

◆特邀栏目◆

广西刁江流域土壤-水稻系统汞含量特征及其影响因素研究^{*}文鑫^{1,2}, 王艺惠^{1,2}, 钟聪^{1,2**}, 赵银军^{1,2}, 张新英^{1,2}, 林清^{1,2}, 胡宝清^{1,2}

(1. 南宁师范大学, 北部湾环境演变与资源利用教育部重点实验室, 广西地表过程与智能模拟重点实验室, 广西南宁 530001;

2. 南宁师范大学地理与海洋研究院, 广西南宁 530001)

摘要:为探究广西刁江流域沿岸农田土壤和水稻的汞污染状况, 选取广西刁江流域沿岸农田土壤-水稻系统, 采用地累积指数(I_{geo})法进行土壤汞污染评价, 研究该区域稻田土壤及水稻(*Oryza sativa* L.)植株的汞含量特征及影响因素。结果表明, 研究区的耕层土壤汞平均含量为 309 ng/g, 有 97.5% 的土壤汞含量超过全国表层土壤汞背景值(87 ng/g), 有 27.5% 的土壤汞含量超过广西表层土壤汞背景值(225 ng/g)。地累积指数评价结果显示, 研究区内 80% 的土壤处于无污染状态, 但有个别点位的土壤汞污染较严重, 仍需要注意进行环境监管。土壤各形态汞含量均值排序为残渣态>腐殖酸结合态>铁锰结合态>碳酸盐结合态>水溶态>离子交换态>强有机结合态, 土壤汞的生物有效性较低。研究区稻米汞平均含量为 6.08 ng/g, 籽实汞超标率为 6%, 水稻植株根、叶、茎、壳、籽实汞含量之比约为 13.5 : 5.2 : 1.7 : 1.2 : 1。稻米对土壤汞的富集系数平均值为 0.031, 富集能力较弱。相关性分析结果表明, 土壤汞含量与稻米汞含量、土壤有机碳(Soil Organic Carbon, SOC)、pH 值均无显著相关关系, 稻米汞含量与 SOC 呈显著负相关关系。

关键词:矿区 汞污染 有效性 迁移性 影响因素

中图分类号: X142 文献标识码: A 文章编号: 1002-7378(2022)03-0295-09

DOI: 10.13657/j.cnki.gxkxyxb.20221019.011

汞是在常温常压下能以液态形式存在的唯一金属元素, 因其毒性强烈而备受关注^[1,2]。土壤中过量的汞, 不仅影响农作物的生长发育, 还可以经由土壤-农作物系统以及食物链进入人体, 危害人体健康^[3]。汞在土壤中有多种存在形态, 各形态之间可以相互转

化, 且具有不同的迁移性、生物有效性^[4,5]。我国作为农业大国, 水稻(*Oryza sativa* L.)种植面积广, 且南方地区以稻米为主食, 而水稻又是汞超富集植物, 其汞主要来源于稻田土壤^[6]。食用稻米成为汞污染地区的居民汞暴露的最主要途径^[7,8]。因此, 分析土

收稿日期: 2022-03-25

修回日期: 2022-05-26

^{*} 国家自然科学基金项目(41867049), 广西自然科学基金项目(2018GXNSFAA281263, 2016GXNSFBA380106)和国家重点研发计划(2016YFC0502401)资助。

【作者简介】

文鑫(1998-), 女, 在读硕士研究生, 主要从事环境与生态地球化学研究, E-mail: 1115053971@qq.com。

【**通信作者】

钟聪(1986-), 女, 博士, 副研究员, 硕士生导师, 主要从事环境与生态地球化学研究, E-mail: zhongcg@nnu.edu.cn。

【引用本文】

文鑫, 王艺惠, 钟聪, 等. 广西刁江流域土壤-水稻系统汞含量特征及其影响因素研究[J]. 广西科学院学报, 2022, 38(3): 295-303.

WEN X, WANG Y H, ZHONG C, et al. Characteristics and Influencing Factors of Mercury in Soil-Rice System in Diaojiang River Basin, Guangxi [J]. Journal of Guangxi Academy of Sciences, 2022, 38(3): 295-303.

壤-水稻系统中汞形态及含量,对了解水稻生态系统中汞的迁移转化规律、评价食用稻米引起甲基汞暴露的风险具有重要意义。

矿业区的金属矿物储量一般较丰富,其往往位于金属元素地质背景较高的区域。此外,在粗放型矿业开采过程中,矿业冶炼产生的“三废”会给周边土壤、大气、水体带来汞污染^[9],矿区和尾矿库附近的土壤都会在不同程度上受到影响^[10]。刁江流域分布着许多矿场和尾矿库,是我国矿业开采冶炼等活动导致区域重金属污染的典型代表之一。近年来,许多学者对矿区周围的稻米汞含量进行了研究,发现汞矿区附近生产的稻米存在不同程度的汞污染,汞矿区周边的稻田土壤污染严重,汞矿开采冶炼、大气汞沉降以及施用含汞的化肥农药等是主要影响因素,微生物、有机质、pH、氧化还原电位等都会影响土壤汞的甲基化^[11,12]。目前对于土壤-水稻系统汞的研究主要集中在贵州、湖南等地,虽然已有研究表明,刁江流域沿岸被污染农田的水稻植株受到不同程度的砷、镉、铅等重金属元素的污染^[13],但是关于研究区土壤-水稻系统中汞的研究较少,其汞污染状况尚未知晓^[14]。因此,本文将通过研究刁江流域上游土壤-水稻系统中汞及其形态的含量特征,了解研究区汞污染状况,分析其影响因素,并进行汞污染评价,拟为当地汞污染防治提供参考。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

刁江位于广西的西北地区,是红水河最大的一级支流。刁江流域面积约 3 585 km²,干流长度约 299 km^[9-15]。其地势呈现出西北高、东南低的特征,农业耕作以谷地和洼地为主。刁江流域的铅、锡、锌、锑等矿产资源储量大,且集中分布在刁江的源头地带,其品位高、埋藏不深、易于开采,众多企业选择在源头区的车河镇、大厂镇一带从事选矿、采矿作业^[16]。自 2016 年我国发布和实施《土壤污染防治行动计划》^[17]以来,广西河池市生态环境局开展了大量土壤污染的整治工作,发布了《河池市工业废渣库(场)环境综合整治方案》^[18],并于 2018-2021 年每年印发《河池市重点排污单位名录》(来源于广西河池市生态环境局网站 <http://sthjj.hechi.gov.cn/>),对排污企业进行环境监管,土壤污染治理取得了不错的成效。但作为我国著名的“有色金属之乡”,南丹县自宋代开始便有采矿冶炼活动,重金属的污染持续时间长,自然条件

下既难降解又易富集^[19],土壤重金属污染的治理难度大。汞能通过气态方式传播^[20],沉降至表层土壤中;另外,气态单质汞可以经由水稻根系吸收并向地上组织迁移^[21],也能经由叶片吸收^[22],因此这些采矿冶炼活动对土壤和水稻汞的富集具有一定影响。

1.2 样品采集与预处理

研究区采样点分布如图 1 所示。样品采集从五圩镇附近的水稻田开始,溯源而上至南丹县,结合实地踏勘每隔 5 km 左右选择代表性农田,设置 1-3 个采样点,采集稻田 0-20 cm 的表层混合土样,并在同点位取 1 m² 的水稻植株,共采集 40 套土壤-水稻样品。

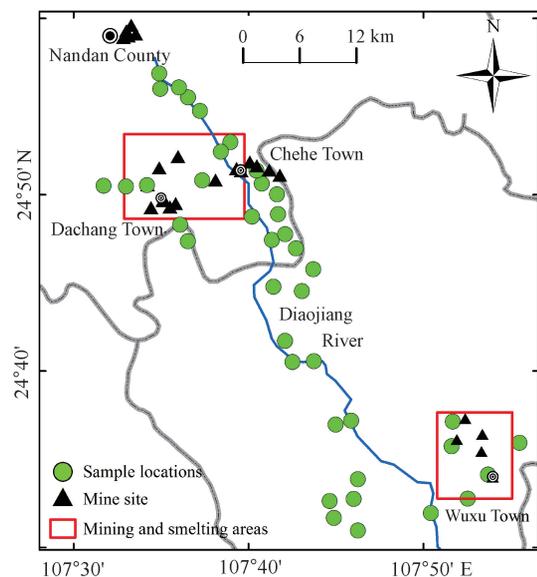


图 1 研究区及采样点分布图

Fig. 1 Distribution map of study area and sampling locations

水稻样品用自来水清洗干净,剪出的根须再用蒸馏水浸泡两次(防止土壤残留),滤出沥干,自然风干后装自封袋保存。分离茎、叶,茎、叶杀青后,将其剪成 2-3 cm 的小碎段各装袋 200 g 送往实验室。稻米经自然风干后,去壳,将其磨碎置于自封袋中。土壤样品经自然风干后,去除植物根茎和大颗粒石块等杂物,磨碎,过 10 目尼龙筛,储存 200 g 留作副样,剩余部分用玛瑙研钵磨至 <0.15 mm(过 100 目尼龙筛)。样品在预处理及运输过程中保证无污染。

1.3 测定方法与数据处理

本次样品采用离子选择性电极(Ion-selective Electrode, ISE)法测定土壤 pH 值;采用氧化还原容量(Volumetric, VOL)法测定土壤有机碳(Soil Organic Carbon, SOC)。土壤汞含量用 HNO₃-H₂SO₄-V₂O₅

消解,用冷蒸气-原子荧光光谱(Cold Vapor-Atom Fluorescence Spectroscopy, CV-AFS)法测定土壤总汞含量^[23]。水稻植株用高压消解法消解,之后根据《食品安全国家标准 食品中总汞及有机汞的测定》(GB 5009.17-2021),采用原子荧光光谱分析法测定水稻植株中总汞的含量。Tessier连续化学浸提法是研究土壤汞形态分布较为常用的方法^[24]。本研究通过优化的Tessier分级方法,在土壤样品中提取出7种不同的汞形态,分别是水溶态汞(F_1)、离子交换态汞(F_2)、碳酸盐结合态汞(F_3)、腐殖酸结合态汞(F_4)、铁锰结合态汞(F_5)、强有机结合态汞(F_6)、残渣态汞(F_7)。其中,水溶态汞的提取剂为 H_2O ,离子交换态的提取剂为1.0 mol/L氯化镁溶液,碳酸盐结合态的提取剂为1.0 mol/L醋酸钠溶液,腐殖酸结合态的提取剂为0.1 mol/L焦磷酸钠溶液,铁锰结合态的提取剂为0.25 mol/L盐酸羟胺-0.25 mol/L盐酸混合溶液,强有机结合态汞的提取剂为30%过氧化氢溶液,残渣态则用王水($HCl:HNO_3:H_2O=3:1:2$)来提取。

分析数据质量采用国家一级土壤标准物质GBW07451(GSS-22)、GBW07541(GSS-25)、GBW07455(GSS-26)、GBW07457(GSS-28)进行准确度和精密性监控,同时进行重复样和空白样监测。重复样品合格率不低于90%,一级标准物质准确率不低于90.9%。使用Excel 2010、SPSS 19.0对数据进行相关性分析,使用GS+软件进行半变异函数的计算,图片使用Origin、CorelDRAW、ArcGIS等软件完成。

1.4 数据分析

1.4.1 富集系数

富集系数(BCF)通常用来表示农作物对土壤重金属的富集能力强弱^[25],其表达式为

$$BCF = \frac{C_R}{C_S}, \quad (1)$$

式中,BCF为富集系数, C_R 为稻米中重金属含量(mg/kg), C_S 为土壤中该重金属含量(mg/kg)。

1.4.2 地累积指数

地累积指数(I_{geo})法是一种用于评价沉积物中的重金属污染程度的评价方法^[26],因其科学性和直观性,近年来在土壤重金属污染评价中得到了广泛应用。地累积指数的表达式为

$$I_{geo} = \log_2 \left[\frac{C_i}{K \times B_i} \right], \quad (2)$$

式中, C_i 为重金属元素*i*含量的实测值; K 为修正系数,一般取1.5; B_i 为重金属元素*i*含量的背景值,本文采用广西土壤汞含量背景值(0.18 mg/kg)作为参考值^[27]。若 $I_{geo} \leq 0$,土壤处于无污染状态;若 $0 < I_{geo} \leq 1$,为无污染-中度污染;若 $1 < I_{geo} \leq 2$,为中度污染;当 $2 < I_{geo} \leq 3$,为中度-严重污染;当 $3 < I_{geo} \leq 4$,为严重污染;当 $4 < I_{geo} \leq 5$,为严重-极严重污染;当 $I_{geo} > 5$,土壤处于极严重污染状态^[28]。

2 结果与分析

2.1 土壤汞含量、形态分布及污染现状评价

2.1.1 稻田土壤汞含量及其形态分布特征

研究区稻田耕层土壤汞含量为78.42-2 600.42 ng/g,均值为309.00 ng/g(表1),为中国表层土壤汞含量背景值^[29]的3.6倍。研究区97.5%的土壤样品汞含量超过全国表层土壤汞含量背景值(87 ng/g)^[18],而与广西土壤表层背景值相比,有27.5%的土壤汞含量超过广西土壤表层背景值(225 ng/g)^[20]。研究区稻田土壤汞含量的变异系数为151%(表1),表明研究区的耕层土壤汞含量变异较大,可能与不同点位土壤母质差异或人为活动有关。

表1 土壤汞含量、土壤基本理化性质及籽实汞

Table 1 Mercury content, basic physical, chemical properties of soil, and grain Hg

项目 Item	Hg (ng/g)	pH值 pH value	SOC (%)	籽实汞 (ng/g) Grain Hg (ng/g)
Mean	309.00	6.1	2.28	6.08
Standard deviation	466.68	0.9	0.60	6.10
Minimum	78.42	4.8	1.08	2.26
Maximum	2 600.42	7.8	3.51	31.30
Coefficient of variation (%)	151	15	26	99.61

稻田耕层土壤各形态汞平均含量排序为残渣态>腐殖酸结合态>铁锰结合态>碳酸盐结合态>水溶态>离子交换态>强有机结合态(图2)。各形态中,残渣态汞平均含量最高,为94.60 ng/g,占总量的84.78%;其次为腐殖酸结合态汞,平均含量为10.80 ng/g,占总量的9.68%;水溶态汞和离子交换态汞统称为可交换态汞,易被水稻直接吸收,其汞平均含量为1.57 ng/g;强有机结合态汞平均含量最低,为0.26 ng/g。结果表明,研究区汞在土壤中的

存在形式稳定,不易被水稻吸收。

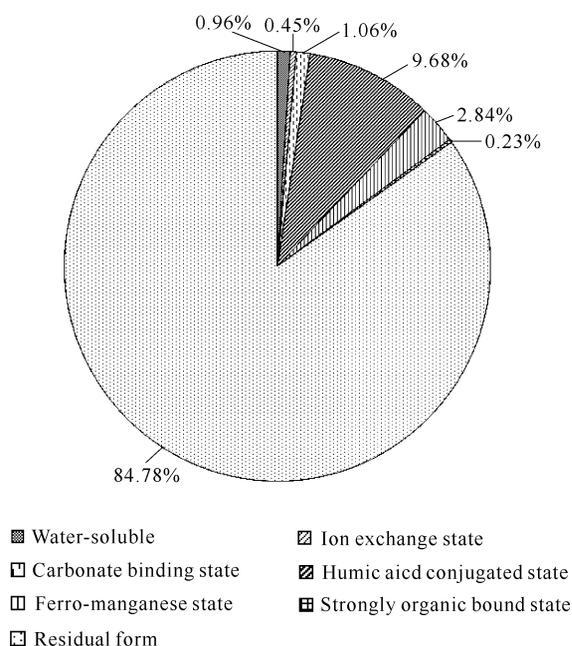


图2 土壤各形态汞含量比例图

Fig. 2 Proportion diagram of mercury content in different forms of soil

2.1.2 土壤汞污染评价

本文采用地累积指数法进行土壤汞污染评价,结果表明:有32个土壤样品的地累积指数 $I_{geo} \leq 0$,处于无污染状态,占比80%;有4个土壤样品的地累积指数为0-1,处于无污染-中度污染状态,占比10%;地累积指数为1-2的有2个土壤样品,处于中度污染状态,占比5%。研究区有1个土壤样品的地累积指数为2-3,处于中度-严重污染状态,占比2.5%。此外,有1个土壤样品的地累积指数为3-4,处于严重污染状态,占比2.5%。从总体上看,研究区绝大部分土壤汞处于无污染状态,但有10%的样品处于中度污染状态以上,仍需要加强土壤环境监测。

2.2 水稻汞含量特征

研究区水稻籽实(糙米)汞含量为2.26-31.30 ng/g,平均含量为6.08 ng/g,标准差为6.10;94%的水稻籽实汞含量低于国家食品卫生标准(20 ng/g)^[17]。但仍有个别样点的水稻籽实汞含量超出国家食品卫生标准,超标率为6%,这些水稻籽实汞超标样品来源于采矿与冶炼区附近。水稻籽实汞含量变异系数(99.61%)较大(表1)。

水稻植株各部位汞含量排序为根>叶>茎>壳>籽实,其根、叶、茎、壳、籽实的汞含量之比约为13.5:5.2:1.7:1.2:1(图3),表明研究区汞在水

稻植株各部位的迁移能力较弱或者水稻对汞有明显的抵制作用^[30]。

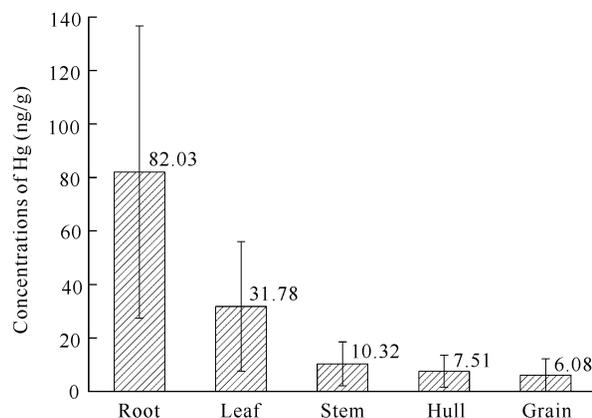


图3 水稻植株各部位汞平均含量

Fig. 3 Average content of mercury in different tissues of rice plants

2.3 土壤汞和水稻汞含量空间分布特征

如图4所示,汞含量较高的样点主要分布在采矿与冶炼区附近,在矿区的上游地段,稻田土壤基本未受到汞污染,而在临近采矿与冶炼区的土壤采样点中出现个别样点的汞含量超过土壤污染风险筛选值。

2.4 水稻对汞的富集情况及其影响因素

2.4.1 水稻的富集系数

富集系数可较好地反映水稻对土壤汞的富集能力以及汞在土壤-水稻系统中的迁移累积强度^[31]。研究区富集系数统计结果显示,本文中汞的富集系数为0.003-0.151,平均值为0.031,变异系数为84.22%,表明研究区稻米对土壤中的总汞无明显富集。

2.4.2 土壤汞和水稻汞空间变异性

如表1所示,研究区土壤汞和水稻籽实汞含量的变异系数分别为151%、99.61%,在空间上具有较高的变异性。根据土壤和水稻各部位汞含量半变异函数分析的理论最优模型参数(表2),土壤汞、根汞、茎汞、叶汞、壳汞、籽实汞块金系数分别为0.001,0.001,0.219,0.377,0.500,0.044,其中叶汞和壳汞的块金系数区间在0.25-0.75,表现出中等强度的空间相关性,而土壤汞、根汞、籽实汞的块金系数非常小,表现出高强度的空间相关性。因此,虽然研究区土壤汞和籽实汞具有较高的变异系数,但其空间变异主要是受到自然因素的影响^[32],而叶汞和壳汞的空间变异则是受到自然因素和人为因素的共同作用。

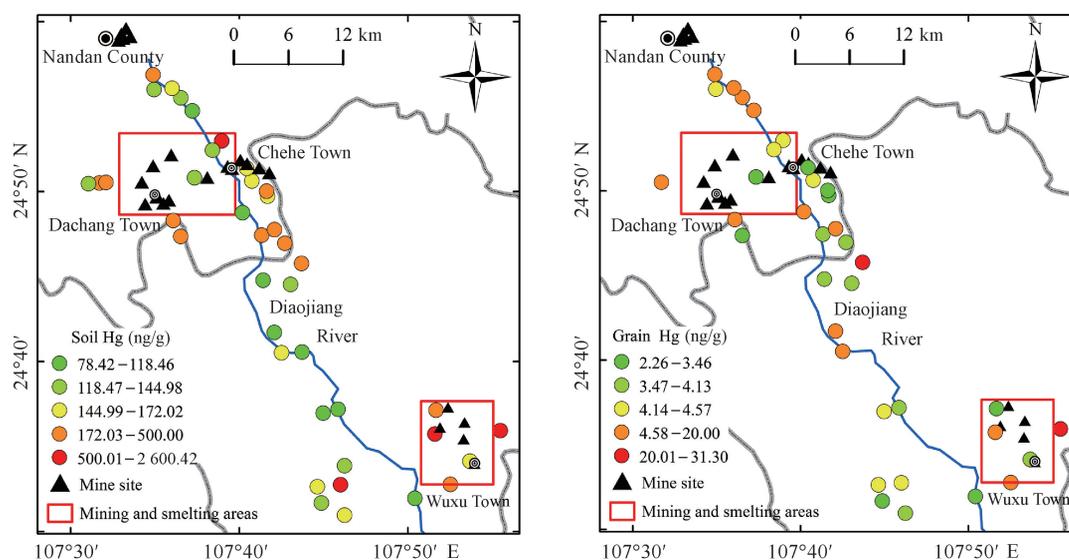


图4 稻田土壤及籽实汞含量空间分布

Fig. 4 Spatial distribution of mercury contents in paddy soil and grain

表2 土壤和水稻各部位汞含量半变异函数的理论最优模型参数

Table 2 Theoretical optimal model parameters of semi-variogram for Hg in soil and various tissues of rice

项目 Item	理论模型 Theoretical model	块金值 Nugget value	基台值 Partial sill	变程(m) Codomain (m)	R^2	残差 Residual error	块金系数 Nugget coefficient
Soil Hg	Spherical model	100.00	1.048×10^5	0.01	0.000	1.35×10^{10}	0.001
Root Hg	Spherical model	1.00	752	0.01	0.000	1.25×10^6	0.001
Stem Hg	Exponential model	19.80	90.60	0.44	0.229	3 314	0.219
Leaf Hg	Gaussian model	102.80	272.60	0.19	0.394	36 504	0.377
Hull Hg	Spherical model	6.86	13.73	0.42	0.361	47.40	0.500
Grain Hg	Spherical model	0.14	3.28	0.01	0.000	5.91	0.044

相关性分析能判断各因子之间的影响大小,将水溶态汞(F_1)、离子交换态汞(F_2)、碳酸盐结合态汞(F_3)、腐殖酸结合态汞(F_4)、铁锰结合态汞(F_5)、强有机结合态汞(F_6)、残渣态汞(F_7)与土壤以及水稻各部位汞含量进行相关性分析(表3),结果显示:土壤总汞含量与水溶态汞含量具有显著的正相关性,水溶态汞含量会随着土壤总汞含量的升高而增加,意味着将有更多的汞可能会通过土壤溶液进入植物体内。离子交换态汞与水稻植株各部位汞含量均无显著相关性($P > 0.05$),水溶态汞与土壤汞、根汞、茎汞和叶汞有极显著的相关关系($P < 0.01$),与壳汞有较为显著的相关性($P < 0.05$),但与籽实汞无显著相关性

($P > 0.05$)。离子交换态汞与pH值有较为显著的负相关关系($P < 0.05$),而碳酸盐结合态汞和腐殖酸结合态汞与pH值则呈现较为显著的正相关关系($P < 0.05$),表明pH值在一定程度上对土壤中汞的赋存形态有影响。

通过计算发现,pH值与土壤及水稻植株各部位汞含量均无显著相关性($P > 0.05$),SOC除了与籽实汞有较为显著的相关关系($P < 0.05$)外,与土壤及水稻植株其他部位汞含量均无显著相关性($P > 0.05$)。富集系数与pH值和SOC均无显著相关性($P > 0.05$),表明水稻对土壤中汞的富集吸收能力与pH值大小、SOC的含量无关(表4)。

表3 土壤中各形态汞含量与水稻植株各部位汞含量、pH值的相关性

Table 3 Correlation of mercury content in different forms in soil with mercury content and pH Value in different parts of rice plant

	土壤 Hg Soil Hg	F ₁	F ₂	F ₃	F ₄	F ₅	F ₆	F ₇
Soil Hg	1	0.70**	0.56**	0.85**	0.85**	0.61**	0.81**	0.87**
Root Hg	0.81**	0.63**	0.12	0.91**	0.92**	0.67**	0.91**	0.47**
Stem Hg	0.78**	0.61**	0.13	0.79**	0.92**	0.80**	0.81**	0.43**
Leaf Hg	0.50**	0.51**	0.10	0.32	0.71**	0.86**	0.30	0.23
Hull Hg	0.37*	0.42*	0.14	0.22	0.56**	0.73**	0.18	0.15
Grain Hg	0.23	0.24	0.12	0.11	0.43**	0.64**	0.11	0.05
pH value	0.20	0.20	-0.29*	0.24*	0.23*	-0.02	0.06	0.08

Note: ** indicates extremely significant correlation at 0.01 level (two-sided), * indicates significant correlation at 0.05 level (two-sided)

表4 土壤、水稻植株各部位汞含量及富集系数与土壤理化性质的相关性

Table 4 Correlation of mercury content and enrichment coefficients in soil and different part of rice plant with soil physical and chemical properties with soil physical and chemical properties

	土壤汞 Soil Hg	根汞 Root Hg	茎汞 Stem Hg	叶汞 Leaf Hg	壳汞 Hull Hg	籽实汞 Grain Hg	富集系数 Enrichment coefficients
pH value	0.16	0.25	0.17	0.08	-0.04	-0.14	-0.30
SOC	-0.10	-0.08	-0.19	-0.23	-0.31	-0.35*	-0.03

Note: * indicates significant correlation at 0.05 level (two-sided)

3 讨论

3.1 汞污染现状与空间分布

研究区耕层土壤汞含量变异较大,稻田耕层土壤绝大部分地区处于无污染状态,但部分点位的土壤受到汞污染。采矿与冶炼金属可能是造成土壤汞污染的主要原因^[33]。结合该点位所处位置来看,采矿和冶炼区距离最近,且车河镇、大厂镇和五圩镇的矿业资源丰富,采矿与冶炼产生的尾矿堆积直接与土壤接触,污染土壤。处于矿区和冶炼厂上游两岸的污染点位表明,距离矿区较远的农田土壤也会被污染。有研究发现,大气沉降是农田土壤重金属污染的重要影响因素^[34],但该地区的农田土壤是否受大气沉降的影响还有待进一步探究。

3.2 水稻汞吸收积累与土壤汞含量及形态分布的关系

研究结果显示,水溶态汞与土壤汞、根汞、茎汞、叶汞、壳汞具有显著相关性,但与籽实汞相关性较低,相关性为土壤汞>根汞>茎汞>叶汞>壳汞>籽实汞(表3)。结合对水稻植株各部分汞含量的分析,笔者发现汞含量随着在水稻植株中的向上迁移而降低,但在稻叶中有增加。这是因为稻根从土壤中摄取汞后,在从下向上迁移运输的过程中,由于其对汞具有

极强的束缚力和耐受力,且汞在水稻体内的迁移能力较弱,使得绝大部分汞残留在水稻根部,只有少量汞向水稻地上部分迁移^[23-35]。本研究中,出现稻叶汞含量高于稻茎的情况,这与何龙雪^[36]的研究结果有所不同。其原因是水稻植株地上部分汞含量的主要来源为大气汞,特别是稻叶可对大气汞进行直接有效的吸收,进而影响籽实汞含量^[37,38],也使得稻叶汞含量高于稻茎。研究区中水稻汞富集系数仅为0.031,稻米中的总汞含量处于较低水平,说明该区域水稻对土壤汞的富集能力较弱,汞的生物有效性也较低,这与王硕等^[39]的研究结果相似。稻米中的总汞含量较低,可能与土壤中汞的生物有效性较低有关^[27]。且已有研究表明,稻米具有很强的甲基汞富集能力,但不是无机汞(IHg)的生物蓄积物,稻米吸收甲基汞与无机汞的作用机制不同,相较而言,IHg可能被稻根所截留,甲基汞(MeHg)比总汞(THg)更易迁移到稻米中(>THg的50%)^[40]。已有研究表明,不同赋存形态下汞的毒性以及能被水稻吸收的能力不同^[41,42]。通过对汞的赋存形态分析,笔者发现在土壤中汞主要以残渣态和腐殖酸结合态存在,这两种形态的汞在土壤中较为稳定,不易被水稻吸收利用。水稻在生长过程中,可直接吸收利用土壤中水溶态汞和离子交换态汞,降低了土壤中的生物有效态汞。另一

方面,在土壤-植物系统中,在非根际以可迁移态存在的重金属,在根际可能转化为残渣态^[43],而残渣态汞含量越高,有效态汞含量占比就越低,能被植物吸收利用的能力就越低,因此土壤汞的生物有效性降低。在本研究中,这两方面的因素都会对土壤汞的生物有效性产生影响。

3.3 土壤理化性质对汞有效性的影响

为探究土壤理化性质对水稻吸收汞的影响,将土壤 pH 值、有机质与土壤汞以及水稻植株各部分汞含量进行相关分析发现,土壤及籽实汞含量与土壤 pH 值均未表现出显著的相关关系($P > 0.05$,表 4),但有机质与籽实汞具有显著相关性($P < 0.05$)。水稻的富集系数与土壤 pH 值、SOC 虽然无相关性,但土壤汞和各赋存形态的汞与 pH 值的相关分析结果(表 3)显示,离子交换态汞与 pH 值有较为显著的负相关关系($P < 0.05$,表 3),而碳酸盐岩结合态汞和腐殖酸结合态汞与 pH 值则呈现较为显著的正相关关系($P < 0.05$),但 pH 值与其他形态的汞相关性极低,说明 pH 在一定程度上会影响汞在土壤中的赋存形态,从而对水稻吸收汞产生一定抑制作用。土壤 pH 可影响汞在土壤中的溶解-沉淀平衡、吸附-解吸平衡,并可以调控汞在土壤固相和液相中的分配,制约汞的迁移转化等环境行为^[44]。前人研究表明,由于土壤通常表现为电负性,在土壤 pH 值低的情况下,氢离子(H^+)会与汞离子(Hg^{2+})竞争吸附活性位点或优先吸附在土壤固体表面,从而把更多的汞离子释放出来,提高汞在土壤中的迁移性,致使更多含量的汞被水稻吸收;在土壤 pH 值较高的情况下,土壤对汞离子的吸附作用会有所增强,汞的生物有效性会受到抑制,进而降低汞对水稻的危害^[37]。土壤有机质与汞在土壤中的赋存形态、迁移转化密切相关,它比无机化合物具有更大的亲和力和表面积,对汞表现出较强的吸附能力和络合能力,能与汞离子形成较为稳定的复合物从而降低汞的迁移性^[45]。如表 4 所示,土壤有机碳与籽实汞为显著负相关关系($P < 0.05$),这可能是由于随着土壤有机质含量的增加,土壤对汞的吸附量也会随之增加^[46],能被水稻所吸收的汞含量就会减少。一般而言,富含有机质的土壤对汞的吸附更为明显,因此,可以通过增加有机肥的施用来增加土壤中的有机质含量,从而减少水稻对汞的吸收^[37];另一方面,随着土壤有机质的增加,较高含量的有机质可以促进环境中汞的甲基化,进而导致稻米从土壤中吸收汞的风险增加^[35,47]。显然,在本研究

中,土壤有机质对汞的吸附作用占据了主导地位,从而抑制了水稻对土壤汞的吸收。

4 结论

研究区的耕层土壤汞含量均值为 309 ng/g,有 97.5%的样点超过全国表层土壤背景值,有 27.5%的土壤汞含量超过广西土壤表层背景值。土壤汞以残渣态和腐殖酸结合态为主,水稻籽实汞含量均值为 6.08 ng/g,有 94%的籽实汞含量在我国食品卫生安全范围内。耕层土壤汞的生物有效性较低,水稻植株根、叶、茎、壳、籽实中汞含量之比约为 13.5 : 5.2 : 1.7 : 1.2 : 1,水稻籽实对土壤汞的富集能力较弱,籽实汞含量与土壤汞含量无显著相关性,但土壤有机碳与籽实汞具有显著的负相关关系($P < 0.05$),可以通过施加适量有机肥降低水稻对土壤汞的吸收富集。虽然土壤和水稻籽实汞含量变异系数较高,分别为 151%和 99.61%,但通过半变异函数显示,研究区土壤和水稻籽实汞含量空间变异主要是受自然因素的影响。地累积指数评价结果显示,研究区有 80%的土壤处于无汞污染状态,但有 10%的土壤处于中度污染状态以上,采矿和冶炼金属对土壤污染的影响较大,还需要加强对矿区环境的监测与保护。

参考文献

- [1] 李雅婷,罗松英,梁志鹏,等. 湛江某流域水稻田土壤汞污染特征及评价[J]. 南方农业学报, 2021, 52(1): 129-136.
- [2] 高令健,毛康,张伟,等. 贵州万山汞矿区稻田土壤汞的分布及污染特征[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2021, 40(1): 148-154.
- [3] 赵家印,王永杰,钟寰. 三种修复剂对稻米甲基汞富集的影响研究[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(2): 284-289.
- [4] 陆本琦,刘江,吕文强,等. 汞矿区稻田土壤汞形态分布特征及对甲基化的影响[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2021, 40(3): 690-698.
- [5] 安永龙,黄勇,孙朝,等. 北京平原区两年内土壤中五种重金属元素化学形态变化及生物有效性[J]. 地质通报, 2018, 37(6): 1142-1149.
- [6] DU J J, LIU F, ZHAO L, et al. Mercury horizontal spatial distribution in paddy field and accumulation of mercury in rice as well as their influencing factors in a typical mining area of Tongren City, Guizhou, China[J]. Journal of Environmental Health Science and Engineering, 2021, 19: 1555-1567.
- [7] 张昊文,陈晓晨,刘斌,等. 济宁市矿区周边农田土壤中铅、镉、砷、汞污染状况及风险评估[J]. 中国卫生检验杂志, 2020, 30(24): 3020-3022.
- [8] 朱亮亮,吴勇,周浪,等. 铜仁土壤-水稻重金属累积效应

- 与安全种植区划[J]. 环境科学, 2021, 42(12): 5988-5996.
- [9] 范景彪,熊明瑜,钟均华. 酸性尾矿废弃地生态修复技术进展[J]. 现代矿业, 2019, 35(4): 208-211.
- [10] 蒋玉琢,王雪梅,周颖,等. 北京平谷金矿区及周边尾矿库土壤中汞的污染分布对比及风险评价[J]. 环境污染与防治, 2020, 42(11): 1392-1397.
- [11] 李永华,孙宏飞,杨林生,等. 湖南凤凰茶田汞矿区土壤-水稻系统中汞的传输及其健康风险[J]. 地理研究, 2012, 31(1): 63-70.
- [12] 尹德良,何天容,安艳玲,等. 万山稻米汞含量分布特征及影响因素研究[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(6): 1082-1088.
- [13] 田美玲,钟雪梅,张云霞,等. 矿业活动影响区稻田土壤和稻米中重金属含量及健康风险[J]. 环境科学, 2018, 39(6): 2919-2926.
- [14] 宋波,张云霞,庞瑞,等. 广西西江流域农田土壤重金属含量特征及来源解析[J]. 环境科学, 2018, 39(9): 4317-4326.
- [15] ZHANG J, YAN Q Y, JINAG J P, et al. Distribution and risk assessment of heavy metals in river surface sediments of middle reach of Xijiang River Basin, China[J]. Human and Ecological Risk Assessment, 2018, 24(2): 347-361.
- [16] 钟雪梅,于洋,陆素芬,等. 金属矿业密集区广西南丹土壤重金属含量特征研究[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(9): 1694-1702.
- [17] 中华人民共和国国务院. 土壤污染防治行动计划[N]. 光明日报, 2016-06-01(16).
- [18] 河池市生态环境局. 河池市生态环境局关于印发《河池市工业废渣库(场)环境综合整治方案》的通知[EB/OL]. (2019-09-04)[2022-09-29]. <http://sthjj.hechi.gov.cn/xxgk/fdzdgknr/gfxwj/t367440.shtml>.
- [19] 汪峰,黄言欢,李如忠,等. 有色金属矿业城市典型村镇土壤重金属污染评价及来源解析[J]. 环境科学, 2022, 43(9): 4800-4809.
- [20] 李颖,邵主峰,陈路锋,等. 青岛胶州湾沿岸城区降水中不同形态汞含量及其沉降量[J]. 中国海洋大学学报(自然科学版), 2020, 50(5): 104-115.
- [21] 尚帅,田珮,蒋煜,等. 水稻对气态单质汞的吸收与挥发[J]. 环境科学, 2017, 38(12): 5308-5314.
- [22] 陈剑,王章玮,张晓山,等. 开顶式气室原位研究水稻汞富集对大气汞浓度升高的响应[J]. 环境科学, 2015, 36(8): 2997-3003.
- [23] 裴鹏刚,穆德苗,马文艳,等. 汞矿周边稻田汞和甲基汞污染特征及生态风险[J]. 生态与农村环境学报, 2022, 38(1): 112-119.
- [24] 孙婷,李秋华,唐黎,等. 贵阳市百花水库消落带土壤汞形态分布及风险评价[J]. 生态环境学报, 2019, 28(4): 831-839.
- [25] 马宏宏,彭敏,刘飞,等. 广西典型碳酸盐岩区农田土壤-作物系统重金属生物有效性及迁移富集特征[J]. 环境科学, 2020, 41(1): 449-459.
- [26] ZHENG D M, LI X Y, LI H, et al. Changes of mercury and methylmercury content and mercury methylation in Suaeda salsa soil under different salinity [J]. Environmental Geochemistry and Health, 2022, 44: 1399-1407.
- [27] 陈文轩,李茜,王珍,等. 中国农田土壤重金属空间分布特征及污染评价[J]. 环境科学, 2020, 41(6): 2822-2833.
- [28] 鞠铁男,雷梅. 地累积指数法评价多金属环境质量的方法优化探索:以农业发达地区为例[J]. 环境科学, 2022, 43(2): 957-964.
- [29] TONG R P, JIA Q L, MA X F, et al. Comprehensive comparison of probabilistic health risks of soil heavy metals in China's mining areas [J]. Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal, 2020, 26(8): 2059-2077.
- [30] 孟其义,钱晓莉,陈森,等. 稻田生态系统汞的生物地球化学研究进展[J]. 生态学杂志, 2018, 37(5): 1556-1573.
- [31] 周墨,唐志敏,张明,等. 江西赣州地区土壤-水稻系统重金属含量特征及健康风险评价[J]. 地质通报, 2021, 40(12): 2149-2158.
- [32] 李子杰,孟源思,郑梦蕾,等. 某流域农田土壤-水稻系统重金属空间变异特征及生态健康风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(5): 957-968, 908.
- [33] CHANG C Y, CHEN C Y, YIN R S, et al. Bioaccumulation of Hg in rice leaf facilitates selenium bioaccumulation in rice (*Oryza sativa* L.) leaf in the Wanshan Mercury Mine [J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54: 3228-3236.
- [34] CHANG C Y, YIN R S, ZHANG H, et al. Bioaccumulation and health risk assessment of heavy metals in the soil-rice system in a typical seleniferous area, central China [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2019, 38: 1577-1584.
- [35] 张定熙,孙涛,王永敏,等. 不同长度秸秆还田对土壤汞甲基化与水稻植株甲基汞富集的影响[J]. 环境化学, 2019, 38(7): 1488-1496.
- [36] 何龙雪. 第二松花江流域典型灌区土壤-水稻系统中汞和砷含量特征与环境风险评估[D]. 长春:中国科学院研究生院(东北地理与农业生态研究所), 2015.
- [37] 刘芳慧,黄丹,钟聪,等. 桂西北典型矿区周边水稻田土壤剖面汞分布特征及其影响因素[J]. 土壤通报, 2020, 51(6): 1342-1350.
- [38] 谢国雄,楼旭平,姜铭北,等. 大气沉降对水稻各器官铅镉汞砷积累的影响[J]. 中国农学通报, 2020, 36(22): 86-91.
- [39] 王硕,罗杰,蔡立梅,等. 土壤-水稻系统中重金属的富集特征及对土壤元素标准限的判定[J]. 环境化学, 2018, 37(7): 1508-1514.
- [40] WU Q Q, HU H Y, MENG B, et al. Methanogenesis is an important process in controlling MeHg concentration in rice paddy soils affected by mining activities

- [J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54: 13517-13526.
- [41] 胡焱鑫, 梁星雨, 安燕, 等. 万山汞矿区稻田土壤生物有效性汞的提取方法[J]. 矿物学报, 2022, 42(1): 106-112.
- [42] 张炜华, 胡恭任, 于瑞莲, 等. 厦门某国道旁土壤重金属赋存形态及生物有效性[J]. 地球与环境, 2019, 47(2): 151-160.
- [43] CASANO L M, MARTIN M, SABATER B. Sensitivity of superoxide dismutase transcript levels and activities to oxidative stress is lower in mature-senescent than in young barley leaves [J]. Plant Physiology, 1994, 106: 1033-1039.
- [44] 窦韦强, 安毅, 秦莉, 等. 土壤 pH 对汞迁移转化的影响研究进展[J]. 农业资源与环境学报, 2019, 36(1): 1-8.
- [45] ZHANG Y X, WANG M, HUANG B, et al. Soil mercury accumulation, spatial distribution and its source identification in an industrial area of the Yangtze Delta, China [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018, 163: 230-237.
- [46] 李俭, 王训, 常顺利, 等. 天山雪岭云杉林地土壤汞的分布特征及影响因素[J]. 环境化学, 2021, 40(6): 1723-1732.
- [47] 匡盈, 方凤满, 李养兵, 等. 铜陵新桥矿区周边农田土壤汞含量分布特征及其污染评价[J]. 应用生态学报, 2018, 29(8): 2746-2752.

Characteristics and Influencing Factors of Mercury in Soil-Rice System in Diaojiang River Basin, Guangxi

WEN Xin^{1,2}, WANG Yihui^{1,2}, ZHONG Cong^{1,2**}, ZHAO Yinjun^{1,2}, ZHANG Xinying^{1,2}, LIN Qing^{1,2}, HU Baoqing^{1,2}

(1. Key Laboratory of Environment Change and Resources Use in Beibu Gulf, Ministry of Education, Guangxi Key Laboratory of Earth Surface Processes and Intelligent Simulation, Nanning Normal University, Nanning, Guangxi, 530001, China; 2. Institute of Geography and Oceanography, Nanning Normal University, Nanning, Guangxi, 530001, China)

Abstract: In order to explore the mercury pollution status of farmland soil and rice along the Diaojiang River Basin in Guangxi, the farmland soil-rice system along the Diaojiang River Basin in Guangxi was selected, and the soil mercury pollution was evaluated by the geo-accumulation index (I_{geo}) method. The characteristics and influencing factors of mercury content in paddy soil and rice (*Oryza sativa* L.) plants in the area were studied. The results showed that the average content of mercury in the plough layer soil of the study area was 309 ng/g, 97.5% of the soil mercury content exceeded the national surface soil mercury background value (87 ng/g), and 27.5% of the soil mercury content exceeded the Guangxi surface soil mercury background value (225 ng/g). The evaluation results of geo-accumulation index showed that 80% of the soil in the study area was in a pollution-free state, but the soil mercury pollution at some points was serious, and environmental supervision was still needed. The average content of various forms of mercury in the soil was ranked as residual state > humic acid bound state > iron-manganese bound state > carbonate bound state > water soluble state > ion exchange state > strong organic bound state, and the bioavailability of mercury in soil was low. The average content of mercury in rice grain in the study area was 6.08 ng/g, and the excessive rate of mercury in seed was 6%. The ratio of mercury content in rice root, leaf, stem, shell and seed grain was about 13.5 : 5.2 : 1.7 : 1.2 : 1. The average enrichment coefficient of rice to mercury in soil was 0.031, and the enrichment ability was weak. The results of correlation analysis showed that there was no significant correlation between soil mercury content and rice mercury content, soil organic carbon (SOC) and pH value, but there was a significant negative correlation between rice mercury content and SOC.

Key words: mining area; mercury pollution; availability; migration; influencing factors

责任编辑: 陆媛峰