/g), 随后在培养进行至 30、60、90 天期间持续升高至 0.51 ± 0.10 ng/g, 但是在水稻成熟时 (Day=110) 又缓慢的降低至 0.39 ± 0.06 ng/g。本培养实验向土壤中添加的是单一无机汞同位素 $^{200}\text{Hg}^{2+}$, 但是, 在培养期间, 水稻根际土壤中检测到了 Me^{200}Hg (已扣除本底), 说明在培养期间人为添加的 $^{200}\text{Hg}^{2+}$ 发生了明显的甲基化作用, 部分 $^{200}\text{Hg}^{2+}$ 在微生物作用下被转化成了甲基汞 (Me^{200}Hg)。与 Me^{198}Hg 和 Me^{200}Hg 的分布规律不同, 本底甲基汞含量在起初的 0~30 天期间有所降低, 但在随后的 30~110 天期间基本保持稳定。

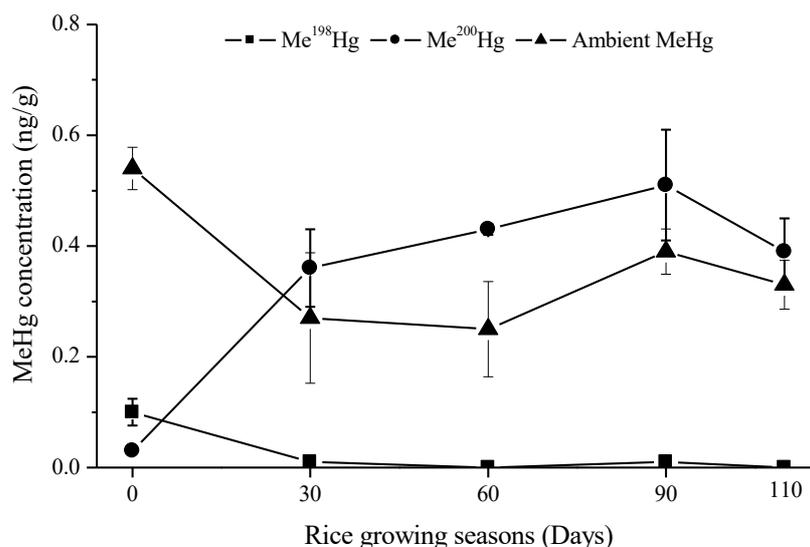


图 8 水稻根际土壤 Me^{198}Hg 和 Me^{200}Hg 以及本底 MeHg 含量分布

4.3 水稻生长期间各部位 I^{198}Hg 和 Me^{198}Hg 分布特征

水稻生长期间, 各部位 I^{198}Hg 和 Me^{198}Hg 的含量及分布特征, 如图 9 所示。本研究所使用的秧苗均从当地采集, 因此, 所有秧苗在移栽初期 (0 天) 具有相同的本底无机汞和甲基汞含量。单一稳定同位

素 (Me^{198}Hg) 在移栽初期 (0 天) 加入, 因此, 在培养初期 (水稻移栽初期, 0 天), 水稻各部位 I^{198}Hg 和 Me^{198}Hg 的含量为 0。本研究向土壤中加入的目标甲基汞是 Me^{198}Hg , 但是, 在人工合成 Me^{198}Hg 过程中, Me^{198}Hg 的合成效率约为 60-70% (另外 30-40% 的 ^{198}Hg 仍然以无机汞 I^{198}Hg 的形式与 Me^{198}Hg 共存)。因此, 在加入 Me^{198}Hg 的同时, 有一部分 ^{198}Hg 以无机汞的形式 ($^{198}\text{Hg}^{2+}$) 一同被加入到土壤中。除此之外, 土壤中的 I^{198}Hg 还可能来自 Me^{198}Hg 的去甲基化作用。

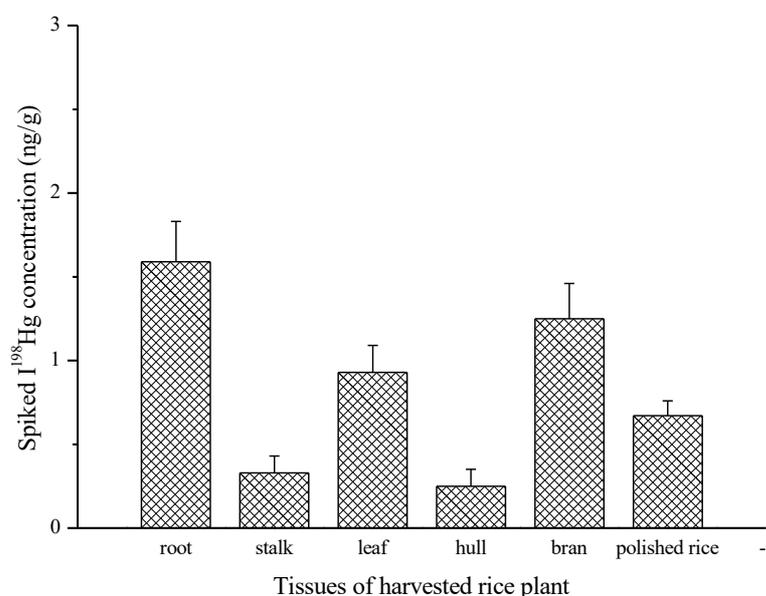


图 9 成熟水稻不同部位 I^{198}Hg 含量分布

整个培养期间, 本研究在水稻各部位不仅监测到了 Me^{198}Hg , 同时也检测到了 I^{198}Hg 的存在, 表明水稻根部从土壤中吸收 Me^{198}Hg 的同时, 也吸收了一定量的 I^{198}Hg , 并被运移至地上部分 (图 9)。如图 9 所示, 成熟水稻各部位 I^{198}Hg 含量分布特征表现为: 根 > 皮 > 叶 > 精米 > 茎 > 米壳。水稻根表的铁膜组织属两性胶体, 可以对土壤中

的重金属阳离子，如 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 等，有强烈的吸附作用 (St-Cyr et al., 1990; Trivedi et al., 2000)。因此，整个培养期间，水稻根表铁膜组织对 I^{198}Hg 表现出潜在的“屏障”作用，有效的阻止了水稻根部对 I^{198}Hg 的吸收，使得大量的 I^{198}Hg 聚集在水稻根部。但是，除了根部，水稻其他部位 (如米皮、精米和叶等部) 仍然检测到了大量的 I^{198}Hg ，这部分 I^{198}Hg 很可能通过以下两中途径获得：1) 水稻根部从土壤中吸收 I^{198}Hg 并向地上部分运移；2) 水稻根部首先从土壤中吸收 Me^{198}Hg 并向地上部分运移， Me^{198}Hg 在水稻体内发生了去甲基化作用被转化为 I^{198}Hg (稍后进行详细讨论)。

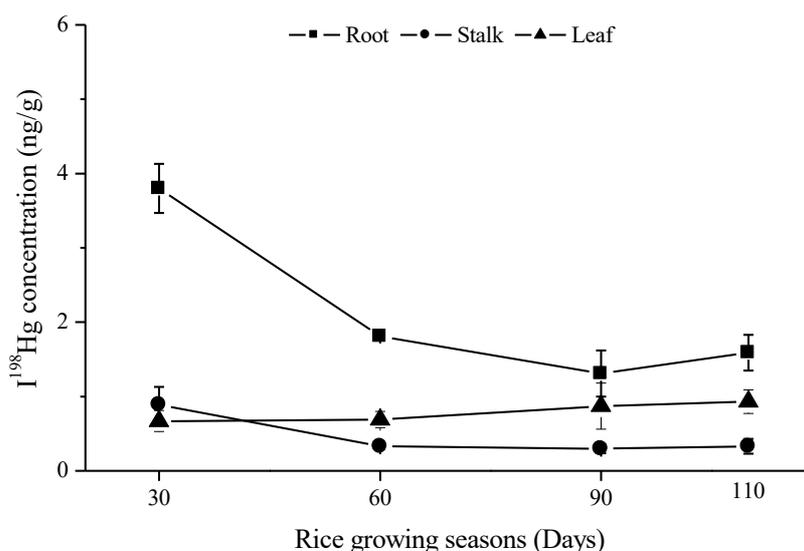


图 10 水稻生长期间根、茎和叶部 I^{198}Hg 含量分布

整个培养期间，水稻各部位 (根、茎和叶) I^{198}Hg 含量具有不同的变化趋势 (图 10)，表现为：水稻根部 I^{198}Hg 含量持续降低，至水稻成熟时 (110 天) 将至最低值；茎部 I^{198}Hg 含量在培养初期 (30-60 天) 缓慢降低，但是在 60-110 天期间基本保持稳定；叶部 I^{198}Hg 含

量在整个培养期间缓慢且持续升高，至水稻成熟时（110天）出现最高值。

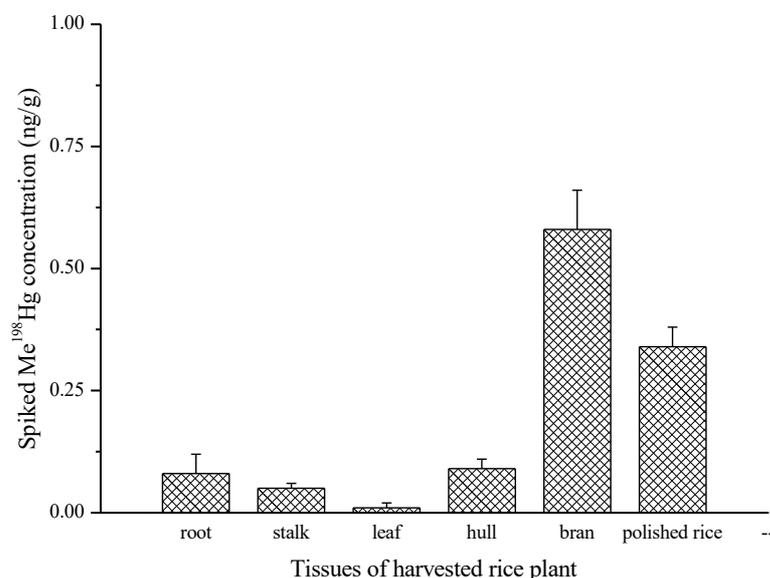


图 11 成熟水稻不同部位 Me¹⁹⁸Hg 含量分布

成熟水稻各部位 Me¹⁹⁸Hg 的分布特征与 I¹⁹⁸Hg 不同（图 11），表现为：Me¹⁹⁸Hg 最高值位于米皮中，其次为精米、米壳、根、茎和叶部。Me¹⁹⁸Hg 在成熟水稻各部位的分布特征与前人的研究结果一致，即相对于其他部位（米壳、根、茎和叶），稻米（糙米，由米皮和精米 2 部分组成）具有最强的甲基汞富集能力（Meng et al., 2010）。

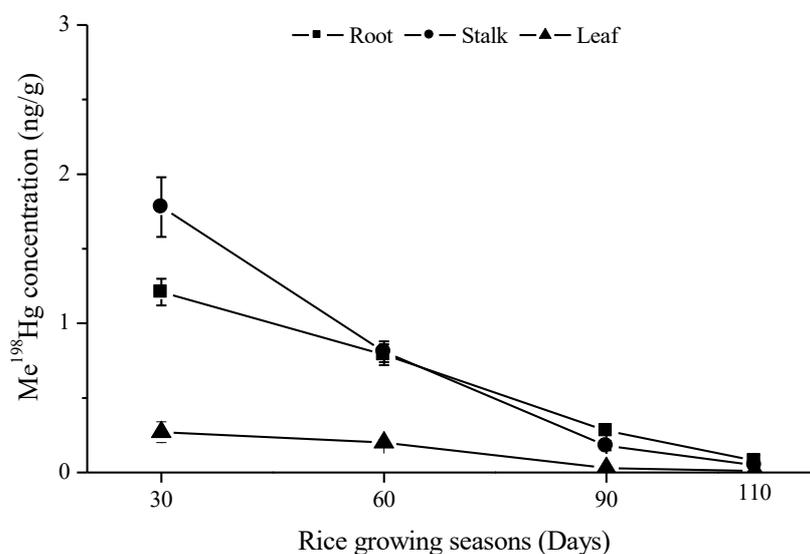


图 12 水稻生长期间根、茎和叶部 Me^{198}Hg 含量分布

与水稻各部位（根、茎和叶） I^{198}Hg 含量变化趋势不同，在整个培养期间水稻各部位 Me^{198}Hg 含量最高值均出现在培养初期(30 天)。随后， Me^{198}Hg 含量在整个培养期间呈现持续降低的趋势，至水稻成熟时将至最低值（图 12）。水稻生长期间，根、茎和叶部持续降低的 Me^{198}Hg 含量可以由以下三方面原因进行解释：1) 水稻生物量持续增加对 Me^{198}Hg 的稀释作用；2) Me^{198}Hg 在水稻体内发生了去甲基化作用，被转化成了 I^{198}Hg ；3) 根、茎和叶部的 Me^{198}Hg 在水稻成熟期间（90-110 天）向果实部位的转移（Meng et al., 2011）。

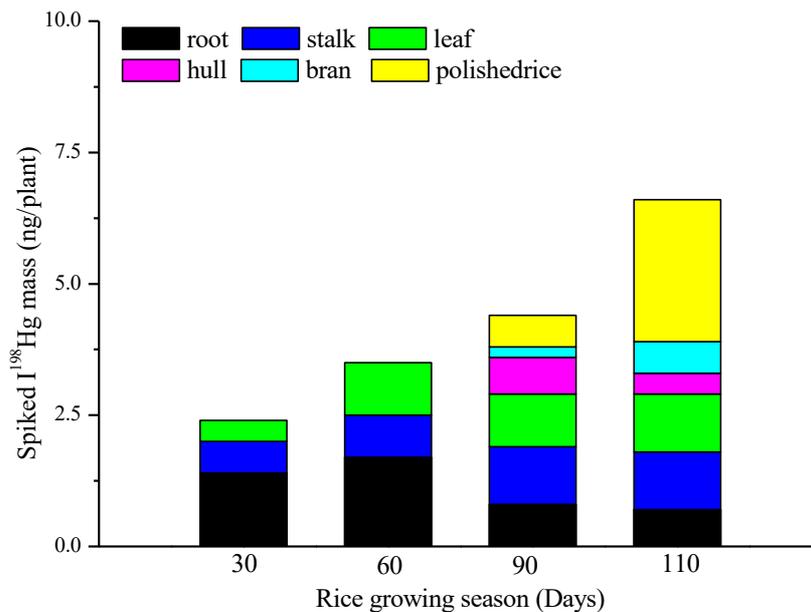


图 13 水稻生长期间各部位 I^{198}Hg 分配特征

整个培养期间，水稻各部位（根、茎、叶、壳、精米和皮） I^{198}Hg 和 Me^{198}Hg 绝对含量（ng/plant）分布，见图 13 和图 14。分析数据表明，茎和叶部 I^{198}Hg 绝对含量均表现为持续增长趋势，且在果实成熟期间（90~110 天）基本保持稳定（图 13）。根部 I^{198}Hg 绝对含量在

30-60 天期间, 呈现持续增加的规律, 随后在 60-90 天期间突然降低, 但是在 90-110 天期间基本保持稳定。与根、茎、叶部不同, 米皮和精米中 $I^{198}\text{Hg}$ 绝对含量在水稻成熟期间 (90-110 天) 急剧增加, 而米壳 $I^{198}\text{Hg}$ 绝对含量在水稻成熟期间有所降低。在整个培养期间, 水稻植株无机汞绝对含量总和表现为持续增长的趋势, 至水稻成熟时到达最高值。

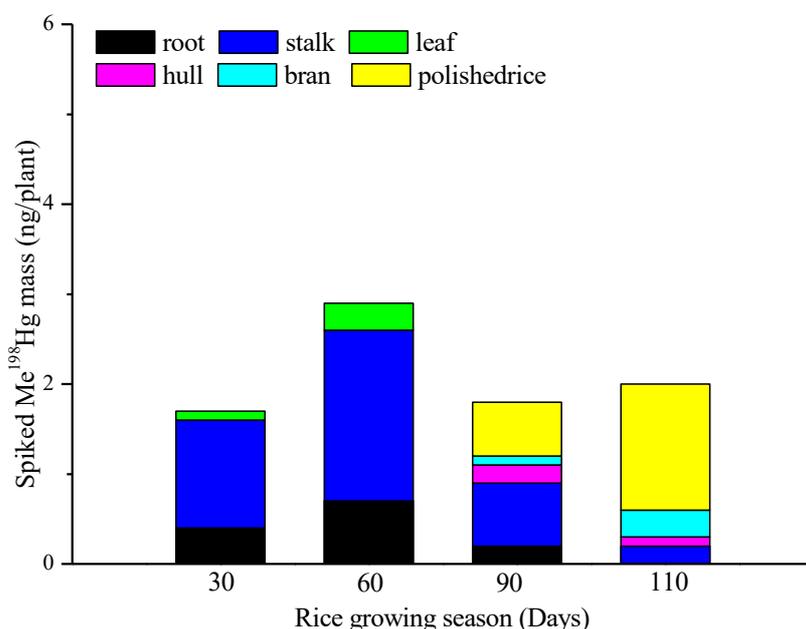


图 14 水稻生长期间各部位 Me^{198}Hg (右) 的分配特征

整个培养期间, 水稻茎、叶和根部 Me^{198}Hg 绝对含量在 30-60 天期间急剧升高, 随后在 60-110 天期间又急剧降低。不同的是, 水稻米皮和精米 Me^{198}Hg 绝对含量在水稻成熟期间 (90-110 天) 急剧升高。在 60-90 天期间, 水稻茎和叶部急剧降低的 Me^{198}Hg 绝对含量正好与急剧增加的 $I^{198}\text{Hg}$ 绝对含量相对应。此外, 在 60-90 天期间, 水稻植株 $T^{198}\text{Hg}$ 绝对含量没有明显的变化 (图 14)。基于此, 我们推测, 在 60-90 天期间, 水稻植株中显著降低的 Me^{198}Hg 绝对含量很可

能与水稻体内甲基汞的去甲基化作用有关,即有一部分 Me^{198}Hg 通过去甲基化作用被转化为 I^{198}Hg 。但是,在 90-110 天期间,水稻植株 I^{198}Hg 和 Me^{198}Hg (和 T^{198}Hg) 绝对含量均有一定程度的增加,表明:

1) 水稻持续从土壤吸收 I^{198}Hg 和 Me^{198}Hg 进入体内,并向地上部分运移; 3) 水稻体内 Me^{198}Hg 去甲基化主要发生在 60-90 天期间,而 90-110 天期间,水稻体内 Me^{198}Hg 的去甲基化作用不明显。

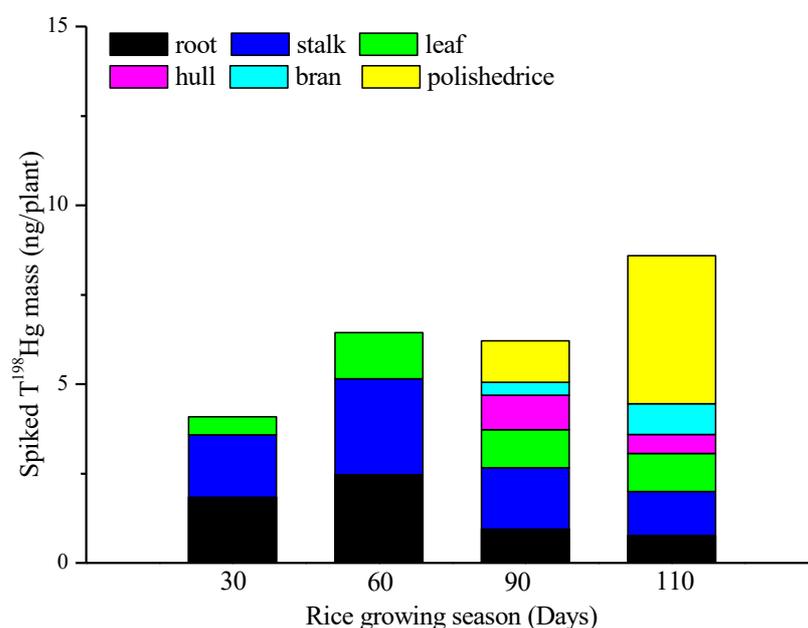


图 15 水稻生长期间各部位 T^{198}Hg 的分配特征

此外,在 90-110 天期间,茎、叶和根部 Me^{198}Hg 绝对含量有所降低,与果实部位 Me^{198}Hg 增加相对应,其原因是:茎、叶和根部的 Me^{198}Hg 向水稻果实(精米和米皮)部位发生了转移(Meng et al., 2011)。在 90-100 天期间, I^{198}Hg 绝对含量增加的幅度较大(达 49%),而对应的 Me^{198}Hg 绝对含量仅增加了 12%,其原因为:在水稻成熟期间(90-110 天),土壤中的人为添加的 Me^{198}Hg 通过被水稻吸收和去甲基化作用,基本消耗殆尽, Me^{198}Hg 含量极低(见图 8),水稻能从

土壤吸收的 Me^{198}Hg 非常有限。因此，土壤中的 ^{198}Hg 主要以无机汞的形式存在 (I^{198}Hg)，从而促进了水稻对 I^{198}Hg 的吸收富集。

4.4 水稻生长期间各部位 I^{200}Hg 和 Me^{200}Hg 分布特征

水稻生长期间，各部位 I^{200}Hg 和 Me^{200}Hg 的含量及分布特征，如图 11 所示。本研究中，单一稳定同位素无机汞 (I^{200}Hg) 在移栽初期 (0 天) 加入。因此，在培养初期 (水稻移栽初期，0 天)，水稻各部位 I^{200}Hg 和 Me^{200}Hg 的含量可以忽略。本研究向土壤中加入的目标无机汞是 I^{200}Hg ，在水稻生长期间，土壤中存在无机汞的甲基化作用，势必有部分 I^{200}Hg 在微生物甲基化作用下，被转化为 Me^{200}Hg (见图 8)。因此，培养过程中，水稻可以同时从土壤中吸收 I^{200}Hg 和 Me^{200}Hg 进入体内。

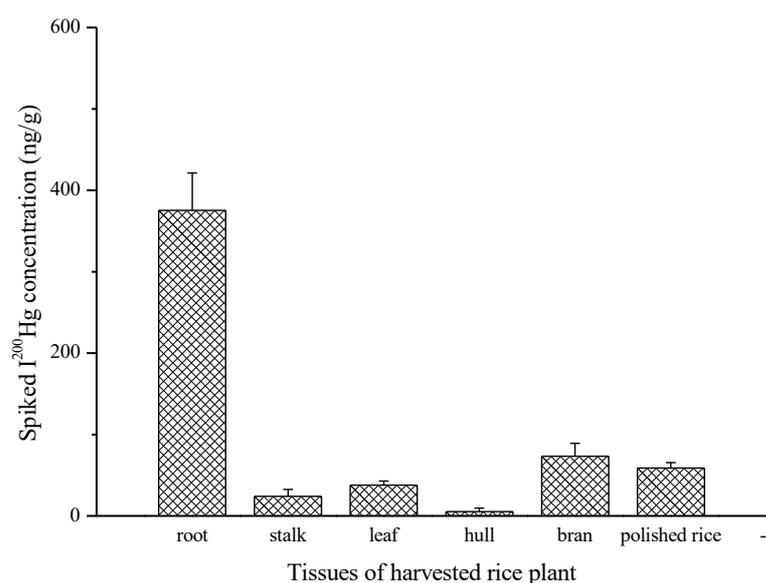


图 16 成熟水稻不同部位 I^{200}Hg 含量分布

如图 16 所示，水稻成熟时， I^{200}Hg 含量最高值位于根部，而其他部位 I^{200}Hg 含量均处在比较低的水平。水稻根表铁膜组织对 I^{200}Hg 表

现出潜在的“屏障”作用，有效的阻止了水稻根部对 $I^{200}\text{Hg}$ 的吸收，使得大量的 $I^{200}\text{Hg}$ 聚集在水稻根部。但是，通过本研究发现，水稻地上部分，包括茎、叶、壳、米皮和精米，仍然检测到了一定量的 $I^{200}\text{Hg}$ ，这说明，1) 土壤中人为添加的 $I^{200}\text{Hg}$ 可以穿过水稻根表铁膜进入水稻体内，进而被运移至水稻地上部分，最终富集至稻米（米皮和精米）中；2) 水稻地上部分，尤其是果实部分（米皮和精米）的无机汞不仅仅来源于大气，仍然有一定量的无机汞来源于土壤，这进一步证实稻米中的无机汞同时来源于大气和土壤。

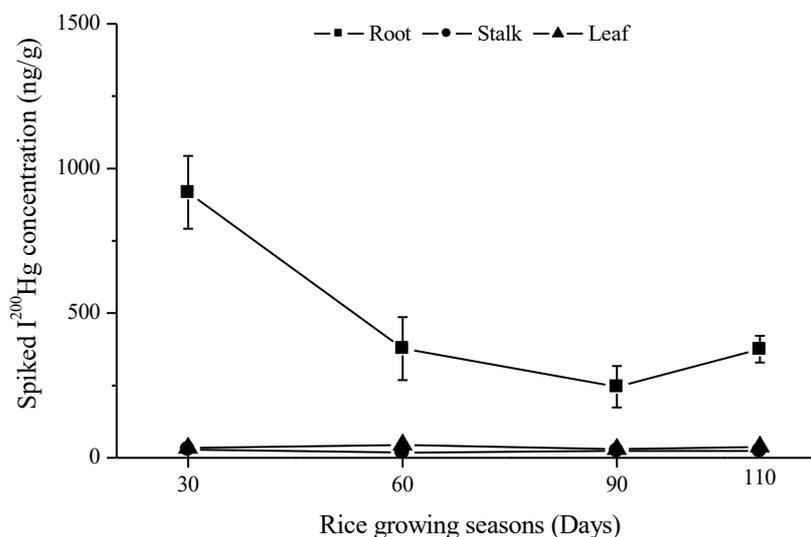


图 17 水稻生长期间根、茎和叶部 $I^{200}\text{Hg}$ 含量分布

整个培养期间，秧苗移栽后 30 天内 $I^{200}\text{Hg}$ 在水稻根部急剧富集（达到整个培养期间的最高值），随后在 30-90 天期间逐渐降低，但是在水稻成熟期间（90-110 天）又有一定幅度的升高。与 $I^{200}\text{Hg}$ 含量在水稻根部的分布规律不同，水稻茎部和叶部 $I^{200}\text{Hg}$ 含量在整个培养期间变化较小，且一直处在较低浓度水平（图 17）。

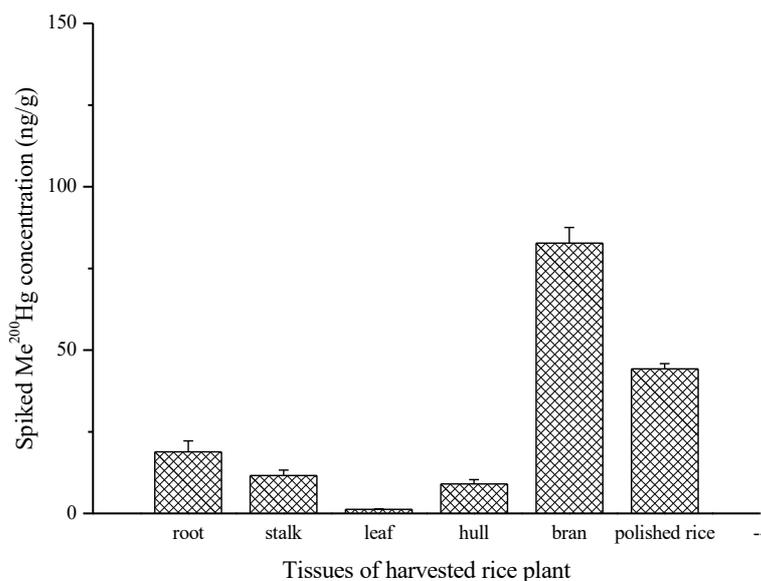


图 18 成熟水稻不同部位 Me²⁰⁰Hg 含量分布

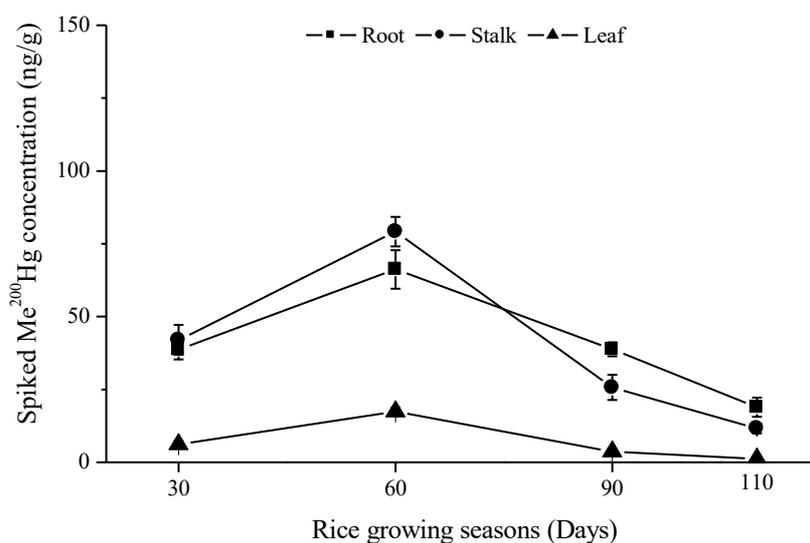


图 19 水稻生长期间根、茎和叶部 Me²⁰⁰Hg 含量分布

如图 18 所示，对于成熟水稻，Me²⁰⁰Hg 最高值位于水稻果实部位（米皮和精米），其次依次为根、茎、壳和叶。Me²⁰⁰Hg 在成熟水稻不同部位的分布规律与对应的 Me¹⁹⁸Hg 相一致。由于水稻体内的 Me¹⁹⁸Hg 全部来自土壤（在培养初期人为添加），那么，Me²⁰⁰Hg 和 Me¹⁹⁸Hg 在成熟水稻不同部位相同的分布规律，暗示水稻体内的甲基汞（Me²⁰⁰Hg）全部来源于土壤。整个培养期间，水稻根、茎和叶部

Me²⁰⁰Hg 含量在培养初期 (0-60 天) 急剧升高, 表明水稻植株持续从土壤中吸收 Me²⁰⁰Hg 进入体内, 并向地上部分运移。但是, 根、茎和叶部 Me²⁰⁰Hg 含量在 60-110 天期间又持续降低, 至水稻成熟时将至最低值 (图 19)。

如图 20 和图 21 所示, 整个培养期间, 水稻根部 I²⁰⁰Hg 绝对含量在 30-60 天期间缓慢升高, 随后在 60-90 天期间有所降低, 然而在水稻成熟期间 (90-110 天) 又急剧升高。不同的是, 水稻地上部分 (茎、叶、精米、米皮和壳) I²⁰⁰Hg 绝对含量则表现出持续升高的趋势。

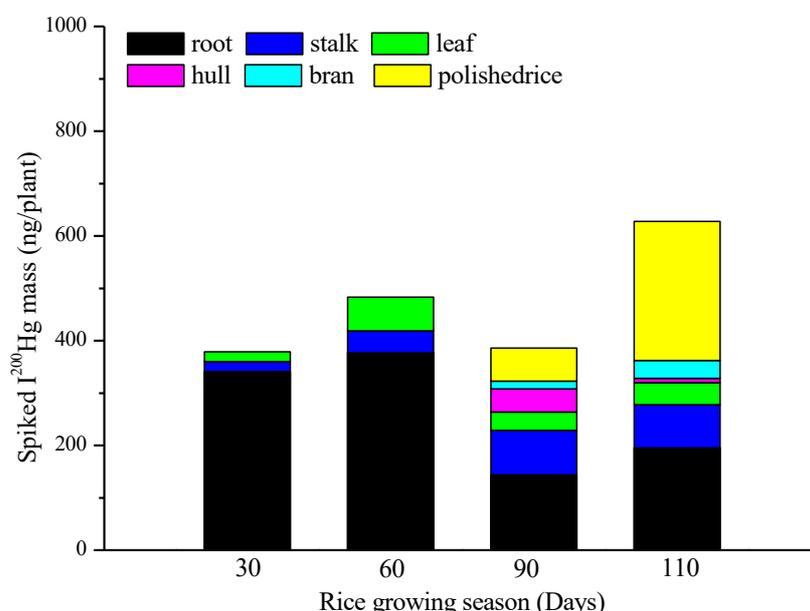


图 20 水稻生长期间各部位 I²⁰⁰Hg 的分配特征

Me²⁰⁰Hg 绝对含量变化趋势与对应的 I²⁰⁰Hg 有所不同, 表现为: 在 30 天时 Me²⁰⁰Hg 绝对含量处在相对较低的水平, 其主要原因是培养初期 (0-30 天) 土壤中 Me²⁰⁰Hg 含量相对较低, 可供水稻吸收的 Me²⁰⁰Hg 非常有限。然而, 在 30-60 天期间水稻体内 Me²⁰⁰Hg 绝对含量急剧升高, 这与土壤中相对较高的 Me²⁰⁰Hg 含量相对应。在随后的

60-90 天期间，水稻茎、叶和根部 Me^{200}Hg 绝对含量又出现降低的趋势，很明显这部分降低的 Me^{200}Hg 在水稻成熟初期（90 天）被转移至稻米（精米和米皮）和米壳中。值得注意的是，60-90 天期间水稻地上部分（茎和叶部） Me^{200}Hg 绝对含量降低的同时，对应的 I^{200}Hg 和 T^{200}Hg 绝对含量均出现升高的趋势，这表明水稻地上部分在这个时期不但发生了甲基汞的转移（由叶和茎部转移至果实中），同时也可能发生了去甲基化作用（ Me^{200}Hg 被转化为 I^{200}Hg ）。

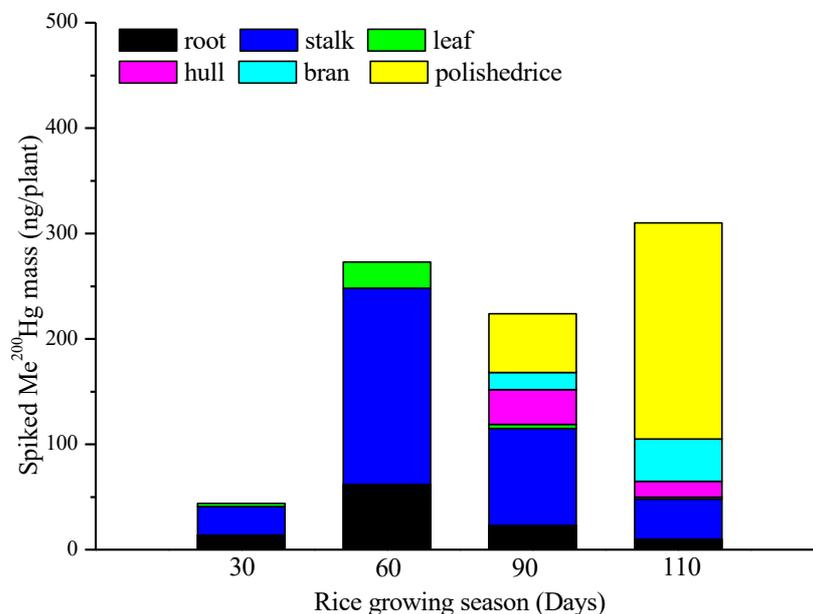


图 21 水稻生长期间各部位 Me^{200}Hg 的分配特征

不同的是，水稻根部 Me^{200}Hg 绝对含量在 60-110 天期间持续降低，而对应的 I^{200}Hg 和 T^{200}Hg 绝对含量在 60-90 天期间降低，反而在 90-110 天期间有所升高，这暗示：1) 在 60-90 天期间，水稻根部同时降低的 I^{200}Hg 、 Me^{200}Hg 和 T^{200}Hg 绝对含量很可能与水稻根部与土壤之间汞的交换过程有关（根部向土壤中释放 ^{200}Hg ）；2) 水稻成熟期间（90-110 天），持续升高的 I^{200}Hg 、 Me^{200}Hg 和 T^{200}Hg 绝对含量

表明水稻植株又持续从土壤中吸收 ^{200}Hg 进入体内并向地上部分运移。此外，在水稻成熟期间，（90-110 天），根、茎和叶部 Me^{200}Hg 急剧降低，这与水稻果实部位（精米、米壳和米皮）中急剧升高的 Me^{200}Hg 绝对含量相对应，暗示这个时期 Me^{200}Hg 在水稻体内发生了明显的转移（根、茎和叶部向果实部位的转移），最终富集至稻米中。

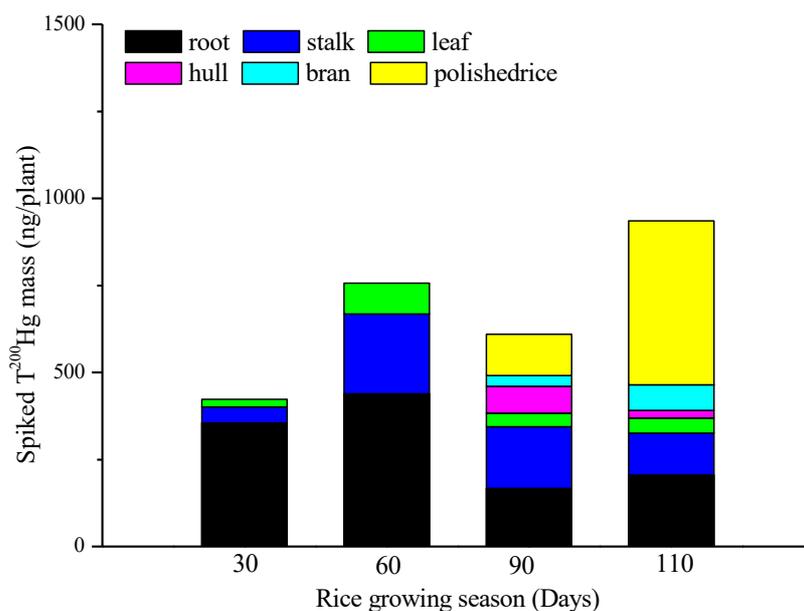


图 22 水稻生长期间各部位 T^{200}Hg 的分配特征

4.5 水稻不同部位无机汞和甲基汞来源解析

为了解析水稻不同部位无机汞和甲基汞的来源，本研究对不同生长阶段水稻不同部位 I^{200}Hg 和 Me^{200}Hg 与对应的本底 IHg 和 MeHg 比值进行了计算，相关数据列于表 6 和表 7。

本研究中向土壤中添加了无机汞形态的同位素 ($^{200}\text{Hg}^{2+}$)，这部分人为添加的汞同位素活性高于土壤中的本底汞。因此，水稻生长期间，根部 I^{200}Hg 与背景 IHg 间的比值均高于对应的土壤（表 8），暗示人为添加的活性较强的无机汞同位素 ($^{200}\text{Hg}^{2+}$) 与土壤中的本底汞

相比，更易于被水稻吸收。如表 6 所示，水稻生长期间根部 $I^{200}\text{Hg}$ 与背景 IHg 间的比值均呈现出逐渐降低的趋势，一方面，暗示人为添加的无机汞同位素 ($^{200}\text{Hg}^{2+}$) 随着时间的推移，其活性慢慢降低；另一方面，也暗示水稻地上部分（茎和叶）从大气中吸收汞进入体内，并向地下部分（根部）运移。水稻叶、壳、皮和精米部 $I^{200}\text{Hg}$ 与背景 IHg 间的比值远远低于对应的根部，说明与水稻根部相比，叶、壳、皮和精米部来自大气的无机汞占的比例更高。

表 6 水稻不同部位 $I^{200}\text{Hg}$ 与本底 IHg 含量比值

生长期 (天)	根	茎	叶	壳	皮	精米	平均值
30	6.6±2.2	0.20±0.15	0.16±0.02				2.3±3.7
60	3.4±1.9	0.19±0.15	0.06±0.02				1.2±1.9
90	3.0±1.4	0.29±0.09	0.03±0.01	0.48±0.06	0.71±0.09	1.2±0.01	0.95±1.1
110	3.0±0.80	0.15±0.08	0.03±0.01	0.06±0.03	0.45±0.07	1.2±0.21	0.82±1.2
平均值	4.0±1.8	0.21±0.02	0.07±0.06	0.27±0.30	0.58±0.18	1.2±0.01	

表 7 水稻不同部位 Me^{200}Hg 与本底 MeHg 含量比值

生长期 (天)	根	茎	叶	壳	皮	精米	平均值
30	2.8±0.25	2.3±0.07	2.2±0.16				2.4±0.30
60	2.4±0.16	2.9±0.09	3.5±0.04				2.9±0.57
90	0.92±0.04	1.3±0.06	1.6±0.12	1.5±0.01	1.5±0.03	1.4±0.02	1.4±0.23
110	1.1±0.16	1.1±0.13	1.4±0.06	1.5±0.17	1.4±0.1	1.4±0.12	1.3±0.17
平均值	1.8±0.92	1.9±0.86	2.2±0.96	1.5±0.01	1.4±0.04	1.4±0.02	

此外，水稻叶、壳、皮和精米部 $I^{200}\text{Hg}$ 与背景 IHg 间的比值均呈现出逐渐降低的趋势，说明水稻叶、壳、皮和精米部在整个生长期间

持续从大气中吸收汞进入体内，水稻叶、壳、皮和精米部来自大气的无机汞占的比例逐渐升高，其中叶部 $I^{200}\text{Hg}$ 与背景 IHg 间的比值最低，说明与其他部位相比，水稻叶部大气来源的无机汞的比例最高。茎部 $I^{200}\text{Hg}$ 与背景 IHg 间的比值仍然小于对应的根部，且变化趋势不明显，说明水稻茎部无机汞的来源比较复杂，同时受大气和土壤的双重影响。

表 8 水稻根际土壤中 $I^{200}\text{Hg}$ 和 Me^{200}Hg 与本底 IHg 和 MeHg 含量比值

汞形态	生长期 (天)				平均值
	30	60	90	110	
$I^{200}\text{Hg}/\text{本底 IHg}$	1.8±0.15	1.6±0.25	1.4±0.30	1.5±0.13	1.6±0.18
$\text{Me}^{200}\text{Hg}/\text{本底 MeHg}$	1.3±0.22	1.7±0.42	1.3±0.26	1.3±0.37	1.4±0.19

如表 7 所示，整个培养阶段，水稻不同部位（根、茎、叶、米、皮和壳） Me^{200}Hg 与对应的本底 MeHg 比值均没有明显差异，进一步证实水稻不同部位甲基汞具有相似的来源（土壤）。在 30-60 天期间，水稻根部 Me^{200}Hg 与对应的本底 MeHg 比值明显高于对应的根际土壤，暗示新生成的甲基汞（ Me^{200}Hg ）与土壤本底 MeHg ，具有更高的生物可利用性，且更容易被水稻根部吸收。然而，在 90-110 天期间，水稻根部和茎部 Me^{200}Hg 与对应的本底 MeHg 比值明显降低（相对于 30-60 天），且逐渐接近于对应的根际土壤，暗示随着时间的推移土壤中的 Me^{200}Hg 的生物可利用性有所降低，且接近土壤本底 MeHg 。除此之外，成熟水稻不同部位 Me^{200}Hg 与对应的本底 MeHg 比值与对

应的根际土壤非常接近（表 8），这进一步说明土壤是水稻体内甲基汞的唯一来源。

第五章 结论

5.1 结论

本研究采用二因素（大气和土壤）二水平（高汞大气/土壤，低汞大气/土壤）的析因设计方案，通过分析不同生长阶段水稻植株、大气和土壤中无机汞和甲基汞的含量及分布特征，来揭示大气和土壤对水稻富集无机汞和甲基汞的独立及交互影响。同时，采用单一富集稳定汞同位素示踪技术，对水稻不同部位无机汞和甲基汞的来源进行解析。研究表明，水稻不同部位无机汞同时来源于大气和土壤。其中，土壤对水稻根部无机汞贡献最大，其次为茎、精米。相比之下，土壤对水稻叶、米壳和米皮部位无机汞的贡献非常小。水稻不同组织部位（根、茎、叶、壳、精米和米皮）甲基汞全部来源于土壤。水稻生长期间，水稻体内（主要为茎部和叶部）存在明显的去甲基化作用；但是，水稻体内并没有发生明显的甲基化作用。

5.2 特色与创新之处

解决稻米甲基汞污染问题，是我国汞污染区农业生态恢复亟需解决的关键问题。然而，学术界对水稻体内汞的来源仍然认识不清，严重制约了汞污染区农业生态重建的步伐。本研究以这一基础的但非常重要的科学问题为出发点，对水稻不同部位无机汞和甲基汞的来源进行解析，同时研究大气和土壤对水稻富集无机汞和甲基汞的独立及交互影响。因此，选题既具有学术前沿性，同时又具有重要现实意义。

测定手段和认识水平的局限是当前研究水稻和汞相互作用机制的瓶颈,本项目采用单一富集稳定汞同位素示踪技术与析因设计方案相结合的研究手段,是方法学上的一大创新点。

参考文献

- (1) Appleton J, Weeks J, Calez J, et al. Impacts of mercury contaminated mining waste on soil quality, crops, bivalves, and fish in the Naboc River area, Mindanao, Philippines. *Sci. Total Environ.* 2006, 354, 198-211.
- (2) Bloom NS. Determination of picogram levels of methylmercury by aqueous phase ethylation, followed by cryogenic gas chromatography with cold vapor atomic fluorescence detection. *Can. J Fish Aquat. Sci.* 1989, 46, 1131-1140.
- (3) Cheng J, Zhao W, Wang Q, et al. Accumulation of mercury, selenium and PCBs in domestic duck brain, liver and egg from a contaminated area with an investigation of their redox responses. *Environ. Toxicol. Pharm.* 2013, 35, 388-394.
- (4) Cui LW, Feng XB, Lin CJ, et al. Accumulation and Translocation of ^{198}Hg in Four Crop Species. *Environ. Toxicol. Chem.* 2014, 33, 334-340.
- (5) Du BY, Feng, XB, Li, P, et al. Use of mercury isotopes to quantify mercury exposure sources in inland populations, China. *Environ. Sci. Technol.* 2018, 52, 5407-5416.
- (6) Ebinghaus R., Kock H.H., Temme C., et al. Antarctic Springtime Depletion of Atmospheric Mercury. *Environ. Sci. Technol.* 2002, 36: 1238-1244

- (7) Epps E. Colorimetric determination of mercury residues on rice. *J. Ass. Offic. Anal. Chem.* 1966, 49, 793-795.
- (8) Feng XB, Li P, Qiu GL, et al. Human exposure to methylmercury through rice intake in mercury mining areas, guizhou province, china. *Environ. Sci. Technol.* 2008, 42, 326-332.
- (9) Fu JJ, Zhou, QF, Liu, JM, et al. High levels of heavy metals in rice (*Oryza sativa L.*) from a typical E-waste recycling area in southeast China and its potential risk to human health. *Chemosphere.* 2008, 71, 1269-1275.
- (10) Fu XW, Feng XB, Sommar J, et al. A review of studies on atmospheric mercury in China. *Sci. Total Environ.* 2012, 421-422, 73-81.
- (11) Graydon JA, Louis VLS, Lindberg SE, et al. Investigation of mercury exchange between forest canopy vegetation and the atmosphere using a new dynamic chamber. *Environ. Sci. Technol.* 2006, 40, 4680-4688.
- (12) Graydon JA, St Louis VL, Lindberg SE, et al. Investigation of mercury exchange between forest canopy vegetation and the atmosphere using a new dynamic chamber. *Environ. Sci. Technol.* 2006, 40, 4680-4688.
- (13) Harris RC, Rudd JWM, Amyot M, et al. Whole-ecosystem study shows rapid fish-mercury response to change in mercury deposition. *P. Natl. Acad. Sci. USA.* 2007, 104, 16586-16591.
- (14) Hintelmann H, Harris R, Heyes A, et al. Reactivity and mobility of new and old mercury deposition in a boreal forest ecosystem during the first

- year of the METAALICUS study. *Environ. Sci. Technol.* 2002, 36, 5034-5040.
- (15) Hintelmann H. Comparison of different extraction techniques used for methylmercury analysis with respect to accidental formation of methylmercury during sample preparation. *Chemosphere.* 1999, 39, 1093-1105.
- (16) Horvat M, Liang L, Bloom NS. Comparison of Distillation with Other Current Isolation Methods for the Determination of Methylmercury Compounds in Low Level Environmental Samples, Part 1: Sediments. *Anal. Chim. Acta.* 1993, 281, 135-152.
- (17) Horvat M, Lupsina V, Pihlar B. Determination of Total Mercury in Coal Fly-Ash by Gold Amalgamation Cold Vapor Atomic- Absorption Spectrometry. *Anal. Chim. Acta.* 1991, 243, 71-79.
- (18) Horvat M, Nolde N, Fajon V, et al. Total mercury, methylmercury and selenium in mercury polluted areas in the province Guizhou, China. *Sci. Total Environ.* 2003, 304, 231-256.
- (19) Krisnayanti B, Anderson C, Utomo W, et al. Assessment of environmental mercury discharge at a four-year-old gold mining area on Lombox Island, Indonesia. *J. Environ. Monit.* 2012, 14, 2598-2607.
- (20) Lenka M, Panda K, Panda B, Monitoring and assessment of mercury pollution in the vicinity of a chloroalkali plant. IV. Bioconcentration of

- mercury in in situ aquatic and terrestrial plants at Ganjam, India. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 1992, 22, 195-202.
- (21) Li B, Shi JB, Wang X, et al. Variations and constancy of mercury and methylmercury accumulation in rice grown at contaminated paddy field sites in three Provinces of China. *Environ. Pollut.* 2013, 181, 91-97.
- (22) Li P, Du BY, Maurice L, et al. Mercury Isotope Signatures of Methylmercury in Rice Samples from the Wanshan Mercury Mining Area, China: Environmental Implications. *Environ. Sci. Technol.* 2017, 51, 12321-12328.
- (23) Li P, Feng XB, Qiu GL, et al. Mercury exposure in the population from Wuchuan mercury mining area, Guizhou, China. *Sci. Total Environ.* 2008, 395, 72-79.
- (24) Li P, Feng XB, Shang LH, et al. Human co-exposure to mercury vapor and methylmercury in artisanal mercury mining areas, Guizhou, China. *Ecotox. Environ. Safe.* 2011, 74, 473-479.
- (25) Liang L, Horvat M, Cernichiari E, et al. Simple solvent extraction technique for elimination of matrix interferences in the determination of methylmercury in environmental and biological samples by ethylation-gas chromatography-cold vapor atomic fluorescence spectrometry. *Talanta.* 1996, 43, 1883-1888.
- (26) Liang P, Feng X B, Zhang C, et al. Human exposure to mercury in a compact fluorescent lamp manufacturing area: By food (rice and fish)

- consumption and occupational exposure. *Environ. Pollut.* 2015, 198, 126-132.
- (27) Lindberg S.E., Brooks S., Lin C.J., et al. Dynamic oxidation of gaseous mercury in the Arctic troposphere at polar sunrise. *Environ. Sci. Technol.* 2002, 36: 1245-1256.
- (28) Liu JL, Feng XB, Qiu GL, et al. Prediction of Methyl Mercury Uptake by Rice Plants (*Oryza sativa L.*) Using the Diffusive Gradient in Thin Films Technique. *Environ. Sci. Technol.* 2012, 46, 11013-11020.
- (29) Mao YX, Li YB, Richards J, et al. Investigating Uptake and Translocation of Mercury Species by Sawgrass (*Cladium jamaicense*) Using a Stable Isotope Tracer Technique. *Environ. Sci. Technol.* 2013, 47, 9678-9684.
- (30) Meng B, Feng XB, Qiu GL, et al. Distribution patterns of inorganic mercury and methylmercury in tissues of rice (*Oryza sativa L.*) plants and possible bioaccumulation pathways. *J. Agric. Food Chem.* 2010, 58, 4951-4958.
- (31) Meng B, Feng XB, Qiu GL, et al. Inorganic mercury accumulation in rice (*Oryzasativa L.*). *Environ. Toxicol. Chem.* 2012, 31, 2093-2098.
- (32) Meng B, Feng XB, Qiu GL, et al. The process of methylmercury accumulation in rice (*Oryza sativa L.*). *Environ. Sci. Technol.* 2011, 45, 2711-2717.
- (33) Meng Bo, Feng Xinbin*, Qiu Guangle, Anderson CWN, Wang Jianxu, Zhao Lei. Localization and Speciation of Mercury in Brown Rice with

- Implications for Pan-Asian Public Health. *Environmental Science and Technology*. 2014, 48, 7974-7981.
- (34) Meng Bo*, Li Yanbin, Cui Wenbin, Jiang Ping, Liu Guangliang, Wang Yongmin, Richards Jennifer, Feng Xinbin, Cai Yong*. Tracing the uptake, transport, and fate of mercury in sawgrass (*Cladium jamaicense*) in the Florida Everglades using multi-isotope technique. *Environmental Science & Technology*. 2018, 52, 3384-3391.
- (35) Morishita T, Kishino K, Idaka S. Mercury contamination of soils, rice plants, and human hair in the vicinity of a mercury mine in mie prefecture, Japan. *Soil Sci. Plant Nutri*. 1982, 28, 523-534.
- (36) Pataranawat P, Parkpian P, Polprasert C, et al. Mercury emission and distribution: Potential environmental risks at a small-scale gold mining operation, Phichit Province, Thailand. *J. Environ. Sci. Health A. Tox. Hazard. Subst. Environ. Eng*. 2007, 42, 1081-1093.
- (37) Peng XY, Liu FJ, Wang WX, et al. Reducing total mercury and methylmercury accumulation in rice grains through water management and deliberate selection of rice cultivars. *Environ. Pollut*. 2012, 162, 202-208.
- (38) Qiu GL, Feng XB, Li P, et al. Methylmercury accumulation in rice (*Oryza sativa L.*) grown at abandoned mercury mines in Guizhou, China. *J. Agric. Food Chem*. 2008, 56, 2465-2468.

- (39) Qiu GL, Feng XB, Meng B, et al. Environmental geochemistry of an active Hg mine in Xunyang, Shaanxi Province, China. *Appl. Geochem.* 2012b, 27, 2280-2288.
- (40) Qiu GL, Feng XB, Meng B, et al. Methylmercury in rice (*Oryza sativa L.*) grown from the Xunyang Hg mining area, Shaanxi province, northwestern China. *Pure appl. chem.* 2012a, 84, 281-289.
- (41) Qiu GL, Feng XB, Wang SF, et al. Environmental contamination of mercury from Hg-mining areas in Wuchuan, northeastern Guizhou, China. *Environ. Pollut.* 2006, 142, 549-558.
- (42) Rothenberg SE, Feng XB, Dong B, et al. Characterization of mercury species in brown and white rice (*Oryza sativa L.*) grown in water-saving paddies. *Environ. Pollut.* 2011, 159, 1283-1289.
- (43) Rutter AP, Schauer JJ, Shafer MM, et al. Dry deposition of gaseous elemental mercury to plants and soils using mercury stable isotopes in a controlled environment. *Atmos. Environ.* 2011, 45, 848-855.
- (44) Sarkar A, Aronson KJ, Patil S, et al. Emerging health risks associated with modern agriculture practices: A comprehensive study in India. *Environ. Res.* 2012, 115, 37-50.
- (45) Schwesig D, Krebs O. The role of ground vegetation in the uptake of mercury and methylmercury in a forest ecosystem. *Plant and Soil.* 2003, 253, 445-455

- (46) Shi JB, Liang LN, He B, et al. Assessment the risk of mercury in rice and sediment by speciation approaches. Sino-Canada workshop on mercury contamination in the environment. 2004, pp, 51-52
- (47) Sholupov S, Pogarev S, Ryzhov V, et al. Zeeman atomic absorption spectrometer RA-915 for direct determination of mercury in air and complex matrix samples. *Fuel Process. Technol.* 2004, 85, 473-485.
- (48) St-Cyr L., Crowder A.A. Manganese and copper in the root plaque of *Phragmites australis* (Cav.) Trin.ex Steudel. *Soil Sci.* 1990, 149: 191-198.
- (49) Taylor H, Appleton JD, Lister R, et al. Environmental assessment of mercury contamination from the Rwamagasa artisanal gold mining centre, Geita District, Tanzania. *Sci. Total Environ.* 2005, 343, 111-133.
- (50) Trivedi P., Axe L. Modeling Cd and Zn sorption to hydrous metal oxides. *Environ. Sci. Technol.* 2000, 34: 2215-2223.
- (51) USEPA. Mercury study report to Congress; report EPA-452/R-97-003. 1997.
- (52) Wang H. Stuanes AO. Heavy metal pollution in air-water-soil-plant system of Zhuzhou city, Hunan province, China. *Water Air Soil Poll.* 2003, 147, 79-107.
- (53) Wang X, Ye ZH, Li B, et al. Growing rice aerobically markedly decreases mercury accumulation by reducing both Hg bioavailability and the production of MeHg. *Environ. Sci. Technol.* 2014, 48, 1878-1885.

- (54) WHO. Inorganic Mercury. Environmental Health Criteria 118. International Program on Chemical Safety, World Health Organization, Geneva. 1991.
- (55) Xu XH, Lin Y, Meng B, et al. The impact of an abandoned mercury mine on the environment in the Xiushan region, Chongqing, southwestern China. *Appl. Geochem.* 2017, 88, 267-275.
- (56) Yan HY, Li QH, Meng B, et al. Spatial distribution and methylation of mercury in eutrophic reservoir heavily contaminated by mercury in Southwest China. *Appl. Geochem.* 2013, 33, 182-190.
- (57) Zarcinas BA, Pongsakul P, McLaughlin MJ, et al. Heavy metals in soils and crops in southeast Asia. 2. Thailand. *Environ. Geochem. Health.* 2004, 26, 359-371.
- (58) Zhang H, Feng XB, Larssen T, et al. Bioaccumulation of methylmercury versus inorganic mercury in rice (*Oryza sativa L.*) grain. *Environ. Sci. Technol.* 2010b, 44, 4499-4504.
- (59) Zhang H, Feng XB, Larssen T, et al. In inland China, rice, rather than fish is the major pathway for methylmercury exposure. *Environ. Health Perspect.* 2010a, 118, 1183-1188.
- (60) Zhao L, Qiu GL, Anderson CW, et al. Mercury methylation in rice paddies and its possible controlling factors in the Hg mining area, Guizhou province, Southwest China. *Environ. Pollut.* 2016b, 215, 1-9.
- (61) 中华人民共和国国家标准. 食品中污染物限量(GB 2762-2005). 2005.

- (62) 包正铎, 商立海, 冯新斌 等. 同位素标记在汞的生物地球化学研究中的应用. *生态学杂志*. 2013, 32, 1335-1346.
- (63) 国家环境保护总局. 国家环境保护标准. 地表水环境质量标准. GB3838-2002. 2002.
- (64) 李俊芳. 南宁市郊区土壤中汞污染状况调查. *广西农业生物科学*. 1999, 18, 85-88.
- (65) 生态环境部. 土壤环境质量: 农用地土壤污染风险管控标准. (GB15618-2018) . 2018.
- (66) 蒋红梅, 冯新斌, 梁琰, 等. 蒸馏乙基化 GC-CVAFS 法测定天然水体中的甲基汞. *中国环境科学*. 2004, 5, 568-571.
- (67) 邬杨善. 城市污水处理-投资与决策. 北京: 中国环境科学出版社. 1992.
- (68) 阎海鱼, 冯新斌, 商立海, 等. 天然水体中痕量汞的形态分析方法研究. *分析测试学报*. 2003, 5, 10-13.
- (69) 陈业材. 汞 (Hg) 在水稻植株各部位的分布. *环保科技*. 1994, 16, 1-2.

致谢

光阴荏苒，岁月如梭。三年的时间，在我们漫长的人生旅途中那么的短暂，然而这三年真的是我人生中一段非常重要的经历，真的感谢老师、家人、同学和朋友的陪伴。

感谢我的恩师冯新斌研究员，您虚怀若谷、平易近人，感谢您为学生提供了在中科院地球化学研究所学习的机会，同时，感谢您在生活上给予我们家庭的无微不至的关怀和照顾。您深厚的专业素养，敏锐的洞察力，严谨的治学态度和兢兢业业的工作精神，都使我受益匪浅。在此，向导师致以最诚挚的谢意！

感谢冯新斌研究员的团队——中科院地球化学研究所环境室汞课题组的全体同仁们！感谢付学吾研究员、李平研究员、商立海研究员、闫海鱼研究员、李仲根副研究员等老师的关心和支持。特别感谢孟其义硕士、陆本琦硕士，感谢你们在野外采样和室内实验中给予的帮助！在此表示深深的感谢！学习期间结识了许多朋友和同学，在此无法一一罗列，但对他们，我始终心怀感激，感谢他们在我学习和生活中提供的帮助！

在这里，尤其要感谢我的爱人孟博，感谢你为我所做的一切！在学习上，谢谢你陪着我一起去野外采样，谢谢你在室内实验过程中给予的帮助和指导，谢谢你在我论文的写作过程中帮我理清思路，谢谢你帮我认真的修改论文！

我也要感谢我的父母亲人，你们一直在为我默默的付出，你们的理解、支持与鼓励陪伴着我，谢谢你们！

最后，向所有关心、帮助和支持我的老师、同学、朋友和家人致以最诚挚的谢意。

赵蕾

二〇一九年六月于贵阳

个人简历

赵蕾，女，重庆人，生于1986年8月。

2009/07-2016/07，西南大学，资源环境学院，获理学博士学位，农业资源与环境专业，导师：王定勇；

2012/04-2015/12：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，联合培养博士生，导师：冯新斌；

2005/09-2009/06，西南大学，资源环境学院，获理学学士学位，环境科学专业。

博士期间发表的论文

- (1) **Zhao Lei**, Anderson C.W.N, Qiu Guangle, Meng Bo*, Wang Dingyong, Feng Xinbin*. Mercury Methylation in paddy soil: Source and 1 distribution of mercury species at a Hg mining area, Guizhou Province, China. *Biogeosciences*. 2016, 13, 2429-2440.
- (2) **Zhao Lei**, Qiu Guangle, Anderson C.W.N., Meng Bo*, Wang Dingyong, Shang Lihai, Yan Haiyu, Feng Xinbin. Mercury methylation in rice paddies and its possible controlling factors in the Hg mining area, Guizhou Province, Southwest China. *Environmental Pollution*. 2016, 215, 1-9.
- (3) Meng Bo, Feng Xinbin*, Qiu Guangle, Anderson CWN, Wang Jianxu, **Zhao Lei**. Localization and Speciation of Mercury in Brown Rice with Implications for Pan-Asian Public Health. *Environmental Science and Technology*. 2014, 48, 7974-7981.
- (4) 赵蕾, 杨巍, 王定勇. 秸秆改良材料对冷沙黄泥中速效磷含量的影响. *西南大学学报 (自然科学版)*. 2011, 33(2): 1-5.

博士后期间发表的论文

- (1) **Zhao Lei**, Guo Yanna, Meng Bo*, Yao Heng, Feng Xinbin*. Effects of damming on the distribution and methylation of mercury in Wujiang River, Southwest China. *Chemosphere*. 2017, 185, 780-788.
- (2) Xu Qinqin#, **Zhao Lei**#, Wang Yongmin, Xie Qing, Yin Deliang, Feng Xinbin, Wang Dingyong*. Bioaccumulation characteristics of mercury in fish in the Three Gorges Reservoir, China. *Environmental Pollution*. 2018, 243, 115-126. (#共同第一作者)
- (3) Ao Ming, Qiu Guangle, Zhang Chao, Xu Xiaohang, **Zhao Lei**, Feng Xinbin, Qin Song, Meng Bo*. Atmospheric deposition of antimony in a typical mercury-antimony mining area, Shaanxi province, Southwest China. *Environmental Pollution*. 2019, 245, 173-182.
- (4) 孟其义, 钱晓莉, 陈森, 赵蕾, 冯新斌, 孟博*. 稻田生态系统汞的生物地球化学研究进展. *生态学杂志*. 2018, 37, 1556-1573.

博士后期间主持科研项目

国家自然科学基金青年科学基金项目，项目名称：基于稳定同位素示踪技术研究大气沉降“新汞”在稻田生态系统中的生物地球化学过程，项目批准号：41203091，执行年限：2018/01/-2020/12，主持。

永久通信地址

贵州省贵阳市观山湖区金阳新世界，Email: zhaolei860929@163.com。