

有机肥对水稻中汞/甲基汞累积的影响^①

卞永荣^{1,2,3}, 朱波^{1*}, 程虎^{2,3}, 谷成刚³, 宋洋³, 杨兴伦³,
王芳³, 叶茂³, 蒋新³

(1 中国科学院水利部成都山地灾害与环境研究所, 中国科学院山地表生过程与生态调控重点实验室, 成都 610041;

2 中国科学院大学, 北京 100049; 3 中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室(南京土壤研究所), 南京 210008)

摘要: 稻米对甲基汞的累积危害居民身体健康。本文通过施用厌氧腐熟有机肥的盆栽试验, 探讨有机肥施用对水稻中汞-甲基汞累积的影响。结果表明, 有机肥施用水稻土中甲基汞含量显著增加, 对照(10.43 $\mu\text{g}/\text{kg}$)<1% 豆饼粉肥(16.80 $\mu\text{g}/\text{kg}$)<1% 鱼粉肥(24.10 $\mu\text{g}/\text{kg}$)<2% 豆饼粉肥(33.53 $\mu\text{g}/\text{kg}$)<2% 鱼粉肥(38.46 $\mu\text{g}/\text{kg}$), 可能是施加有机肥后, 增加了土壤微生物数量, 提高了酶活性, 导致水稻土中甲基汞含量增加。有机肥施用后, 水稻不同部位总汞累积差异显著, 根部最高(2 812.83 $\mu\text{g}/\text{kg}$), 其次是糙米(336.78 $\mu\text{g}/\text{kg}$)和茎叶(300.44 $\mu\text{g}/\text{kg}$)。有机肥施用后, 水稻不同部位累积甲基汞的能力不同, 表现为糙米(180.06 $\mu\text{g}/\text{kg}$)>根(59.71 $\mu\text{g}/\text{kg}$)>茎叶(38.97 $\mu\text{g}/\text{kg}$)。不同有机肥的施用均增加籽粒中甲基汞的含量, 与对照相比, 各处理增加量表现为 1% 豆饼粉肥(16.1%)<1% 鱼粉肥(19.3%)<2% 豆饼粉肥(41.5%)<2% 鱼粉肥(57.9%)。同时稻米中甲基汞含量与水稻土中甲基汞含量呈正相关关系。有机肥施用增加汞污染土壤水稻中汞与甲基汞累积, 其可为合理施肥提供科学依据和理论指导。

关键词: 汞; 甲基汞; 水稻; 有机肥; 水稻土

中图分类号: X131.3 文献标识码: A

汞在环境中分布广泛, 具有生物富集和生物放大等特性, 呈现不同的赋存形态, 其中甲基汞具有神经毒性。由于水生食物链中甲基汞易于生物放大, 尤其是食物链顶端鱼类^[1-2], 因此通常情况下水产品, 如鱼和贝壳等被看作是甲基汞重要的污染暴露途径。而在汞污染土壤环境中, 农作物如稻米会累积甲基汞而严重影响农产品质量安全, 可能对诸如我国贵州矿区以大米为主食的居民身体健康造成危害, 如诱发胎儿神经发育缺陷^[3-6]。调查研究显示, 汞矿区农产品中总汞含量达到 260 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 可食部分超过国家标准 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 由于水稻生长在淹水和厌氧环境中, 稻米对水稻土中甲基汞的生物累积含量也比较高, 平均含量为 4.2 ~ 18 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 如清镇稻米的甲基汞含量甚至达到 41.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 严重威胁人体健康^[7-9]。虽然甲基汞在稻米中含量通常比鱼类低 10 倍^[3, 4, 9-10], 但稻米是亚洲和其他一些地区的主要粮食作物(2012 年, 全球水稻种植总量为 1.63 亿 hm^2), 全球大米产量为 7.29 亿 t, 其

中 90% 在亚洲生产(FAO, 2013), 基于汞污染水稻土种植的水稻, 其甲基汞摄入量可能与鱼类相当。

水稻土长期淹水缺氧环境为微生物汞甲基化提供条件, 其中汞甲基化受微生物(如硫酸还原菌和产甲烷菌等)、有机质和硫等影响, 并且半胱氨酸影响甲基汞向稻米转运^[11]。有机肥能够改良土壤结构, 肥效长, 并且有机质矿化分解过程中形成许多可溶性硫化物, 进而与汞发生络合, 影响无机汞生物有效性。有研究报道, 汞的络合作用能够降低无机汞的生物有效性^[12], 从而减少微生物汞甲基化过程^[13-15]; 但也有相反报道, 当汞与可溶性小分子量硫化物(如半胱氨酸)络合时, 显著提高无机汞的吸收和汞甲基化能力^[16-17]。

近年来, 由于稻米中大量甲基汞累积, 受汞污染的农田土壤成为汞研究的一个新热点^[18]。然而, 有机肥施用影响水稻土中汞的形态转化和生物有效性, 特别是厌氧腐熟有机肥含有大量还原性硫对土壤中

基金项目: 国家自然科学基金项目(41271464)、江苏省自然科学基金项目(BK20131463)、中国科学院战略性先导科技专项(XDA05050506)和中国科学院前沿科学重点研究计划项目(QYZDJ-SSW-DQC035)资助。

* 通讯作者(bzhu@imde.ac.cn)

作者简介: 卞永荣(1974—), 男, 江苏姜堰人, 助理研究员, 博士研究生, 主要研究方向为环境化学与污染控制。E-mail: yrbian@issas.ac.cn

汞甲基化影响的研究鲜有报道。以及前期研究表明,可溶性有机质在汞生物地球化学循环过程中扮演着重要角色^[19]。本研究主要是探讨节水灌溉自然落干、选用厌氧腐熟豆饼粉肥与鱼粉肥对土壤中汞形态转化以及对水稻不同部位总汞和甲基汞累积的影响,为合理施肥提供科学依据和理论指导。

1 材料与方法

1.1 有机肥选用

有机肥选用活性硫含量较高的豆饼粉和鱼粉,其中豆饼粉质量组成:蛋白质 45%,脂 0.8%,碳水化合物 33.2%,纤维素 6.5%,碳、氮和硫分别是 39.0%、4.86% 和 0.329%;鱼粉质量组成:蛋白质 60%,脂肪 10%,灰分约 20%,碳、氮和硫分别是 43.2%、11.6% 和 1.11%。

1.2 污染土壤制备

采集湖南桂阳水稻田红壤表土,风干过 2 mm 筛,土壤基本理化性质为 pH 6.2(土水比 1:2.5),矿物含量 67.4%(>2 μm)和 32.6%(<2 μm),阳离子交换量(CEC)14.9 cmol/kg,有机质 38 g/kg,硫 0.8 g/kg,全氮 1.42 g/kg,总磷 0.42 g/kg^[20],总汞 0.36 mg/kg。添加氯化汞制备模拟污染土,其中汞含量达 10 mg/kg。

1.3 盆栽试验

盆栽试验过程中,豆饼肥和鱼粉肥施入前须经腐熟处理。豆饼肥/鱼粉肥与水混合(1:2, w/w),在 18~33 °C 厌氧发酵 30 d 完成。随着发酵时间延长豆饼粉逐渐腐化并伴有臭味,而鱼粉发酵液亦变得粘稠,呈黑色并有臭味。

每盆装入 5 kg 模拟污染土(8 L 水桶),加腐熟豆饼肥、鱼粉肥并淹水一周后移栽水稻秧苗。水稻秧苗生长过程中,除了干湿交替处理外,其他长期淹水。CK:污染土(不加有机肥),保持长期淹水;AWD:污染土(不加有机肥,干湿交替-自然落干);BOM1:污染土壤+腐熟豆饼粉(1%, w/w),保持长期淹水;

BOM2:污染土壤+腐熟豆饼粉(2%, w/w),保持长期淹水;FOM1:污染土壤+腐熟鱼粉(1%, w/w),保持长期淹水;FOM2:污染土壤+腐熟鱼粉(2%, w/w),保持长期淹水。

水稻品种:镇稻 #1,先将水稻浸泡发芽,幼苗生长约一个月,约 10 cm 长,然后将秧苗移栽到提前一周配好基肥的土壤。每个处理 3 个重复,维持土壤表面 1 cm 长期淹水直到抽穗,干湿交替处理是在秧苗移栽 10 d 后,自然落干(约每周补充 500 ml 水)。水稻生长期为 136 d,收集籽粒、茎叶和水稻根,同时采集土壤样品装入聚乙烯自封袋中,带回实验室冷冻干燥,测定土壤和水稻不同部位总汞和甲基汞含量。

1.4 样品分析

硝酸/硫酸(4:1, V/V)水浴消化水稻籽粒、茎叶和根样品,BrCl 氧化,冷原子荧光光谱测定水稻不同部位总汞含量;萃取土壤及水稻根、茎叶和籽粒中甲基汞,其含量测定参照美国 EPA1630,蒸馏-乙基化 GC-CVAFS 测定(Model 8000, Brook rand, USA)^[21]。

质量控制:汞与甲基汞质量控制使用空白,方法添加和基质添加即标准加入法和盲样重复,对于总汞最低检测限 10 ng/kg,甲基汞最低检测限 3 ng/kg。添加总汞、甲基汞样品回收率分别为 84%~110%、80%~116%。

1.5 数据分析

为总体比较数据差异性,使用统计分析软件 IBM SPSS 22 进行单因素方差分析(ANOVA, $\alpha=0.05$),组间差异选用 LSD 多重比较检验。

2 结果与讨论

2.1 有机肥对水稻产量的影响

如表 1 所示,干湿交替水分管理与有机肥施用均能促进水稻的生长过程,提升水稻产量。相比单一的水分管理措施,有机肥施用能够提高土壤有机质比例,改善土壤环境质量,从而更好地提供水稻营养基质,提升水稻产量。

表 1 干湿交替与有机肥施用对水稻产量的影响

Table 1 Effects of dry/wet alternation and organic fertilizer on rice yields

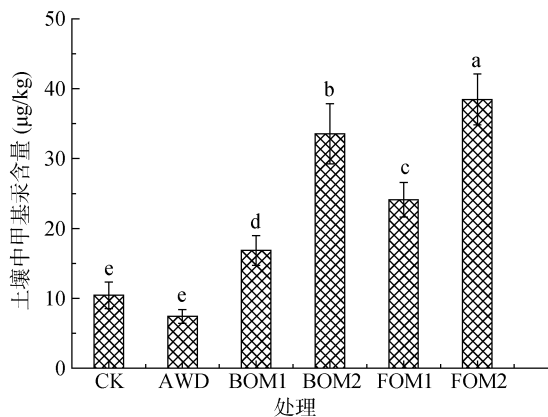
处理	CK	AWD	BOM1	BOM2	FOM1	FOM2
水稻籽粒干重(g/盆)	13.03 ± 2.31	14.45 ± 2.88	16.22 ± 1.80	18.18 ± 2.85	17.56 ± 1.53	19.33 ± 2.71

2.2 有机肥对甲基汞含量的影响

图 1 给出了水稻土中甲基汞随干湿交替和有机肥施用的变化情况。比较发现,干湿交替处理不能显著改变水稻土中的甲基汞含量($P>0.05$),相反,单因素方差分析表明施肥处理能够显著增加水稻土中甲基汞含量,不同施肥处理造成水稻土中甲基汞的含量变化

顺序为 CK(10.43 μg/kg)<BOM1(16.80 μg/kg)<FOM1(24.10 μg/kg)<BOM2(33.53 μg/kg)<FOM2(38.46 μg/kg)。干湿交替降低水稻土中甲基汞含量,主要是由于干湿交替增加土壤中氧气含量,升高水稻土中氧化还原电位,长期淹水水稻土处于还原条件下,厌氧微生物增加,如硫还原菌或铁还原菌将无机汞转化为甲基

汞,水稻土中汞的甲基化和去甲基化速率与氧化还原电位有关,即氧化还原电位降低,汞净甲基化率升高^[22-23]。可见,淹水水稻土中处于还原状态,无机汞较多地转化为甲基汞。相比于对照和干湿交替处理,有机肥添加能够极大增加水稻土中甲基汞含量,这是因为豆饼肥和鱼粉肥蛋白含量高,在堆肥发酵后,溶液中有更多可溶性有机质,其小分子可溶性氨基酸等有机质增加了汞生物可利用性^[16-17],促进汞甲基化。相比之下,鱼粉肥甲基化比例要高于豆饼粉肥,这可能与鱼粉有更高巯基化合物有关^[24],同时有机质含量增加也会增加土壤微生物量和酶活性^[25]。另外,由于模拟污染水稻土中汞是新添加,具有更高活性,更容易被微生物利用转化为甲基汞。



(图中小写字母不同表示处理间差异达到 $P < 0.05$ 显著水平, 下图同)

图 1 有机肥施用对水稻土中甲基汞含量影响

Fig. 1 Concentrations of methylmercury in paddy soils under different treatments

2.3 有机肥对水稻不同部位总汞累积与分配的影响

图 2 显示水稻根、茎叶和糙米对总汞累积差异较大,具体表现为根部最高,平均 $2\ 812.83\ \mu\text{g}/\text{kg}$,其次是糙米平均 $336.78\ \mu\text{g}/\text{kg}$ 和茎叶 $300.44\ \mu\text{g}/\text{kg}$ 。水稻根富集总汞能力也受干湿交替和有机肥施用的影响,其根部富集总汞含量的变化顺序为 $\text{AWD} < \text{CK} < \text{FOM1} < \text{BOM1} < \text{BOM2} < \text{FOM2}$;茎叶对总汞富集含量的变化顺序为 $\text{BOM1} < \text{CK} < \text{AWD} < \text{FOM1} < \text{BOM2} < \text{FOM2}$;籽粒中总汞含量的变化顺序 $\text{FOM2} < \text{BOM2} < \text{FOM1} < \text{BOM1} < \text{CK} < \text{AWD}$;施用有机肥与对照相比,根和茎叶中总汞含量增加,但糙米中总汞含量降低。施用豆饼粉肥(1%、2%)及鱼粉肥(1%、2%)处理对籽粒富集总汞的影响,差异不显著。

水稻茎和根系具有发达的通气组织,将氧气输送至根部,同时其生长过程长期处于淹水厌氧环境,水稻具有根系泌氧、形成铁膜的能力。由于水稻根表铁

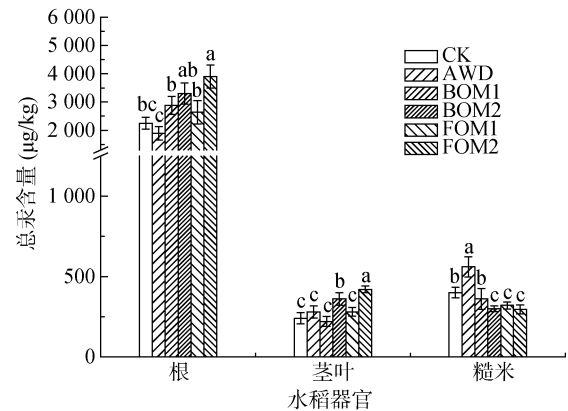


图 2 总汞在水稻不同部位的累积与分配

Fig. 2 Accumulation and distribution of total mercury in different rice organs

膜主要由结晶铁和无定形铁氧化物或氢氧化物构成^[26],铁膜具有吸附和固定重金属作用,同时水稻根中半胱氨酸植物螯合素与 Hg^{2+} 形成络合物,均会抑制无机 $\text{Hg}(\text{II})$ 从植物的根部到地上部分的转运^[27],影响汞在根部富集。可以推断,水稻中不同部位总汞含量变化与水稻根中植物络合素和根表铁膜紧密相关,水稻对总汞富集主要集中在根部。

有机肥施用总体上能够降低水稻籽粒中总汞含量水平。Zhong 等人^[28]的研究也有类似发现,即半胱氨酸降低茎叶中总汞含量。这可能是由于有机肥中含有大量具有络合功能团的有机化合物能够与汞络合,从而阻碍无机汞向茎叶及籽粒迁移。

2.4 有机肥对水稻不同部位甲基汞累积与分配的影响

如图 3 所示,水稻不同部位累积甲基汞平均含量是糙米($180.06\ \mu\text{g}/\text{kg}$) > 根($59.71\ \mu\text{g}/\text{kg}$) > 茎叶($38.97\ \mu\text{g}/\text{kg}$),糙米富集甲基汞的能力最强。与对照相比,干湿交替可能增加土壤中氧气含量,使得土壤中汞甲基化效率减小,降低了水稻根、茎叶和籽粒中甲基汞含量(30%、40% 和 26%)。相反,有机堆肥施用增加甲基汞在根、茎叶和籽粒中甲基汞积累。不同的有机肥类型比较可看出,施用相同百分比豆饼粉堆肥后的水稻根部甲基汞积累大于施用鱼粉堆肥,与对照相比,提高甲基汞累积的顺序为 $\text{FOM1}(3.6\%) < \text{BOM1}(10.4\%) < \text{FOM2}(20.7\%) < \text{BOM2}(50.4\%)$;而施用相同百分比豆饼粉堆肥后籽粒中甲基汞积累小于施用鱼粉堆肥,即 $\text{BOM1}(16.1\%) < \text{FOM1}(19.3\%) < \text{BOM2}(41.5\%) < \text{FOM2}(57.9\%)$,可能是鱼粉肥含有更多巯基化合物,腐熟后形成大量巯基小分子酸,同时巯基丙氨酸是植物体内蛋白的基本组成,其与甲基汞形成络合物将甲基汞转运至稻米中^[29],以至施用鱼粉堆肥

更能增加籽粒中甲基汞的含量。因此,选用合适类型的有机肥,对于调控并降低水稻籽粒对甲基汞的富集能力,具有重要的科学指导意义。

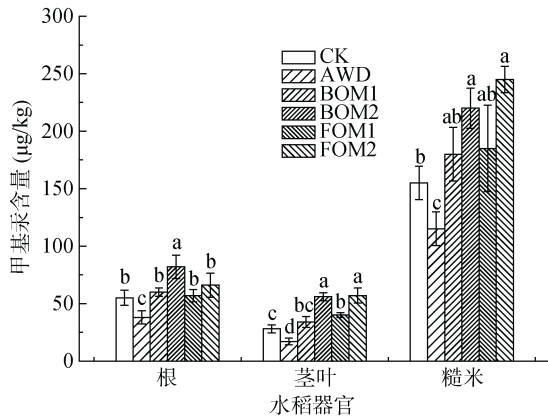


图 3 甲基汞在水稻不同部位的累积与分配
Fig. 3 Accumulation and distribution of methylmercury in different rice organs

2.5 有机肥对水稻土中甲基汞与总汞千分比的影响

图 4 直观给出了不同处理下水稻土中的汞甲基化程度。如图所示,甲基汞与土壤总汞比例 AWD (1.29%)<CK(1.67%)<BOM1(2.83%)<FOM1(3.59%)<BOM2 (4.55%)<FOM2(5.12%),可见干湿交替带来的土壤汞甲基化程度最低,这可能是由于干湿交替抑制了硫还原菌或铁还原菌对无机汞甲基化效率,相反,淹水条件下施用堆肥提升了微生物和酶活性,提高了汞甲基化效率。这与野外污染土壤施肥增加汞甲基化率的结果一致^[30]。另外,人工配置汞污染土由于新加入汞活性较高,汞甲基化效率比老化土高^[7]。从图 5 相关性分析可以看出,糙米中甲基汞含量与水稻土中甲基汞含量有很好正相关关系,表明糙米中甲基汞的富集主要来自于土壤中甲基汞的向上传输。

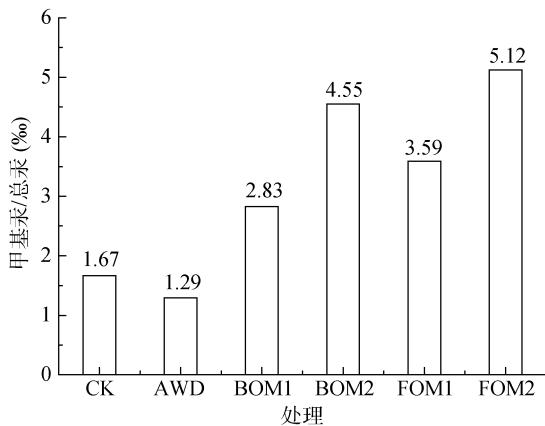


图 4 土壤中甲基汞与总汞千分比
Fig. 4 Ratios of methylmercury to total mercury in paddy soils

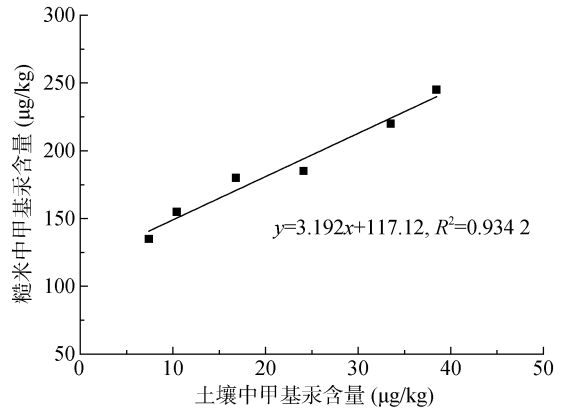


图 5 水稻糙米中甲基汞含量与土壤中甲基汞含量相关性分析
Fig. 5 Correlation between methylmercury concentration in brown rice and in paddy soil

2.6 有机肥对糙米吸收甲基汞的生物富集系数的影响

图 6 显示,无论是干湿交替处理还是调控有机肥类型,稻米对甲基汞生物富集系数在 7~15 之间。虽然添加有机肥增加了稻米中甲基汞富集量,但与对照相比等量添加有机肥却降低了富集系数,主要与为稻米对甲基汞具有最大富集量有关;另外,有可能缘于甲基汞含量增加,降低了 CNS 芳基硫酸酯酶活性^[31],土壤硫是作物产量和质量的重要元素,而 CNS 芳基硫酸酯酶的活性与植物有效硫量显著正相关^[32]。

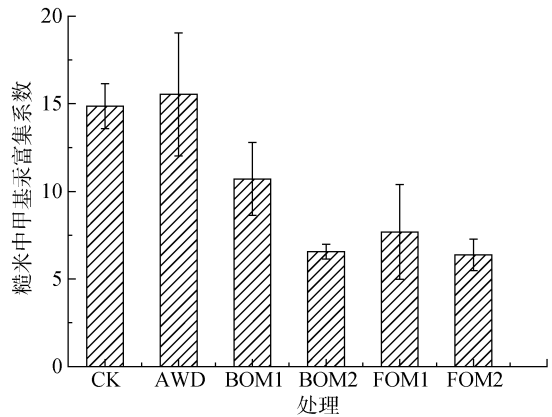


图 6 水稻糙米中甲基汞的生物富集系数
Fig. 6 Bioconcentration factors of methylmercury in brown rice under different treatments

3 结论

1)由于施加有机肥会改善土壤微生物和酶活性,水稻土中甲基汞含量随之显著增加:对照(10.43 μg/kg)<1% 豆饼粉肥(16.80 μg/kg)<1% 鱼粉肥(24.10 μg/kg)<2% 豆饼粉肥(33.53 μg/kg)<2% 鱼粉肥(38.46 μg/kg)。鱼粉肥具有更高硫含量,而硫还原菌是水稻土中汞甲

基化关键微生物,因此鱼粉肥水稻土中甲基汞含量显著高于豆饼肥水稻土。此外,有机肥施用增加水稻土中汞甲基化比例。

2)有机肥施用后,水稻不同部位总汞累积差异显著,根部最高(2 812.83 $\mu\text{g}/\text{kg}$),其次是糙米(336.78 $\mu\text{g}/\text{kg}$)和茎叶(300.44 $\mu\text{g}/\text{kg}$)。

3)有机肥施用后,水稻不同部位累积甲基汞的能力表现为糙米(180.06 $\mu\text{g}/\text{kg}$)>根(59.71 $\mu\text{g}/\text{kg}$)>茎叶(38.97 $\mu\text{g}/\text{kg}$)。不同有机肥施用均增加籽粒中甲基汞含量,鱼粉肥增加幅度要大于豆饼粉肥。稻米中甲基汞含量与水稻土中甲基汞含量呈正相关,说明糙米中甲基汞主要来自于土壤中甲基汞向上传输。

参考文献：

- [1] Morel F M M, Kraepiel A M L, Amyot M, et al. The chemical cycle and bioaccumulation of mercury[J]. Annual Review of Ecology and Systematics, 1998, 29: 543–566
- [2] Mergler D, Anderson H A, Chan L H M, et al. Methylmercury exposure and health effects in humans: A worldwide concern[J]. AMBIO: A Journal of the Human Environment, 2007, 36(1): 3–11
- [3] Zhang H, Feng X B, Larssen T, et al. In inland china, rice, rather than fish, is the major pathway for methylmercury exposure[J]. Environmental Health Perspectives, 2010, 118(9): 1183–1188
- [4] Feng X B, Qiu G L. Mercury pollution in Guizhou, southwestern China—An overview[J]. Science of the Total Environment, 2008, 400(1/2/3): 227–237
- [5] Rothenberg S E, Feng X, Zhou W, et al. Methylmercury accumulation in rice grain (*Oryza sativa* L.): Environment and genotype controls // Pirrone N. Proceedings of the 16th international conference on heavy metals in the environment[C]. Sciences: Cedex A, 2013
- [6] Rothenberg S E, Feng X B, Dong B, et al. Characterization of mercury species in brown and white rice (*Oryza sativa* L.) grown in water-saving paddies[J]. Environmental Pollution, 2011, 159(5): 1283–1289
- [7] Meng B, Feng X B, Qiu G L, et al. Distribution patterns of inorganic mercury and methylmercury in tissues of rice (*Oryza sativa* L.) plants and possible bioaccumulation pathways[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58(8): 4951–4958
- [8] Qiu G L, Feng X B, Wang S F, et al. Environmental contamination of mercury from Hg-mining areas in Wuchuan, northeastern Guizhou, China[J]. Environmental Pollution, 2006, 142(3): 549–558
- [9] Horvat M, Nolde N, Fajon V, et al. Total mercury, methylmercury and selenium in mercury polluted areas in the province Guizhou, China[J]. Science of the Total Environment, 2003, 304(1/2/3): 231–256
- [10] Rothenberg S E, Feng X B. Mercury cycling in a flooded rice paddy[J]. Journal of Geophysical Research- Biogeosciences, 2012, 117: 16
- [11] 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
- [12] 侯明, 殷辉安. 盆栽蔬菜土壤中汞的形态变化[J]. 土壤, 2007, 39(4): 561–566
- [13] Xia K, Skyllberg U L, Bleam W F, et al. X-ray absorption spectroscopic evidence for the complexation of Hg(II) by reduced sulfur in soil humic substances[J]. Environmental Science & Technology, 1999, 33(2): 257–261
- [14] Haitzer M, Aiken G R, Ryan J N. Binding of mercury(II) to dissolved organic matter: The role of the mercury-to-DOM concentration ratio[J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36(16): 3564–3570
- [15] Skyllberg U. Competition among thiols and inorganic sulfides and polysulfides for Hg and MeHg in wetland soils and sediments under suboxic conditions: Illumination of controversies and implications for MeHg net production[J]. Journal of Geophysical Research-Biogeosciences, 2008, 113: 1–14
- [16] Schaefer J K, Morel F M M. High methylation rates of mercury bound to cysteine by *Geobacter sulfurreducens*[J]. Nature Geoscience, 2009, 2(2): 123–126
- [17] Golding G R, Kelly C A, Sparling R, et al. Evidence for facilitated uptake of Hg(II) by *Vibrio anguillarum* and *Escherichia coli* under anaerobic and aerobic conditions[J]. Limnology and Oceanography, 2002, 47(4): 967–975
- [18] Rothenberg S E, Windham-Myers L, Creswell J E. Rice methylmercury exposure and mitigation: A comprehensive review[J]. Environmental Research, 2014, 133: 407–423
- [19] Gu B H, Bian Y R, Miller C L, et al. Mercury reduction and complexation by natural organic matter in anoxic environments[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2011, 108(4): 1479–1483
- [20] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000
- [21] Abeyasinghe K S, Yang X D, Goodale E, et al. Total mercury and methylmercury concentrations over a gradient of contamination in earthworms living in rice paddy soil[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2017, 36(5): 1202–1210
- [22] Zhao L, Anderson C W N, Qiu G L, et al. Mercury methylation in paddy soil: Source and distribution of mercury species at a Hg mining area, Guizhou Province, China[J]. Biogeosciences, 2016, 13(8): 2429–2440
- [23] Zhao L, Qiu G L, Anderson C W N, et al. Mercury methylation in rice paddies and its possible controlling factors in the Hg mining area, Guizhou Province, southwest China[J]. Environmental Pollution, 2016, 215: 1–9
- [24] Aslaksen M A, Romarheim O H, Storebakken T, et al. Evaluation of content and digestibility of disulfide bonds and free thiols in unextruded and extruded diets containing fish meal and soybean protein sources[J]. Animal Feed Science and Technology, 2006, 128(3/4): 320–330

- [25] 李映晖, 吕庆芳, 李映志, 等. 不同肥料对香蕉和粉蕉果实挥发物的影响[J]. 江苏农业学报, 2015, 31(1): 73–79
- [26] 姚海兴, 叶志鸿. 湿地植物根表铁膜研究进展[J]. 生态学杂志, 2009, 28(11): 2374–2380
- [27] Cobbett C, Goldsbrough P. Phytochelatins and metallothioneins: Roles in heavy metal detoxification and homeostasis[J]. Annual Review of Plant Biology, 2002, 53: 159–182
- [28] Zhong S Q, Qiu G L, Feng X B, et al. Sulfur and iron influence the transformation and accumulation of mercury and methylmercury in the soil-rice system[J]. Journal of Soils and Sediments, 2018, 18(2): 578–585
- [29] Li P, Feng X B, Qiu G L. Methylmercury exposure and health effects from rice and fish consumption: A review[J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2010, 7(6): 2666–2691
- [30] Tang Z Y, Fan F L, Wang X Y, et al. Mercury in rice (*Oryza sativa* L.) and rice-paddy soils under long-term fertilizer and organic amendment[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018, 150: 116–122
- [31] Vinay S D, Sood P P. Inability of thiol compounds to restore CNS arylsulfatases inhibited by methyl mercury[J]. Pharmacology & Toxicology, 1991, 69(1): 71–74
- [32] 张玉兰, 陈利军. 土壤芳基硫酸酯酶及其活性和农业措施影响[J]. 土壤通报, 2006, 37(4): 792–798

Effects of Organic Fertilizer on Accumulation of Mercury/Methylmercury in Rice

BIAN Yongrong^{1,2,3}, ZHU Bo^{1*}, CHENG Hu^{2,3}, GU Chenggang³, SONG Yang³,
YANG Xinglun³, WANG Fang³, YE Mao³, JIANG Xin³

(1 Key Laboratory of Mountain Surface Processes and Ecological Regulation, Institute of Mountain Hazards and Environment, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China; 2 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3 Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract: Accumulation of methylmercury in rice is harmful to the health of consumers. A pot experiment was conducted to study the effects of organic fertilizer application on the accumulation of mercury and methylmercury in rice in mercury-methylmercury contaminated soil. The treatments included CK, no organic fertilizer + long term flooding; AWD, no organic fertilizer + dry/wet alternation; BOM1, rotten soybean meal (1%, w/w) + long term flooding; BOM2, rotten soybean meal (2%, w/w) + long term flooding; FOM1, rotten fish meal (1%, w/w) + long term flooding; FOM2, rotten fish meal (2%, w/w) + long term flooding. The results showed that organic fertilizer significantly increased CH_3Hg^+ content in paddy soil: CK (10.43 $\mu\text{g}/\text{kg}$) < BOM1 (16.80 $\mu\text{g}/\text{kg}$) < FOM1 (24.10 $\mu\text{g}/\text{kg}$) < BOM2 (33.53 $\mu\text{g}/\text{kg}$) < FOM2 (38.46 $\mu\text{g}/\text{kg}$). After the application of organic fertilizers, total Hg accumulation in various rice organs were significantly different, the highest in root (2 812.83 $\mu\text{g}/\text{kg}$), followed by brown rice (336.78 $\mu\text{g}/\text{kg}$) and stem and leaf (300.44 $\mu\text{g}/\text{kg}$), the abilities to accumulate CH_3Hg^+ by different rice organs were different: grain (180.06 $\mu\text{g}/\text{kg}$) > root (59.71 $\mu\text{g}/\text{kg}$) > stem and leaf (38.97 $\mu\text{g}/\text{kg}$). Organic fertilizers increased the content of CH_3Hg^+ in rice grains compared with the CK treatment: BOM1 (16.1%) < FOM1 (19.3%) < BOM2 (41.5%) < FOM2 (57.9%). Significant positive correlation was found between CH_3Hg^+ concentration in rice grains and CH_3Hg^+ content in paddy soil. This study proved organic manure can increase the accumulation of mercury and methylmercury in rice in mercury contaminated soil, and it provided scientific basis and theoretical guidance for rational fertilization.

Key words: Mercury; Methylmercury; Rice; Organic fertilizer; Paddy soil