

稻田生态系统汞的形态转化及同位素分馏

孟博, 胡海燕, 李平, 冯新斌*

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:水稻是甲基汞的超富集农作物, 汞污染区稻米普遍含有较高含量的甲基汞。食用大米是我国南方内陆居民人体甲基汞暴露的主要途径。水稻甲基汞污染问题已经引起了国际社会的高度关注。国内外学者围绕稻田生态系统汞的生物地球化学循环开展了大量的研究工作, 取得了一系列重要研究成果。本文总结了稻田土壤汞的关键形态转化过程研究现状及存在问题, 对未来需要进一步开展的研究工作进行了展望, 包括: 稻田土壤中汞的甲基化过程、影响因素及参与汞甲基化的主要微生物群落; 典型汞矿区稻田土壤中汞的形态分布特征与参与甲基化反应的主要汞形态的识别; 稻田土壤中汞的还原过程及对甲基化的影响; 稻田生态系统汞的同位素分馏特征及汞的生物地球化学过程定量识别。

关键词:汞; 甲基汞; 稻田; 甲基化; 汞同位素

中图分类号: P595 文章编号: 1007-2802(2020)01-0012-12 doi:10.19658/j.issn.1007-2802.2020.39.009

Transformation and Stable Isotope Fractionation of Mercury in the Rice Paddy Ecosystem

MENG Bo, HU Hai-yan, LI Ping, FENG Xin-bin*

State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China

Abstract: Rice had been highlighted in recent literatures as a bioaccumulator plant of methylmercury. Methylmercury contamination in rice is very common in Hg polluted areas. The rice consumption can be a main pathway of the methylmercury exposure to the inland population of Southern China, posing a potential threat to human. Scientific communities have paid a great attention to the issue of methylmercury accumulation in rice, and therefore, numerous researchers have focused on the biogeochemistry cycling of mercury in the rice paddy ecosystem. This review documents recent advances on the transformation of mercury species in the rice paddy and the existing research gaps. On the basis of gathered results, we further propose suggestions on the future research, including: identification of mercury methylators and the processes of Hg methylation in the rice paddy, speciation of mercury in the paddy soil in the mercury mining area and identification of the major mercury species that contribute mercury methylation in the paddy soil, identification of major mercury reduction processes in the paddy soil and their impact on mercury methylation, and mercury isotope fractionation in the rice paddy and tracing the geochemical processes in the paddy ecosystem.

Key words: mercury; methylmercury; rice paddy; methylation; mercury isotope

1 汞是国际关注的全球性污染物

汞(Hg)是一种毒性很强的重金属污染物, 已被我国和联合国环境规划署、世界卫生组织、欧盟及美国环境保护署等多个国家(机构)列为优先控制污染物。2011年, 国务院批准的《重金属污染综合

防治“十二五”规划》中, 已将汞列为重点管控重金属之一。汞的毒性与其化学形态密切相关, 其中甲基汞是毒性最强的汞化合物。无机汞对人体的毒性相对较弱, 但无机汞可在特殊的环境条件下被转化成毒性更强的甲基汞, 进而在食物链中通过生物富集和生物放大, 对人体健康构成潜在威胁。自20

收稿编号: 2019-165, 2019-09-19 收到, 2019-11-11 改回

基金项目: 国家自然科学基金项目(41931297, U1612442)

第一作者简介: 孟博(1982-), 男, 博士, 研究员, 研究方向: 环境地球化学。E-mail: mengbo@vip.skleg.cn.

* 通信作者简介: 冯新斌(1968-), 男, 博士, 研究员 研究方向: 环境地球化学。E-mail: fengxinbin@vip.skleg.cn.

世纪 50 年代震惊世界的日本“水俣病”事件被证实是由人为汞污染引起的甲基汞中毒以来,汞的环境地球化学、环境毒理学及生态风险问题就成为环境研究的热点。

由于特殊的物理化学性质,汞是唯一在大气中主要以气态单质形态存在的重金属。因此,汞是通过大气进行长距离和跨国界传输的全球性污染物(Lindberg et al., 2007)。人类活动排放的汞通过大气传输后的沉降,已造成北欧、北美偏远地区湖泊鱼体汞含量超出世界卫生组织建议的食用水产品标准(Lindqvist et al., 1991; Lucotte et al., 1999)。鉴于全球汞污染的严峻形势,在联合国环境规划署组织下,一项具有法律约束力的国际汞公约——《水俣公约》,已于 2017 年 8 月 16 日正式生效,旨在全球范围内控制和削减汞排放和含汞产品的使用,以减少汞对环境的污染和降低人体汞暴露健康风险。我国是《水俣公约》的缔约国,2016 年 4 月,第十二届全国人民代表大会常务委员会第二十次会议正式批准了《水俣公约》,充分体现了我国对全球环境保护的重视。

2 水稻是甲基汞富集作物

甲基汞具有生物富集和食物链放大作用,处在水生食物链顶端的鱼类可以高度富集甲基汞(其含量比水体高 $10^6 \sim 10^7$ 倍)(Stein et al., 1996)。北欧和北美偏远地区半数以上湖泊鱼体汞含量超过世界卫生组织建议的水产品食用标准,食用这些鱼类对人体健康构成巨大威胁(Lucotte et al., 1999)。同样,海洋食物链也存在鱼体甲基汞含量超标的问题。国际学术界普遍认同,食用鱼类等水产品是人体甲基汞暴露的主要途径(Clarkson, 1993)。目前,在欧洲和北美,人群普遍存在食用鱼类等水产品甲基汞暴露的健康风险问题。国际学术界也开展了大量关于水生生态系统(包括海洋)汞的形态转化的研究工作,为水俣公约的签定奠定了重要的科学基础。但是,大量的调查研究发现,我国淡水和近海岸鱼、水产品中汞含量普遍低于我国食用水产品汞限量标准,近 30 年的过度捕捞造成水生生态系统鱼龄变小和食物链变短是鱼体汞含量偏低的主要原因(Li et al., 2009, 2013b; Liu et al., 2012; 冯新斌, 2015; Feng et al., 2018)。因此,我国不存在欧美普遍存在的食用鱼类甲基汞暴露的健康风险问题。

近期的研究表明,我国南方内陆居民甲基汞暴露的主要途径是食用大米,如汞矿等污染区域存在

人群食用稻米造成的甲基汞暴露健康风险问题(Feng et al., 2008; Zhang et al., 2010a; 冯新斌等, 2013; 李平等, 2019)。这一发现,打破了国际上认为食用鱼等水产品是人体甲基汞暴露主要来源的传统认识。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。因此,水稻甲基汞污染问题已经引起了国际社会的高度关注。比如,英国阿伯丁大学 Brombach 等(2017)和美国佛罗里达国际大学 Cui 等(2017)对欧洲和美国市场上的大米及婴幼儿米粉(主要原料为大米)中汞含量检测发现,这些地区成人和婴幼儿食用大米或大米制品均存在一定程度的汞暴露健康风险。此外,美国麻省理工学院研究团队利用模型对我国大米汞污染趋势进行了预测,结果表明如果不对人为汞排放源加以控制,中国大米甲基汞含量将会出现持续升高的态势(Kwon et al., 2018)。

贵州万山汞矿区农作物汞污染调查发现,稻米中甲基汞含量可高达 174 ng/g,远远高于同区域其他农作物,如玉米、油菜、卷心菜等(Qiu et al., 2008)。紧接着,在陕西(旬阳)、贵州(务川、滥木厂、铜仁)、湖南(茶田、新晃)、重庆(秀山)等汞矿区也相继发现了严重甲基汞污染的稻米(如:Qiu et al., 2006, 2008, 2012; Li et al., 2008, 2011; Meng et al., 2010, 2014; Xu et al., 2018)。除了汞矿区,在化工厂(Horvat et al., 2003; Cheng et al., 2013)、燃煤电厂(Horvat et al., 2003)、炼金区(Taylor et al., 2005; Appleton et al., 2006; Pataranawat et al., 2007; Krisnayanti et al., 2012)、铅锌冶炼厂(Li et al., 2013a)、氯碱厂(Morishita et al., 1982; Lenka et al., 1992)、节能灯厂(Liang et al., 2015)、城市工业区(Wang and Stuanes, 2003)、电子垃圾回收区(Fu et al., 2008)等地区种植的水稻,其稻米中依然存在高浓度的总汞或甲基汞。甚至,在没有明显汞污染源的地区,如印度的 Gaganvati(Sarkar et al., 2012)和泰国(Zarcinas et al., 2004)等地同样也发现了汞含量超标的大米。也就是说,汞污染区稻米富含甲基汞是一个普遍的现象,有足够的理由引起人们的高度重视。

以往的调查研究认为,蔬菜和谷类等农作物中的汞通常以毒性较小的无机汞为主(WHO, 1991)。因此,食品中汞限量卫生标准通常是以总汞为基础进行界定的(总汞 20 ng/g, GB2767-2017)。然而,大量的研究表明,不但稻米(汞污染区)甲基汞含量超过了我国食品卫生限量标准(如:Qiu et al., 2006, 2008; Meng et al., 2010, 2014),而且稻米中

甲基汞占总汞的比例也普遍很高,如:万山汞矿区稻米中甲基汞占总汞的比例高达 72% (Meng et al., 2014)。此外,稻米对甲基汞的生物富集系数远远大于 1,是对应无机汞的 400~800 倍 (Zhang et al., 2010b)。上述研究证实,水稻是迄今为止唯一发现的甲基汞富集农作物。进一步研究发现,水稻中的甲基汞主要来源于稻田土壤,土壤甲基汞能够通过根传输并储存在地上部分(茎和叶),当水稻开始结实(灌浆)时,贮存在茎和叶中的甲基汞会迅速转移到果实中,因此水稻能够富集甲基汞 (Meng et al., 2011); 同时,还发现大气沉降的“新汞”比土壤中的“老汞”更容易转化成甲基汞,进而被水稻吸收富集 (Meng et al., 2011)。

3 稻田生态系统汞的形态转化过程及对汞甲基化的影响

自发现水稻富集甲基汞以来,稻田生态系统汞的生物地球化学过程研究就成为汞生物地球化学循环领域的研究热点之一。作者所在研究团队围绕这一方向,在国际上率先开展了大量的研究工作,取得了一些初步认识,主要反映在以下几个方面:①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映稻田土壤中甲基汞的浓度水平 (Zhao et al., 2016a, 2016b); ②稻米中的无机汞主要储存在米壳和米糠中,但是具有高神经毒性的甲基汞则主要位于精米中 (Meng et al., 2014)。稻米中的无机汞主要是与半胱氨酸结合,并以植物螯合肽的形式存在。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,且在水稻生长期间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); ③水稻对无机汞和甲基汞具有完全不同的富集和转运机制。水稻根表铁膜组织对土壤中的无机汞表现出潜在的“屏障”作用,可以有效地阻隔并减少水稻对土壤中无机汞的吸收;水稻生长期间,根茎叶持续从外界吸收无机汞进入体内,其中茎和叶可以从大气吸收气态单质汞并转化成二价汞,且绝大部分被固定在水稻植株体内,并没有发现明显的运移现象 (Meng et al., 2012)。

以上成果,为深入认识稻田生态系统汞的生物地球化学过程提供了坚实的理论依据和数据支撑。不可否认的是,稻田作为一种特殊的间歇性湿地生态系统,其土壤中存在活跃的甲基化作用,这是导

致稻米富集甲基汞的主要原因之一 (Zhao et al., 2016a, 2016b)。此外,稻田也是一个复杂的生态体系,其中大气、降雨、灌溉水、上覆水、土壤(孔隙水)和水稻是其重要组成部分。稻田生态系统中汞的生物地球化学过程涉及多介质/界面迁移过程(上覆水/大气、上覆水/表层土壤、土壤/孔隙水和水体/植物等)和多种生物、物理和化学转化过程(如:还原、氧化、甲基化、去甲基化等),且受到多种生物和非生物因素的共同影响。但是,到目前为止,稻田生态系统中汞的一些关键形态转化过程、影响因素及相关机理还不清楚,极大地制约了人们对水稻富集甲基汞主要控制因素的把握,也无法制定有效减少水稻富集甲基汞的措施。

3.1 稻田土壤中汞的甲基化过程及主要的甲基化微生物群落

无机汞的甲基化过程是汞的生物地球化学循环的一个重要环节。鉴于甲基汞极强的亲脂性、高神经毒性及其带来的健康风险,深入开展环境中汞的甲基化过程及影响因素研究,对有效控制无机汞的甲基化、降低人体甲基汞暴露健康风险,具有非常重要的现实意义。目前,学术界普遍认为,自然环境中无机汞的甲基化作用主要是在厌氧条件下,在厌氧微生物(如硫酸盐还原菌、铁还原菌、产甲烷菌等)参与下完成的,非生物的甲基化过程可以忽略 (Ullrich et al., 2001; Peng et al., 2012; Rothenberg and Feng, 2012; Parks et al., 2013; Wang et al., 2014; Liu et al., 2014a, 2014b, 2018; Vishnivetskaya et al., 2018)。然而,并不是所有的硫酸盐还原菌、铁还原菌和产甲烷菌都能使汞发生甲基化,汞甲基化能力与微生物的分类地位没有相关性,汞甲基化菌株随机的分布于系统发育树中 (Ranchou-Peyruse et al., 2009; Gilmour et al., 2013)。近期研究发现,微生物对汞的甲基化是由汞甲基化基因簇 *hgcAB* 引起的,其中 *hgcA* 为编码类咕啉蛋白, *hgcB* 为编码铁氧还原蛋白。目前发现的所有汞甲基化微生物中均含有该基因簇,而非甲基化微生物中并未检测到,这就说明 *hgcAB* 是微生物汞甲基化的必要条件 (Parks et al., 2013)。近年来,随着基因测序技术和针对不同微生物类群的汞甲基化基因 *hgcAB* 引物的完善 (Christensen et al., 2016; Liu et al., 2018), *hgcAB* 不仅能作为发现新的汞甲基化微生物的有效手段,同时也是判断特定环境中引起汞甲基化微生物类群的重要依据。近期研究证实,不同生态系统中甚至同一生态系统不同位置汞甲基化微生物也存在很大差异 (Gilmour et

al., 2013; Parks et al., 2013; Schaefer et al., 2014; Liu et al., 2018)。稻田是一种独特的湿地生态系统,季节性的淹水为汞的甲基化提供了有利的厌氧条件(Wang et al., 2014; Zhao et al., 2016a, 2016b)。此外,稻田生态系统中微生物数量巨大、种类繁多,不但存在大量的硫酸盐还原菌和铁还原菌(Stubner and Meuser, 2000; Hori et al., 2010),同时也是产甲烷菌的重要栖息场所(Grosskopf et al., 1998; Bao et al., 2014)。不同污染程度和不同污染类型的土壤不仅可以对微生物群落组成(各类群微生物的数量和相对丰度)和微生物多样性产生影响,同时也可对微生物的功能属性(即功能基因的丰度)产生影响(Liu et al., 2018)。

研究表明,微生物之间的互养作用能大大提高汞的甲基化能力,甚至非甲基化菌株在互养作用下也能使汞发生甲基化,这种互养作用存在于多种微生物之间(Yu et al., 2012)。Yu等(2012)在实验室建立互养培养模式,证明了硫酸盐还原菌和产甲烷菌、硫酸盐还原菌之间、互营杆菌(*Syntrophobacter* spp.)和硫酸盐还原菌之间、脱硫弧菌(*Desulfovibrio* spp.)、互营杆菌(*Syntrophobacter* spp.)和产甲烷菌之间的互养作用大大提高了汞的甲基化能力,也使非甲基化菌具有了汞甲基化的能力。Bae等(2014, 2015)对佛罗里达沼泽湿地中的汞甲基化基因 *hgcA* 测序分析结果发现,大部分 *hgcA* 序列属于互养菌,该研究进一步推测互养菌很可能是湿地生态系统重要的汞甲基化微生物。汞甲基化微生物之间的互养作用促进了汞甲基化,然而微生物之间也会因为竞争营养物质等原因相互抑制,产生此消彼长的效果。Bravo等(2015)研究发现,受废水处理厂排泄废水污染的沉积物中的硫酸盐还原菌和铁还原菌之间存在竞争关系,加入硫酸盐还原菌特定抑制剂不但没有抑制汞的甲基化,反而促进了铁还原菌而促进了汞的甲基化。那么,在稻田生态系统中是否也存在类似的微生物之间的互养作用促进汞甲基化,或者是竞争关系互相影响其汞甲基化作用呢?具体的过程和机理是什么?这些问题,目前还鲜为人知。另一方面,基于DNA水平的宏基因组研究显示,汞矿区稻田土壤中的微生物丰度与总汞和甲基汞的浓度呈负相关,微生物多样性与甲基汞浓度呈正相关,稻田土壤中的甲基汞浓度与汞甲基化基因 *hgcA* 的丰度无显著相关性(Liu et al., 2018)。然而,仅基于DNA水平的微生物群落组成和丰度的研究结果,并不能很好地解释汞的甲

基化作用和环境中的甲基汞的浓度,因为DNA水平的研究只能反映微生物是否存在,并不能揭示微生物是否活跃,因此也无法判断相应的功能基因是否表达及其酶活性大小。正因为如此,人们在关注汞甲基化微生物群落组成对汞甲基化影响的同时,逐渐开始关注汞甲基化基因 *hgcA* 的表达水平(转录 mRNA 水平)(Goñi-Urriza et al., 2015; Bravo et al., 2016)。然而,迄今为止还未见针对稻田土壤中汞甲基化基因表达方面的任何报道。

甲基汞的净生成量受控于甲基化微生物的丰度及活性(Liu et al., 2014a, 2014b, 2018; Wang et al., 2014)。同时,汞的甲基化过程还受到可供甲基化微生物利用的有机质含量、电子受体(SO_4^{2-} 和 Fe^{3+} 等)、电子给体(F^{2+} 和 S^{2-} 等)以及生物可利用的汞含量的影响(Ullrich et al., 2001; Marvin-DiPasquale et al., 2009; Rothenberg and Feng, 2012; Zhao et al., 2016b)。而且,这些因子之间相互影响、错综复杂,同时它们也影响着微生物群落和汞的可利用性等。每个生态系统都具有自己独特的环境因子组合,一个环境因子对甲基化的影响在不同的环境中表现可能并不一样。比如,水稻根系分泌物影响了土壤中汞净甲基化量,继而影响了稻米甲基汞含量,此外,醋酸盐可以通过影响水稻根系分泌物进而影响汞的甲基化作用(Zhao et al., 2018)。不可否认的是,我国汞矿区稻田汞污染历史、污染程度和污染来源存在较大差异,那么,这些不同污染类型的稻田,其环境因子必然存在很大差异。然而,哪些环境因子影响着汞的甲基化和去甲基化作用?目前知之甚少。

3.2 稻田土壤中汞的形态分布特征及参与甲基化反应的主要汞形态

研究证实,与稻田土壤中本身存在的“老汞”相比,大气沉降的“新汞”一旦进入稻田土壤更容易被转化为甲基汞,进而被水稻吸收、富集(Meng et al., 2010, 2011; Zhao et al., 2016a, 2016b)。当切断大气汞沉降输入源之后,稻田土壤中汞的甲基化作用在短期内迅速减弱,甲基汞含量急剧降低;然而,随着时间的推移,稻田土壤中原本惰性的汞将会被重新活化(甲基化作用增强),土壤中甲基汞的含量又会逐渐升高。不可否认的是,环境中的汞一旦进入稻田土壤将会发生一系列的形态转化,这些转化过程势必会影响汞的甲基化作用。然而,稻田土壤中汞的形态转化过程及对甲基化作用的影响却鲜为人知。

一般认为,环境介质中的溶解态与可交换态汞是最容易被微生物利用、参加甲基化反应的汞形态,这部分汞被称为“生物可利用态汞”。我们近期开展的研究表明,废弃汞矿区严重汞污染的稻田土壤总汞和生物可利用态汞含量均高出对应的土法炼汞区 1~2 数量级 (Zhao et al., 2016a, 2016b)。那么,按照传统的观点,废弃汞矿区稻田土壤甲基汞含量也应该远远高于对应的土法炼汞区。然而,实际监测结果却与传统的观点相悖 (Zhao et al., 2016a, 2016b)。上述结果说明,稻田土壤总汞含量高低并不是控制甲基汞含量高低的主要因子,且所谓的“生物可利用态汞”并不是稻田土壤参与甲基化反应的主要汞形态。研究证实,游离的二价汞 (Hg^{2+}) 与天然有机质结合的汞 (NOM-Hg)、吸附在硫化铁矿物表面的汞复合物 (FeS-Hg^{2+}) 和纳米颗粒的硫化汞 (nano-HgS) 等二价汞化合物 (复合物) 广泛存在于土壤中,且作为主要的甲基化底物参与微生物作用下的甲基化反应,但其甲基化速率可相差几个数量级 (Jonsson et al., 2012; Zhang et al., 2012, 2014; Zhu et al., 2018)。然而,汞矿区稻田土壤中汞的形态分布特征以及参与甲基化反应的主要汞形态,目前还不清楚。

3.3 稻田土壤中汞的还原过程及对汞甲基化的影响

研究证实,游离的二价汞 (Hg^{2+}) 是最容易被微生物利用、参加甲基化反应的汞形态,其甲基化速率要高出其他汞化合物 (复合物) 1~2 个数量级 (Jonsson et al., 2012; Zhu et al., 2018)。稻田土壤中不但存在无机汞的甲基化过程,还同时存在二价汞的还原过程。那么,稻田土壤中二价汞的还原过程对甲基化过程有没有影响呢? 众所周知,单质汞 (Hg^0) 具有极强的挥发性 (Amyot et al., 1997), 可通过大气与土壤/水体界面向大气排放。因此,汞的还原过程在汞的生物地球化学循环过程中扮演着非常重要的角色 (如: Amyot et al., 1997; Graydon et al., 2006; Whalin et al., 2007)。如果稻田土壤中普遍存在二价汞的还原过程,那么,在稻田淹水期间,还原过程中所生成的单质汞很有可能通过土壤-水界面向上覆水体扩散,进一步通过大气-水界面释放到大气中。如前所述,游离的二价汞 (Hg^{2+}) 作为汞甲基化的底物,其含量和形态直接影响甲基汞的净生成量 (Wang et al., 2014; Zhao et al., 2016a, 2016b)。很明显,稻田土壤中的二价汞 (Hg^{2+}) 同时扮演着两种角色:汞还原作用的底物和甲基化作用的底物。那么,稻田土壤中二价汞的

还原过程,一方面,与甲基化过程形成竞争关系 (竞争 Hg^{2+}), 另一方面,还原过程产生的单质汞向上覆水-大气的释放,可以有效降低稻田土壤汞的负荷和生态风险。如果上述假设成立,我们有理由相信,稻田土壤中汞的还原过程很可能是一种内在的“解毒”方式,间接地抑制了无机汞的甲基化过程,从而降低水稻对甲基汞的吸收富集程度。事实上,稻田土壤中不但存在汞的还原过程和甲基化/去甲基化过程,还可能存在单质汞的氧化过程和甲基化过程 (Hu et al., 2013; Zhao et al., 2016a, 2016b)。比如, Hu 等人 (2013) 研究发现, *Desulfovibrio desulphuricans* ND132 菌株可以同时氧化和甲基化单质汞。如果该菌株广泛存在于稻田土壤中,那么,汞还原过程产生的单质汞也有可能在微生物作用下被直接转化成甲基汞,从而增加稻田土壤的甲基汞负荷及生态风险。

如前所述,国内外学者围绕稻田土壤汞的甲基化过程及相关机理开展了一些研究工作,但稻田土壤中汞的还原过程却鲜有报道。一般认为土壤中汞的还原过程可分为生物途径和非生物途径,其中,非生物途径主要是在光参与下完成的,如二价汞的光致还原过程和甲基汞的光降解过程 (Bergquist and Blum, 2007)。生物途径汞的还原过程主要是在异化金属还原菌 (dissimilatory metal reducing bacteria) 和厌氧光合紫色非硫菌 (anoxygenic photosynthetic purple non-sulfur bacteria) 的参与下完成的 (Wiatrowski et al., 2006; Lin et al., 2014; Grégoire et al., 2016)。自然环境中还广泛存在一些抗汞微生物,它们携带抗汞基因 *mer* 操纵子,且包含多个不同的基因。其中 *merA* 编码汞还原酶将二价汞 (Hg^{2+}) 还原成单质汞 (Hg^0), *merB* 编码甲基汞降解酶可以将甲基汞转变成无机汞。但是,这些抗汞基因只有在汞浓度达到一定水平时才能诱导表达 (Schaefer et al., 2002, 2004)。最新研究证实,一种稻田土壤中广泛存在的专性厌氧菌 - *Hellobacterium modesticaldum* Ice1, 在光养过程和发酵过程中,均可以将二价汞还原为单质汞 (Grégoire et al., 2018)。该研究推测,在完全避光且缺少电子受体的情况下,微生物参与的发酵过程很可能是稻田土壤中二价汞的主要还原途径。然而,可惜的是,有关稻田土壤中汞的还原过程/影响因素/相关机理、参与汞还原过程的主要微生物群落以及汞还原过程对甲基化的影响,目前还鲜为人知。

4 汞的稳定同位素示踪技术

自然环境中汞有 7 种稳定同位素 (^{196}Hg 0.15%, ^{198}Hg 10.04%, ^{199}Hg 16.94%, ^{200}Hg 23.14%, ^{201}Hg 13.17%, ^{202}Hg 29.73%, ^{204}Hg 6.83%), 其组成比例是相对固定的。汞稳定同位素示踪技术分为两大类。第一类是人为添加单一富集稳定汞同位素标记化合物示踪技术, 第二类是自然界汞同位素质量和非质量分馏示踪技术。

第一类技术的原理是: 人为添加单一富集稳定汞同位素标记的化合物后(比如单一富集汞稳定同位素的无机汞或甲基汞), 改变了环境介质中原始的汞同位素组成, 使之与周围环境中相应汞化合物同位素组成产生明显差异, 且该差异随添加的汞同位素在环境中汞的物理、化学及生物过程中不断传递, 利用高精度电感耦合等离子质谱仪(ICP-MS)(或气相色谱联用电感耦合等离子质谱仪, GC-ICP-MS)分析样品中不同汞形态的同位素含量, 通过计算与周围环境中汞同位素含量的差异, 就可以获得发生迁移或转化的汞同位素的量, 进而准确计算汞化合物在环境中特定途径的迁移或转化率。因此, 单一富集稳定汞同位素示踪技术就成为一种研究环境介质中汞迁移、转化、归宿的理想手段。

目前, 单一富集稳定汞同位素示踪技术已被广泛应用于汞形态分析、陆地生态系统土壤-植物-大气间汞的交换过程及机理、水生生态系统中汞的迁移、转化、生物富集过程及机理等研究领域。其中, 2001 年美国 and 加拿大学者联合在加拿大艾安大略省西北试验湖区(ELA)开展的研究就是一个典型案例(Mercury Experiment To Assess Atmospheric Loading In Canada and the United States), 这些学者通过人工模拟降雨并添加单一稳定汞同位素(^{200}Hg 、 ^{198}Hg 和 ^{202}Hg)至试验区, 成功示踪了这一典型“汞敏感”生态系统-湖泊/河流生态系统中汞的迁移、转化、生物富集过程及机理, 该研究的系列研究成果已在环境领域多个国际著名期刊上发表, 如: PNAS(Harris et al., 2007)、Environ. Sci. Technol.(Hintelmann et al., 2002)等。作者所在研究团队已建立了 GC-ICP-MS 甲基汞同位素分析系统, 并利用汞同位素示踪技术对汞矿区稻田土壤汞的甲基化速率/去甲基化速率进行了测定; 同时, 还成功示踪了汞在土壤-植物-大气界面间的迁移过程及最终归宿。相关研究成果已经分别在 Environ. Pollut. (Zhao et al., 2016b) 和 Environ. Sci. Technol. (Meng et al.,

2018)发表。

由此可见, 与传统的研究方法相比, 利用单一稳定汞同位素示踪技术研究汞的关键形态转化过程具有无可比拟的优势。但是, 该技术也存在一定的局限性, 比如: 自然环境中同时存在多途径的汞的形态转化过程(如: 非生物和生物途径汞的还原、氧化、去甲基化等), 单一稳定汞同位素示踪技术确实可以提供实际环境中汞的单一途径化学行为证据, 但是, 该技术仍然无法将不同途径的汞的形态转化过程(如: 汞的光致还原 vs. 汞的微生物还原和甲基汞的生物降解 vs. 甲基汞的光降解等)进行有效区分。

第二类汞稳定同位素示踪技术是利用汞同位素的自然分馏特征来示踪汞的生物地球化学过程。近年来, 随着新一代多接受电感耦合等离子质谱仪(MC-ICP-MS)的开发应用以及环境介质汞预富集技术的进步, 天然环境样品中高精度的汞同位素组成分析越来越成熟和完善(冯新斌等, 2013)。2007 年, Bergquist 和 Blum(2007)在 Science 上发表文章, 首次阐述了水体二价汞(Hg^{2+})和甲基汞在光化学还原过程中存在显著的汞同位素质量分馏(mass dependent fractionation, MDF, 如 $\delta^{202}\text{Hg}$ 特征)和奇数汞同位素非质量分馏(mass independent fractionation, MIF, 如 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 和 $\Delta^{201}\text{Hg}$), 为地球科学和环境科学汞同位素研究开辟了新的方向。之后, 研究人员又在大气样品中发现了偶数汞同位素非质量分馏(如 $\Delta^{200}\text{Hg}$ 和 $\Delta^{204}\text{Hg}$)(Gratz et al., 2010; Chen et al., 2012)。通过实验室研究, 人们证实大气汞的氧化是造成偶数汞同位素非质量分馏的重要原因(Mead et al., 2013; Sun et al., 2016)。自此, 汞成为唯一具有“三维”(质量分馏、奇数汞同位素非质量分馏和偶数汞同位素非质量分馏)同位素示踪体系的重金属, 为汞的生物地球化学循环提供了更准确、更可靠甚至是排他性的研究手段(冯新斌等, 2013)。

利用汞同位素的质量分馏和非质量分馏特征能有效的定量环境中不同汞的生物地球化学过程的贡献份额。例如, Yuan 等(2019)在云南哀牢山开展森林植被与大气汞交换过程汞同位素分馏特征的研究, 证实叶片与大气汞的交换过程是双向的, 一方面叶片从大气吸收大气汞, 另一方面叶片向大气释放汞。该研究成功地利用植物叶片奇数汞同位素非质量分馏 $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$ 值, 结合植物叶片汞含量变化, 获得了植物叶片不同生长阶段叶片吸收大气汞的通量及叶片表面向大气再释放汞的通

量(Yuan et al., 2019),但传统的测定汞含量的方法,只能获得植物叶片与大气间汞的净交换通量值。

在稻田生态系统中,汞的形态转化过程往往是由多种生物地球化学过程共同作用的结果,传统测定含量变化的方法无法准确定量各种过程的贡献份额。比如,稻田土壤中气态单质汞(Hg^0)的产生主要包括:二价汞的微生物还原过程、二价汞的光致还原过程和甲基汞的光降解过程。由于在微生物还原过程中,汞同位素不会产生显著的奇数汞同位素非质量分馏(Zheng and Hintelmann, 2010),但在二价汞的光致还原过程和甲基汞的光降解过程中,奇数汞同位素会产生显著的非质量分馏,二价汞光致降解过程奇数汞同位素 $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$ 为 1,而甲基汞光降解过程 $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$ 为 1.36(Bergquist and Blum, 2007),因此,通过测定稻田生态系统单质汞(Hg^0)同位素质量和非质量分馏组成,可以获得 3 种过程占的比例。同样,稻田土壤甲基汞的去甲基化过程有微生物去甲基化和光降解去甲基化过程,可以通过测定土壤中不同形态汞的同位素组成,获得不同去甲基化作用的相对贡献份额。

运用汞同位素分馏特征定量汞的生物地球化学过程的前提是对各单一生物地球化学过程中汞同位素分馏规律的认知和准确测定环境中微量不同形态汞的同位素组成。近年来,汞同位素地球化学得到了快速的发展。通过实验室研究,人们发现一系列的汞的生物地球化学过程,如氧化/还原、甲基化/去甲基化、吸附/解吸附、挥发和蒸发等都能导致显著的汞同位素质量分馏(如: Bergquist and Blum, 2007; Zheng et al., 2007; Kritee et al., 2009; Zheng and Hintelmann, 2009; Sherman et al., 2010),而只有光致还原和光致氧化等少数的地球化学过程能导致显著的奇数和偶数汞同位素非质量分馏(Blum and Johnson, 2017)。因此,对稻田生态系统特定汞生物地球化学过程汞的同位素分馏特征进行深入研究尤为重要,如不同微生物甲基化过程汞的同位素分馏特征、不同微生物还原二价汞过程汞同位素分馏特征、水稻在吸收甲基汞和无机汞过程汞同位素分馏特征等。通过以上研究,能够把握稻田主要汞的生物地球化学过程汞同位素分馏特征,为应用汞同位素分馏特征示踪稻田汞的生物地球化学过程提供理论依据和数据支撑。但是,目前制约运用汞同位素分馏特征定量示踪地表环境生物地球化学过程的最大瓶颈是环境样品中不同形态汞含量非常低,缺乏准确测定环境样品不同形态汞同位素组成的方法,制约了汞同位素分馏特

征示踪环境过程方法的运用。

近年来,作者所在研究团队建立了环境样品不同形态汞的同位素采样、预富集和分析方法。比如,建立了利用活性炭采样管预富集大气中痕量汞,测定大气气态单汞同位素的方法(Fu et al., 2014);建立了土壤不同形态汞(Yin et al., 2013)和 水体不同形态汞同位素测定方法(Li et al., 2019);建立了土壤中微量甲基汞同位素(Qin et al., 2018)和植物样品中甲基汞同位素测定方法(Li et al., 2017)。这些基础研究为利用汞同位素组成示踪稻田多界面过程汞的形态转化过程奠定了坚实的基础。

5 展望

我国稻田土壤汞污染形势严峻,汞污染区稻米甲基汞污染是一个普遍的现象。稻田作为陆地生态系统重要的甲基汞“源”,是甲基汞向陆地食物链迁移的潜在途径。我国多数汞矿山分布于贵州、湖南、重庆、云南和陕西南部等水稻种植区,稻米是当地居民的主食。在经济快速发展的同时,我国已成为全球最大的汞生产国、使用国和排放国,导致我国大气汞含量明显高于欧美等发达国家和地区(Fu et al., 2012)。大气中高浓度的汞一旦沉降至水稻种植区,将有可能造成大范围的稻米甲基汞污染。水稻是世界上最主要的粮食作物之一,全球一半以上的人口以稻米为主食,我国水稻种植面积约占全球 50%,近三分之二的人口以稻米为主食。研究表明,食用稻米已成为我国南方内陆农村居民人体甲基汞暴露的主要途径(Feng et al., 2008; Zhang et al., 2010a; 冯新斌等, 2013; Li et al., 2015, 2017; Du et al., 2018; 李平等, 2019),汞污染局部区域居民日甲基汞暴露量高达 $1.8 \mu\text{g}/\text{kg}$ 每公斤体重(Qiu et al., 2008),超出美国环境保护署建议的食用标准近 200 倍(USEPA, 1997),这是我国有异于西方发达国家的重要之处(西方发达国家人体甲基汞暴露的主要途径为食用鱼、贝类等水产品)。居民食用甲基汞污染的稻米所导致甲基汞暴露健康风险不容忽视,应引起人们的高度重视。因此,解决稻米甲基汞污染问题,将是我国汞污染区农业生态恢复亟需解决的关键问题之一,也是汞污染区环境安全问题的重大需求。

只有弄清楚稻田土壤中汞的关键形态转化过程、影响因素及相关机理,才有可能在寻求减少水稻对汞的吸收、富集的方法和技术等方面取得突破,以实现汞污染区农业绿色生产和降低汞污染区

居民汞暴露风险。然而,稻田生态系统汞的关键形态转化过程,目前还不清楚,这严重制约了人们对表生环境中汞的生物有效性、地球化学行为与循环机制的深入认识,也给稻田土壤汞污染防治与修复工作带来了极大的挑战。基于以上考虑,未来迫切需要在以下 4 方面开展研究工作:①稻田土壤中汞的甲基化过程、影响因素及参与汞甲基化的主要微生物群落;②典型汞矿区稻田土壤中汞的形态分布特征与和参与甲基化反应的主要汞形态的识别;③稻田土壤中汞的还原过程及对甲基化的影响;④稻田生态系统汞的同位素分馏特征及汞的生物地球化学过程定量识别。通过上述研究,有望在稻田生态系统多界面过程汞的形态转化及同位素分馏方面取得重大突破,为某些典型区域表生环境中汞的次生富集与生物放大机制认识提供重要的理论依据,研究成果将为治理和修复汞污染稻田提供理论依据和科学指导。

参考文献 (References):

Amyot M, Mierle G, Lean D, McQueen D J. 1997. Effect of solar radiation on the formation of dissolved gaseous mercury in temperate lakes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(5): 975-987

Appleton J D, Weeks J M, Calvez J P S, Beinhoff C. 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(2-3): 198-211

Bae H S, Dierberg F E, Ogram A. 2014. Syntrophs dominate sequences associated with the mercury methylation-related gene *hgcA* in the water conservation areas of the Florida Everglades. *Applied and Environmental Microbiology*, 80(20): 6517-6526

Bae H S, Holmes M E, Chanton J P, Reddy K R, Ogram A. 2015. Distribution, activities, and interactions of methanogens and sulfate-reducing prokaryotes in the Florida Everglades. *Applied and Environmental Microbiology*, 81(21): 7431-7442

Bao Q L, Xiao K Q, Chen Z, Yao H Y, Zhu Y G. 2014. Methane production and methanogenic archaeal communities in two types of paddy soil amended with different amounts of rice straw. *FEMS Microbiology Ecology*, 88(2): 372-385

Bergquist B A, Blum J D. 2007. Mass-dependent and-independent fractionation of Hg isotopes by photoreduction in aquatic systems. *Science*, 318(5849): 417-420

Blum J D, Johnson M W. 2017. Recent developments in mercury stable isotope analysis. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 82(1): 733-757

Bravo A G, Bouchet S, Guédron S, Amouroux D, Dominik J, Zopfi J. 2015. High methylmercury production under ferruginous conditions in sediments impacted by sewage treatment plant discharges. *Water Research*, 80: 245-255

Bravo A G, Loizeau J L, Dranguet P, Makri S, Björn E, Ungureanu V

G, Slaveykova V I, Cosio C. 2016. Persistent Hg contamination and occurrence of Hg-methylating transcript (*hgcA*) downstream of a chlor-alkali plant in the Olt River (Romania). *Environmental Science and Pollution Research*, 23(11): 10529-10541

Brombach C C, Manorut P, Kolambage-Dona P P P, Ezzeldin M F, Chen B, Corns W T, Feldmann J, Krupp E M. 2017. Methylmercury varies more than one order of magnitude in commercial European rice. *Food Chemistry*, 214: 360-365

Chen J B, Hintelmann H, Feng X B, Dimock B. 2012. Unusual fractionation of both odd and even mercury isotopes in precipitation from Peterborough, ON, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 90: 33-46

Cheng J P, Zhao W C, Wang Q, Liu X J, Wang W H. 2013. 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 and Pharmacology*, 35(3): 388-394

Christensen G A, Wymore A M, King A J, Podar M, Hurt Jr R A, Santillan E U, Soren A, Brandt C C, Brown S D, Palumbo A V, Wall J D, Gilmour C C, Elias D A. 2016. Development and validation of broad-range qualitative and clade-specific quantitative molecular probes for assessing mercury methylation in the environment. *Applied and Environmental Microbiology*, 82(19): 6068-6078

Clarkson T W. 1993. Mercury: Major issues in environmental health. *Environmental Health Perspectives*, 100: 31-38

Cui W B, Liu G L, Bezerra M, Lagos D A, Li Y B, Cai Y. 2017. Occurrence of methylmercury in rice-based infant cereals and estimation of daily dietary intake of methylmercury for infants. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 65(44): 9569-9578

Du B Y, Feng X B, Li P, Yin R S, Yu B, Sonke J E, Guinot B, Anderson C W N, Maurice L. 2018. Use of mercury isotopes to quantify mercury exposure sources in inland populations, China. *Environmental Science & Technology*, 52(9): 5407-5416

Feng X B, Li P, Qiu G L, Wang S F, Li G H, Shang L H, Meng B, Jiang H M, Bai W Y, Li Z G, Fu X W. 2008. Human exposure to methylmercury through rice intake in mercury mining areas, Guizhou province, China. *Environmental Science & Technology*, 42(1): 326-332

Feng X B, Meng B, Yan H Y, Fu X W, Yao H, Shang L H. 2018. Biogeochemical cycle of mercury in reservoir systems in Wujiang river basin, southwest China. Singapore: Springer

Fu J J, Zhou Q F, Liu J M, Liu W, Wang T, Zhang Q H, Jiang G B. 2008. High levels of heavy metals in rice (*Oryza sativa* L.) from a typical E-waste recycling area in southeast China and its potential risk to human health. *Chemosphere*, 71(7): 1269-1275

Fu X W, Feng X B, Sommar J, Wang S F. 2012. A review of studies on atmospheric mercury in China. *Science of the Total Environment*, 421-422: 73-81

Fu X W, Heimbürger L E, Sonke J E. 2014. Collection of atmospheric gaseous mercury for stable isotope analysis using iodine-and chlorine-impregnated activated carbon traps. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 29(5): 841-852

Gilmour C C, Podar M, Bullock A L, Graham A M, Brown S D, Some-

- nahally A C, Johs A, HurtJr R A, Bailey K L, Elias D A. 2013. Mercury methylation by novel microorganisms from new environments. *Environmental Science & Technology*, 47 (20): 11810–11820
- Gofñi-Urriza M, Corsellis Y, Lancelleur L, Tessier E, Gury J, Monperrus M, Guyoneaud R. 2015. Relationships between bacterial energetic metabolism, mercury methylation potential, and *hgcA/hgcB* gene expression in *Desulfovibrio dechloroacetivorans* BerOc1. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(18): 13764–13771
- Gratz L E, Keeler G J, Blum J D, Sherman L S. 2010. Isotopic composition and fractionation of mercury in Great Lakes precipitation and ambient air. *Environmental Science & Technology*, 44(20): 7764–7770
- Graydon J A, Louis V L S, Lindberg S E, Hintelmann H, Krabbenhoft D P. 2006. Investigation of mercury exchange between forest canopy vegetation and the atmosphere using a new dynamic chamber. *Environmental Science & Technology*, 40(15): 4680–4688
- Grégoire D S, Lavoie N C, Poulain A J. 2018. Heliobacteria reveal fermentation as a key pathway for mercury reduction in anoxic environments. *Environmental Science & Technology*, 52(7): 4145–4153
- Grégoire D S, Poulain A J. 2016. A physiological role for Hg^{II} during phototrophic growth. *Nature Geoscience*, 9(2): 121–125
- Grosskopf R, Janssen P H, Liesack W. 1998. Diversity and structure of the methanogenic community in anoxic rice paddy soil microcosms as examined by cultivation and direct 16S rRNA gene sequence retrieval. *Applied and Environmental Microbiology*, 64(3): 960–969
- Harris R C, Rudd J W M, Amyot M, Babiarz C L, Beaty K G, Blanchfield P J, Bodaly R A, Branfireun B A, Gilmour C C, Graydon J A, Heyes A, Hintelmann H, Hurley J P, Kelly C A, Krabbenhoft D P, Lindberg S E, Mason R P, Paterson M J, Podemski C L, Robinson A, Sandilands K A, Southworth G R, Louis V L S, Tate M T. 2007. Whole-ecosystem study shows rapid fish-mercury response to changes in mercury deposition. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 104(42): 16586–16591
- Hintelmann H, Harris R, Heyes A, Hurley J P, Kelly C A, Krabbenhoft D P, Lindberg S, Rudd J W M, Scott K J, St Louis V L. 2002. Reactivity and mobility of new and old mercury deposition in a boreal forest ecosystem during the first year of the METAALICUS study. *Environmental Science & Technology*, 36(23): 5034–5040
- Hori T, Müller A, Igarashi Y, Conrad R, Friedrich M W. 2010. Identification of iron-reducing microorganisms in anoxic rice paddy soil by ^{13}C -acetate probing. *The ISME Journal*, 4(2): 267–278
- Horvat M, Nolde N, Fajon V, Jereb V, Logar M, Lojen S, Jacimovic R, Falnoga L, Qu L Y, Faganeli J, Drobne D. 2003. Total mercury, methylmercury and selenium in mercury polluted areas in the province Guizhou, China. *Science of the Total Environment*, 304 (1–3): 231–256
- Hu H Y, Lin H, Zheng W, Tomanicek S J, Johs A, Feng X B, Elias D A, Liang L Y, Gu B H. 2013. Oxidation and methylation of dissolved elemental mercury by anaerobic bacteria. *Nature Geoscience*, 6(9): 751–754
- Jonsson S, Skjellberg U, Nilsson M B, Westlund P O, Shchukarev A, Lundberg E, Bjorn E. 2012. Mercury methylation rates for geochemically relevant Hg^{II} species in sediments. *Environmental Science & Technology*, 46(21): 11653–11659
- Krisnayanti B D, Anderson C W N, Utomo W H, Feng X B, Handayanto E, Mudarisna N, Ikram H, Khususiah. 2012. Assessment of environmental mercury discharge at a four-year-old artisanal gold mining area on Lombok Island, Indonesia. *Journal of Environmental Monitoring*, 14(10): 2598–2607
- Kritee K, Barkay T, Blum J D. 2009. Mass dependent stable isotope fractionation of mercury during *mer* mediated microbial degradation of monomethylmercury. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(5): 1285–1296
- Kwon S Y, Selin N E, Giang A, Karplus V J, Zhang D. 2018. Present and future mercury concentrations in Chinese rice: Insights from modeling. *Global Biogeochemical Cycles*, 32(3): 437–462
- Lenka M, Panda K K, Panda B B. 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 and Toxicology*, 22(2): 195–202
- Li B, Shi J B, Wang X, Meng M, Huang L, Qi X L, He B, Ye Z H. 2013a. 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 K, Lin C J, Yuan W, Sun G Y, Fu X W, Feng X B. 2019. An improved method for recovering and preconcentrating mercury in natural water samples for stable isotope analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 34(11): 2303–2313
- Li P, Du B Y, Maurice L, Laffont L, Lagane C, Point D, Sonke J E, Yin R S, Lin C J, Feng X B. 2017. Mercury isotope signatures of methylmercury in rice Samples from the Wanshan mercury mining area, China: Environmental implications. *Environmental Science & Technology*, 51(21): 12321–12328
- Li P, Feng X B, Chan H M, Zhang X F, Du B Y. 2015. Human body burden and dietary methylmercury intake: The relationship in a rice-consuming population. *Environmental Science & Technology*, 49 (16): 9682–9689
- Li P, Feng X B, Qiu G L, Shang L H, Wang S F. 2008. Mercury exposure in the population from Wuchuan mercury mining area, Guizhou, China. *Science of the Total Environment*, 395 (2–3): 72–79
- Li P, Feng X B, Shang L H, Qiu G L, Meng B, Zhang H, Guo Y N, Liang P. 2011. Human co-exposure to mercury vapor and methylmercury in artisanal mercury mining areas, Guizhou, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 74(3): 473–479
- Li S X, Zhou L F, Wang H J, Liang Y G, Hu J X, Chang J B. 2009. Feeding habits and habitats preferences affecting mercury bioaccumulation in 37 subtropical fish species from Wujiang River, China. *Ecotoxicology*, 18(2): 204–210
- Li S X, Zhou L F, Wang H J, Xiong M H, Yang Z, Hu J X, Liang Y G, Chang J B. 2013b. Short-term impact of reservoir impoundment on the patterns of mercury distribution in a subtropical aquatic ecosystem, Wujiang River, southwest China. *Environmental Science*

- and Pollution Research, 20(7): 4396–4404
- Liang P, Feng X B, Zhang C, Zhang J, Cao Y C, You Q Z, Leung A O W, Wong M H, Wu S C. 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
- Lin H, Morrell-Falvey J L, Rao B, Liang L Y, Gu B H. 2014. Coupled mercury-cell sorption, reduction, and oxidation on methylmercury production by *Geobacter sulfurreducens* PCA. Environmental Science & Technology, 48(20): 11969–11976
- Lindberg S, Bullock R, Ebinghaus R, Engstrom D, Feng X B, Fitzgerald W, Pirrone N, Prestbo E, Seigneur C. 2007. A synthesis of progress and uncertainties in attributing the sources of mercury in deposition. Ambio: A Journal of the Human Environment, 36(1): 19–32
- Lindqvist O, Johansson K, Bringmark L, Timm B, Aastrup M, Andersson A, Hovsenius G, Håkanson L, Iverfeldt Å, Meili M. 1991. Mercury in the Swedish environment-recent research on causes, consequences and corrective methods. Water, Air, and Soil Pollution, 55(1–2): xi–261
- Liu B, Yan H Y, Wang C P, Li Q H, Guédron S, Spangenberg J E, Feng X B, Dominik J. 2012. Insights into low fish mercury bioaccumulation in a mercury-contaminated reservoir, Guizhou, China. Environmental Pollution, 160: 109–117
- Liu Y R, Johs A, Bi L, Lu X, Hu H W, Sun D, He J Z, Gu B H. 2018. Unraveling microbial communities associated with methylmercury production in paddy soils. Environmental Science & Technology, 52(22): 13110–13118
- Liu Y R, Yu R Q, Zheng Y M, He J Z. 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(9): 2874–2879
- Liu Y R, Zheng Y M, Zhang L M, He J Z. 2014b. Linkage between community diversity of sulfate-reducing microorganisms and methylmercury concentration in paddy soil. Environmental Science and Pollution Research, 21(2): 1339–1348
- Lucotte M, Schetagne R, Thérien N, Langlois C, Tremblay A. 1999. Mercury in the biogeochemical cycle-Natural environments and hydroelectric reservoirs of Northern Québec (Canada). Berlin Heidelberg: Springer
- Marvin-DiPasquale M, Lutz M A, Brigham M E, Krabbenhoft D P, Aiken G R, Orem W H, Hall B D. 2009. Mercury cycling in stream ecosystems. 2. Benthic methylmercury production and bed sediment-pore water partitioning. Environmental Science & Technology, 43(8): 2726–2732
- Mead C, Lyons J R, Johnson T M, Anbar A D. 2013. Unique Hg stable isotope signatures of compact fluorescent lamp-sourced Hg. Environmental Science & Technology, 47(6): 2542–2547
- Meng B, Feng X B, Qiu G L, Anderson C W N, Wang J X, Zhao L. 2014. Localization and speciation of mercury in brown rice with implications for pan-Asian public health. Environmental Science & Technology, 48(14): 7974–7981
- Meng B, Feng X B, Qiu G L, Cai Y, Wang D Y, Li P, Shang L H, Sommar J. 2010. Distribution patterns of inorganic mercury and methylmercury in tissues of rice (*Oryza sativa* L.) plants and possible bioaccumulation pathways. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 58(8): 4951–4958
- Meng B, Feng X B, Qiu G L, Liang P, Li P, Chen C X, Shang L H. 2011. The process of methylmercury accumulation in rice (*Oryza sativa* L.). Environmental Science & Technology, 45(7): 2711–2717
- Meng B, Feng X B, Qiu G L, Wang D Y, Liang P, Li P, Shang L H. 2012. Inorganic mercury accumulation in rice (*Oryza sativa* L.). Environmental Toxicology and Chemistry, 31(9): 2093–2098
- Meng B, Li Y B, Cui W B, Jiang P, Liu G L, Wang Y M, Richards J, Feng X B, Cai Y. 2018. Tracing the uptake, transport, and fate of mercury in Sawgrass (*Cladium jamaicense*) in the Florida Everglades using a multi-isotope technique. Environmental Science & Technology, 52(6): 3384–3391
- 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 and Plant Nutrition, 28(4): 523–534
- Parks J M, Johs A, Podar M, Bridou R, Hurt Jr R A, Smith S D, Tomanicek S J, Qian Y, Brown S D, Brandt C C, Palumbo A V, Smith J C, Wall J D, Elias D A, Liang L Y. 2013. The genetic basis for bacterial mercury methylation. Science, 339(6125): 1332–1335
- Pataranawat P, Parkpian P, Polprasert C, Delaune R D, Jugsujinda A. 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(8): 1081–1093
- Peng X Y, Liu F J, Wang W X, Ye Z H. 2012. Reducing total mercury and methylmercury accumulation in rice grains through water management and deliberate selection of rice cultivars. Environmental Pollution, 162: 202–208
- Qin C Y, Chen M, Yan H Y, Shang L H, Yao H, Li P, Feng X B. 2018. Compound specific stable isotope determination of methylmercury in contaminated soil. Science of the Total Environment, 644: 406–412
- Qiu G L, Feng X B, Li P, Wang S F, Li G H, Shang L H, Fu X W. 2008. Methylmercury accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) grown at abandoned mercury mines in Guizhou, China. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 56(7): 2465–2468
- Qiu G L, Feng X B, Meng B, Sommar J, Gu C H. 2012. Environmental geochemistry of an active Hg mine in Xunyang, Shaanxi Province, China. Applied Geochemistry, 27(12): 2280–2288
- Qiu G L, Feng X B, Wang S F, Shang L H. 2006. Environmental contamination of mercury from Hg-mining areas in Wuchuan, northeastern Guizhou, China. Environmental Pollution, 142(3): 549–558
- Ranchou-Peyruse M, Monperrus M, Bridou R, Duran R, Amouroux D, Salvado J C, Guyoneaud R. 2009. Overview of mercury methylation capacities among anaerobic bacteria including representatives of the sulphate-reducers: Implications for environmental studies. Geomicrobiology Journal, 26(10): 1005–1015

- crobiology Journal, 26(1): 1-8
- Rothenberg S E, Feng X B. 2012. Mercury cycling in a flooded rice paddy. Journal of Geophysical Research: Biogeosciences, 117 (G3): G03003
- Sarkar A, Aronson K J, Patil S, Hugar L B, Vanloon G W. 2012. Emerging health risks associated with modern agriculture practices: A comprehensive study in India. Environmental Research, 115: 37-50
- Schaefer J K, Kronberg R M, Morel F M M, Skjellberg U. 2014. Detection of a key Hg methylation gene, *hgcA*, in wetland soils. Environmental Microbiology Reports, 6(5): 441-447
- Schaefer J K, Letowski J, Barkay T. 2002. Mer-mediated resistance and volatilization of Hg(II) under anaerobic conditions. Geomicrobiology Journal, 19(1): 87-102
- Schaefer J K, Yagi J, Reinfelder J R, Cardona T, Ellickson K M, Tel-Or S, Barkay T. 2004. Role of the bacterial organomercury lyase (MerB) in controlling methylmercury accumulation in mercury-contaminated natural waters. Environmental Science & Technology, 38 (16): 4304-4311
- Sherman L S, Blum J D, Johnson K P, Keeler G J, Barres J A, Douglas T A. 2010. Mass-independent fractionation of mercury isotopes in Arctic snow driven by sunlight. Nature Geoscience, 3(3): 173-177
- Stein E D, Cohen Y, Winer A M. 1996. Environmental distribution and transformation of mercury compounds. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 26(1): 1-43
- Stubner S, Meuser K. 2000. Detection of *Desulfotomaculum* in an Italian rice paddy soil by 16S ribosomal nucleic acid analyses. FEMS Microbiology Ecology, 34(1): 73-80
- Sun G Y, Sommar J, Feng X B, Lin C J, Ge M F, Wang W G, Yin R S, Fu X W, Shang L H. 2016. Mass-dependent and-independent fractionation of mercury isotope during gas-phase oxidation of elemental mercury vapor by atomic Cl and Br. Environmental Science & Technology, 50(17): 9232-9241
- Taylor H, Appleton J D, Lister R, Smith B, Chitamwebwa D, Mkumbo O, Machiwa J F, Tesha A L, Beinhoff C. 2005. Environmental assessment of mercury contamination from the Rwamagasa artisanal gold mining centre, Geita District, Tanzania. Science of the Total Environment, 343(1-3): 111-133
- Ullrich S M, Tanton T W, Abdrashitova S A. 2001. Mercury in the aquatic environment: A review of factors affecting methylation. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 31(3): 241-293
28. USEPA. 1997. Mercury study report to Congress. EPA-452/R-97-003, U. S. Environmental Protection Agency: Washington, DC
- Vishnivetskaya T A, Hu H Y, Van Nostrand J D, Wymore A M, Xu X H, Qiu G L, Feng X B, Zhou J Z, Brown S D, Brandt C C, Podar M, Gu B H, Elias D A. 2018. Microbial community structure with trends in methylation gene diversity and abundance in mercury-contaminated rice paddy soils in Guizhou, China. Environmental Science: Processes & Impacts, 20(4): 673-685
- Wang H Y, Stuanes A O. 2003. Heavy metal pollution in air-water-soil-plant system of Zhuzhou city, Hunan province, China. Water, Air, and Soil Pollution, 147(1-4): 79-107
- Wang X, Ye Z H, Li B, Huang L N, Meng M, Shi J B, Jiang G B. 2014. Growing rice aerobically markedly decreases mercury accumulation by reducing both Hg bioavailability and the production of Me-Hg. Environmental Science & Technology, 48(3): 1878-1885
- Whalin L, Kim E H, Mason R. 2007. Factors influencing the oxidation, reduction, methylation and demethylation of mercury species in coastal waters. Marine Chemistry, 107(3): 278-294
- WHO. 1991. Inorganic mercury. Environmental health criteria 118. Geneva: International Program on Chemical Safety, World Health Organization
- Wiatrowski H A, Ward P M, Barkay T. 2006. Novel reduction of mercury(II) by mercury-sensitive dissimilatory metal reducing bacteria. Environmental Science & Technology, 40(21): 6690-6696
- Xu X H, Lin Y, Meng B, Feng X B, Xu Z D, Jiang Y P, Zhou W L, Hu Y H, Qiu G L. 2018. The impact of an abandoned mercury mine on the environment in the Xiushan region, Chongqing, south-western China. Applied Geochemistry, 88: 267-275
- Yin R S, Feng X B, Wang J X, Bao Z D, Yu B, Chen J B. 2013. Mercury isotope variations between bioavailable mercury fractions and total mercury in mercury contaminated soil in Wanshan Mercury Mine, SW China. Chemical Geology, 336: 80-86
- Yu R Q, Flanders J R, Mack E E, Turner R, Mirza M B, Barkay T. 2012. Contribution of coexisting sulfate and iron reducing bacteria to methylmercury production in freshwater river sediments. Environmental Science & Technology, 46(5): 2684-2691
- Yuan W, Sommar J, Lin C J, Wang X, Li K, Liu Y, Zhang H, Lu Z Y, Wu C S, Feng X B. 2019. Stable isotope evidence shows re-emission of elemental mercury vapor occurring after reductive loss from foliage. Environmental Science & Technology, 53(2): 651-660
- Zarcinas B A, Pongsakul P, McLaughlin M J, Cozens G. 2004. Heavy metals in soils and crops in southeast Asia 2. Thailand. Environmental Geochemistry and Health, 26(3-4): 359-371
- Zhang H, Feng X B, Larssen T, Qiu G L, Vogt R D. 2010a. In inland China, rice, rather than fish is the major pathway for methylmercury exposure. Environmental Health Perspectives, 118(9): 1183-1188
- Zhang H, Feng X B, Larssen T, Shang L H, Li P. 2010b. Bioaccumulation of methylmercury versus inorganic mercury in rice (*Oryza sativa* L.) grain. Environmental Science & Technology, 44(12): 4499-4504
- Zhang T, Kim B, Levard C, Reinsch B C, Lowry G V, Deshusses M A, Hsu-Kim H. 2012. Methylation of mercury by bacteria exposed to dissolved, nanoparticulate, and microparticulate mercuric sulfides. Environmental Science & Technology, 46(13): 6950-6958
- Zhang T, Kucharzyk K H, Kim B, Deshusses M A, Hsu-Kim H. 2014. Net methylation of mercury in estuarine sediment microcosms amended with dissolved, nanoparticulate, and microparticulate mercuric sulfides. Environmental Science & Technology, 48(16): 9133-9141
- Zhao J Y, Ye Z H, Zhong H. 2018. Rice root exudates affect microbial methylmercury production in paddy soils. Environmental Pollution, 242: 1921-1929

Zhao L, Anderson C W N, Qiu G L, Meng B, Wang D Y, Feng X B. 2016a. Mercury methylation in paddy soil: Source and distribution of mercury species at a Hg mining area, Guizhou Province, China. *Biogeosciences*, 13(8): 2429–2440

Zhao L, Qiu G L, Anderson C W N, Meng B, Wang D Y, Shang L H, Yan H Y, Feng X B. 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

Zheng W, Foucher D, Hintelmann H. 2007. Mercury isotope fractionation during volatilization of Hg(0) from solution into the gas phase. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 22(9): 1097–1104

Zheng W, Hintelmann H. 2009. Mercury isotope fractionation during photoreduction in natural water is controlled by its Hg/DOC ratio. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(22): 6704–6715

Zheng W, Hintelmann H. 2010. Isotope fractionation of mercury during its photochemical reduction by low-molecular-weight organic compounds. *The Journal of Physical Chemistry A*, 114(12): 4246–4253

Zhu W, Song Y, Adediran G A, Jiang T, Reis A T, Pereira E, Skyllberg U, Björn E. 2018. Mercury transformations in resuspended contaminated sediment controlled by redox conditions, chemical speciation and sources of organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 220: 158–179

冯新斌, 陈玖斌, 付学吾, 胡海燕, 李平, 仇广乐, 闫海鱼, 尹润生, 张华, 朱伟. 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): 503–530

冯新斌. 2015. 乌江流域水库汞的生物地球化学过程及环境效应. 北京: 科学出版社

李平, 陈敏, 王波. 2019. 中国居民甲基汞暴露的来源和健康风险. *矿物岩石地球化学通报*, 38(4): 725–728

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

(本文责任编辑:刘莹;英文审校:肖保华)



• 亮点速读 •

下地幔条件下富水斯石英稳定性的证据

地球内部水的分配和运输取决于含水相的稳定性。地幔转换带被普遍认为是重要的储水库,因为它的主要组成矿物瓦德利石和林伍德石都可以含有百分之一数量级质量的 H₂O。水可以被运输到地幔转换带以下深度的程度取决于俯冲板片中含水相的载水能力。斯石英是俯冲洋壳中的重要矿物,但其在下地幔条件的含水能力仍然存在争议。

为了研究这一问题,美国卡耐基研究所地球物理实验室和中国北京高压中心的科学家利用金刚石压砧将斯石英在含水环境下加压到 27 ~ 58 MPa,利用激光加热达到 1 240 ~ 1 835 K,并进行原位的同步辐射 X 衍射分析。实验结果表明,斯石英的单元晶胞体积在含水条件下合成的产物比在无水条件下合成的产物大 2.3% ~ 5.0%。

作者认为,即使在沿着地幔地热梯度的温度条件下,斯石英也有可能 在晶体结构中含有百分之一数量级质量的 H₂O。结合目前的俯冲速率、俯冲带长度和地壳厚度方面的研究成果,作者估算如果俯冲的斯石英携带 2% 质量的 H₂O,在地质历史时期富水斯石英可以携带 0.75 个全球海洋质量的 H₂O 进入下地幔。因此,斯石英是下地幔水传输和水储存的关键相。

[这一成果发表在国际著名科学期刊 PNAS 上:Lin Y, Hu Q, Meng Y, Walter M, Mao H K. 2019. Evidence for the stability of ultrahydrous stishovite in Earth’s lower mantle. *Proceedings to the National Academy of Sciences*. doi: 10.1073/pnas.1914295117.]

(夏群科 编译)