

稻田生态系统汞的生物地球化学研究进展

孟其义^{1,2} 钱晓莉¹ 陈 淼¹ 赵 蕾² 冯新斌² 孟 博^{2*}

(¹贵州大学资源与环境工程学院, 贵阳 550025; ²中国科学院地球化学研究所, 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081)

摘 要 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。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。无机汞可在适当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。研究证实,稻田土壤是重要的甲基汞产生场所,稻田是陆地生态系统重要的甲基汞“源”。汞污染区稻米富含甲基汞是一个普遍的现象。在这些地区,居民食用稻米是人体甲基汞暴露的主要途径,由此所导致的人体甲基汞暴露风险日益受到人们的关注。近年来,随着汞污染区稻米甲基汞污染事件被频频报道,稻田生态系统汞的生物地球化学过程研究日益受到学术界的重视,国内外学者围绕这一方向开展了大量的研究工作,取得了一系列重要的研究成果。本文对前人有关稻田生态系统汞的生物地球化学过程进行了系统的总结,包括:(1)稻田生态系统汞污染现状;(2)稻田土壤汞的甲基化过程及其影响因素;(3)水稻对汞的吸收、富集机理;(4)居民食用稻米导致的甲基汞暴露的健康风险;(5)对缓解稻米甲基汞污染问题所可能采取的措施。最后,对目前的研究缺陷及不足进行了探讨,并对未来需要进一步开展的研究工作进行了展望。

关键词 稻田生态系统; 汞; 生物地球化学

Biogeochemical cycle of mercury in rice paddy ecosystem: A critical review. MENG Qi-yi^{1,2}, QIAN Xiao-li¹, CHEN-miao¹, ZHAO-lei², FENG Xin-bin², MENG Bo^{2*} (¹College of Resources and Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China; ²State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China).

Abstract: Mercury (Hg), a highly toxic heavy metal pollutant, has been recognized as a pollutant with priority control by China, the United Nations Environment Program (UNEP), World Health Organization (WHO), European Union (EU) and the United States Environmental Protection Agency (USEPA). The toxicity of Hg depends on its chemical speciation, in which methylmercury (MeHg) is the most toxic compound. Inorganic mercury (IHg) can be transformed into MeHg in certain condition, and then accumulated and biomagnified in the food chain, posing a potential threat to human health. Paddy soil is an important site for MeHg production. Rice field is an important source of MeHg in terrestrial ecosystems. Numerous studies have reported the MeHg contaminated rice worldwide. Recent studies have confirmed that rice consumption is the major pathway of MeHg exposure in Hg mining area and in certain Hg contaminated areas. Biogeochemical processes of Hg in paddy field ecosystem have been well understood in the past decades. This review systematically summarized the biogeochemical processes of Hg in paddy field ecosystems, including: (1) status of Hg pollution in paddy field ecosystem; (2) Hg methylation in rice paddy and its primary controlling factors; (3) the mechanism of Hg accumulation in rice plant; (4) health risks of human exposure to MeHg through rice intake; (5)

国家重点研发计划项目(2017YFD0800305)和国家自然科学基金项目(41473123, 41703130, 41673025)资助。

收稿日期: 2017-10-27 接受日期: 2018-01-24

* 通讯作者 E-mail: mengbo@vip.skleg.cn

management strategies to reduce MeHg in rice. With those results gathered, we summarized the shortcomings of the previous studies and prospected the future researches as well.

Key words: rice paddy ecosystem; mercury; biogeochemistry.

汞(mercury, Hg)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。因其特殊的物理化学性质,汞可以多种化学形态广泛存在于环境介质中。汞的毒性与其化学形态密切相关,大部分汞化合物都具有毒性,其中甲基汞(methylmercury, MeHg)是毒性最强的汞化合物,具有高神经毒性、致癌性、心血管毒性、生殖毒性、免疫系统效应和肾脏毒性等(冯新斌等, 2013)。甲基汞可以穿过血、脑屏障,具有生物积累和生物放大效应(Morel *et al.*, 1998)。甲基汞还可以通过母婴传递影响胎儿,引起胎儿先天性水俣病,导致胎儿畸形(林丰年, 1991; Risher *et al.*, 1999)。因此,甲基汞的危害性具有隐蔽性和突发性,一旦发生重大污染事件或出现人群病变,将产生灾难性后果。20世纪发生在日本的水俣病就是人体甲基汞中毒的典型病例。无机汞(inorganic mercury, IHg)的毒性相对较弱,但无机汞进入环境后会转化成高毒性的甲基汞。

随着对环境中汞污染物的逐渐认识,从20世纪60年代起,人们开始关注并重视环境汞污染的相关研究。国际学术界于1990年在瑞典哥德堡召开了首届汞全球污染物的国际学术会议(International Conference on Mercury as a Global Pollutant),这一国际学术会议两或三年召开一次,最近一次汞污染物国际会议(第13届)于2017年7月在美国罗德岛举行。鉴于全球汞污染现状的严峻形式,2010—2013年,联合国环境规划署召开了5次政府间谈判系列会议。随后,《Minamata Convention on Mercury,关于汞的水俣公约》于2013年10月在日本举行的联合国环境规划署特别会议上,包括中国在内的92个国家和地区代表最终签署,旨在控制和削减全球人为汞排放和含汞产品的使用。我国政府于2016年8月31日向联合国交存公约批准文书,成为公约第30个批约国,充分体现了对全球环境保护的重视。截止2017年6月1日,公约缔约方数量已达55个,《关于汞的水俣公约》已于2017年8月16日正式生

效。我国作为全球最大的汞生产国、使用国和排放国,面临巨大的国际压力,履行汞公约任重道远。

甲基汞具有生物富集和食物链放大作用。在水生食物链中,处在食物链顶端的鱼类甲基汞含量比水体高出 $10^6 \sim 10^7$ 倍。传统的观点认为,食用鱼类等水产品是人体甲基汞暴露的主要途径(Clarkson, 1993)。然而,Feng等(2008)和Zhang等(2010)研究发现,汞矿区居民食用大米是人体甲基汞暴露的主要途径,其摄入量占总摄入量的比例高达90%以上。从20世纪90年代以来,稻米汞污染事件被频频报道,如早期陈业材等(1994)发现使用含汞污水灌溉的水稻田,其生产的稻米中总汞(total mercury, THg)含量高达 $525 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。2003年,Horvat等(2003)调查贵州省万山汞矿区,发现稻米中的总汞含量高达 $569 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,甲基汞含量为 $145 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。紧接着,Qiu等(2006)对贵州省多个汞矿区(如,铜仁和务川汞矿区)稻米汞污染进行了详细的调查,结果表明,务川汞矿区稻米中总汞含量为 $51 \sim 550 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,铜仁汞矿区稻米中总汞和甲基汞最高含量分别为 1120 和 $174 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。与汞矿区类似,我国工业污染区生产的稻米同样也存在汞污染问题,如Liang等(2015)报道了浙江临安节能灯生产区稻米汞污染事件,其总汞和甲基汞含量分别高达 81 和 $42 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。除此之外,稻米汞污染事件在国外也有相关报道,如,Lenka等(1992)发现,印度氯碱厂附近稻米总汞的含量高达 $530 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。Krisnayanti等(2012)发现,印度尼西亚的婆罗洲、苏拉威西岛、龙目岛、松巴哇等金矿冶炼区稻米甲基汞含量高达 $100 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。上述大量的野外调查证实,汞污染区稻米汞污染是一个普遍的现象。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 $2/3$ 的人口以稻米为主食。居民食用汞污染的大米所导致的汞暴露风险不容忽视,有足够的理由引起人们的高度重视。

随着稻米汞污染事件被频频报道,国内外学者围绕稻田生态系统中汞的生物地球化学过程研究开展了大量的研究工作,取得了一系列重要的研究成果。本文对前人有关稻田生态系统汞的生物地球化

学过程进行了全面系统的总结,包括:(1)稻田生态系统汞污染现状;(2)稻田土壤汞的甲基化过程及影响因素;(3)水稻对汞的吸收、富集机理;(4)人体食用稻米导致的甲基汞暴露风险。在此基础上,本文针对缓解稻米甲基汞污染问题所可能采取的措施(如农艺调控、水肥管理、土壤加硒等)进行了总结,并提出了若干建议。最后,对前人的研究缺陷及不足进行了探讨,并对未来需要进一步开展的研究工作进行了展望。

1 稻田生态系统汞污染现状

1.1 稻田土壤汞污染现状

调查发现,1976—1982年我国受汞污染的农田达3.2万 hm^2 ,涉及15个省市的21个地区,每年生产的汞超标大米(总汞:20 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,我国食品中汞限量卫生标准(GB 2762—1994)约有1.85亿 kg (牟树森等,1993)。陈迪云等(2010)发现福建沿海稻田土壤中的汞具有较高的生态风险。大量的野外调查研究显示,汞矿区及周边稻田土壤汞污染尤为严重,如贵州丹寨汞矿冶炼厂附近稻田土壤总汞含量达135 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (林齐维等,1998),湘西茶田汞矿区农田土壤总汞的平均含量约131.1 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (李永华等,2009),贵州万山汞矿区和务川汞矿区稻田土壤中总汞浓度分别达790和320 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Qiu *et al.* 2005, 2006)。随后,李冰等(2012)对贵州、湖南和广东三省16个地区(13个为矿区,3个为非矿区)的稻田土壤汞污染状况进行了系统研究,结果发现:13个矿区稻田土壤均遭受不同程度的汞污染,最严重的是贵州铜仁汞矿区,其稻田土壤总汞浓度高达136 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。除此之外,研究者在工业区也发现了严重汞污染的稻田土壤,如贵州清镇(工业污染区)稻田土壤中总汞浓度高达354 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Horvat *et al.* 2003)。Liang等(2015)报道,浙江临安节能灯生产区稻田土壤也受到了一定程度的污染,其总汞浓度达(3.1 \pm 2.4) $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。以上大量调查结果表明,我国汞矿区和工业区稻田土壤已受到不同程度的汞污染,其总汞含量远高于我国土壤汞含量的最大限制值1.5 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (GB 15618—1995)。稻田土壤中的汞一旦通过食物链进入人体,将对居民健康构成潜在的威胁。

1.2 稻田土壤中汞的来源

稻田是一个复杂的生态系统,其中大气、大气降雨、稻田灌溉水、稻田上覆水、土壤和水稻是其重要

的组成部分。近年来,国内外学者对稻田生态系统不同组成部分中汞的含量及形态分布特征进行了详细的调查。结果表明,汞污染区稻田土壤中汞的外源输入途径(不考虑土壤中的本底汞)主要包括:汞矿冶炼产生的废石/废渣、稻田灌溉水、大气汞干/湿沉降、含汞农药/化肥施用,且几种来源的汞主要以无机汞的形式进入稻田土壤。

(1) 冶炼废石、废渣。历史时期汞矿的粗放式开采产生了大量的矿山废石和冶炼废渣,由于被露天堆积于河流、沟谷、矿坑或冶炼厂附近,侵占了河床和附近大片农田。汞矿关闭转产后,当地居民在矿渣堆上进行农田复垦,种植庄稼。如吴攀(2002)发现复垦稻田土壤中总汞含量高达165 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

(2) 稻田灌溉水(地表径流)。汞矿区大量废石的堆积导致河床抬升,致使地表河流在较大范围内成为地下暗河,裸露于地表的含汞贫矿石,长期受各种地表径流和雨水淋滤等外动力地质作用而导致汞的释放,造成当地地表水严重汞污染(仇广乐, 2005; 李平等, 2008)。汞矿区稻田灌溉水主要来自于受矿渣堆渗滤液严重污染的河水,且稻田长期使用污染河水进行灌溉,日积月累,致使土壤受到严重的汞污染。比如,贵州万山汞矿区炉渣渗滤水总汞含量高达3590 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (仇广乐等, 2004)。

(3) 大气汞干/湿沉降。长期的汞矿开采活动和土法炼汞活动导致汞矿区大气受到严重的汞污染,高浓度大气汞可通过干湿沉降过程进入稻田生态系统。研究发现,汞矿区的冶炼场所、炉渣、汞污染土壤和水体等都会向周围环境释放大量的 Hg^0 ,导致汞矿区大气汞浓度升高,最高可达1950 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ (冯新斌等, 2013)。贵州务川汞矿区冶炼土灶附近大气汞浓度高达40000 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ (李平等, 2006)。初步估算发现,贵州万山汞矿区冶炼炉渣每年向大气的释汞量约为9.6~30 $\text{kg}\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$,远高于全球汞矿化带陆地自然源的平均释汞量(10 $\text{g}\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$)(Wang *et al.*, 2007a)。除此之外, Wang等(2007a, 2007b)研究也发现,贵州务川土法炼汞区和万山汞矿区大气汞干沉降通量分别高达10916和9434 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 。Li等(2008b)对铜仁土法炼汞区土壤剖面中的总汞测定结果显示,表层土壤中总汞含量为21 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,而剖面底层土壤总汞含量为0.5~1.0 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,说明表层土壤中汞的主要来源是大气沉降。

(4) 施用含汞农药、化肥。刘慧等(2015)报道,

施用含汞的农药(如烷基汞化合物、甲基汞、乙基汞和烷氧基烷基汞化合物等)和含汞的化肥(如过磷酸钙、氮磷钾三元复合肥和有机-无机复合肥),可导致土壤中总汞浓度显著升高。如 Dong 等(2017)在湖南长沙的一个农药厂附近发现土壤中总汞的含量最高值为 $44.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。研究表明,使用含有大量溶解性有机质(DOM)的有机肥,其中的羧基、羟基、氨基以及羰基等官能团与汞发生配位、络合反应,可以增大其在土壤溶液中的溶解度,导致土壤对汞离子的吸附能力降低,提高汞的生物有效性,使汞更容易被水稻吸收(Frohne *et al.*, 2012)。说明现代水稻种植期间农药、化肥的大量使用,在增加水稻产量的同时,也可能造成了土壤和稻米汞污染。

研究表明,汞污染区稻田土壤中无机汞和甲基汞的来源截然不同,如赵蕾(2016)以贵州省万山汞矿区不同污染类型的水稻田各介质中汞的分布特征、主要来源及污染状况进行了全面系统的研究,结果发现:贵州万山汞矿区稻田土壤中甲基汞主要来源于自身无机汞的甲基化作用,而外源输入(大气干/湿沉降、灌溉水)的甲基汞可以忽略不计。

2 稻田土壤汞的甲基化过程及其影响因素

水稻在生长期间的季节性灌溉,使得稻田成为一种独特的湿地生态系统。其中,无机汞的甲基化过程和甲基汞的去甲基化过程是稻田土壤中汞形态转化的重要环节,直接影响到土壤中甲基汞的含量水平,并最终影响甲基汞在稻米中的富集程度(Zhao *et al.*, 2016a, 2016b)。一般来讲,稻田土壤中汞的甲基化过程和去甲基化过程同时发生,土壤中甲基汞的含量同时受控于甲基化速率和去甲基化速率(Zhao *et al.*, 2016b)。孟博(2011)利用双同位素($^{202}\text{Hg}^{2+}$ 和 $\text{Me}^{198}\text{Hg}^+$)添加实验,测定了万山汞矿区稻田土壤中汞的甲基化/去甲基化速率,结果表明,万山汞矿区稻田土壤汞的甲基化速率常数(k_m)和去甲基化速率常数(k_d)分别为 $(0.13 \sim 0.83) \times 10^{-3}$ 和 $-2.8 \sim -0.88 \text{ d}^{-1}$,对应的净甲基化速率(k_m/k_d)为 $3.6 \sim 14.2 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ 。随后,Zhao 等(2016b)也利用双同位素($^{202}\text{Hg}^{2+}$ 和 $\text{Me}^{198}\text{Hg}^+$)示踪技术,系统测定了贵州万山汞矿区不同污染类型的稻田土壤汞甲基化速率和去甲基化速率,结果表明,土法炼汞区和废弃汞矿区稻田土壤甲基化速率常数分别为 $(0.41 \pm 0.25) \times 10^{-3}$ 和 $(0.20 \pm 0.15) \times 10^{-3} \text{ d}^{-1}$,对应的去甲基化速率常数分别为 0.38 和 0.55 d^{-1} ,该研究

发现,汞矿区稻田土壤中甲基汞的浓度是甲基化过程和去甲基化过程共同作用的结果,净甲基化潜力在一定程度上可反应稻田土壤中甲基汞的浓度水平。上述研究证实,汞矿区稻田土壤存在活跃的甲基化作用,汞矿区稻田是陆地生态系统重要的甲基汞“源”。稻田土壤甲基化过程和去甲基化过程受多种因素的影响,主要表现在以下几个方面:

(1) 甲基化微生物。自然环境中无机汞的甲基化过程主要是在微生物参与下完成的,目前已知的参与汞甲基化的微生物主要包括硫酸盐还原菌(sulfate-reducing bacteria, SRB)、铁还原菌(iron-reducing bacteria, IRB)、产甲烷菌(methanogens)和硬壁菌门(firmicutes)(Gilmour *et al.*, 1991, 2013; Schaefer *et al.*, 2014)。近期,美国能源部橡树岭国家实验室研究人员通过结合化学原理和基因组序列,成功鉴别出了两个甲基化基因簇($hgcA$ 和 $hgcB$),并证实所有已知的汞甲基化微生物中均存在这两个基因簇(Parks *et al.*, 2013)。随后,Liu 等(2014a, 2014b)对贵州万山汞矿区稻田土壤中甲基化微生物种群开展了系统的研究,结果发现,稻田土壤中甲基汞的含量与 $hgcA$ 基因丰度以及硫酸盐还原菌种群丰度间均具有显著的正相关关系,这暗示硫酸盐还原菌在稻田土壤汞的甲基化过程中起了关键作用。Liu 等(2014a, 2014b)研究还发现,稻田土壤中参与甲基化过程且含有 $hgcA$ 基因的微生物主要包括 Deltaproteobacteria、Firmicutes、Chloroflexi、Euryarchaeota 以及其他 2 种未分类的微生物群落。其中,大部分的 Deltaproteobacteria 与硫酸盐还原菌和铁还原菌有关。由此可见,硫酸盐还原菌和铁还原菌是稻田土壤中无机汞甲基化的主要微生物(Liu *et al.*, 2014a, 2014b; Wang *et al.*, 2014; Zhao *et al.*, 2016b)。

(2) 有机质(OM)。研究发现,活性有机质可为甲基化微生物提供充足的食物来源,通过刺激微生物的活性来促进甲基化作用的发生(Ullrich *et al.*, 2001)。Zhang 等(2010)研究指出,稻田土壤中有机质含量与水稻植株中无机汞和甲基汞的浓度呈显著正相关性,但是甲基汞的生物富集系数与有机质含量没有显著联系。此外,Zhao 等(2016a)研究贵州万山稻田土壤中的有机质含量和甲基汞含量,发现土法炼汞区均高于对应的废弃汞矿区,但是,土法炼汞区和废弃汞矿区稻田土壤有机质和对应的甲基汞含量间没有显著的相关关系。以上研究表明,土壤

有机质含量可以影响稻田土壤汞的甲基化过程,但是单纯的有机质含量并不是稻田土壤中汞甲基化作用的主要影响因素。另有研究显示,水稻秸秆还田产生的溶解性有机质对稻田土壤中汞的迁移转化也起着重要作用。Zhu等(2015b, 2016)研究了秸秆还田,发现其可以促进稻田土壤中无机汞的甲基化,这是由于秸秆还田产生的有机质可以刺激甲基化微生物的活性;同时,秸秆分解产生的DOM和土壤中的 S^{2-} 可与 Hg^{2+} 发生反应,生成易于被甲基化微生物利用的Hg-S-DOM三元络合物(Graham *et al.*, 2017)。Liu等(2016)研究成果总结发现,对于严重汞污染的稻田,秸秆还田土壤中甲基汞的浓度与溶解性有机碳(DOC)含量以及甲基化微生物丰度间均存在显著正相关关系,进一步证实秸秆还田在一定条件下可增强稻田土壤中汞的甲基化作用;但是,对于非汞污染稻田,秸秆还田对甲基化作用的影响不明显。研究者推测,造成上述差异主要原因为两种不同类型稻田(汞污染稻田和非汞污染稻田)间甲基化微生物种群的差异。除此之外,腐殖质对稻田土壤中汞的植物有效性(phytoavailability)也有一定的影响,如Zhu等(2015a)研究显示,腐殖质可以同时提高稻田土壤中无机汞和甲基汞的生物有效性。

(3) pH。pH不仅通过影响土壤颗粒的表面交换性能而影响稻田土壤中汞的生物有效性,而且还可以通过改变稻田土壤中有机物的组成而影响汞的溶解,最终改变汞在稻田土壤溶液中的形态。Stefan等(1988)和Ulrich等(2001)研究发现,酸性条件有利于汞的溶解,导致环境介质中生物可利用态汞含量升高,进而促进无机汞的甲基化过程;相反,碱性条件则有可能通过抑制土壤中汞的生物可利用性而削弱汞甲基化作用的发生。刘慧等(2015)也报道了在低pH条件下,稻田土壤溶液中较高的 H^+ 和 Hg^{2+} 竞争吸附活性位点,使土壤胶体(一般带负电)与游离的 H^+ 的结合,而 Hg^{2+} 被释放出来使汞的迁移性增强,导致汞的甲基化作用增强;在较高pH环境中,稻田土壤对 Hg^{2+} 的吸附作用增强,抑制了汞的生物有效性,因而降低了水稻对汞的吸收富集程度。

(4) 氧化还原电位(Eh)。水稻生长过程中稻田土壤Eh的改变会影响汞的甲基化过程和去甲基化过程,从而影响稻田土壤中甲基汞的含量水平。Gilmour等(1991)研究发现,较低的Eh(还原环境)不仅可以促进甲基化过程,还可以制约去甲基化过

程。稻田在水稻生长期内的季节性灌溉,使得土壤与上覆水界面附近形成一种有利于汞甲基化的厌氧环境,导致稻田土壤具有活跃的甲基化作用(Ulrich *et al.*, 2001; Zhao *et al.*, 2016a, 2016b)。如Wang等(2014)对水稻在20~80 d生长期(此期间为淹水条件)的研究表明,稻田土壤中甲基汞浓度显著升高,主要原因为较低的Eh条件增加了汞的生物利用性和硫酸盐还原菌的数量,从而促进了汞的甲基化;而在80~100 d时(落干条件)稻田土壤甲基汞含量相对较低,因为稻田落干状态下,在Eh升高的同时,水稻根际土壤中的硫酸盐还原菌的数量和生物可利用态汞的含量均显著降低,导致甲基化作用减弱而去甲基化作用增强。

(5) 大气汞沉降。2010年Meng等(2010)对废弃汞矿区和土法炼汞区稻田土壤及水稻植株中甲基汞的含量进行了系统的调查,发现土法炼汞区稻田土壤及对应的水稻植株中甲基汞的含量远远高于废弃汞矿区,该研究推测水稻生长期土法炼汞区高汞污染的大气在土壤汞的甲基化过程中起了非常重要的作用:大气中的汞可通过大气干/湿沉降进入稻田土壤,且这部分来自大气沉降的“新”汞与土壤中的“老”汞相比,更容易被微生物利用转化为甲基汞,进而被水稻吸收富集。为了验证这一猜测, Meng等(2011)又做了如下详细的实验设计:将背景区低汞土壤运输至土法炼汞区种植水稻,水稻生长期跟踪监测了土壤及水稻植株中总汞和甲基汞的含量,结果发现,水稻生长期土壤总汞含量仅增加了2.5倍,而土壤甲基汞含量升高至6.2倍,且对应的稻米中甲基汞含量与背景区相比升高了接近一个数量级,该研究进一步证实了来自大气沉降的“新”汞在稻田土壤中更容易被甲基化这一认识。近期Zhao等(2016a, 2016b)研究显示,贵州万山土法炼汞区稻田土壤中存在活跃的甲基化作用,而废弃汞矿区稻田土壤无机汞的甲基化作用相对较弱,生物可利用态汞的含量在一定程度上决定了稻田土壤中甲基汞的净产率,而稻田土壤生物可利用态汞中,来自大气新沉降的部分更易于在微生物作用下,被转化为高神经毒性的甲基汞。该研究还推测大气汞的污染程度(汞含量)可作为稻田土壤中甲基汞净产率的良好指示剂。

由此可见,我们应该高度重视来自大气沉降的“新”汞在水稻种植区域,应尽量控制并削减由工业和汞矿冶炼活动所造成的大气汞排放,从而减少

居民食用稻米对人体甲基汞暴露的健康风险。基于大量的实际观测数据,我们还推测汞矿区稻田土壤中新沉降的汞很可能通过简单吸附作用,以不稳定的配合物的形式存在,这部分汞很容易在微生物作用下被转化为甲基汞。然而,土壤中历史时期沉降的“老”汞很可能已与有机质结合形成 Hg-OM 强络合物,或者与硫发生反应生成难溶的硫化汞化合物,这两种形态的汞都很难被微生物利用(Meng *et al.*, 2010, 2011; Zhao *et al.*, 2016a, 2016b)。但是,在汞污染区,如何将稻田土壤中来自大气沉降的“新”汞与土壤中本底“老”汞进行有效区分,以及稻田土壤中新沉降的汞和本底“老”汞间的生物地球化学差异,相关的研究目前还鲜有报道。

(6) Fe、S。稻田生态系统中,铁和硫循环通过影响稻田土壤中汞的生物可利用性从而影响汞的甲基化过程。Zhao 等(2016a, 2016b)研究总结发现,水稻生长期间,土法炼汞区稻田土壤孔隙水中 S^{2-} 浓度与 SO_4^{2-} 间存在极显著的正相关关系,表明土法炼汞区稻田土壤孔隙水中 SO_4^{2-} 可以促进微生物作用下 S^{2-} 的生成,同时还说明稻田土壤中硫酸盐还原菌具有较高的活性。而废弃汞矿区稻田土壤孔隙水中 Fe^{2+} 的含量与 SO_4^{2-} 和 S^{2-} 含量间存在极显著的负相关关系,暗示土壤孔隙水中 Fe^{2+} 与 S^{2-} 结合生成难溶的硫化铁(FeS)沉淀,使游离 S^{2-} 的浓度降低,从而有效地抑制了微生物作用下不同形态硫之间的转化(Zhao *et al.*, 2016a, 2016b)。此外,铁-硫化合物(FeS 等)通过形成带电荷的 $Hg(II)$ -多聚硫化物,降低中性 $Hg(II)$ -硫化物(主要是 HgS)的生物可利用性,从而抑制汞的甲基化(Liu *et al.*, 2009)。水稻生长期间稻田土壤孔隙水中 SO_4^{2-} 和 S^{2-} 的最大浓度均位于表层土壤(0~2 cm),且随着土壤深度的增加逐渐降低,进一步说明微生物作用下的硫酸盐还原过程(甲基化过程)主要发生在表层土壤(Zhao *et al.*, 2016a, 2016b)。与此同时,在汞甲基化过程中, SO_4^{2-} 会刺激稻田土壤中硫酸盐还原菌作用下的甲基化过程,而 Fe^{3+} 在还原过程中,它会作为无机汞甲基化过程中甲基化细菌利用的电子受体。因此, Fe^{3+} 的存在会增加硫酸盐还原菌的数量及活性(Marvindipassuale *et al.*, 2009)。

(7) 其他因素。水稻根系的泌氧过程可在根表微环境产生氧化带,还原性物质(如 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 等)被氧化后,铁、锰氧化物被积累、沉淀在根的表面及根际周围,并形成铁锰氧化膜(Crowder *et al.*,

1993)。水稻根表的铁、锰氧化膜可以影响水稻根际土壤中汞的迁移转化。一方面,铁锰氧化膜可以吸附固定土壤孔隙水中游离态的汞离子(Hg^{2+}),从而降低汞的活性及生物有效性,成为 Hg^{2+} 进入水稻根系组织的屏障,减少汞对植物的毒害作用;另一方面,铁锰氧化膜可通过离子间的吸附-解吸附、氧化-还原、有机-无机络合等作用方式改变水稻根际环境中汞的赋存状态及在固-液间的分配情况,从而影响汞在土壤中的迁移转化及生物有效性(Otte *et al.*, 1989; Steyr *et al.*, 1990; Trivedi *et al.*, 2000)。

3 全球不同区域稻米汞含量分布

自2003年, Milena Horvat 博士课题组首次报道贵州万山汞矿区稻米甲基汞污染事件以来,汞污染区稻米汞污染现象以及居民食用汞污染的大米所导致的汞暴露风险越来越受到人们的重视,国内外学者针对全球不同区域(污染区/非污染区)稻米汞含量进行大量的调查研究,总结数据见表1。

如表1所示,全球非污染区稻米总汞的浓度范围为 $0.3\sim 15\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,甲基汞浓度范围为 $0.48\sim 6\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,处在一个较低的含量水平。相反,汞污染区稻米中总汞和甲基汞浓度普遍偏高,其浓度范围分别为 $1.3\sim 1120$ 和 $0.09\sim 174\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,说明汞污染区居民食用高汞含量的稻米存在着潜在的汞暴露健康风险,如贵州铜仁矿区稻米中总汞浓度超过国家汞限量卫生标准($20\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) 56倍(Qiu *et al.*, 2008)。总体来看,国外非污染区稻米中总汞的浓度相对低于国内非污染区,而全球稻米中甲基汞的浓度因污染区类型不同而存在差异,表现为:工业污染区(氯碱厂除外)稻米中总汞浓度明显低于汞矿区稻米中总汞浓度,如我国台湾燃煤电厂和城市生活垃圾焚烧炉、清镇电厂和湖北食油厂等工业区,其中台湾燃煤电厂和城市生活垃圾焚烧炉及湖北食油厂附近稻米中总汞和甲基汞的浓度均处在一个较低的水平,其总汞浓度低于我国食品汞限量卫生标准的 $20\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,说明燃煤电厂和城市生活垃圾焚烧炉及湖北食油厂附近种植水稻对当地居民产生的健康风险较小。

目前所报道的汞含量超标的稻米主要分布在我国汞矿区,如中国汞矿区(贵州万山汞矿区、贵州铜仁汞矿区、贵州务川汞矿区、重庆秀山汞矿区、陕西旬阳汞矿区、湖南新晃汞矿区等)以及东南亚汞矿区及土法炼金区(如印度尼西亚的土法炼金区、泰

表1 全球稻米总汞、甲基汞含量统计数据

Table 1 Concentrations of total mercury and methylmercury in rice in different areas of the world

国家、地区	污染类型	总汞($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	甲基汞($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	参考文献
Niigata Prefecture ,Japan	非污染区	1.0(<8.0)	-	Nakagawa <i>et al.</i> ,1998
Riyadh ,Saudi	非污染区	1.6(<3.0~3.309)	-	Al-Saleh <i>et al.</i> ,2001
Egypt	非污染区	1.63(0.51~2.75)	-	Al-Saleh <i>et al.</i> ,2001
Arabia ,Thailand	非污染区	1.8(<3.0~3.5)	-	Al-Saleh <i>et al.</i> ,2001
Korea	非污染区	2(-)	-	Lee <i>et al.</i> ,2006
Valencia ,Spain	非污染区	2.1(1.6~3.3)	-	Silva <i>et al.</i> ,2010
Palma de Mallorca ,Spain	非污染区	4.48(2.15~7.25)	-	Silva <i>et al.</i> ,2013
Paris ,France	非污染区	5(-)	-	Leblanc <i>et al.</i> ,2005
Western ,Italy	非污染区	5.21(-)	0.86(-)	Harvat <i>et al.</i> ,2003
Southern India	非污染区	7.4(-)	-	Srikumar ,1993
Brazil	非污染区	2.3(0.3~10.4)	-	Batista <i>et al.</i> ,2012
Recife and Sao Paulo ,Brazil	非污染区	3.1(2.1~4.4)	-	Silva <i>et al.</i> ,2010
Salavador City ,Brazil	非污染区	8.36(4.1~13.72)	-	Silva <i>et al.</i> ,2012
Kampong ,Cambodia	非污染区	8.14(6.16~11.7)	1.44(1.17~1.96)	Cheng <i>et al.</i> ,2013b
Kandal ,Cambodia	非污染区	10.2(5.9~15.1)	2.34(0.48~5.23)	Cheng <i>et al.</i> ,2013b
中国、贵州、长顺	非污染区	7.0±2.8(3.2~15.1)	2.5±1.2(0.8~4.3)	Feng <i>et al.</i> ,2008
中国、浙江、舟山	非污染区	9(-)	4(-)	Cheng <i>et al.</i> ,2009
中国、上海	非污染区	8.1(-)	6(-)	Cheng <i>et al.</i> ,2013b
中国 贵州、花溪	非污染区	3.3±1.3(-)	2.9±1.0(-)	Meng <i>et al.</i> ,2011
中国 贵州、雷公山	非污染区	3.2(-)	2.1(-)	Zhang <i>et al.</i> ,2010
中国 贵州、贵阳	非污染区	2.8(-)	1.3(-)	Li <i>et al.</i> ,2008a
中国、台湾	垃圾焚烧厂	4.0(-)	0.3(-)	Su <i>et al.</i> ,2016
中国 湖北 团林镇	食油冶炼厂	3.6±0.33(-)	1.3±0.52(-)	Rothenberg <i>et al.</i> ,2011b
中国 湖南、岳阳	燃煤电厂	5.7(2.0~22)	2.4±0.72(1.7~3.8)	Xu <i>et al.</i> ,2017
中国、贵州、清镇	燃煤电厂	16(2.5~34)	11(0.71~28)	Horvat <i>et al.</i> ,2003
中国 浙江 临安	荧光灯生产厂	13±7.2(1.3~41)	6.01±3.6(0.09~21.5)	Liang <i>et al.</i> ,2015
中国 江苏	工业区	15(-)	-	Hang <i>et al.</i> ,2009
中国 广东 凡口	铅锌矿区	15(1.5~52)	1.2(0.28~3.5)	Li <i>et al.</i> ,2013
中国 浙江、台州	电子废物回收厂	81±15(-)	42±10(-)	Tang <i>et al.</i> ,2015
Kratie ,Cambodia	金矿区	13(9.9~17)	1.5(1.1~2.3)	Cheng <i>et al.</i> ,2013b
Mindanao ,Philippines	金矿区	18(8~50)	-	Appleton <i>et al.</i> ,2006
Rwamagasa ,Tanzania	金矿区	26(11~35)	-	Taylor <i>et al.</i> ,2005
California ,USA	金矿/汞矿区	50(50~51)	4.6(4.1~5.0)	Windham-Myers <i>et al.</i> ,2014a
Phichit Province ,Thailand	土法金矿区	212(172~268)	-	Pataranawat <i>et al.</i> ,2007
Lombok Island ,Indonesia	土法炼金区	-	58±43(11~115)	Krisnayanti <i>et al.</i> ,2012
Mie prefecture ,Japan	氯碱厂	23(3~60)	-	Morishita <i>et al.</i> ,1982
Ganjam ,India	氯碱厂	510(470~530)	-	Lenka <i>et al.</i> ,1992
中国 湖南 新晃	汞矿污染区	29(11~58)	11(6.5~24)	Li <i>et al.</i> ,2013
中国 贵州、万山	汞矿污染区	26(13~52)	9.4(3.5~23)	Li <i>et al.</i> ,2013
中国 贵州、万山	汞矿污染区	36(4.9~215)	8.5(1.9~28)	Feng <i>et al.</i> ,2008
中国 重庆、秀山	汞矿污染区	48±97(4.7~550)	12±15(2.9~26)	Xu <i>et al.</i> ,2017 (in press)
中国 陕西、旬阳	汞矿污染区	103(51~200)	22(8.2~80)	Qiu <i>et al.</i> ,2012b
中国 贵州、务川	汞矿污染区	27(6~113)	7.8(3.1~13)	Li <i>et al.</i> ,2008a
中国 贵州、铜仁(垢溪)	汞矿污染区	608±290(49~1120)	62±42(22~174)	Qiu <i>et al.</i> ,2008
中国 ,15个省	-	23(6.3~39)	4.5(1.9~11)	Shi <i>et al.</i> ,2005

平均值或平均值±标准偏差(最小值~最大值)。-表示无数据。

国土法炼金区等地)。其中,贵州铜仁汞矿区的稻米中总汞和甲基汞浓度分别高达 1120 和 174 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Qiu *et al.* ,2008) 重庆秀山废弃汞矿区的稻米中总汞浓度高达 550 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Xu *et al.* ,2017) 印度尼西亚龙目岛土法炼金区稻米中甲基

汞浓度为 115 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Krisnayanti *et al.* ,2012)。印度甘贾姆氯碱厂区稻米中总汞浓度同样高达 530 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Lenka *et al.* ,1992) 但略低于贵州铜仁汞矿区稻米总汞含量。由此可见,在上述严重汞污染的区域,其生产的稻米总汞含量均远远高于我国食

品汞限量卫生标准($20 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$),说明在这些区域(如汞矿区、土法炼金区、氯碱厂等)当地居民食用汞污染的稻米存在较大的汞暴露健康风险。

上述统计数据表明,我国及全球水稻中汞含量分布不均,但总体来讲,汞污染较严重的地区(如汞矿区、土法炼金区、氯碱厂等)生产的稻米汞含量普遍偏高,而非污染区稻米汞含量相对较低。全球水稻种植区主要分布在东南亚(如中国、日本、菲律宾等)、非洲中部、北美及南美。我国主要有华南、华中、西南、华北、东北及西北6个水稻主产区。如表1所示,目前国内外所报道的汞污染稻米主要集中在我国的汞矿区、工业区,还有国外的金矿区及氯碱厂,但是针对全球非污染区、国外金矿区及氯碱厂,有关稻米汞含量报道相对较少。与此同时,中国的华南、华北、东北、西北水稻主产区稻米汞含量的野外调查相对匮乏,可利用的数据非常有限。因此,为了全面了解全球稻米汞含量水平、合理评价居民(尤其是汞污染区)食用稻米产生的汞暴露风险,迫切需要在全球(及我国)水稻主产区开展更为详细的野外调查工作。

4 水稻对汞的吸收、富集机理

研究发现,成熟水稻各部位对甲基汞的生物富集系数(BAFs)分别为:糙米为 7.0 ± 3.9 、根为 4.2 ± 2.1 、米壳为 1.8 ± 0.82 、茎为 1.1 ± 0.8 和叶为 0.72 ± 0.82 ,表明稻米对甲基汞的富集系数远远高于对应的根、茎、叶、壳(Meng *et al.*, 2010),说明相对于根、茎、叶等部位稻米具有最强的甲基汞富集能力。此外,Zhang等(2010)报道了稻米对甲基汞的BAFs要远远高于对应的无机汞(高出800倍,最高达40000倍)。目前,国内外学者针对水稻不同部位无机汞和甲基汞的含量及分布特征、稻米中汞的形态组成及赋存状态、水稻对无机汞和甲基汞的吸收富集过程及相关机理开展了系统的研究工作,其主要研究成果总结为以下三个方面:

(1) 水稻不同部位汞的来源、分布特征及赋存状态。水稻地上部分无机汞主要来源于大气,根部无机汞主要来源于土壤,而水稻茎部的无机汞同时来源于大气和土壤(Meng *et al.*, 2010, 2012; Strickman *et al.*, 2017)。由于水稻不同部位无机汞的来源不同,导致不同污染类型的稻田系统(如土法炼汞区和废弃汞矿区)水稻各部位无机汞含量分布存在差异,比如,土法炼汞区表现为:叶>根>茎>壳>米

(糙米);废弃汞矿区为:根>叶>茎>壳>米(糙米)(Meng *et al.*, 2010)。其主要原因是土法炼汞区大气受到严重的汞污染,而土壤汞污染程度相对较低,水稻叶片可以直接从大气中吸收气态单质汞,所以水稻叶部的无机汞含量高于水稻其他部位;废弃汞矿区土壤汞污染严重,而大气汞含量相对较低,所以水稻根部的无机汞含量高于水稻其他部位。水稻叶片可以直接从大气中吸收气态单质汞进入体内,但是大气中的气态单质汞不能通过水稻胚珠维管束途径输送至稻米(Krishnan *et al.*, 2003; Meng *et al.*, 2010, 2011; Rothenberg *et al.*, 2012)。对于整株成熟水稻,大部分无机汞富集在水稻地上部分,叶部富集的无机汞明显高于其他部位;对于不同污染类型的水稻田,无机汞在水稻不同部位的分布比例存在差异,表现为:土法炼汞区:叶(58%)>茎(26%)>糙米(8%)>根(4%) \geq 壳(4%);废弃汞矿区:叶(43%)>根(26%)>茎(20%)>糙米(7%)>壳(4%)(Meng *et al.*, 2010)。

研究证实,水稻体内甲基汞主要来源于土壤,且水稻根际土壤甲基汞含量的高低是控制水稻各部位甲基汞富集程度的关键因素(Meng *et al.*, 2010, 2012)。因此,对于不同污染类型的稻田系统(土法炼汞区和废弃汞矿区)水稻各部位甲基汞浓度分布特征具有一致性,都表现为:糙米>根>壳>茎>叶;对于整株成熟水稻,甲基汞在水稻不同部位的分布比例均表现为:糙米>茎>壳>根>叶,其中土法炼汞区为糙米(84%)>茎(7%)>壳(5%)>根(3%)>叶(1%);废弃汞矿为糙米(77%)>茎(9%)>壳(7%)>根(5%)>叶(2%)(Meng *et al.*, 2010)。

基于利用X射线近边吸收谱学技术(X-ray absorption near-edge spectroscopy, XANES)和同步辐射X射线荧光微区谱学成像技术(Synchrotron radiation X-ray fluorescence micro-spectroscopy, SR- μ XRF), Meng等(2014)对我国西南汞矿区稻米不同部位(米壳、米皮和精米)汞的分布特征和化学形态等开展了深入的研究,发现不同污染类型(土法炼汞区和废弃汞矿区)的水稻田,稻米中无机汞的浓度分布特征表现为:米皮>米壳>精米。对于整株成熟水稻,无机汞在水稻不同部位的分布比例表现为:土法炼汞区:米壳($46\% \pm 11\%$)>米皮($35\% \pm 8.1\%$)>精米($19\% \pm 6.1\%$);废弃汞矿区:米皮($43\% \pm 13\%$)>米壳($38\% \pm 16\%$)>精米($19\% \pm 6.3\%$)。同时,稻米不同部位甲基汞的浓度分布特征为:米皮>精米>米

壳,对应的稻米各部位甲基汞的绝对含量分布特征表现为,土法炼汞区:精米(78%±6.4%)>米皮(18%±6.0%)>米壳(4.7%±3.3%);废弃汞矿区:精米(79%±6.1%)>米皮(16%±4.1%)>米壳(4.8%±3.2%)(Meng *et al.*, 2014)。上述研究结果表明,稻米中的无机汞主要储存在米壳和麸皮(米皮和胚芽)中,而具有高神经毒性的甲基汞则主要位于精米中(Rothenberg *et al.*, 2012; Meng *et al.*, 2014)。因此,在碾米过程中,大量的无机汞(约78%)会随着米壳和麸皮的去除而被去除,而大部分甲基汞则仍然保留在精米中(约80%)(Meng *et al.*, 2014)。

SR- μ XRF 实验表明,相对于胚乳,汞(主要为无机汞)和铁、钙、磷、钾等营养元素强烈富集在糙米表层—对应为果皮和糊粉层。XANES 技术结合主元分析方法(PCA),Meng 等(2014)推测稻米中的无机汞主要是与半胱氨酸(Cysteine)结合,并以植物螯合肽(phytochelatin,PCs)的形式存在。因此,这部分无机汞被稻米吸收后很难发生运移,致使其主要富集在糙米表层。同样,稻米中的甲基汞也主要与半胱氨酸结合,但与无机汞不同的是,与半胱氨酸结合的甲基汞主要赋存于蛋白质中,且在水稻生长期这部分甲基汞会随蛋白质一起发生明显的运移,最终被储存在精米中(Meng *et al.*, 2014)。另外,利用高效液相色谱联用电感耦合等离子体质谱仪(HPLC-ICP-MS),Li 等(2010)研究发现,稻米中的甲基汞主要是以 $\text{CH}_3\text{Hg-L-cysteinate}$ (CH_3HgCys) 的形式存在,以这种形式结合的甲基汞被认为可以顺利通过血-脑和胎盘屏障直接对人体靶器官(脑)和胎儿造成伤害。

(2) 水稻对无机汞的吸收、富集机理。如前所述,水稻中无机汞主要与半胱氨酸结合,无机汞的这种结合形态在水稻体内具有重要的解毒作用。Krupp 等(2009)发现了一种在水稻体内对汞具有解毒作用的植物螯合肽,可以在水稻体内有效螯合 Hg^{2+} 形成 Hg-PCs 化合物, Hg-PCs 化合物促进 Hg^{2+} 从细胞质向液泡的转运,从而将 Hg^{2+} 滞留在根部,相反向地上部位的运移量较小。PCs 被酶合成富含半胱氨酸的肽充当解毒物质,其主要通过酶的活化来控制汞(Cobbett 2000),因此,PCs 在水稻对无机汞的耐性中起了非常关键的作用,但 PCs 对水稻吸收富集甲基汞的影响较小,因为 PCs 可以有效螯合 Hg^{2+} ,而不能螯合 MeHg^+ 。水稻叶部很可能是通过气孔交换和非气孔的吸收途径直接吸收大气中的气

态单质汞(Stamenkovic *et al.*, 2009; Meng *et al.*, 2010, 2012)。同时,来自大气干/湿沉降的 Hg^{2+} 或者水稻叶表层 Hg^0 氧化生成的 Hg^{2+} ,可穿过叶部角质层并通过扩散作用进入表皮细胞(Rea *et al.*, 2001; Meng *et al.*, 2010, 2012)。稻米中的无机汞主要与半胱氨酸结合,并以 Hg-PCs 的形式存在。由于 Hg-PCs 会不断从水稻的胞浆被主动运输到液泡,最终进入特定细胞中的细胞质(Zenk, 1996),所以液泡很可能是 Hg^{2+} 的最终存储场所。由于无机汞不能通过水稻胚珠维管束被运移到胚乳中,因此无机汞主要位于稻米的外层(米皮和胚芽),表现为水稻植株对于汞蒸气暴露具有自我保护或解毒机制(Rothenberg *et al.*, 2012)。因此,在整个水稻生长期,茎部和叶部的无机汞浓度及绝对含量均表现为持续增长趋势,在稻米成熟收获时,茎部和叶部的无机汞浓度及绝对含量达到最大值(Meng *et al.*, 2011),说明水稻各部位从大气或土壤吸收无机汞到体内后,绝大部分被固定起来(除少量无机汞从根部运移至茎部外),基本没发生明显运移。

(3) 水稻对甲基汞的吸收、富集机理。据研究,稻米中的甲基汞主要是与半胱氨酸形成 MeHg-CyS 化合物,即甲基汞-半胱氨酸(MeHg-cysteine),而半胱氨酸是一种生物体内常见的氨基酸,是植物体内蛋白质的基本组成部分,它易于穿透血脑屏障和胎盘障碍(Li *et al.*, 2010)。与水稻对无机汞的吸收富集过程不同,水稻对土壤中的甲基汞是一个吸收-运移-富集的动态变化过程,表现为:土壤中的甲基汞容易穿过水稻根表的铁膜“屏障”进入水稻体内,并被运移至地上部位。在水稻生长期,土壤中的甲基汞首先被水稻根部吸收,然后被转移至地上部分(主要为茎和叶);在果实成熟期间,分布于水稻茎部和叶部的大部分甲基汞则被运移、富集至稻米中(Meng *et al.*, 2011)。科研人员推测土壤中的甲基汞被水稻根部吸收后,很可能与蛋白质结合并被运移至地上部分(主要为茎和叶),在水稻果实成熟期间随蛋白质一起被转运、富集至稻米中(Meng *et al.*, 2011, 2014)。

5 缓解水稻对汞的吸收富集措施

5.1 添加硒

硒(Se)作为人体必需的一种微量元素和营养元素,可以影响环境中汞的形态转化过程及生物体对汞的吸收及代谢过程;但是,人体高剂量硒暴露

时,会引起人体硒中毒(Fordyce, 2005)。大量研究已经证实, Hg 和 Se 在自然环境中普遍存在拮抗作用,缓解了重金属汞的毒性(Pelletier, 1986; Cuvinaralar *et al.*, 1991; Yang *et al.*, 2008),特别是当 Se : Hg 的原子比例接近或超过 1 时,硒会显著降低环境中汞的潜在生物毒性(Khan *et al.*, 2009)。比如,当 MeHg-Cys 的活性部位含有硒酶时, MeHg-Cys 的硫原子直接被离子态硒取代,形成生物体难以利用的 MeHg-Sec 复合物(甲基汞-硒代半胱氨酸复合物),从而抑制生物体对 MeHg 的生物利用性(Ralston *et al.*, 2008)。稻田土壤中的汞和硒可发生反应生成 HgSe 这一溶解度极低的化合物(溶度级 $K_{sp} = 10^{-58}$),从而降低土壤中汞的生物可利用性(活性的 Hg^{2+} 浓度降低),间接地抑制了无机汞的甲基化作用(Björnberg *et al.*, 1988; Zhang *et al.*, 2012, 2014b)。

Zhang 等(2012)研究发现,水稻根际周围土壤环境中硒浓度的增加会抑制水稻地上部位对无机汞和甲基汞的吸收和富集,表现为水稻地上部位(茎、叶和果实等)对无机汞和甲基汞的转运因子(TFs)均显著降低。然而,当硒在稻米中的浓度小于 $100 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,汞和硒之间的拮抗作用不明显,当硒的浓度大于 $100 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,汞和硒之间的拮抗作用明显(Zhang *et al.*, 2012)。随后, Zhang 等(2014a)针对万山汞矿区高硒稻田土壤中硒的形态(水溶性硒、配体交换态硒、有机结合态硒、OAH 结合态硒(铁/锰/铝氧化物、非晶材料、水合物和碳酸盐结合态硒)、硫化物结合态硒和残渣结合态硒)进行了深入的研究,发现水溶态硒在抑制稻米对汞的吸收和富集过程中起着关键作用。此外,大气汞也可以影响水稻对硒的吸收和富集,比如, Zhang 等(2015)研究还发现,汞矿区大气中的汞通过干湿沉降过程进入稻田土壤后,可以与土壤中的硒发生反应生成惰性的 HgSe 化合物,从而限制了土壤硒向稻米的迁移。Li 等(2015)在清镇工业污染区采用不同浓度($0, 0.01, 0.1, 0.5, 1$ 和 $5 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)的亚硒酸钠(Na_2SeO_3)处理土壤种植水稻,研究硒对水稻吸收富集甲基汞的影响,结果表明 $0.5 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1} \text{Na}_2\text{SeO}_3$ 处理土壤生产的稻米对甲基汞的富集程度最低,且水稻的结实率和干粒重最高,但是土壤添加 Na_2SeO_3 低于 $0.5 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 对稻米汞的富集程度影响较小,而在土壤中添加高于 $0.5 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 Na_2SeO_3 时稻米对甲基汞的富集程度随添加 Na_2SeO_3 浓度的增加而呈现增加趋势,说明适当浓度的 Na_2SeO_3 处理确

实可以抑制水稻对甲基汞的吸收富集。上述大量的研究证实,稻田生态系统中硒确实可以抑制水稻对汞的吸收、富集,其作用机理表现在以下几个方面:

(1) 硒通过降低水稻根际土壤中汞的生物可利用性来抑制无机汞的甲基化作用(甲基汞的净生成量)以及降低水稻对汞的吸收,以达到降低水稻对甲基汞的吸收富集程度的目的。Shanker 等(1996)实验发现,土壤中的汞和硒普遍存在如下化学反应过程: $\text{Hg}^0 \leftrightarrow \text{Hg}_2^{2+} \leftrightarrow \text{Hg}^{2+} \leftrightarrow (\text{CH}_2)\text{Hg} \leftrightarrow (\text{CH}_2)_2\text{Hg}$, $\text{SeO}_4^{2-} \rightarrow \text{SeO}_3^{2-} \rightarrow \text{Se}^0 \rightarrow \text{Se}^{2-}$ 。因此,研究人员推测在稻田土壤中同样存在上述反应过程: $\text{Hg}^0 + \text{Se}^0 \rightarrow \text{HgSe}$ 或 $\text{Hg}^{2+} + \text{Se}^{2-} \rightarrow \text{HgSe}$ 。稻田土壤中活性的汞和硒形成惰性的、生物利用度低的 HgSe 化合物(Björnberg *et al.*, 1988; Shanker *et al.*, 1996; Zhang *et al.*, 2012, 2014b; Li *et al.*, 2015)。此外, HgSe 可进一步和土壤中大量存在的溶解性有机物反应,形成大分子复合物来进一步降低汞的生物利用度(Chissongould *et al.*, 2014)。

Li 等(2015)用 $0.01, 0.1, 0.5$ 和 $1 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的亚硒酸钠处理土壤后,发现超过 90% 的汞都被固定在水稻的根部,其中 27.8% 的汞形成了 HgSe 化合物。另外, Tang 等(2017)采用土壤施硒和叶面喷施硒的方法研究了硒对水稻吸收富集汞的影响,结果表明水稻对无机汞的富集程度取决于喷施硒的剂量而不是硒的形态,但是土壤施硒可以减少稻米对无机汞的富集程度,而叶面喷施硒虽然可以增加稻米中硒的含量,但不能抑制稻米对无机汞的吸收富集,该研究推测:土壤施硒会在促进惰性的 Hg-Se 化合物的形成,从而达到抑制水稻对土壤中无机汞的吸收的目的,而叶面喷施硒并不能形成 Hg-Se 化合物,只能提高水稻对硒的吸收量,上述研究说明稻田生态系统中 Hg-Se 拮抗作用依赖于喷施硒的途径(叶面和土壤施硒)和剂量。除此之外,方勇等(2013)研究发现,喷施量为 75 和 $100 \text{g} \cdot \text{hm}^{-2}$ 的硒肥可以显著降低稻米中总汞的含量。

(2) 稻田土壤中的硒可以促进水稻根表铁膜的形成,铁膜可以通过吸附或共沉淀作用抑制重金属离子进入水稻根内部。比如, Chen 等(2005)采用在水培营养液中添加硒,发现其可以促进水稻根表铁膜的形成,从而抑制水稻对汞的吸收及富集。

(3) 硒可诱导和促进细胞外屏障的产生,从而抑制水稻对汞的吸收富集。汞从土壤到水稻的吸收涉及到共质体途径和质外体途径,而水稻根部通过

形成凯氏带和木栓质的共质体途径和质外体途径可以降低大分子 HgSe 复合物 (large molecular weight Hg-Se complex) 的吸收和转移 (Li *et al.*, 2015)。因为凯氏带可以阻止水稻根部对物质的被动运输,如阻止水和溶质进入水稻的中柱;而木栓质片会影响水的径向吸收,溶解的营养成分和径向氧损失 (Perumalla *et al.*, 1986)。比如, Wang 等 (2013) 水培试验用高浓度为 $10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、低浓度为 $1.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2SeO_3 及用 $10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KCl 取代硒 (对照组) 处理水稻幼苗 (Nanfeng 和 Zixiang) 后解剖其根部发现,在低浓度硒的处理下 Nanfeng 水稻根部有凯氏带,而 Zixiang 水稻根部没有;而在高浓度硒处理时,2 种水稻根部都发现了凯氏带。但在对照组和低浓度硒的处理下 2 种水稻的根部都很少有木栓质片,在高浓度硒处理时,2 种水稻根部都发现了木栓质片。说明低浓度硒处理水稻不利于其根部形成凯氏带和木栓质片,高浓度硒处理水稻有助于其根部形成凯氏带和木栓质片。

5.2 水稻基因筛选

由于水稻不同品种在基因遗传上存在差异,导致其对汞的吸收富集也存在一定差异。近年来,国内外学者针对汞高耐性低积累水稻品种的筛选开展了大量的研究工作。如余有见等 (2009) 通过使用 $0.08 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ HgCl_2 溶液对 8 个不同基因型水稻处理发现,不同基因型水稻对汞的吸收富集程度确实存在明显差异,其中, IR1552、IR64 属高汞积累基因型水稻,而 Kasalath、Azucena、日本晴则为低汞积累基因型水稻。随后,李冰 (2012) 在汞矿区选择 26 种不同基因型的水稻 (4 种类型: 籼型杂交稻、籼型常规稻、粳稻和有色稻) 开展了详细的野外对比研究,发现种植在相同土壤的不同基因型水稻对总汞和甲基汞的吸收也存在显著差异,这一研究结果表明,水稻对总汞和甲基汞的吸收富集程度确实受基因型控制。其中,日本晴和南丰糯这两个水稻品种能同时低积累总汞和甲基汞。对于 4 种不同的水稻类型,其中粳稻中总汞浓度最低,有色稻的甲基汞浓度最高。除此之外,李冰等 (2015) 在贵州清镇汞污染严重的化工厂附近对 20 个水稻品种再次进行了对比研究,结果表明,水稻在相同种植条件下,不同水稻品种稻米对总汞和甲基汞的吸收富集能力存在显著差异,其中总汞浓度变化范围为 $10.3 \sim 36.25 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,对应的甲基汞浓度变化范围为 $1.91 \sim 3.95 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。Rothenberg 等 (2012) 在贵州高污染区、

中污染区和背景区调查了 50 个籼稻品种发现,不同品种的水稻精米中甲基汞的浓度具有显著差异,表明稻米 (精米) 对甲基汞的富集程度受水稻基因型控制,但是精米中无机汞浓度受水稻基因型影响相对较小。上述大量的研究结果表明,通过筛选低积累汞基因型水稻品种 (基因型) 是缓解汞污染区稻米甲基汞污染问题的有效途径。

5.3 节水灌溉

研究发现,水稻生长过程中对稻田灌溉水量的人为控制 (阶段性落干) 可以显著影响稻米对汞的富集程度。比如,为了降低汞污染区稻米对甲基汞的富集, Rothenberg 等 (2012) 建议采用干湿交替的农艺方式种植水稻。稻田在淹水条件下,土壤水分饱和使土壤通气性相对较差及土壤氧化还原电位较低,导致与铁锰氧化物结合的汞被释放出来 (Hg^{2+} 和 Hg^0),间接地促进了汞的甲基化作用 (Liang *et al.*, 2004)。当稻田土壤处于落干状态时,土壤通气性增强、土壤含氧量增加、有机质分解增多及氧化还原电位升高,使得土壤中无机汞的甲基化速率降低、甲基化微生物 (主要为硫酸盐还原菌) 的数量及种群密度减少,最终导致水稻对甲基汞富集程度降低 (李道西等, 2005; Rothenberg *et al.*, 2011)。此外, Peng 等 (2012) 研究同样表明,稻田落干状态下 (好氧条件) 可以有效地降低水稻根际土壤孔隙水中溶解态汞的浓度,其原因主要为土壤中的铁锰氧化物通过吸附或共沉淀作用固定了土壤孔隙水中的可溶态汞 (Hg^{2+}),从而抑制了无机汞的甲基化作用,最终降低了甲基汞在稻米中的富集量。另外, Wang 等 (2014) 在水稻生长期间,采用持续淹水 (CF)、持续落干 (CA)、淹水-落干交替 (FA)、落干-淹水交替 (AF) 4 种不同的生长环境,研究水稻对甲基汞的富集程度差异,结果表明,不同生长环境下稻米对甲基汞的富集程度 (含量) 表现为: $\text{CF} > \text{FA} > \text{AF} > \text{CA}$,出现上述差异的主要原因为:落干环境 (好氧环境) 显著降低了土壤中汞的生物可利用性以及土壤中甲基化微生物 (主要为硫酸盐还原菌) 的数量 (活性)。

6 人群食用稻米汞暴露的健康风险

汞主要通过饮食、直接呼吸空气以及饮水等途径进入人体,不同形态的汞在人体内的代谢途径和方式不同,不同形态汞暴露对人体的危害程度也存在差异。如无机汞主要通过消化系统进入人体,其中约 90% 的无机汞可通过粪便排出人体,仅有 2%

左右的无机汞被肠道吸收进入人体不同组织器官中,其中进入肾脏的无机汞的半衰期约为 60 d,进入脑组织中的无机汞半衰期约为 23 d (Bernard *et al.*, 1985; WHO, 1990; 王贤珍等, 1993)。与无机汞不同,甲基汞主要通过胃肠道吸收进入人体,且几乎 100% 被消化道、呼吸道和皮肤直接吸收进入血液循环,其中少部分与血浆蛋白结合,大部分与红细胞蛋白中的巯基结合并储存在肠道,参与进一步的肝肠循环。因此,进入人体的甲基汞仅有极少量通过粪便排出体外。甲基汞的生物半衰期约为 76 d,而全血中的半衰期约为 50~55 d (Bernard *et al.*, 1985; WHO, 1990; 王贤珍等, 1993)。联合国粮农组织和世界卫生组织下的食品添加剂联合专家委员会 (the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, JECFA) 推荐,人体安全无机汞和甲基汞的摄入量分别为 0.57 和 $0.23 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ (JECFA, 2010, 2003)。美国环境保护署 (USEPA) 建立的人体甲基汞暴露的参考剂量 (Reference Dose, RFD) 为 $0.1 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ (USEPA, 2010b)。我国食品 (成品粮) 中汞限量卫生标准为 $20 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (GB 2762—1994), 蔬菜中汞的限量卫生标准为 $10 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (GB 2762—2005)。

早期研究报道,食用鱼类等水产品是人体甲基汞暴露的主要途径。但是, Feng 等 (2008) 研究报道,汞矿区居民食用稻米是人体甲基汞暴露的主要途径。随后, Zhang 等 (2010) 调查也发现,贵州万山汞矿区居民食用的猪肉、蔬菜和饮水中等甲基汞的含量远低于稻米,居民食用稻米甲基汞的摄入量占总输入量的平均比例高达 90% 以上。冯新斌等 (2013) 通过对我国汞矿区人群的甲基汞暴露途径与风险评估研究总结发现,居民食用稻米产生的甲基汞暴露量远远超出了其他的摄食途径,其平均甲基汞日暴露量为 $0.16 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, 超出了 USEPA 推荐的建议值 $0.10 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, 说明汞矿区居民通过食用稻米是人体甲基汞暴露的主要途径,且居民食用稻米产生的甲基汞暴露存在潜在健康风险。

表 2 数据显示,汞污染区居民食用大米导致的汞暴露量通常高于对照区 (非汞污染区),如万山汞矿区、铜仁汞矿区、清镇电厂、威宁土法炼锌区等污染区居民食用大米无机汞和甲基汞的日暴露量均超过了 JECFA 和 USEPA 推荐的建议值,其中清镇电厂附近居民无机汞日暴露量和铜仁坭溪汞矿区居民

甲基汞日暴露量最大,分别高达 3.3 和 $1.8 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, 其风险因子分别高达 5.8 和 7.8 。通常认为,当风险因子小于 1 时不会对人体造成危害,当风险因子大于 1 时,将对人体健康构成潜在威胁 (USEPA, 1989, 1998; Brix *et al.*, 2001)。对于同一个省份的不同区域 (非污染区),农村居民甲基汞日暴露量高于城市居民,主要原因为农村居民大米的日食用量高于城市人口;在区域分布上,从沿海到内陆居民食用稻米的甲基汞摄入量 (PDI_s) 呈现逐渐增加的趋势,造成这一区域差异的主要原因为:内陆居民的大米食用量高于沿海居民,这说明内陆居民食用稻米存在长期低剂量的甲基汞暴露,应引起人们的重视 (Li *et al.*, 2012)。

另外,孕妇血液汞含量的数据显示 (表 2), 孕妇血汞含量范围为 $1.5 \sim 15.6 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 其中万山白果树孕妇血汞含量最高达 $15.6 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 其次为万山梅子溪孕妇血汞含量达 $8.57 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 而汞污染区孕妇血汞含量普遍高于非汞污染区孕妇血汞含量,大部分汞污染区孕妇血汞含量都超过了国家研究理事会孕妇血汞含量的标准值 $5.8 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (NRC, 2000), 说明汞矿区孕妇是人体甲基汞暴露的敏感人群。此外,儿童也为汞暴露的敏感人群。如宋雯等 (2011) 对我国儿童食用南方 6 省 (江西、湖北、湖南、广东、广西、四川) 稻米产生的汞暴露风险发现, 2~14 岁人群稻米总汞周暴露量达 $2.08 \sim 3.13 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 占临时性每周可承受摄入量 (PTWI = $5 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{bw}^{-1}$ (JECFA 2004)) 的 $41.5\% \sim 62.9\%$, 暴露的水平较高;而 14 岁以上人群的风险水平暴露量为 $1.42 \sim 1.93 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{bw}^{-1}$, 占 PTWI 的 $28.5\% \sim 38.7\%$, 说明 14 岁以上人群面临的风险相对较小。同时, Tang 等 (2015) 在其他汞污染区 (如电子废物回收区) 也发现儿童食用大米的汞日暴露量要大于成年人。随后, Cui 等 (2017) 调查了美国 (迈阿密、纽约、圣若泽和芝加哥) 及中国 (北京、武汉、南京和青岛) 多个城市婴儿米粉 (118 组样品) 中汞的含量, 发现米粉中甲基汞含量为 $0.07 \sim 13.9 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (平均值 $1.61 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$), 并且以大米为主要原料的米粉中甲基汞含量显著高于非大米原料的米粉, 说明婴儿食用以大米为主要原料的米粉存在一定的甲基汞暴露风险。

综上所述,汞污染区生活人群 (儿童、孕妇等敏感人群) 普遍存在着汞暴露的潜在健康风险。通过检测居民食用大米汞的日暴露量及孕妇血汞含量发

表 2 中国不同区域居民食用稻米产生的汞日暴露量以及敏感人群(孕妇)血汞含量统计数据

Table 2 Summary of average daily intake and blood Hg through rice consumption for the residents or sensitive population (pregnant women) in different areas of China

研究地点	污染类型	居民食用大米汞的日暴露量 ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$)		孕妇血汞含量 ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	参考文献	
		总汞	甲基汞			
中国、上海	非汞污染区	-	0.062	-	Cheng <i>et al.</i> 2013b	
中国、浙江、舟山岛	非汞污染区	-	0.04	-	Cheng <i>et al.</i> 2009	
中国、贵州、长顺	非汞污染区	-	0.044	-	Feng <i>et al.</i> 2008	
中国、湖北、漳河	非汞污染区	-	0.032	-	Rothenberg <i>et al.</i> 2011	
中国、广西、大新县	非汞污染区	-	0.63	1.5	Hong <i>et al.</i> 2016	
中国、贵州、瓦屋坪	非汞污染区	0.14	0.049	-	尹德良等 2016	
中国、贵州、雷公	非汞污染区	1.9	1.3	-	Zhang <i>et al.</i> , 2010	
广东	城市居民	非汞污染区	-	0.005	-	Li <i>et al.</i> 2012
	农村居民	-	-	0.016	-	Li <i>et al.</i> 2012
上海	城市居民	非汞污染区	-	0.004	-	Li <i>et al.</i> 2012
	农村居民	-	-	0.013	-	Li <i>et al.</i> 2012
江苏	城市居民	非汞污染区	-	0.004	-	Li <i>et al.</i> 2012
	农村居民	-	-	0.012	-	Li <i>et al.</i> 2012
广西	城市居民	非汞污染区	-	0.007	-	Li <i>et al.</i> 2012
	农村居民	-	-	0.026	-	Li <i>et al.</i> 2012
湖南	城市居民	非汞污染区	-	0.008	-	Li <i>et al.</i> 2012
	农村居民	-	-	0.032	-	Li <i>et al.</i> 2012
江西	城市居民	非汞污染区	-	0.005	-	Li <i>et al.</i> 2012
	农村居民	-	-	0.020	-	Li <i>et al.</i> 2012
中国、贵州、贵阳	对照区	-	0.021	-	Li <i>et al.</i> 2009	
中国、台州	儿童	电子废物回收区	0.258	0.225	-	Tang <i>et al.</i> 2015
	成年人	-	0.112	0.105	-	Tang <i>et al.</i> 2015
中国、贵州、清镇	燃煤电厂	3.3	1.30	-	Zhang <i>et al.</i> , 2010	
中国、贵州、威宁	土法锌矿区	1.4	0.96	-	Zhang <i>et al.</i> , 2010	
中国、贵州、万山黄道	汞矿污染区	0.13	0.065	-	尹德良等 2016	
中国、贵州、万山高楼坪	汞矿污染区	0.17	0.074	-	尹德良等 2016	
中国、贵州、万山下场溪	汞矿污染区	-	0.049	-	Feng <i>et al.</i> 2008	
中国、贵州、万山大水溪	汞矿污染区	0.15	0.086	6.61	尹德良等 2016	
中国、贵州、万山报溪	汞矿污染区	-	0.040	2.75	Li <i>et al.</i> 2015; Feng <i>et al.</i> 2008	
中国、贵州、万山下溪	汞矿污染区	-	0.030	2.25	王娅等 2016; Li <i>et al.</i> 2015	
中国、贵州、万山梅子溪	汞矿污染区	-	0.130	8.57	王娅等 2016; Li <i>et al.</i> 2015	
中国、贵州、万山白果树	汞矿污染区	-	0.110	15.6	王娅等 2016; Li <i>et al.</i> 2015	
中国、贵州、万山敖寨	汞矿污染区	0.51	0.095	5.93	尹德良等 2016; Li <i>et al.</i> 2015	
中国、贵州、万山深冲	汞矿污染区	-	0.050	4.93	王娅等 2016; Li <i>et al.</i> 2015	
中国、贵州、务川	汞矿污染区	-	0.140	-	Li <i>et al.</i> 2008a	
中国、贵州、万山	汞矿污染区	-	-	3.0	Rothenberg <i>et al.</i> 2013	
中国、贵州、铜仁老屋场	汞矿污染区	-	0.122	-	Li <i>et al.</i> 2011	
中国、贵州、铜仁垢溪	废弃汞矿区	-	1.80	-	Qiu <i>et al.</i> 2008	

现, 稻米已经成为汞矿区人群的甲基汞暴露的最主要途径, 对人体健康已构成了潜在威胁。由于稻米是当地居民的主食, 汞矿区高含量汞稻米尤对人体健康的影响不容忽视。

7 问题与展望

到目前为止, 国内外研究人员围绕稻田生态系

统汞的污染现状、水稻体内汞的来源、水稻对汞的吸收富集过程及机理、稻田土壤中汞的形态转化过程等方面开展了大量的研究工作, 取得了一系列重要的研究成果, 但仍存在某些薄弱的环节, 有待开展进一步的研究工作:

(1) 全球及中国水稻主产区稻米汞污染状况及人群食用稻米产生的汞暴露风险全面系统性研究。

目前所报道的稻米汞含量调查数据主要集中在中国和少数国外(地区)的汞矿区和工业污染区,但是针对全球及中国水稻主产区,有关稻米汞污染现状的报道相对较少。为了全面了解全球稻米汞含量水平、系统评估居民(尤其是汞污染区)食用稻米产生的汞暴露风险,迫切需要在全球(及我国)水稻主产区开展更为全面、系统的野外调查工作。

(2) 水稻对汞(无机汞和甲基汞)的吸收富集机理。目前的研究主要集中在水稻体内汞的分布特征、来源和赋存状态,以及水稻对无机汞和甲基汞的吸收富集过程,而在细胞、分子水平上有关水稻对汞的吸收、转运通道以及水稻对汞的解毒过程、机理等相关研究,目前还是空白。

(3) 稻田土壤汞甲基化/去甲基化机理及控制因素。稻田土壤汞甲基化/去甲基化过程目前还处在初步研究阶段,相关的机理及控制因素目前还不清楚,比如:稻田土壤中主要的甲基化微生物群落组成、污染土壤中生物可利用态汞的识别及不同形态汞对甲基化的贡献率、大气沉降“新”汞在稻田土壤中的老化过程、稻田土壤中汞甲基化/去甲基化过程的主要控制因素及相关机理等。

(4) 理论研究向实际应用的转变迫在眉睫。目前有关缓解水稻对汞的吸收富集措施(土壤加硒、低汞累积水稻品种筛选、节水灌溉)的研究,仍然停留在理论研究阶段,迫切需要将理论研究转化为实际应用,以切实解决或缓解汞污染区稻米甲基汞污染问题,比如:硒的加入量、加入时间及加入途径;稻田节水灌溉的具体操作规范及步骤;深入研究不同水稻品种对汞富集程度差异的遗传基础,通过基因改造培育出具有高汞耐性低汞累积的水稻品种。

参考文献

Bernard SR, 苏 鲁. 1985. 甲基汞和无机汞的代谢模式. 环境卫生学杂志, (2): 92-94.

陈迪云, 谢文彪, 宋 刚, 等. 2010. 福建沿海农田土壤重金属污染与潜在生态风险研究. 土壤通报, 41(1): 194-199.

陈业材. 1994. 汞(Hg)在水稻植株各部位的分布. 环保科技, 16(4): 1-2.

方 勇, 陈 曦, 陈 悦, 等. 2013. 外源硒对水稻籽粒营养品质和重金属含量的影响. 江苏农业学报, 29(4): 760-765.

冯新斌, 陈玖斌, 付学吾, 等. 2013. 汞的环境地球化学研究进展. 矿物岩石地球化学通报, 32(5): 105-108.

李 冰, 卢自勇, 朱 玲, 等. 2015. 通过品种选择降低稻米对总汞和甲基汞的吸收. 环境科学与技术, 38(7): 28

-32.

李 冰. 2012. 水稻基因型和土壤条件对其吸收总汞和甲基汞的影响(博士学位论文). 广东: 中山大学.

李 平, 冯新斌, 仇广乐, 等. 2006. 贵州省务川汞矿区土法炼汞过程中汞释放量的估算. 环境科学, 27(5): 837-840.

李 平, 冯新斌, 仇广乐. 2008. 贵州省务川汞矿区汞污染的初步研究. 环境化学, 27(1): 96-99.

李道西, 彭世彰, 徐俊增, 等. 2005. 节水灌溉条件下稻田生态与环境效应. 河海大学学报: 自然科学版, 33(6): 629-633.

李永华, 孙宏飞, 王五一, 等. 2009. 湘西汞矿区土壤中重金属的空间分布特征及其生态环境意义. 环境科学, 30(4): 1159-1165.

林丰年. 1991. 医学环境地球化学. 长春: 吉林科学技术出版社.

林齐维, 李庆新, 瞿丽雅, 等. 1998. 丹寨汞矿冶炼厂土壤汞污染的初步研究. 环保科技, (2): 23-26.

刘 慧, 马 文, 戴九兰. 2015. 水稻汞污染研究进展. 山东建筑大学学报, (2): 1-7.

孟 博. 2011. 西南地区敏感生态系统汞的生物地球化学过程及健康风险评估(博士学位论文). 贵阳: 中国科学院地球化学研究所.

牟树森, 青长乐. 1993. 环境土壤学. 北京: 中国农业出版社.

仇广乐, 冯新斌, 王少锋. 2004. 贵州省万山汞矿区地表水中不同形态汞的空间分布特点. 地球与环境, 32(3): 77-82.

仇广乐. 2005. 贵州省典型汞矿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.

宋 雯, 陈志军, 朱智伟, 等. 2011. 南方6省稻米总汞含量调查及其膳食暴露评估. 农业环境科学学报, 30(5): 817-823.

王贤珍, 徐海滨. 1993. 甲基汞在人体内代谢与蓄积. 哈尔滨医科大学学报, (2): 166-169.

王 娅, 李 平, 吴永贵. 2015. 万山汞矿区大米汞污染及人体甲基汞暴露风险. 生态学杂志, 34(5): 1396-1401.

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.

尹德良, 何天容, 安艳玲, 等. 2016. 万山汞矿区居民食用大米的汞暴露风险评估. 安全与环境学报, 16(3): 330-337.

余有见, 胡海涛, 施瑶佳, 等. 2009. 不同基因型水稻耐汞性及汞积累差异比较. 安徽农业科学, 37(2): 492-493.

赵 蕾. 2016. 汞矿区稻田土壤中汞的分布特征及甲基化/去甲基化速率研究(博士学位论文). 重庆: 西南大学.

Al-Saleh I, Shinwari N. 2001. Report on the levels of cadmium, lead, and mercury in imported rice grain samples. *Biological Trace Element Research*, 83: 91-96.

Appleton JD, Weeks JM, Calvez JPS, et al. 2006. Impacts of mercury contaminated mining waste on soil quality, crops, bivalves, and fish in the Naboc River area, Mindanao, Philippines. *Science of the Total Environment*, 354: 198-211.

- Batista BL , Nacano LR , Freitas RD , *et al.* 2012. Determination of Essential (Ca , Fe , I , K , Mo) and Toxic Elements (Hg , Pb) in Brazilian Rice Grains and Estimation of Reference Daily Intake. *Food & Nutrition Sciences* , **3**: 129–134.
- Björnberg A , Håkanson L , Lundbergh K. 1988. A theory on the mechanisms regulating the bioavailability of mercury in natural waters. *Environmental Pollution* , **49**: 53–61.
- Brix KV , Deforest DK , Adams WJ. 2001. Assessing acute and chronic copper risks to freshwater aquatic life using species sensitivity distributions for different taxonomic groups. *Environmental Toxicology & Chemistry* , **20**: 1846–1856.
- Chen Z , Zhu YG , Liu WJ , *et al.* 2005. Direct evidence showing the effect of root surface iron plaque on arsenite and arsenate uptake into rice (*Oryza sativa*) roots. *New Phytologist* , **165**: 91–97.
- Cheng J , Gao L , Zhao W , *et al.* 2009. Mercury levels in fisherman and their household members in Zhoushan , China: Impact of public health. *Science of the Total Environment* , **407**: 2625–2630.
- Cheng J , Zhao W , Wang Q , *et al.* 2013a. Accumulation of mercury , selenium and PCBs in domestic duck brain , liver and egg from a contaminated area with an investigation of their redox responses. *Environmental Toxicology & Pharmacology* , **35**: 388–394.
- Cheng Z , Wang HS , Du J , *et al.* 2013b. Dietary exposure and risk assessment of mercury via total diet study in Cambodia. *Chemosphere* , **92**: 143–149.
- Chiassongould SA , Blais JM , Poulain AJ. 2014. Dissolved organic matter kinetically controls mercury bioavailability to bacteria. *Environmental Science & Technology* , **48**: 3153–3161.
- Clarkson TW. 1993. Mercury: Major issues in environmental health. *Environmental Health Perspectives* , **100**: 31–38.
- Cobbett CS. 2000. Phytochelatins and their roles in heavy metal detoxification. *Plant Physiology* , **123**: 825–832.
- Crowder AA , Colman DW. 1993. Formation of manganese oxide plaque on rice roots in solution culture under varying pH and manganese (Mn^{2+}) concentration conditions. *Journal of Plant Nutrition* , **16**: 589–599.
- Cui W , Liu G , Bezerra M , *et al.* 2017. Occurrence of methylmercury in rice-based infant cereals and estimation of daily dietary intake of methylmercury for infants. *Journal of Agricultural and Chemistry* , **65**: 9569–9578.
- Cuvinaralar ML , Furness RW. 1991. Mercury and selenium interaction: A review. *Ecotoxicology & Environmental Safety* , **21**: 348–364.
- Dong H , Lin Z , Wan X , *et al.* 2017. Risk assessment for the mercury polluted site near a pesticide plant in Changsha , Hunan , China. *Chemosphere* , **169**: 333–341.
- Feng XB , Li P , Qiu GL , *et al.* 2008. Human exposure to methylmercury through rice intake in mercury mining areas , guizhou province , China. *Environmental Science & Technology* , **42**: 326–332.
- Fordyce FM. 2005. Selenium Deficiency and Toxicity in the Environment. New York: Essentials of Medical Geology.
- Frohne T , Rinklebe J , Langer U , *et al.* 2012. Biogeochemical factors affecting mercury methylation rate in two contaminated floodplain soils. *Biogeosciences* , **9**: 493–507.
- Gilmour CC , Henry EA. 1991. Mercury methylation in aquatic systems affected by acid deposition. *Environmental Pollution* , **71**: 131–169.
- Gilmour CC , Podar M , Bullock AL , *et al.* 2013. Mercury methylation by novel microorganisms from new environments. *Environmental Science & Technology* , **47**: 11810–11820.
- Graham AM , Cameron-Burr KT , Hajic HA , *et al.* 2017. Sulfurization of dissolved organic matter increases Hg-sulfide-dissolved organic matter bioavailability to a Hg-methylating bacterium. *Environmental Science & Technology* , **51**: 9080–9088.
- Hang XS , Wang HY , Zhou JM , *et al.* 2009. Risk assessment of potentially toxic element pollution in soils and rice (*Oryza sativa*) in a typical area of the Yangtze River Delta. *Environmental Pollution* , **157**: 2542–2549.
- Hong C , Yu X , Liu J , *et al.* 2016. Low-level methylmercury exposure through rice ingestion in a cohort of pregnant mothers in rural China. *Environmental Research* , **150**: 519–527.
- Horvat M , Nolde N , Fajon V , *et al.* 2003. Total mercury , methylmercury and selenium in mercury polluted areas in the province Guizhou , China. *Science of the Total Environment* , **304**: 231–256.
- JECFA (Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives) . 2003. Summary and conclusions of the sixty-first meeting of the joint FAO/WHO expert committee on food additives. Rome , Italy: Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives.
- JECFA. 2004. Methylmercury// Safety evaluation of certain food additives and contaminants. Report of the 61st Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. Geneva , World Health Organization , International Programme on Chemical Safety. WHO Technical Report Series. **922**: 132–139.
- JECFA. 2010. Joint FAO/WHO Food Standards Programme. Committee of the Codex Alimentarius Commission. Thirty third session. Geneva.
- Khan MAK , Wang FY. 2009. Mercury-selenium compounds and their toxicological significance: Toward a molecular understanding of the mercury-selenium antagonism. *Environmental Toxicology & Chemistry* , **28**: 1663–1670.
- Krishnan S , Dayanandan P. 2003. Structural and histochemical studies on grain-filling in the caryopsis of rice (*Oryza sativa* L.) . *Journal of Biosciences* , **28**: 455–469.
- Krisnayanti BD , Anderson CW , Utomo WH , *et al.* 2012. Assessment of environmental mercury discharge at a four-year-old artisanal gold mining area on Lombok Island , Indonesia. *Journal of Environmental Monitoring* , **14**: 2598–2670.

- Krupp EM, Mestrot A, Wielgus J, et al. 2009. The molecular form of mercury in biota: Identification of novel mercury peptide complexes in plants. *Chemical Communications*, **28**: 4257–4259.
- Leblanc JC, Guérin T, Noël L, et al. 2005. Dietary exposure estimates of 18 elements from the 1st French Total Diet Study. *Food Additives & Contaminants*, **22**: 624–621.
- Lee HS, Cho YH, Park SO, et al. 2006. Dietary exposure of the Korean population to arsenic, cadmium, lead and mercury. *Journal of Food Composition & Analysis*, **19**: S31–S37.
- Lenka M, Panda KK, Panda BB. 1992. Monitoring and assessment of mercury pollution in the vicinity of a chloralkali plant. IV. Bioconcentration of mercury in *in situ* aquatic and terrestrial plants at Ganjam, India. *Archives of Environmental Contamination & Toxicology*, **22**: 195–202.
- Li B, Shi JB, Wang X, et al. 2013. Variations and constancy of mercury and methylmercury accumulation in rice grown at contaminated paddy field sites in three Provinces of China. *Environmental Pollution*, **181**: 91–97.
- Li L, Wang FY, Meng B, et al. 2010. Speciation of methylmercury in rice grown from a mercury mining area. *Environmental Pollution*, **158**: 3103–3107.
- Li P, Du B, Chan HM, et al. 2015. Human inorganic mercury exposure, renal effects and possible pathways in Wanshan mercury mining area, China. *Environmental Research*, **140**: 198–204.
- Li P, Feng X, Qiu G, et al. 2008a. Mercury exposure in the population from Wuchuan mercury mining area, Guizhou, China. *Science of the Total Environment*, **395**: 72–79.
- Li P, Feng X, Shang L, et al. 2011. Human co-exposure to mercury vapor and methylmercury in artisanal mercury mining areas, Guizhou, China. *Ecotoxicology & Environmental Safety*, **74**: 473–479.
- Li P, Feng XB, Shang LH, et al. 2008b. Mercury pollution from artisanal mercury mining in Tongren, Guizhou, China. *Applied Geochemistry*, **23**: 2055–2064.
- Li P, Feng XB, Yuan XB, et al. 2012. Rice consumption contributes to low level methylmercury exposure in southern China. *Environment International*, **49**: 18–23.
- Li YF, Zhao JT, Li YY, et al. 2015. The concentration of selenium matters: A field study on mercury accumulation in rice by selenite treatment in qingzhen, Guizhou, China. *Plant and Soil*, **391**: 195–205.
- Liang L, Horvat M, Feng XB, et al. 2004. Re-evaluation of distillation and comparison with HNO₃ leaching/solvent extraction for isolation of methylmercury compounds from sediment/soil samples. *Applied Organometallic Chemistry*, **18**: 264–270.
- Liang P, Feng XB, Zhang C, et al. 2015. Human exposure to mercury in a compact fluorescent lamp manufacturing area: By food (rice and fish) consumption and occupational exposure. *Environmental Pollution*, **198**: 126–132.
- Liu J, Valsaraj KT, Delaune RD. 2009. Inhibition of mercury methylation by iron sulfides in an anoxic sediment. *Environmental Engineering Science*, **26**: 833–840.
- Liu YR, Dong JX, Han LL, et al. 2016. Influence of rice straw amendment on mercury methylation and nitrification in paddy soils. *Environmental Pollution*, **209**: 53–59.
- Liu YR, Yu RQ, Zheng YM, et al. 2014a. Analysis of the microbial community structure by monitoring an Hg methylation gene (hgcA) in paddy soils along an Hg gradient. *Applied and Environmental Microbiology*, **80**: 2874–2879.
- Liu YR, Zheng YM, Zhang LM, et al. 2014b. Linkage between community diversity of sulfate-reducing microorganisms and methylmercury concentration in paddy soil. *Environmental Science & Pollution Research International*, **21**: 1339–1348.
- Marvindipasquale M, Lutz MA, Brigham ME, et al. 2009. Mercury cycling in stream ecosystems. 2. Benthic methylmercury production and bed sediment-pore water partitioning. *Environmental Science & Technology*, **43**: 2726–2732.
- Meng B, Feng XB, Qiu GL, et al. 2010. Distribution patterns of inorganic mercury and methylmercury in tissues of rice (*Oryza sativa* L.) plants and possible bioaccumulation pathways. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, **58**: 4951–4958.
- Meng B, Feng XB, Qiu GL, et al. 2011. The process of methylmercury accumulation in rice (*Oryza sativa* L.). *Environmental Science & Technology*, **45**: 2711–2717.
- Meng B, Feng XB, Qiu GL, et al. 2012. Inorganic mercury accumulation in rice (*Oryza sativa* L.). *Environmental Toxicology & Chemistry*, **31**: 2093–2098.
- Meng B, Feng XB, Qiu GL, et al. 2014. Localization and speciation of mercury in brown rice with implications for pan-Asian public health. *Environmental Science & Technology*, **48**: 7974–7981.
- Morel FMM, Draepiel AML, Amyot M. 1998. The chemical cycle and bioaccumulation of mercury. *Annual Review of Ecology & Systematics*, **29**: 543–566.
- Morishita T, Kishino K, Idaka S. 1982. Mercury contamination of soils, rice plants, and human hair in the vicinity of a mercury mine in Mie prefecture, Japan. *Soil Science & Plant Nutrition*, **28**: 523–534.
- Nakagawa R, Yumita Y. 1998. Change and behavior of residual mercury in paddy soils and rice of Japan. *Chemosphere*, **37**: 1483–1487.
- NRC (National Research Council). 2000. Toxicological Effects of Methylmercury. Washington, DC, USA: National Academy Press.
- Otte ML, Rozema J, Koster L, et al. 1989. Iron plaque on roots of *Aster tripolium* L.: Interaction with zinc uptake. *New Phytologist*, **111**: 309–317.
- Parks JM, Liang L. 2013. The genetic basis for bacterial mercury methylation. *Science*, **339**: 1332–1335.
- Pataranawat P, Parkpian P, Polprasert C, et al. 2007. Mercury emission and distribution: Potential environmental risks at a small-scale gold mining operation, Phichit Province, Thailand. *Journal of Environmental Science and Health*,

- Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering, **42**: 1081–1093.
- Pelletier E. 1986. Mercury-selenium interactions in aquatic organisms: A review. *Marine Environmental Research*, **18**: 111–132.
- Peng X, Liu F, Wang WX, et al. 2012. Reducing total mercury and methylmercury accumulation in rice grains through water management and deliberate selection of rice cultivars. *Environmental Pollution*, **162**: 202–208.
- Perumalla CJ, Peterson CA. 1986. Deposition of Casparian bands and suberin lamellae in the exodermis and endodermis of young corn and onion roots. *Canadian Journal of Botany*, **64**: 1873–1878.
- Qiu G, Feng X, Meng B, et al. 2012b. Methylmercury in rice (*Oryza sativa* L.) grown from the Xunyang Hg mining area, Shaanxi province, northwestern China. *Pure & Applied Chemistry*, **84**: 281–289.
- Qiu GL, Feng XB, Li P, et al. 2008. Methylmercury accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) grown at abandoned mercury mines in Guizhou, China. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, **56**: 2465–2468.
- Qiu GL, Feng XB, Wang SF, et al. 2005. Mercury and methylmercury in riparian soil, sediments, minewaste calcines, and moss from abandoned Hg mines in east Guizhou province, southwestern China. *Applied Geochemistry*, **20**: 627–638.
- Qiu GL, Feng XB, Wang SF, et al. 2006. Environmental contamination of mercury from Hg-mining areas in Wuchuan, northeastern Guizhou, China. *Environmental Pollution*, **142**: 549–558.
- Ralston NV, Ralston CR, Rd BJ, et al. 2008. Dietary and tissue selenium in relation to methylmercury toxicity. *Neurotoxicology*, **29**: 802–811.
- Rea AW, Lindberg SE, Keeler GJ. 2001. Dry deposition and foliar leaching of mercury and selected trace elements in deciduous forest throughfall. *Atmospheric Environment*, **35**: 3453–3462.
- Risher J, De Woskin R. 1999. Toxicity profile for mercury. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service Agency from Toxic Substances and Disease Registry: 29–161.
- Rothenberg SE, Feng XB, Dong B, et al. 2011. Characterization of mercury species in brown and white rice (*Oryza sativa* L.) grown in water-saving paddies. *Environmental Pollution*, **159**: 1283–1289.
- Rothenberg SE, Feng XB, Zhou W, et al. 2012. Environment and genotype controls on mercury accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) cultivated along a contamination gradient in Guizhou, China. *Science of the Total Environment*, **426**: 272–280.
- Rothenberg SE, Feng XB. 2012. Mercury cycling in a flooded rice paddy. *Journal of Geophysical Research Biogeosciences*, **117**: 184–192.
- Rothenberg SE, Yu X, Zhang Y. 2013. Prenatal methylmercury exposure through maternal rice ingestion: Insights from a feasibility pilot in Guizhou Province, China. *Environmental Pollution*, **180**: 291–298.
- Schaefer JK, Kronberg RM, Morel FM, et al. 2014. Detection of a key Hg methylation gene, *hgcA*, in wetland soils. *Environmental Microbiology Reports*, **6**: 441–447.
- Shanker K, Mishra S, Srivastava S, et al. 1996. Effect of selenite and selenate on plant uptake and translocation of mercury by tomato (*Lycopersicon esculentum*). *Plant and Soil*, **183**: 233–238.
- 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.
- Silva D, Portugal L, Serra A, et al. 2013. Determination of mercury in rice by MSFIA and cold vapour atomic fluorescence spectrometry. *Food Chemistry*, **137**: 159–163.
- Silva LOB, Silva DGD, Leao DJ, et al. 2012. Slurry sampling for the determination of mercury in rice using cold vapor atomic absorption spectrometry. *Food Analytical Methods*, **5**: 1289–1295.
- Silva MJD, Paim APS, Pimentel MF, et al. 2010. Determination of mercury in rice by cold vapor atomic fluorescence spectrometry after microwave-assisted digestion. *Analytica Chimica Acta*, **667**: 43–48.
- Srikumar TS. 1993. The mineral and trace element composition of vegetables, pulses and cereals of southern India. *Food Chemistry*, **46**: 163–167.
- Stamenkovic J, Gustin MS. 2009. Nonstomatal versus stomatal uptake of atmospheric mercury. *Environmental Science & Technology*, **43**: 1367–1372.
- Steyr L, Crowder A. 1990. Manganese and copper in the root plaque of *Phragmites australis* (Cav.) Trin. ex Steudel. *Soil Science*, **149**: 191–198.
- Steffan RJ, Korthals ET, Winfrey MR. 1988. Effects of acidification on mercury methylation, demethylation, and volatilization in sediments from an acid-susceptible lake. *Applied and Environmental Microbiology*, **54**: 2003–2009.
- Strickman RJ, Mitchell CP. 2017. Accumulation and translocation of methylmercury and inorganic mercury in *Oryza sativa*: An enriched isotope tracer study. *Science of the Total Environment*, **574**: 1415–1423.
- Su YB, Chang WC, Hsi HC, et al. 2016. Investigation of biogeochemical controls on the formation, uptake and accumulation of methylmercury in rice paddies in the vicinity of a coal-fired power plant and a municipal solid waste incinerator in Taiwan. *Chemosphere*, **154**: 375–384.
- Tang W, Cheng JP, Zhao WC, et al. 2015. Mercury levels and estimated total daily intakes for children and adults from an electronic waste recycling area in Taizhou, China: Key role of rice and fish consumption. *Journal of Environmental Science*, **34**: 107–115.
- Tang WL, Dang F, Evans D, et al. 2017. Understanding re-

- duced inorganic mercury accumulation in rice following selenium application: Selenium application routes, speciation and doses. *Chemosphere*, **169**: 369–376.
- Taylor H, Appleton JD, Lister R, et al. 2005. Environmental assessment of mercury contamination from the Rwamagasa artisanal gold mining centre, Geita District, Tanzania. *Science of the Total Environment*, **343**: 111–133.
- Trivedi P, Axe L. 2000. Modeling Cd and Zn sorption to hydrous metal oxides. *Environmental Science & Technology*, **34**: 2215–2223.
- U.S. EPA (U.S. Environmental Protection Agency). 1989. Risk assessment guidance for superfund: Volume I, Human Health Evaluation Manual. EPA-540-1-89-002. Washington, DC: U.S. EPA.
- U.S. EPA (U.S. Environmental Protection Agency). 1998. Guidelines for ecological risk assessment. EPA-630-R-95-002F. Washington, DC: U.S. EPA.
- U.S. EPA (U.S. Environmental Protection Agency). 2001b. Water Quality Criterion for the Protection of Human Health: Methylmercury. EPA-823-R-01-001. Washington, DC: U.S. EPA.
- Ullrich SM, Tanton TW, Abdrashitova SA. 2001. Mercury in the aquatic environment: A review of factors affecting methylation. *Critical Reviews in Environmental Science & Technology*, **31**: 241–293.
- Wang SF, Feng XB, Qiu GL, et al. 2007a. Characteristics of mercury exchange flux between soil and air in the heavily air-polluted area, eastern Guizhou, China. *Atmospheric Environment*, **41**: 5584–5594.
- Wang SF, Feng XB, Qiu GL, et al. 2007b. Mercury concentrations and air/soil fluxes in Wuchuan mercury mining district, Guizhou province, China. *Atmospheric Environment*, **41**: 5984–5993.
- Wang X, Ye Z, Li B, et al. 2014. Growing rice aerobically markedly decreases mercury accumulation by reducing both Hg bioavailability and the production of MeHg. *Environmental Science & Technology*, **48**: 1878–1885.
- Wang YD, Wang X, Wong YS. 2013. Generation of selenium-enriched rice with enhanced grain yield, selenium content and bioavailability through fertilisation with selenite. *Food Chemistry*, **141**: 2385–2393.
- WHO (World Health Organization). 1990. Methylmercury. Environmental Health Criteria 101. Geneva: WHO.
- Windham-Myers L, Marvin-Dipasquale M, Kakouros E, et al. 2014a. Mercury cycling in agricultural and managed wetlands of California, USA: seasonal influences of vegetation on mercury methylation, storage, and transport. *Science of the Total Environment*, **484**: 308–318.
- Xu X, Meng B, Zhang C, et al. 2017. The local impact of a coal-fired power plant on inorganic mercury and methylmercury distribution in rice (*Oryza sativa* L.). *Environmental Pollution*, **223**: 11–18.
- Xu XH, Lin Y, Meng B, et al. 2017. The impact of an abandoned mercury mine on the environment in the Xiushan region, Chongqing, southwestern China. *Applied Geochemistry*, <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.04.005>.
- Yang DYY, Chen YWW, Gunn JMGM, et al. 2008. Selenium and mercury in organisms: Interactions and mechanisms. *Environmental Reviews*, **16**: 71–92.
- Zenk MH. 1996. Heavy metal detoxification in higher plants: A review. *Gene*, **179**: 21–30.
- Zhang C, Qiu GL, Anderson CWN, et al. 2015. Effect of atmospheric mercury deposition on selenium accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) at a mercury mining region in Southwestern China. *Environmental Science & Technology*, **49**: 3540–3547.
- Zhang H, Feng XB, Chan HM, et al. 2014a. New insights into traditional health risk assessments of mercury exposure: Implications of selenium. *Environmental Science & Technology*, **48**: 1206–1212.
- Zhang H, Feng XB, Jiang CX, et al. 2014b. Understanding the paradox of selenium contamination in mercury mining areas: High soil content and low accumulation in rice. *Environmental Pollution*, **188**: 27–36.
- Zhang H, Feng XB, Larssen T, et al. 2010. Bioaccumulation of methylmercury versus inorganic mercury in rice (*Oryza sativa* L.) grain. *Environmental Science & Technology*, **44**: 4499–4504.
- Zhang H, Feng XB, Zhu JM, et al. 2012. Selenium in soil inhibits mercury uptake and translocation in rice (*Oryza sativa* L.). *Environmental Science & Technology*, **46**: 10040–10046.
- Zhao L, Anderson CW, Qiu GL, et al. 2016a. Mercury methylation in paddy soil: Source and distribution of mercury species at a Hg mining area, Guizhou Province, China. *Biogeochemistry*, **13**: 2429–2440.
- Zhao L, Qiu GL, Anderson CW, et al. 2016b. Mercury methylation in rice paddies and its possible controlling factors in the Hg mining area, Guizhou province, Southwest China. *Environmental Pollution*, **215**: 1–9.
- Zhu HK, Zhong H, Evans D, et al. 2015b. Effects of rice residue incorporation on the speciation, potential bioavailability and risk of mercury in a contaminated paddy soil. *Journal of Hazardous Materials*, **293**: 64–71.
- Zhu HK, Zhong H, Fu F, et al. 2015a. Incorporation of decomposed crop straw affects potential phytoavailability of mercury in a mining-contaminated farming soil. *Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology*, **95**: 254–259.
- Zhu HK, Zhong H, Wu JL. 2016. Incorporating rice residues into paddy soils affects methylmercury accumulation in rice. *Chemosphere*, **152**: 259–264.

作者简介 孟其义,女,1990年出生,硕士研究生,主要研究方向为汞的环境地球化学。E-mail: 524827989@qq.com
责任编辑 魏中青
