

# 贵州万山汞矿废弃地自然定居植物对汞与甲基汞的吸收与累积

钱晓莉<sup>1,2</sup> 徐晓航<sup>2</sup> 吴永贵<sup>1</sup> 许志东<sup>2</sup> 孟其义<sup>1</sup> 杨晨东<sup>1</sup> 周红韵<sup>1</sup> 仇广乐<sup>2\*</sup>

(<sup>1</sup>贵州大学资源与环境工程学院, 贵阳 550003; <sup>2</sup>中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081)

**摘要** 以万山汞矿废弃地为研究区域, 调查植物种类分布特征, 分析植物和根际土壤总汞与甲基汞的含量, 并探讨不同植物对无机汞(IHg)和甲基汞(MeHg)的富集能力和迁移能力。结果表明: 汞矿区废弃地土壤总汞含量变化范围为 3.1~479 mg·kg<sup>-1</sup>, 汞污染十分严重; 不同废弃地自然定居植物组成差异较大, 以菊科居多, 占有所有植物的 6.4%。植物根部 IHg 变化范围为 0.59~3.3 mg·kg<sup>-1</sup>, 地上部为 0.27~12 mg·kg<sup>-1</sup>, 其中根部和地上部 IHg 含量最高的植物是三脉紫菀, 分别为 33 和 12 mg·kg<sup>-1</sup>。植物地上部与根部 MeHg 含量分别为 0.56~5.6 和 0.24~22 μg·kg<sup>-1</sup>, 其中苜蓿菜无论根或地上部都显示了最高甲基汞含量, 分别为 22 和 5.6 μg·kg<sup>-1</sup>。从富集系数(BFs)而言, 所有植物根部和地上部对 IHg 呈现较低的富集能力, BFs 均小于 1; 地上部和根部对 MeHg 富集能力较高的植物分别是三脉紫菀和苜蓿菜。从转移系数(TFs)而言, 对 IHg 和 MeHg 转移系数最高的分别是三脉紫菀和大叶醉鱼草。

**关键词** 总汞; 甲基汞; 自然定居植物; 富集因子; 废弃地

**Distribution of inorganic mercury and methylmercury in wild plants inhabited on abandoned lands of Wanshan Hg mining region, Guizhou Province.** QIAN Xiao-li<sup>1,2</sup>, XU Xiaohang<sup>2</sup>, WU Yong-gui<sup>1</sup>, XU Zhi-dong<sup>2</sup>, MENG Qi-yi<sup>1</sup>, YANG Chen-dong<sup>1</sup>, ZHOU Hong-yun<sup>1</sup>, QIU Guang-le<sup>2\*</sup> (<sup>1</sup>College of Resources and Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang 550003, China; <sup>2</sup>State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China).

**Abstract:** We investigated plant species composition of a heavily mercury (Hg) contaminated wasteland composed of cinnabar ore mine tailings in Wanshan. We measured the concentrations of total mercury (THg) and methylmercury (MeHg) in both plants and rhizospheric soils and analyzed the bioaccumulation and transfer factors of IHg (the difference between THg and MeHg) and MeHg in plants. Results showed that the concentration of THg in soils ranged from 3.1 to 479 mg·kg<sup>-1</sup>, indicating a heavy Hg contamination. Plant community composition of wastelands varied widely, with Compositae as the dominant species, accounting for 6.4% of the total. The concentrations of IHg in roots and shoots of plants ranged from 0.59–3.3 and 0.27–12 mg·kg<sup>-1</sup>, respectively. *Aster ageratoides* exhibited the highest values of IHg in both roots and shoots, reaching 33 and 12 mg·kg<sup>-1</sup>, respectively. The concentrations of MeHg in roots and shoots ranged from 0.56–5.6 and 0.24–22 μg·kg<sup>-1</sup>, respectively. *Sonchus arvensis* showed the highest average values of 22 μg·kg<sup>-1</sup> MeHg in roots and 5.6 μg·kg<sup>-1</sup> MeHg in shoots. Bioaccumulation factors (BFs) of IHg in plants were less than 1, while the BFs of MeHg in *Sonchus brachyotus* and *Aster ageratoides* were greater than 1. For transfer factors (TFs), *Aster ageratoides* and *Buddleja lindleyana* exhibited the highest TFs in IHg and MeHg with values over 1, suggesting their high ability in transferring IHg and MeHg.

**Key words:** total mercury; methylmercury; wild plant; bioaccumulation factor; wasteland.

贵州省一流学科建设项目(GNYL[2017]007)、联合基金项目(U1612442)和国家自然科学基金项目(41573135)资助。

收稿日期: 2018-06-12 接受日期: 2018-09-08

\* 通讯作者 E-mail: qiuguangle@vip.skleg.cn

贵州省万山汞矿是我国重要的汞开采和冶炼区域,大规模的汞开采、冶炼活动达 630 年。长期的汞矿山活动产生的大量冶炼炉渣和坑道废石全部堆放于地表环境中,形成了大量废弃地,而其上堆放的矿渣含有大量富汞物质和易溶富汞次生矿物,在地表径流、风力传及雨水淋溶下对矿区生态环境造成了严重的汞污染(仇广乐,2005)。利用植物对汞污染生态系统进行修复,是一种比较经济、方便和可行的方法(Salt *et al.*,1995;王庆任等,2001)。此技术的关键在于寻求耐性强、生物量大且对重金属具有较强吸收和转运能力的植物,即超富集植物(Robinson *et al.*,2000)。据报道目前已发现的超富集植物 400 余种,主要集中于重金属镉、砷、镍等(Petkewich,2004)。国内外尚未报道发现汞的超富集植物,目前有关贵州万山矿区植物汞的研究文献报道亦较少,开展植物甲基汞的研究更是鲜有报道。从汞的生物有效性和毒性而言,甲基汞具有很强的生物累积与放大作用,毒性也高于无机汞近百倍,更应受到人们关注和重视。因此,积极寻求更多、更理想的能有效富集汞尤其甲基汞的耐性植物,对未来开展汞与甲基汞污染土壤的植物修复与机理研究具有重要的现实意义和科学价值。

论文选取贵州万山汞矿区废弃地冲脚 1 号、冷风硐和梅子溪等为研究区域,分析废弃地自然定居植物体内汞与甲基汞的含量及生长基质(以炉渣为主混合之土壤)的理化性质,探讨不同植物对总汞(THg)与甲基汞(MeHg)的富集和转移特性差异及其影响因素,找寻汞矿区汞与甲基汞耐性植物,为汞矿区废弃地植被恢复和汞污染土壤的植物修复提供

科学依据。

## 1 研究地区与研究方法

### 1.1 研究区概况

贵州省万山汞矿位于  $109^{\circ}07'E-109^{\circ}24'E$ ,  $27^{\circ}24'N-27^{\circ}38'N$ ,是国内最大的汞工业基地,隶属铜仁地区,地处云贵高原东部边缘向湘西丘陵过渡的陡山绝壁地带,为典型的喀斯特地形地貌。研究区域地势东部低、西部高、中部隆起,平均海拔 850 m,年均气温  $13^{\circ}C$ ,降水量 1400 mm。矿石矿物主要有辰砂、次为黑辰砂、自然汞和辉硒汞矿,伴生矿物有辉锑矿、闪锌矿、黄铁矿等。近 50 年资料统计表明,贵州万山汞矿活动向环境排放的炼汞炉渣达 927 万 t,坑道废石 263 万 t,废水 5192 万 t,废气 202 亿  $m^3$ (刘家彦,1998)。

根据汞矿渣堆置时间、矿渣堆积量等特点,选取冲脚 1 号(四号坑)、冷风硐(五号坑)和梅子溪(十八坑)等受矿渣影响的废弃地为研究区域,其中,冲脚 1 号位于万山镇西南 0.80 km,1958 年开采以来汞渣排放量达 31 万  $m^3$ ;冷风硐位于万山镇东北 2.5 km,1951—1994 年开采期间排放汞渣 45 万  $m^3$ ;梅子溪位于万山镇以北 2.5 km,1951—1976 年开采期间排放汞渣 2.8 万  $m^3$ 。3 个研究区均属于汞矿区废弃地,自然生长着各种植物。

### 1.2 样品的采集

**1.2.1 植物样品的采集与预处理** 选取万山汞矿区 3 个废弃地为采样区域,进行植物调查与样品的采集,研究区采样点位置见图 1。

调查发现,上述 3 个废弃地自然定居植物共

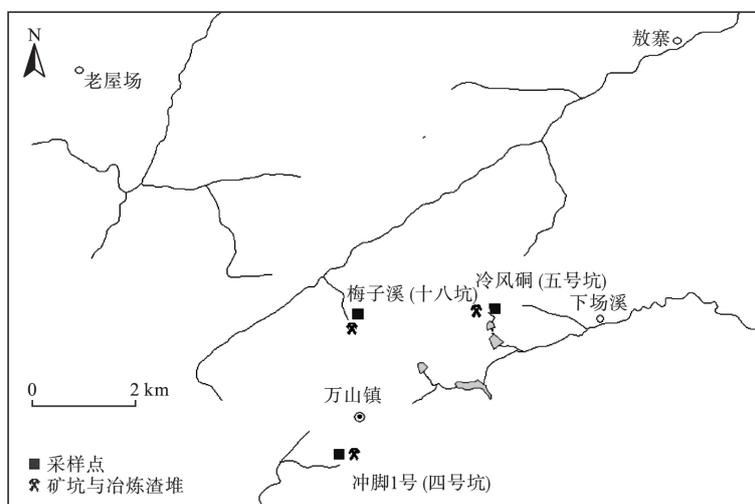


图 1 采样点位置示意图

Fig.1 Map of study area and sampling sites

47种,其中,菊科小飞蓬(*Conyza canadensis*)、罂粟科博落回(*Macleaya cordata*)、马钱科大叶醉鱼草(*Buddleja davidii*)、菊科苣荬菜(*Sonchus arvensis*)、菊科飞机草(*Chromolaena odorata*)、蚌壳蕨科狗脊(*Woodwardia japonica*)、蓼科羊蹄(*Rumex japonicus*)、菊科三脉紫菀(*Aster ageratoides*)、报春花科钟花报春(*Primula sikkimensis*)、马齿苋科马齿苋(*Portulaca oleracea*)、三白草科鱼腥草(*Houttuynia cordata*)、菊科苦苣菜(*Sonchus oleraceus*)、马鞭草科臭牡丹(*Clerodendrum bungei*)、菊科白蒿(*Artemisia sieversiana*)和车前科平车前(*Plantago depressa*)等15种植物,个体数量均3株以上,其余仅1~2株,这15种植物覆盖率较高、长势也优于其他植物,并且未呈现受毒症状。因此,考虑样本量以及生物量等因素,选取这15种植物为本次研究的优势植物。每种植物随机采集3株,带回实验室后先用自来水冲洗干净,然后用滤纸吸干,再用去离子(Milli-Q)水冲洗3次,随后用不锈钢剪刀将其分为根和地上部,置入真空冷冻干燥仪(-50℃)干燥后,用植物磨样机(XM-150T)粉碎至80目并充分混合,装入密封袋备用。

**1.2.2 基质样品的采集与预处理** 植物样品采集的同时,采集对应植物根际土壤,以聚乙烯塑料袋封装保存,以防止交叉污染,样品采集后,在实验室自然风干,摒弃其中的杂草、石子等,混匀后研磨小于0.074 mm孔径尼龙筛,供理化性质、汞和甲基汞含量分析。

### 1.3 测试方法

**1.3.1 植物总汞与甲基汞分析** 植物总汞采用俄罗斯产测汞仪 Lumex RA915<sup>+</sup>,进行热解法直接测定,MeHg含量采用溶剂萃取-水相乙基化衍生 GC-CVAFS 法测定(仇广乐,2005)。实验质量以平行样、空白试验、标准工作曲线和标准物质(GBW 10020; TORT-2)测定的统计结果控制。植物样品 GBW 10020 的 THg 测定值为(0.15±0.004) mg·kg<sup>-1</sup>(n=5),参考值为(0.15±0.01) mg·kg<sup>-1</sup>;标准 TORT-2 的 MeHg 测定值为(155±25) μg·kg<sup>-1</sup>(n=5),参考值为(152±13) μg·kg<sup>-1</sup>。

Shi 等(2005)和 Lin 等(2008)调查发现,生物体中(如大米、蔬菜、狗鲨)除了 MeHg 外,其他形态的有机汞含量很低,测量结果显示,生物体中 MeHg、IHg 含量之和与 THg 含量较好吻合。据此,本次研究将测得的植物 THg 与 MeHg 的差值,定义为 IHg,并在文中讨论时采用 IHg 和 MeHg 进行。

**1.3.2 土壤汞与甲基汞分析** 土壤 THg 采用王水消解,两次汞齐-冷原子荧光法(CV-AFS)分析(Horvat et al.,1991);MeHg 采用萃取-乙基化-GC-CVAFS 测定(Liang et al.,2004;何天容等,2004)。实验质量以平行样、空白试验、标准工作曲线和标准物质(GBW 07405;ERM-CC580)测定的统计结果控制。土壤标准样品 GBW 07405 的 THg 测定值为(0.32±0.02) mg·kg<sup>-1</sup>(n=6),参考值为(0.29±0.04) mg·kg<sup>-1</sup>;标准物 ERM-CC580 的 MeHg 测定值为(75±2.9) μg·kg<sup>-1</sup>(n=6),参考值分别为(76±4.0) μg·kg<sup>-1</sup>。

**1.3.3 富集系数与转移系数的计算** 富集系数(BFs),即植物中重金属含量与土壤中相应重金属含量的比值,反映植物对重金属的积累能力,其值越大,植物对重金属的吸收累积能力越强(He et al.,2013);重金属转移系数(TFs),指植物地上部与根部重金属含量的比值,可以体现植物从根部向地上部运输重金属的能力,也可反映重金属在体内的分布情况(崔爽等,2006)。计算公式如下:

$$BFs = \frac{C_{\text{根部或地上}}}{C_{\text{土壤}}} \quad (1)$$

$$TFs = \frac{C_{\text{地上部}}}{C_{\text{根部}}} \quad (2)$$

### 1.4 数据处理与作图

采用 SPSS 10.0 软件对植物进行多元方差分析,利用 Origin 9.0 作图,其他数据处理用 EXCEL 软件进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 根际土壤汞与甲基汞的含量

**2.1.1 总汞** 由表1可知,尽管汞矿区大范围开采冶炼活动已经停止数十年,但废弃地土壤汞污染仍十分严重,土壤 THg 含量变化范围为 3.1~479 mg·kg<sup>-1</sup>,远超过世界土壤汞的背景值(0.5 mg·kg<sup>-1</sup>)(Senesil et al.,1999)和我国土壤汞的含量最高限定值 1.5 mg·kg<sup>-1</sup>(GB 15618—1995)。不同废弃地总

表1 根际土壤总汞和甲基汞含量

| 采样点  | 总汞                     |                                | 甲基汞                    |                                |
|------|------------------------|--------------------------------|------------------------|--------------------------------|
|      | (mg·kg <sup>-1</sup> ) | 变化范围<br>(mg·kg <sup>-1</sup> ) | (μg·kg <sup>-1</sup> ) | 变化范围<br>(μg·kg <sup>-1</sup> ) |
| 冲脚1号 | 49±26                  | 3.1~89                         | 4.2±3.5                | 0.91~12                        |
| 冷风垌  | 116±86                 | 27~308                         | 2.3±1.2                | 1.2~4.8                        |
| 梅子溪  | 262±122                | 65~479                         | 4.5±4.3                | 1.0~19                         |

汞含量也呈现较大的变化,表现为梅子溪>冷风硐>冲脚1号。梅子溪土壤含量较高原因是早期矿渣堆放时,同时接收来自梅子溪和十八坑采矿点的矿渣和冶炼渣,堆渣量高达50万m<sup>3</sup>,而冷风硐30m<sup>3</sup>,冲脚1号20万m<sup>3</sup>。此外,该废弃地废渣分布于雾冲洞至岩山坝两岸,上游十八坑矿坑中大量的炼汞废渣冲刷,导致下游梅子溪汞含量较高。因此,尽管废弃地周边堆放的矿渣已经政策性进行覆盖处理,但对土壤汞的污染仍然不可忽视。

**2.1.2 甲基汞** 表1可知,废弃地土壤甲基汞平均含量变化范围是0.91~19 μg·kg<sup>-1</sup>,低于世界著名的汞矿,如美国Alaska矿区,甲基汞含量高达41 μg·kg<sup>-1</sup>(Bailey *et al.*, 2002); 西班牙La Soterraña和Los rueldos汞矿15.7~48.1 μg·kg<sup>-1</sup>(Fernández-Martínez *et al.*, 2015)。与仇广乐等(2005)对同一矿区污染土壤甲基汞含量相似,变化范围集中在0.13~23 μg·kg<sup>-1</sup>。由于我国暂未制定有关土壤甲基汞限量的国家标准,参照仇广乐等(2005)研究的对照区土壤MeHg含量范围为0.10~0.28 ng·g<sup>-1</sup>,表明废弃地土壤已受到严重的甲基汞污染。不同废弃地甲基汞也呈现不同的变化特征,表现为梅子溪>冲脚1号>冷风硐。土壤甲基汞含量的高低取决于土壤中易甲基形态汞的含量,梅子溪土壤总汞含量较高,可能受矿区炉渣的影响,土壤中利于甲基化的生物有效态汞也不断增加(仇广乐, 2005),为甲基化提供有利条件所致。

## 2.2 自然定居植物种类分布

选取的15种自然定居的优势植物分属10科13属,如表2所示。菊科植物种类最多,占有调查植物的13%。冲脚1号废弃地定居植物包括菊科小飞蓬、苣荬菜和飞机草、罂粟科博落回、马钱科大叶醉鱼草、蚌壳蕨科狗脊和蓼科羊蹄。上述7种植物覆盖率高、生物量大,其中,菊科占有植物的6.4% 蓼科、马钱科、罂粟科和蚌壳蕨科各占2.1%。这些植物有极强的适应能力,例如,小飞蓬等本土菊科植物属水陆两生,生活习性多样,繁殖能力强,在汞污染物浓度较高的地方也能较好生长。

冷风硐尾废弃地出现的频率高、覆盖率大的植物,分别是菊科三脉紫菀、报春花科钟花报春、蓼科羊蹄、马齿苋科马齿苋和三白草科鱼腥草,各科植物只有一种,各占有植物的2.1%。梅子溪废弃地,定居植物主要包括菊科4种,分别为菊科苦苣菜、小飞蓬、飞机草和白蒿; 蓼科羊蹄、三白草科鱼腥草、马钱

表2 废弃地自然定居植物种类

Table 2 Plant species inhabited in abandoned lands

| 研究区  | 名称    | 拉丁学名                         | 科属   | 生活型   |
|------|-------|------------------------------|------|-------|
| 冲脚1号 | 小飞蓬   | <i>Conyza canadensis</i>     | 菊科   | 一年生草本 |
|      | 博落回   | <i>Macleaya cordata</i>      | 罂粟科  | 多年生草本 |
|      | 大叶醉鱼草 | <i>Buddleja davidii</i>      | 马钱科  | 灌木    |
|      | 苣荬菜   | <i>Sonchus arvensis</i>      | 菊科   | 多年生草本 |
|      | 飞机草   | <i>Chromolaena odorata</i>   | 菊科   | 多年生草本 |
|      | 狗脊    | <i>Woodwardia japonica</i>   | 蚌壳蕨科 | 多年生草本 |
|      | 羊蹄    | <i>Rumex japonicus</i>       | 蓼科   | 多年生草本 |
| 冷风硐  | 三脉紫菀  | <i>Aster ageratoides</i>     | 菊科   | 多年生草本 |
|      | 钟花报春  | <i>Primula sikkimensis</i>   | 报春花科 | 多年生草本 |
|      | 羊蹄    | <i>Rumex japonicus</i>       | 蓼科   | 多年生草本 |
|      | 马齿苋   | <i>Portulaca oleracea</i>    | 马齿苋科 | 一年生草本 |
|      | 鱼腥草   | <i>Houttuynia cordata</i>    | 三白草科 | 多年生草本 |
|      | 苦苣菜   | <i>Sonchus oleraceus</i>     | 菊科   | 一年生草本 |
|      | 小飞蓬   | <i>Conyza canadensis</i>     | 菊科   | 一年生草本 |
| 梅子溪  | 飞机草   | <i>Chromolaena odorata</i>   | 菊科   | 多年生草本 |
|      | 鱼腥草   | <i>Houttuynia cordata</i>    | 三白草科 | 多年生草本 |
|      | 羊蹄    | <i>Rumex japonicus</i>       | 蓼科   | 多年生草本 |
|      | 臭牡丹   | <i>Clerodendrum bungei</i>   | 马鞭草科 | 灌木    |
|      | 白蒿    | <i>Artemisia sieversiana</i> | 菊科   | 二年生草本 |
|      | 平车前   | <i>Plantago depressa</i>     | 车前科  | 多年生草本 |

科大叶醉鱼草、马鞭草科臭牡丹和车前科平车前,其中菊科占有植物的8.5%,其余科分别占2.1%。

受周围矿渣的影响,废弃地一般物理结构性能差,土壤肥力低,容易遭受侵蚀,汞含量较高,使植物生长严重受阻。只有少数具有较强迁移能力的种子或者汞耐受性高的植物才可能在废弃地上完成定居(徐小蓉, 2008; 黄艳红, 2013)。贵州万山矿区不同矿废弃地植物调查表明:3个研究区植物组成以菊科居多(表1),这类植物繁殖能力和抗逆性强,具有较好的生态适应机制,可成为许多尾矿上定居的优势物种或先锋植物(杨世勇等, 2004)。

## 2.3 自然定居植物无机汞与甲基汞含量分布

**2.3.1 无机汞** 万山汞矿区废弃地15种优势植物体内IHg测定结果,如表3。植物地上部IHg含量变化范围为0.27~12 mg·kg<sup>-1</sup>,根部为0.59~3.3 mg·kg<sup>-1</sup>。地上部IHg含量最高的植物是三脉紫菀,达到12 mg·kg<sup>-1</sup>,其次是钟花报春6.3 mg·kg<sup>-1</sup>,最低为苦苣菜0.27 mg·kg<sup>-1</sup>;根部IHg含量最高的植物是三脉紫菀,为33 mg·kg<sup>-1</sup>,其次是钟花报春,为2.5 mg·kg<sup>-1</sup>,苦苣菜含量最低,为0.59 mg·kg<sup>-1</sup>。地上部和根部IHg含量均达到最高的植物是三脉紫菀,最低的为苦苣菜。无论是不同植物同一器官,还是相同植物不同器官中,IHg含量均表现出较大差异,其中,根部IHg含量大多高于地上

部表明矿区自然定居植物对 IHg 的吸收主要集中在根部。

**2.3.2 甲基汞含量** 不同植物地上部与根部 MeHg 含量变化范围分别为 0.56 ~ 5.6 和 0.24 ~ 22  $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。地上部 MeHg 在植物体内最高的是苜蓿菜, 含量为 5.6  $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 其次是三脉紫菀 4.1  $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 最低是臭牡丹, 为 0.56  $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ; 根部 MeHg 含量苜蓿菜最高, 达到 22  $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 其次是马齿苋, 为 5.7  $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 最低是狗脊, 为 0.24  $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。苜蓿菜体内 MeHg 含量远高于其他定居植物。

上述结果显示, 地上部分和根部 IHg 含量最高的植物是三脉紫菀, MeHg 含量最高的植物是苜蓿菜, 暗示汞矿区废弃地自然定居植物三脉紫菀和苜蓿菜分别对 IHg 和 MeHg 具有较强的吸收和富集能力, 但它们对 IHg 和 MeHg 可能存在不同的吸收、转运和富集机制, 导致了各自不同的 IHg 和 MeHg 的富集能力。

**2.4 自然定居植物无机汞与甲基汞的迁移与累积特征**

**2.4.1 无机汞的迁移与累积** 由表 3 可见, 研究区 15 种植物不同部位对无机汞的 BFs 均小于 1, 其中, 植物三脉紫菀地上部与根部对 IHg 的 BFs 均较高, 分别为 0.13 和 0.42。一方面, 表明自然定居的植物对汞矿废弃地仅具有一定的适应能力, 但对基质中总汞的吸收和富集能力不强; 另一方面, 尽管废弃地基质汞含量很高, 但生物有效态汞含量很低, 使得植

物难以富集大量汞。研究表明, 植物可以通过根吸收土壤中一部分汞, 汞在植物体内的富集程度随土壤污染程度增加而增加, 汞的形态、植物种类、植物器官和生长阶段等的不同对汞的吸收和积累都有影响(荆延德等 2006; Rodriguez *et al.* 2007)。

不同植物对无机汞的 TFs 存在差异, 植物三脉紫菀、大叶醉鱼草、钟花报春、狗脊、飞机草和小飞蓬的 TFs 均大于 1, 分别为 3.7、3.4、2.5、2.1、1.5 和 1.3, 表明植物种类不同, 对汞的吸收和运输表现出不同的积累能力, 这种吸收能力是由植物本身特性和根的稀释作用共同影响( Greger *et al.* 2005; 崔丽巍, 2013)。根系细胞膜和凯氏带是限制植物吸收和转运重金属的主要障碍( Vassil *et al.* 1998), 但是当汞与无机硫结合后如形成硫化物, 如硫代硫酸盐化合物, 就可极大增加汞从土壤运输到植物地上部( Kamaluddin *et al.* 2001; Wang *et al.* 2011), 由于植物体内缺少  $\text{Hg}^{2+}$  还原成  $\text{Hg}^0$  的机制, 限制了汞从叶片释放到大气中。本次试验中, 植物尤其是三脉紫菀、大叶醉鱼草对 IHg 的转移系数较高, 表明它们对汞的活化能力以及转移能力的差异, 其转运机制有待于进一步研究。

**2.4.2 甲基汞的迁移与累积** 研究区 15 种植物对 MeHg 的 BFs 和 TFs 对比显示, 三脉紫菀地上部分对 MeHg 的 BFs 最高, 为 2.9, 其次是苜蓿菜 1.4, 最低是鱼腥草 0.13; 根部对 MeHg 的 BFs 较高的是苜蓿菜, 为 5.5, 其次是马齿苋 2.2; 对 MeHg 的 TFs

表 3 贵州万山汞矿废弃地自然定居植物不同部位 IHg、MeHg 的含量及 BFs 与 TFs ( $n=3$ )

Table 3 IHg and MeHg and their BFs and TFs in wild plants inhabited in abandoned lands of Wanshan Hg mining region in Guizhou Province

| 植物    | IHg ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) |           | MeHg ( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) |           | IHg (BFs) |      | IHg (TFs) | MeHg (BFs) |      | MeHg (TFs) |
|-------|--|-----------|---|-----------|-----------|------|-----------|------------|------|------------|
|       | 根  | 地上部       | 根   | 地上部       | 根         | 地上   |           | 根          | 地上   |            |
| 小飞蓬   | 1.9±1.2                                  | 2.5±0.72  | 1.7±7.5                                     | 1.9±1.4   | 0.04      | 0.05 | 1.3       | 1.3        | 0.41 | 1.1        |
| 博落回   | 0.72±0.01                                | 0.4±0.02  | 1.21±0.55                                   | 0.70±0.31 | 0.09      | 0.05 | 0.49      | 0.56       | 0.28 | 0.58       |
| 大叶醉鱼草 | 0.64±0.03                                | 2.2±0.13  | 0.88±0.21                                   | 2.7±0.12  | 0.01      | 0.02 | 3.4       | 0.23       | 0.65 | 3.0        |
| 苜蓿菜   | 1.1±0.02                                 | 0.33±0.51 | 22±2.9                                      | 5.6±0.71  | 0.01      | 0.03 | 0.29      | 5.5        | 1.4  | 0.26       |
| 飞机草   | 0.89±0.55                                | 1.4±0.27  | 1.3±1.5                                     | 1.9±1.6   | 0.01      | 0.01 | 1.5       | 1.5        | 0.59 | 0.73       |
| 狗脊    | 1.7±0.04                                 | 3.6±0.07  | 0.24±0.02                                   | 0.65±0.05 | 0.05      | 0.10 | 2.1       | 0.12       | 0.25 | 2.1        |
| 羊蹄    | 1.7±0.19                                 | 1.2±0.24  | 2.3±0.09                                    | 1.1±0.11  | 0.05      | 0.03 | 0.44      | 0.21       | 0.29 | 0.47       |
| 三脉紫菀  | 33±0.19                                  | 12±16     | 1.8±0.21                                    | 4.1±0.53  | 0.13      | 0.42 | 3.7       | 1.3        | 2.9  | 2.30       |
| 钟花报春  | 2.5±0.11                                 | 6.3±0.23  | 2.1±0.22                                    | 1.4±0.08  | 0.01      | 0.01 | 2.5       | 0.49       | 0.34 | 0.67       |
| 马齿苋   | 0.89±0.18                                | 0.88±0.18 | 5.7±0.19                                    | 1.3±0.13  | 0.01      | 0.01 | 0.98      | 2.2        | 0.96 | 0.23       |
| 鱼腥草   | 1.6±1.1                                  | 1.4±0.42  | 2.5±0.63                                    | 1.4±0.92  | 0.01      | 0.01 | 0.88      | 0.09       | 0.13 | 0.56       |
| 苦苣菜   | 0.59±0.03                                | 0.27±0.01 | 1.3±1.1                                     | 2.5±2.5   | 0.01      | 0.01 | 0.45      | 0.67       | 1.3  | 1.2        |
| 臭牡丹   | 0.79±0.66                                | 0.48±0.40 | 0.60±0.21                                   | 0.56±0.15 | 0.01      | 0.01 | 0.60      | 0.25       | 0.28 | 0.90       |
| 白蒿    | 1.1±0.1                                  | 0.74±0.02 | 1.9±0.04                                    | 0.74±0.35 | 0.12      | 0.13 | 0.55      | 0.75       | 0.29 | 0.39       |
| 平车前   | 0.65±0.02                                | 0.38±0.10 | 2.1±0.09                                    | 0.80±0.02 | 0.01      | 0.01 | 0.58      | 0.63       | 0.75 | 0.39       |

高于 1 的植物,包括大叶醉鱼草 3.0、三脉紫菀 2.3、狗脊 2.1、苦苣菜 1.2 和小飞蓬 1.1。

对比植物的 IHg 和 MeHg 的迁移与累积特征,从 BF<sub>s</sub> 而言,尽管三脉紫菀地上部和根部对 IHg 的 BF<sub>s</sub> 均较高,但所有植物对 IHg 的 BF<sub>s</sub> 均小于 1,而地上部和根部对 MeHg 富集较高的植物分别是三脉紫菀和苦苣菜;从 TF<sub>s</sub> 而言,对 IHg 和 MeHg 转移系数最高的植物分别为三脉紫菀和大叶醉鱼草。同种植物对不同形态的汞或不同植物对 IHg 和 MeHg 的 BF<sub>s</sub> 和 TF<sub>s</sub> 均存在显著差异,这可能与土壤理化性质、汞的生物可利用性及植物自身的生物学特性有关。3 个废弃地属于干旱贫瘠、汞含量较高的极端生境,土壤 pH 偏碱性。在汞矿渣堆放过程中,一些植物如狗牙根 (*Cynodon dactylon*)、芒 (*Miscanthus sinensis*)、狗尾草 (*Setaria viridis*) 等在很短时间内能生长,但由于基质养分含量低、汞含量较高等,会成为植物定居的抑制因子,大部分植物根系中 IHg 和 MeHg 含量均高于地上部分,限制了汞从根部向地上部迁移。

综合考虑植物富集系数和转移系数,本次研究中,对 IHg 富集和转移能力较强的植物是三脉紫菀,对 MeHg 富集和转移能力较强的植物为三脉紫菀和大叶醉鱼草,其中,大叶醉鱼草为多年生半长绿灌木,高 1~4 m,三脉紫菀为多年生草本,根状茎粗壮,高 1 m 左右,耐寒、耐旱、耐贫瘠、生长周期长、生物量大、累积重金属量高等特点(邢丹等,2010,2012;王建旭,2012);它们能在汞污染严重的废弃地中适应并生长,且对 IHg、MeHg 的富集或迁移能力较强,可考虑将其作为典型汞污染的耐性先锋植物,用于废弃地的植物修复。

## 2.5 自然定居植物无机汞与甲基汞的迁移与累积汞影响因素

### 2.5.1 根际土壤汞

根际土壤汞与 MeHg 含量会显著影响植物体内汞浓度水平。不同废弃地根际土壤汞平均含量集中在 3.1~479 mg·kg<sup>-1</sup>,表现为梅子溪>冷风碛>冲脚 1 号。不同废弃地根际土壤汞与植物根 IHg 含量之间具有一定的弱正相关关系,但与地上部 IHg 没有相关关系(图 2a),第一,表明废弃地植物中 IHg 的来源和土壤汞含量关系不密切(Szymczak *et al.*, 1992),第二,说明根际土壤不是植物 IHg 的唯一来源,暗示了植物中 IHg 可能与高含量的大气汞有关。

土壤 MeHg 平均含量范围 0.9~18.8 μg·kg<sup>-1</sup>,

表现为梅子溪>冲脚 1 号>冷风碛。植物根际土壤 MeHg 含量和植物根、地上部 MeHg 具有一定的弱正相关关系(图 2b),第一,说明植物根部可从土壤吸收部分 MeHg,但 MeHg 的来源与根际土壤 MeHg 关系并不显著;第二,暗示植物 MeHg 来源可能与大气汞含量和植物体内的 IHg 含量有关。研究显示,植物一方面可通过根从土壤溶液吸收 IHg 和 MeHg,且对有机汞的吸收、运输能力要强于 IHg (Godbold, 1991; Schwesig *et al.*, 2003);另一方面可通过叶片气孔呼吸作用从大气吸收 MeHg,植物从大气吸收的单质汞可以被分布至植物的各器官中,也可以转化为 MeHg (Bishop *et al.*, 1998; Erickson *et al.*, 2003),因此,废弃地植物中 MeHg 含量的变化,可能受植物体内的 IHg 甲基化和大气汞含量共同因素的影响。

### 2.5.2 土壤理化参数

酸碱 pH 值能影响土壤中汞的存在形态、迁移规律以及汞的生物有效性(仇广乐,2005)。本次调查数据显示,不同废弃地根际土壤 pH>7.5,均呈碱性,土壤汞含量随 pH 升高均有上升趋势( $R^2=0.942$ ,  $P<0.05$ )。通常汞矿冶炼后残余的炉渣,含有大量易溶的汞次生矿物和氧化物,如 MgO、CaO 等(吴攀,2002),这些含汞矿物和碱性物质在雨水淋溶作用下,导致土壤汞含量和土壤 pH 上升。土壤 pH 和植物汞的相关分析显示(图 2c),土壤 pH 和植物根 IHg 含量呈正相关,与地上部 IHg 无明显正相关性,说明随着 pH 升高土壤汞含量呈上升趋势,导致了植物根部汞含量升高,但由于根部对重金属的防御能力,植物从土壤中吸收的大部分汞,尤其是 IHg 停留在根部,很少转移到植物地上部分(Greger *et al.*, 2005; Wang *et al.*, 2011)。土壤 pH 与植物根部和地上部 MeHg 基本没有关系(图 2d),由于本次工作中土壤 pH 均呈碱性,从而降低了土壤汞的活性,不利于汞的甲基化(Pak *et al.*, 1998);同时,当 pH 升高时,具有潜在生物有效性的有机-硫化态汞会增加,从而影响了汞的生物可利用性(李永华等,2007)。本次研究数据也显示,不同废弃地根际土壤甲基化率低,变化范围在 0.001%~0.035% 表明在碱性条件下,土壤中各种形态汞可能仅有很少一部分参与了甲基化进程,而万山汞矿废弃地土壤中汞主要以惰性形态即 α-HgS (辰砂) 和 β-HgS (黑辰砂) 形式存在(王建旭,2012),其性质稳定也降低了生物可利用性(冯新斌等,1996)。

研究表明,有机质能够影响汞的物理迁移、化学

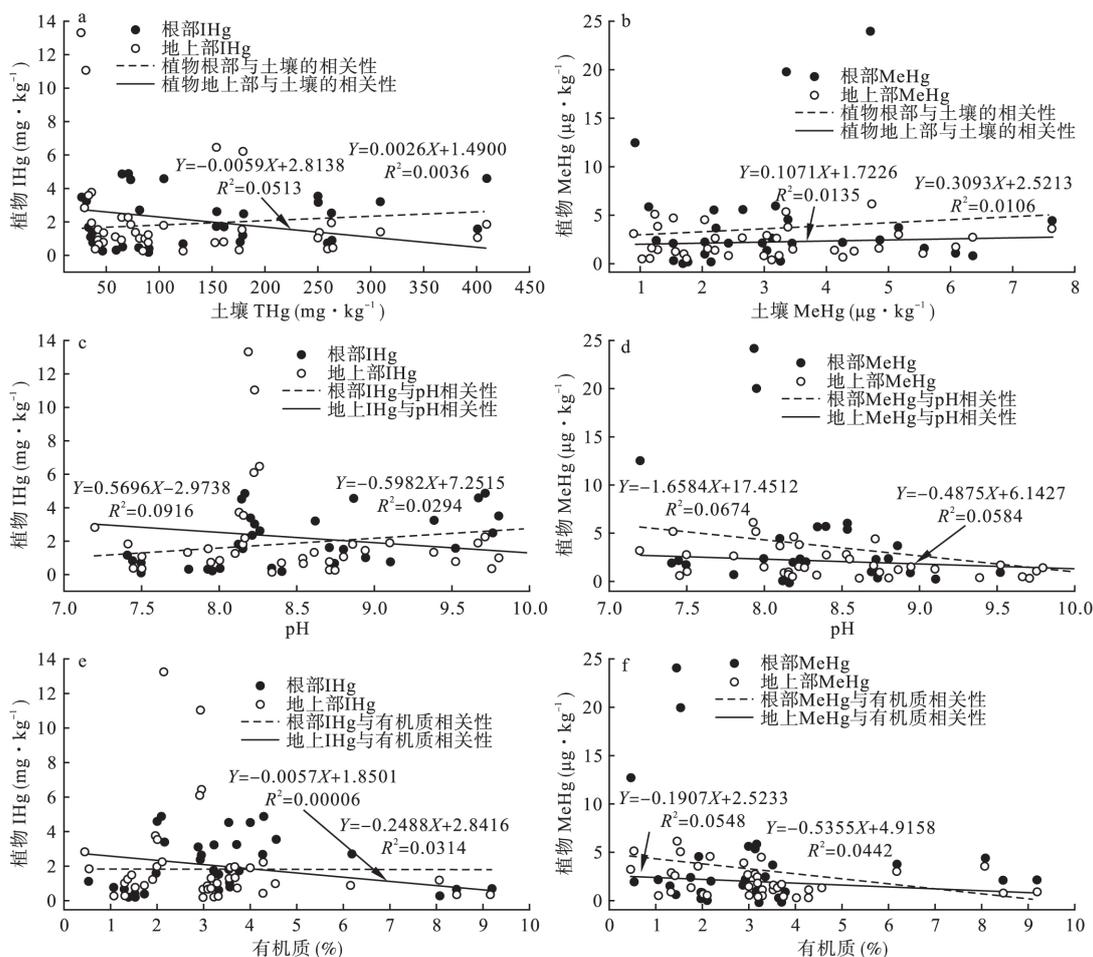


图 2 植物根、地上部汞含量和土壤汞含量、pH 和有机质的关系

Fig.2 Relationship between mercury concentrations, pH and organic matters in soils and plants

转化及生物有效性 (Yin *et al.*, 1997; Amirbahman *et al.*, 2002)。土壤有机质可降低 I-Hg 对于甲基化微生物的生物有效性 (DA *et al.*, 2002) 以及 MeHg 对于植物的生物有效性 (Liu *et al.*, 2007)。研究区不同废弃地有机质含量集中在 0.46% ~ 8.4%，平均为 3.4%，当有机质分别为 4.3% 和 3.7% 时，土壤汞和 MeHg 含量最高达到 409 mg · kg<sup>-1</sup> 和 19 μg · kg<sup>-1</sup>，废弃地土壤 MeHg 含量和有机质之间表现显著性正相关 ( $R^2 = 0.48$ ,  $P < 0.05$ )，表明有机质含量较高的废弃地环境中，丰富的碳源为微生物的活动提供适宜环境，提高了汞的甲基化率 (Porvari *et al.*, 1995)。有研究显示，甲基化率与溶解性有机质显著正相关，较高浓度的溶解性有机质可为微生物吸收汞离子提供有利条件，从而提高土壤甲基汞的含量 (Wu *et al.*, 2011)。

图 2e、2f 显示：当土壤有机质含量在 2% 左右时，植物根和地上部 I-Hg 含量均呈先上升后降低趋

势；当有机质含量为 1.5% 时，植物根和地上部 MeHg 含量也表现出先上升后下降趋势，暗示了低含量有机质可促进植物对 I-Hg 和 MeHg 的吸收，而高含量有机质会抑制其吸收，可能与有机质结合土壤中生物可利用态汞有关。研究显示，有机质可与 I-Hg 强烈结合，从而降低 I-Hg 对于甲基化细菌的生物有效性；其次，一些有机质如腐殖酸能与无机汞络合产生较稳定的大分子络合物，降低甲基化效应 (彭倩等, 2015)。不同废弃地植物不同部位 I-Hg 和 MeHg 含量与有机质之间呈非正相关关系 (图 2e、2f)，暗示了有机质不是影响植物吸收汞的关键因素。植物根部吸收汞受诸多条件影响，如土壤汞形态和含量、土壤中碳的交换容量、氧化还原电位及植物年龄等 (Tiffreau *et al.*, 1995)；另一方面植物可通过叶片气孔的呼吸作用吸收大气单质汞和甲基汞，也可利用叶片吸收大气中二价汞及颗粒态汞 (Eriksen *et al.*, 2003; Schwesig *et al.*, 2003)。

### 3 结 论

研究区土壤总汞和甲基汞含量变化范围分别为  $3.1 \sim 479 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  和  $0.91 \sim 19 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 土壤 THg 含量远超过世界土壤汞的背景值 ( $0.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ), 表明矿区汞污染仍十分严重。

研究区 3 个废弃地发现自然定居植物 47 种, 其中优势植物 15 种, 分属 10 科 13 属, 以菊科居多, 占所调查植物科属比例的 6.4%。

15 种优势植物中 IHg 和 MeHg 含量范围分别为  $0.27 \sim 12 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  和  $0.24 \sim 22 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 植物对 IHg 的 BF<sub>s</sub> 均小于 1, 而大叶醉鱼草和三脉紫菀对 IHg 的 TF<sub>s</sub> 大于 1; 苦苣菜和三脉紫菀对 MeHg 的 BF<sub>s</sub> 大于 1, 大叶醉鱼草、三脉紫菀的 TF<sub>s</sub> 大于 1。

#### 参考文献

崔爽, 周启星, 晁雷. 2006. 某冶炼厂周围 8 种植物对重金属的吸收与富集作用. 应用生态学报, **17**(3): 512-515.

崔丽巍. 2013. 汞在土壤-农作物-大气间的迁移转化及农作物中汞形态的研究(博士学位论文). 广州: 中国科学院大学.

冯新斌, 陈业材, 朱卫国. 1996. 土壤中汞存在形式的研究. 矿物学报, **16**(2): 218-222.

何天容, 冯新斌, 戴前进, 等. 2004. 萃取-乙基化结合 GC-CVAFS 法测定沉积物及土壤中的甲基汞. 地球与环境, **32**(2): 83-86.

黄艳红. 2013. 锰尾矿库植物适生性研究及生态恢复的环境效益(硕士学位论文). 长沙: 中南大学.

荆延德, 何振立, 杨肖娥. 2006. 汞在 SPAC-人体系统中的传递及主要影响因素. 生态学报, **26**(11): 3857-3860.

李永华, 杨林生, 李海蓉, 等. 2007. 湘黔汞矿区土壤汞的化学形态及污染特征. 环境科学, **28**(3): 654-658.

刘家彦. 1998. 贵州省环境污染对农业生态环境的影响. 贵州环保科技, **4**(4): 40-44.

彭倩, 朱慧可, 钟寰, 等. 2015. 腐殖酸对汞污染稻田中甲基汞行为的影响. 生态与农村环境学报, **31**(5): 748-752.

仇广乐, 冯新斌, 梁琏, 等. 2005. 溶剂萃取-水相乙基化衍生 GC-CVAFS 联用测定苔藓样品中的甲基汞. 分析测试学报, **24**(1): 29-32.

仇广乐. 2005. 贵州省典型汞矿地区汞的环境地球化学研究(博士学位论文). 贵阳: 中国科学院地球化学研究所.

王建旭. 2012. 汞矿区土壤汞污染植物提取方法建立及机理研究(博士学位论文). 贵阳: 中国科学院大学.

王庆任, 崔岩山, 董艺婷. 2001. 植物修复-重金属污染土壤整理有效途径. 生态学报, **21**(2): 326-331.

吴攀. 2002. 碳酸盐岩地区矿山环境地球化学研究(博士学位论文). 贵阳: 中国科学院地球化学研究所.

邢丹, 李瑞, 曹星星, 等. 2010. 土法炼锌渣场大叶醉鱼

草对重金属的耐性特征. 山地农业生物学报, **29**(3): 226-230.

邢丹, 刘鸿雁, 于萍萍, 等. 2012. 黔西北铅锌矿区植物群落分布及其对重金属的迁移特征. 生态学报, **32**(3): 796-804.

徐小蓉. 2008. 万山汞矿区耐汞植物筛选及耐性机理研究(硕士学位论文). 贵阳: 贵州师范大学.

杨世勇, 谢建春, 刘登义. 2004. 铜陵铜尾矿复垦现状及植物在铜尾矿上的定居. 长江流域资源与环境, **13**(5): 488-493.

Amirbahman A, Reid AL, Haines TA, et al. 2002. Association of methylmercury with dissolved humic acids. *Environmental Science and Technology*, **36**: 690-695.

Bailey EA, Gray JE, Theodorakos PM. 2002. Mercury in vegetation and soils at abandoned mercury mines in southwestern Alaska, USA. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, **2**: 275-285.

Bishop KH, Lee YH, Munthe J, et al. 1998. Xylem sap as a pathway for total mercury and methylmercury transport from soil to tree canopy in the boreal forest. *Biogeochemistry*, **40**: 101-113.

Da Cunha-Santino MB, Júnior IB. 2002. Humic substance mineralization in a tropical oxbow lake (São Paulo, Brazil). *Hydrobiologia*, **468**: 33-43.

Ericksen JA, Gustin MS, Schorran DE, et al. 2003. Accumulation of atmospheric mercury in forest foliar. *Atmospheric Environment*, **37**: 1613-1622.

Fernández-Martínez R, Larios R, Gómez-Pinilla I, et al. 2015. Mercury accumulation and speciation in plants and soils from abandoned cinnabar mines. *Geoderma*, **253**: 30-38.

Godbold DL. 1991. Mercury-induced root damage in spruce seedlings. *Water, Air, and Soil Pollution*, **56**: 823-831.

Greger M, Wang YD, Neuschütz C. 2005. Absence of Hg transpiration by shoot after Hg uptake by roots of six terrestrial plant species. *Environmental Pollution*, **134**: 201-208.

He D, Qiu B, Peng JH, et al. 2013. Heavy metal contents and enrichment characteristics of dominant plants in a lead-zinc tailings in Xiashuiwan of Hunan Province. *Environmental Science*, **34**: 3595-3600.

Horvat M, Lupšina V, Pihlar B. 1991. Determination of total mercury in coal fly ash by gold amalgamation cold vapour atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, **243**: 71-79.

Kamaluddin M, Zwiazek JJ. 2001. Metabolic inhibition of root water flow in red-osier dogwood (*Cornus stolonifera*) seedlings. *Journal of Experimental Botany*, **52**: 739-745.

Liang L, Horvat M, Feng XB, et al. 2004. Re-evaluation of distillation and comparison with HNO<sub>3</sub> leaching/solvent extraction for isolation of methylmercury compounds from sediment/soil samples. *Applied Organometallic Chemistry*, **18**: 264-270.

Lin LY, Chang LF, Jiang SJ. 2008. Speciation analysis of mercury in cereals by liquid chromatography chemical vapor generation inductively coupled plasma-mass spectrometry.

- Journal of Agricultural & Food Chemistry* , **56**: 6868–6872.
- Liu Y , Kong GT , Jia QY , *et al.* 2007. Effects of soil properties on heavy metal accumulation in flowering Chinese cabbage (*Brassica campestris* L. ssp. *chinensis* var. *utilis* Tsen et Lee) in Pearl River Delta , China. *Journal of Environmental Science & Health Part B* , **42**: 219–227.
- Pak KR , Bartha R. 1998. Mercury methylation and demethylation in anoxic lake sediments and by strictly anaerobic bacteria. *Applied & Environmental Microbiology* , **64**: 1013–1017.
- Petkewich R. 2004. Bugs boost phytoremediation. *Environmental Science & Technology* , **38**: 240A.
- Porvari P , Verta M. 1995. Methylmercury production in flooded soils: A laboratory study. *Water , Air , and Soil Pollution* , **80**: 765–773.
- Robinson BH , Mills TM , Petit D , *et al.* 2000. Natural and induced cadmium-accumulation in poplar and willow: Implications for phytoremediation. *Plant and Soil* , **227**: 301–306.
- Rodriguez L , Rincón J , Asencio I , *et al.* 2007. Capability of selected crop plants for shoot mercury accumulation from polluted soils: Phytoremediation perspectives. *International Journal of Phytoremediation* , **9**: 1–13.
- Salt DE , Blaylock M , Kumar NPBA , *et al.* 1995. Phytoremediation: A novel strategy for the removal of toxic metals from the environment using plants. *Nature Biotechnology* , **13**: 468–474.
- Schwesig D , Krebs O. 2003. The role of ground vegetation in the uptake of mercury and methylmercury in a forest ecosystem. *Plant and Soil* , **253**: 445–455.
- Senesil GS , Baldassarre G , Senesi N , *et al.* 1999. Trace element inputs into soils by anthropogenic activities and implications for human health. *Chemosphere* , **39**: 343–377.
- Shi JB , Liang LN , Jiang GB. 2005. Simultaneous determination of methylmercury and ethylmercury in rice by capillary gas chromatography coupled on-line with atomic fluorescence spectrometry. *Journal of AOAC International* , **88**: 665–669.
- Szymczak J , Grajeta H. 1992. Mercury concentrations in soil and plant material. *Polish Journal of Food & Nutrition Sciences* , **1**: 31–39.
- Tiffreau C , Lützenkirchen J , Behra P. 1995. Modeling the adsorption of mercury( II) on (hydr) oxides: I. Amorphous iron oxide and  $\alpha$ -quartz. *Journal of Colloid & Interface Science* , **172**: 82–93.
- Vassil AD , Kapulnik Y , Raskin II , *et al.* 1998. The role of EDTA in lead transport and accumulation by Indian mustard. *Plant Physiology* , **117**: 447–453.
- Wang JX , Feng XB , Anderson CWN , *et al.* 2011. Ammonium thiosulphate enhanced phytoextraction from mercury contaminated soil—results from a greenhouse study. *Journal of Hazardous Materials* , **186**: 119–127.
- Wu H , Ding ZH , Liu Y , *et al.* 2011. Methylmercury and sulfate-reducing bacteria in mangrove sediments from Jiulong River Estuary , China. *Journal of Environmental Sciences* , **23**: 14–21.
- Yin Y , Allen HE , Huang CP , *et al.* 1997. Interaction of Hg ( II) with soil-derived humic substances. *Analytica Chimica Acta* , **341**: 73–82.
- 
- 作者简介 钱晓莉,女,1978年生,副教授,博士,主要研究方向为矿山重金属污染与防治。E-mail: xiaoliroap2000@163.com
- 责任编辑 魏中青
-