

文章编号: 1000-4734(2022)01-0106-07

万山汞矿区稻田土壤生物有效性汞的提取方法

胡焱鑫^{1,2}, 梁星雨², 安燕^{1*}, 田蒙奎¹, 李平²

(1. 贵州大学 化学与化工学院, 贵州 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, 贵州 贵阳 550081)

摘要: 土壤中汞的生物有效性是决定土壤汞污染和农作物汞富集的重要指标。然而, 采用不同提取方法所得到的有效态汞含量存在差异。为探索适用于汞矿区稻田土壤生物有效性汞的提取方法, 研究对比了 4 种提取剂 (超纯水、0.005 mol/L DTPA 混合液、0.1 mol/L CaCl₂ 和 0.1 mol/L HCl) 对万山汞矿区内两条典型河流沿岸稻田土壤生物有效性汞的测定结果。结果表明, 万山汞矿区稻田土壤总汞含量均值为(12.7±0.42) mg/kg, 超标率为 93%。土壤生物有效性汞含量较低, 4 种试剂提取的有效态汞占总汞比例依次为 0.005%、0.018%、0.003%和 0.036%; 超纯水提取的土壤生物有效性汞与稻田土壤、水稻根和茎的总汞浓度显著相关, 表明超纯水提取方法最适用于测定万山汞矿区稻田土壤的生物有效性汞。本研究可为评估土壤汞污染风险提供技术和数据参考。

关键词: 万山汞矿区; 土壤; 稻田; 生物有效性汞; 汞提取方法

中图分类号: X53

文献标识码: A

doi: 10.16461/j.cnki.1000-4734.2021.41.097

第一作者: 胡焱鑫, 男, 1995 年生, 硕士研究生, 环境地球化学研究. E-mail: 1593641510@qq.com

A Study on the extraction method of bioavailable mercury in the contaminated paddy soil in the Wanshan area, Guizhou Province, China

HU Yan-xin^{1,2}, LIANG Xing-yu², AN Yan^{1*}, TIAN Meng-kui¹, LI Ping²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China)

Abstract: The bioavailability of soil mercury (Hg) is an important indicator for the assessment of Hg contamination in soils and Hg enrichment in crops. However, the contents of bioavailable mercury obtained by using different extraction methods are quite different. In order to explore the relevant extraction method of bioavailable Hg in paddy soils in the Wanshan Hg mine area, four kinds of extractants (H₂O, 0.005 mol/L DTPA, 0.1 mol/L CaCl₂ and 0.1 mol/L HCl) have been used in this study for the extraction of bioavailable Hg in paddy soils along two sides of two typical rivers in the area. The results show that the total Hg (THg) contents in paddy soils are seriously elevated (THg contents of 93% soil samples are higher than the regulation standard), with an average of 12.7±0.42 mg/kg, but the contents of bioavailable Hg in paddy soils are relatively low. The proportions of contents of bioavailable Hg, extracted by using the four reagents, to the THg contents are 0.005%, 0.018%, 0.003%, and 0.036%, respectively. The bioavailable Hg concentrations extracted by using pure water are significant positively correlated with the THg concentrations in paddy soils, rice roots, and rice stems, indicating that the pure water extraction method is most suitable one for the determination of bioavailable Hg contents in paddy soils in the Wanshan Hg mine area. This study can provide technical and data supports for the risk assessment of Hg pollution in soils.

Keywords: Wanshan mercury mine area; soil; paddy; bioavailable mercury; mercury extraction method

收稿日期: 2021-04-14

基金项目: 国家重点研发计划项目 (编号: 2018YFD0800602)

* 通讯作者: 安燕, E-mail: ruian6901@163.com

汞 (Hg) 是一种有毒的重金属元素, 其毒性与赋存形态密切相关, 其中甲基汞 (MeHg) 的毒性较强^[1]。甲基汞暴露会对人体和其他生物体产生不可逆转的神经毒害作用, 例如水俣病^[2], 以往的研究揭示食用鱼类和其他水产品是人体甲基汞暴露的主要途径^[3]。研究表明, 水稻田的厌氧环境有利于无机汞向甲基汞的转化, 这主要是因为水稻田的厌氧环境有利于微生物介导的无机汞向甲基汞转化^[4], 且水稻对甲基汞有很强的富集能力^[5]。在汞污染地区, 食用大米是当地居民甲基汞暴露的主要途径^[6]。我国是全球最大的水稻生产和消费国, 水稻产量约占全球 28.5%, 消费量约占全球 29.1%, 虽然我国的大米汞含量总体较低^[7], 但典型汞污染地区 (如汞矿区^[8-9]、锌冶炼地区^[10-11] 和燃煤电厂地区^[12-13]等) 的稻米汞安全问题不容忽视。

土壤的总汞含量可以反映土壤受污染程度, 但不能有效反应土壤汞的潜在环境风险。环境重金属的生物有效性与重金属总量没有直接关系, 而主要取决于其在环境中的赋存形态^[14]。采用土壤重金属有效态指标来评价耕地土壤污染状况具有重要意义^[15], 土壤有效态汞含量能够更好地反映土壤汞的流动性和植物吸收积累汞的风险程度。

目前, 常用于研究有效态重金属的化学提取方法为单一提取法。该方法是指采用一种合适的提取剂, 按照一定的土壤/试剂比例, 以震荡和浸提等方式进行一次性提取^[16]。大量研究表明中性盐 (如氯化钙、硝酸钠和硝酸铵等) 提取剂较酸性及有机络合提取剂更能代表重金属植物有效态含量^[17]。刘玉荣等^[18]发现植物体内的 Cd、Zn 与提取剂 CaCl₂、NaNO₃ 和 NH₄OAc 提取的 Cd 和 Zn 之间相关性较好, 同时还发现乙二胺四乙酸 (EDTA) 试剂的络合能力强, 与植物中的重金属含量的相关性较好, 但只适用于酸性土壤。包正铎^[19]利用连续化学浸提法对万山汞矿区污染土壤中汞的形态分布进行研究, 结果表明, 生物可利用态汞含量占总汞比例仅为 0.03%。赵首萍等^[20]利用 HCl、CaCl₂ 和 DTPA 提取浙江省水稻和蔬菜主产区土壤的有效态汞, 结果显示 DTPA 的提取能力最差, HCl 和 CaCl₂ 提取的汞含量与水稻籽粒的 Hg 含量相关性较好。

由于汞在土壤中的化学形态和植物摄取方式非常复杂, 目前还没有土壤有效态汞的通用提取方法。本研究选用 4 种提取试剂 (超纯水、0.1 mol/L CaCl₂、0.1 mol/L HCl 和 0.005 mol/L DTPA), 对比分析 4 种提取剂对稻田土壤有效态汞的提取能力及与水稻各部位的总汞含量的相关关系, 确定适用于汞污染地区稻田土壤有效态汞的提取方法, 旨在为评估土壤汞污染风险提供技术支持。

1 材料与方 法

1.1 采样点设置

万山汞矿区位于贵州省东部, 曾是中国最大的汞工业基地, 因其巨大的汞资源储量和汞产量, 被誉为中国的“汞都”^[21]。敖寨河和下溪河是万山汞矿区内两条主要的河流, 是沿岸水稻田主要的灌溉水源, 敖寨河和下溪河上游靠近汞矿区, 两条河流在深冲口交汇, 在漾头镇汇入锦江。本研究以这 2 条河流沿岸的水稻田为研究对象, 采集稻田土壤和对应的整株成熟水稻, 采样点位以 3 km 为间距, 共 15 个采样点 (图 1)。

1.2 样品采集与处理

采用梅花五点法采集各采样点的根际土壤 (深度 0~10 cm) 和对应的水稻植株样品。水稻样品采用自来水、二级水和超纯水清洗, 土壤样品去除杂质, 所有样品均放置于阴凉处风干。稻米使用小型去壳机 (JLGB-45 型) 加工获得糙米, 去麸机 (新丰 JNMJ3) 处理获得精米, 精米粉碎 (IKA-A11) 过 100 目, 水稻根、茎、叶研磨过 100 目, 土壤样品研磨过 200 目, 装袋待测。

水稻根、茎、叶以及精米样品采用 DMA-80 直接测汞仪 (Milestone 公司, 意大利) 进行总汞含量测定, 仪器检出限为 $0.01 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。根据水稻根、茎、叶和果实汞含量水平, 称取适量样品 ($0.03 \sim 0.5 \text{ g}$) 进样, 设定加热温度为 650°C 以确保汞的完全释放。

土壤总汞含量采用 F-732 测汞仪 (上海华光) 测定, 样品检出限为 $0.01 \text{ mg}/\text{kg}$ 。称取 0.2000 g 土壤样品 (精确至 0.0001 g) 于 25 mL 比色管中, 加入 5 mL 超纯水 (DDW), 再加入新配制的王水 ($\text{HCl}:\text{HNO}_3=3:1$) 5 mL , 95°C 水

浴消解 5 min , 加入少量 DDW 和 1.0 mL BrCl , 继续水浴消解 30 min , 待冷却后定容至 25 mL , 放置 24 h 以上, 消解液采用 SnCl_2 还原, F-732 测汞仪测定^[22]。

1.3 提取实验方法

有效态汞的提取步骤如表 1 所示: 称取 2.0000 g (精确到 0.0001 g) 土壤样品加入 50 mL 离心管, 按照相应的固液比例加入提取剂, 20°C 下水平振荡, 然后在 0°C 、 $3600 \text{ r}/\text{min}$ 离心 30 min , 取上清液 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤, 加入 0.5 mL BrCl 过夜, 采用 SnCl_2 还原、金管富集、热解法、Brooks Rand 2500 测汞仪测定总汞含量^[23]。本研究以王水消解的土壤总汞含量视为 100% , 以此作为参照分析 4 种提取剂的提取能力。

表 1 提取剂配制与提取方法

Table 1. Extractants and extraction method

提取剂	实验条件	参考文献
超纯水	$m(\text{土壤}):V(\text{提取剂})=1:10$, 20°C 水平振荡 3 h	[13]
DTPA 混合液	$0.005 \text{ mol/L DTPA}+0.01 \text{ mol/L CaCl}_2+0.1 \text{ mol/L TEA}$, $\text{pH}=7.3$, $m(\text{土壤}):V(\text{提取剂})=1:2.5$, 20°C 水平振荡 2 h	[24]
CaCl_2	0.1 mol/L CaCl_2 , $m(\text{土壤}):V(\text{提取剂})=1:10$, $\text{pH}=5.6$, 20°C 水平振荡 3 h	[25]
HCl	0.1 mol/L HCl , $m(\text{土壤}):V(\text{提取剂})=1:5$, $\text{pH}=2.3$, 20°C 水平振荡 1.5 h	[26]

1.4 质量控制与数据分析

研究采用的分析试剂均为优级纯 (GR), 实验用水为超纯水 (Millipore, 电阻率 $18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$)。采用空白试验、标准物质 (BCR482 和 CRM024) 和平行样测定对实验数据进行质量控制。标准物质回收率如表 2 所示, 均在可接受范围, 平行样品测定的相对标准偏差 $<10\%$ 。

利用 IBM SPSS 21.0 统计软件进行实验数据处理与差异显著性检验, 汞含量数据经正态性检验后, 采用双变量 Pearson 等级相关系数分析。利用 Origin 8 软件进行图件制作。

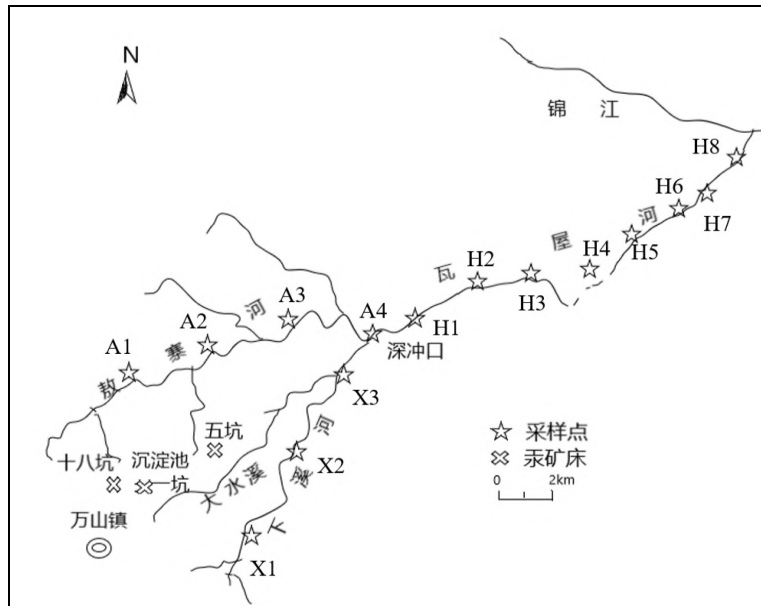


图 1 采样点位图

Fig. 1. Spatial distribution of sampling sites.

表 2 标准物质汞回收率

Table 2. Recovery rates of certificated reference materials

标准物质	数量 (n)	基质	推荐值/(mg/kg)	测定值/(mg/kg)	回收率/%
BCR482	3	苔藓	0.482±0.02	0.498±0.20	103.4
CRM024	3	土壤	0.710±0.02	0.738±0.14	104.0

2 结果与分析

2.1 土壤和大米总汞含量

研究区土壤 pH 均值为 6.53 (5.42 < pH < 6.9), 以酸性土壤为主, 土壤有机质平均含量为 (24.1±0.12) g/kg。土壤和水稻总汞浓度的空间分布特征如图 2 所示。敖寨河上游至下游土壤总汞含量逐渐下降, 含量范围为 12.7~34.4 mg/kg; 下溪河土壤总汞含量范围为 0.39~5.29 mg/kg。敖寨河和下溪河汇合后, 土壤汞含量保持在 15 mg/kg 左右, 波动较小。所有采样点的土壤总汞含量均值为 (12.7±0.42) mg/kg (0.39~34.4 mg/kg)。我国土壤总汞农用地风险筛选值 0.5 mg/kg (5.5 < pH < 6.5)、0.6 mg/kg (6.5 < pH < 7.5), 点位超标率为 93%。

敖寨河流域水稻汞含量范围为 18.6~40.0 μg/kg, 下溪河流域水稻含量范围为 8.94~22.0 μg/kg, 敖寨河和下溪河汇合后水稻总汞含量范围为 6.16~57.7 μg/kg。所有采样点的水稻总汞含量均值为 (23.4±0.33) μg/kg (6.16~57.7 μg/kg), 水稻果实总汞含量超标率 (>20 μg/kg) 为 40%。

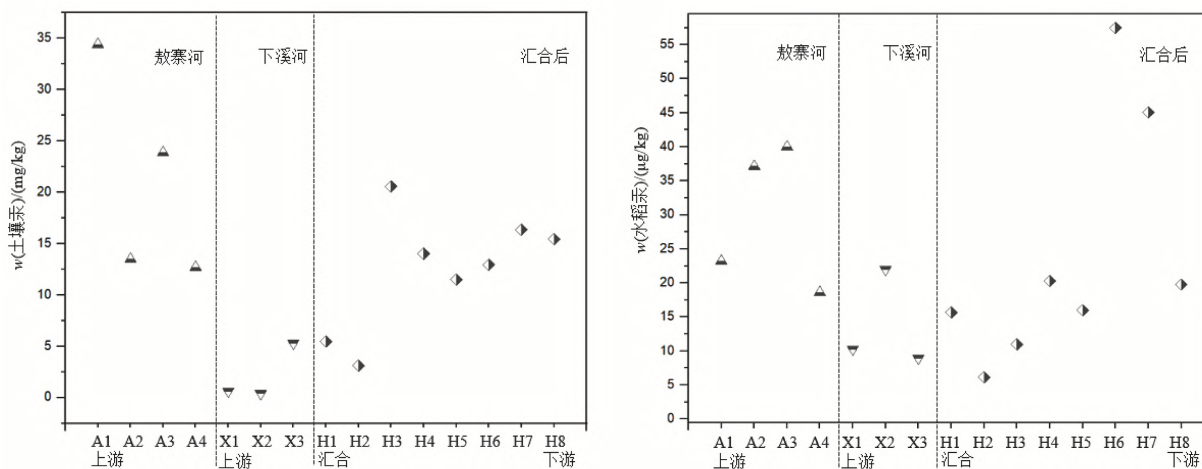


图 2 万山汞矿区土壤和水稻总汞含量分布特征

Fig. 2. Distribution of total mercury concentrations in soil and rice in Wanshan mercury mining area.

从图 2 可以看出, 土壤总汞含量的变化趋势与水稻汞含量的变化趋势并不一致。当土壤汞含量最高为 34.4 mg/kg 时, 对应的水稻汞含量仅为 23.2 μg/kg; 当水稻含量最高为 57.5 μg/kg 时, 对应的土壤汞含量仅为 12.9 mg/kg, 且大米总汞含量与土壤总汞含量之间不具备显著的相关性 ($r=0.357$, $p>0.05$)。这些结果表明在研究区内, 土壤中生物富集的汞与土壤总汞之间没有直接的对应关系, 土壤总汞含量不能准确评估农产品污染风险。

2.2 土壤有效态汞的提取

4 种提取剂对土壤有效态汞的提取结果如图 3 所示。超纯水提取的有效态汞范围为 0.05~1.76 μg/kg, CaCl₂ 的提取结果范围为 0.01~0.17 μg/kg, DTPA 混合液的提取结果范围为 0.22~0.73 μg/kg, HCl 的提取结果范围为 0.02~1.9 μg/kg。各试剂对土壤有效态汞的提取率排序依次为 HCl (0.036%) > DTPA (0.018%) > 超纯水 (0.005%) > CaCl₂ (0.003%)。

4 种试剂的提取率各不相同, 但提取率都较低, 表明研究区内的稻田土壤生物有效态汞含量较低。万山汞矿区土壤汞主要以残渣态和有机结合态形式存在^[19], 其性质稳定, 不利于生物的直接吸收, 与本研究的结果相似。湖南茶田汞矿区土壤中生物有效态汞(交换态)也仅占总汞的 0.86%左右^[27]。

不同提取剂对土壤有效态汞的提取机制存在显著差异, 其原理

一般是利用土壤胶体交换出的 H^+ (或 Al^{3+}) 对土壤重金属进行置换, 或者是提取剂阳离子本身对土壤重金属的直接置换^[28]。本研究使用的 3 种化学试剂 HCl、DTPA、 $CaCl_2$ 分别属于弱(稀)酸类、络合剂类和中性盐类。 $CaCl_2$ 主要置换水溶态和可交换态重金属离子, 同时 Cl^- 对汞有较强的络合能力, $CaCl_2$ 提取液能较好地保持土壤原有性质。本文采样点位于西南喀斯特地区, 土壤 pH 值平均为 6.53, 弱酸性土壤中汞生物有效态含量可能会降低。例如, 熊婕^[24] 弱酸性土壤中镉生物有效态含量提取率较低, $CaCl_2$ 能与土壤中的金属交换 Ca^{2+} 的前提是被植物利用的金属要位于土壤矿物表面^[29], 因研究区土壤汞主要以残渣态和有机结合态形式存在, 故 $CaCl_2$ 试剂表现出较低的提取率和较差的相关性。HCl 是一种非氧化性酸, 可完全解离提供交换用的 H^+ 离子, 同时具有非破坏性的有限溶解能力, 对汞来说, 除了溶解的因素外, 络合也是一个重要的原因^[30], 说明 H^+ 离子对总汞的置换主要作用于溶解态汞。土壤在低 pH 时对汞的吸附量显著降低, 因此 HCl 在 4 种提取剂中具有较大的提取率^[31]。DTPA 作为一种络合剂(具有一定的缓冲能力), 能与汞形成络合物, 故 DTPA 不仅能溶解可交换态的金属, 还能将一部分被土壤胶体紧密吸附的(或螯合态的)汞代换出来, 虽然它在提取其它重金属如铜等时表现出较强的能力, 但本研究中其对汞的提取能力较弱, 原因可能与其对汞螯合程度较低有关^[32]。此外, 当土壤中的有效态汞含量较低时, DTPA 和 HCl 试剂在提取过程中可能会导致土壤理化性质和汞形态的变化, 进而影响其表征土壤中汞生物有效性的效果^[33]。

已有研究表明^[32], 在一定条件下, 土壤有机质含量会影响土壤汞的赋存形态。然而, 之前的研究主要采用一种土壤或具有相同性质的土壤。考虑到不同土壤汞的生物可利用性不同, 汞在水稻中的富集与单一的地球化学因子之间很难发现有良好的相关关系。本研究中, 两条河流上下游的土壤有机质含量变化范围较小, 敖寨河为 (21.6~25.2 g/kg), 下溪河为 (22.8~26.6 g/kg), 不同提取剂提取的有效态汞与土壤有机质含量之间相关性不显著。

2.3 提取态汞与土壤、水稻植株汞含量相关性

判断提取剂是否适用, 取决于植物吸收的汞量与提取剂提取的汞之间的相关性。本研究将提取态汞含量与土壤总汞含量、水稻各部位总汞含量进行相关性分析, 以遴选合适的土壤有效态汞提取方法。不同试剂提取态汞含量与土壤总汞的相关性如表 3 所示。DTPA 混合液、 $CaCl_2$ 和 HCl 三种试剂提取态汞含量与土壤及水稻各部位总汞含量都不具备显著的相关性 ($p > 0.05$), 而超纯水提取态汞含量与土壤/水稻植株的汞含量关系较好(图 4)。超纯水提取态汞含量与土壤总汞含量 ($r=0.69$, $p < 0.01$)、水稻根 ($r=0.742$, $p < 0.01$)、茎 ($r=0.752$, $p < 0.01$) 均表现出显著的正相关关系, 与叶片汞含量也具备一定的正相关性 ($r=0.501$, $p < 0.05$) 但与水稻果实汞含量不存在相关性 ($r=0.244$)。通过分析不同点位超纯水提取的有效态汞/稻米总汞比例, 发现水稻点位空间分布与有效态汞占比之间没有显著的规律。

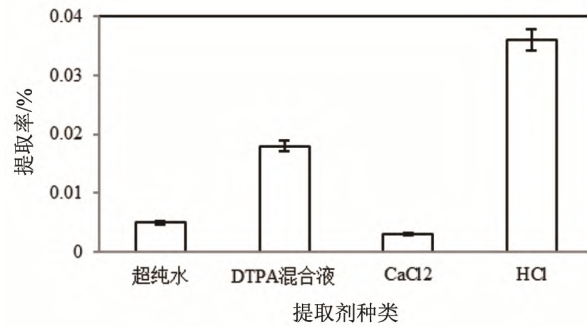


图 3 四种提取剂提取能力比较

Fig. 3. Comparison of extraction capacities of the four extractants.

4种提取剂中, 仅有超纯水提取的土壤有效态汞含量与水稻根、茎、叶汞含量呈现出显著的正相关性(表3, 图4)。水稻植株甲基汞和无机汞的来源和转运富集途径存在显著差异, 水稻植株的甲基汞全部来自稻田土壤, 而水稻植株的无机汞可能来自稻田土壤和大气[34-35]。汞同位素非质量分馏二元混合模型的结果表明, 水稻根和茎的无机汞几乎全部来自土壤, 因此土壤有效态汞含量与根和茎总汞含量具有显著的正相关关系; 而水稻叶和稻米的无机汞受大气汞影响显著, 大气汞对叶和稻米无机汞的贡献率为 $22.6\% \pm 3.6\%$ 和 $31\% \pm 16\%$ [36-38], 因此二者与土壤有效态汞含量的相关性较弱, 大气无机汞干扰了土壤有效态汞与叶和果实汞含量的相关性。

表3 提取态汞含量与土壤/水稻植株总汞含量的相关系数

Table 3. Correlation coefficients between extracted mercury contents and total mercury contents in the soil/rice

样品	提取态汞			
	超纯水	DTPA	CaCl ₂	HCl
根	0.742**	0.006	0.032	-0.417
茎	0.752**	0.096	0.029	-0.378
叶	0.501*	-0.089	0.116	-0.354
果实	0.244	-0.427	-0.152	0.320
土壤	0.695**	-0.407	-0.032	-0.293

注: $n=15$, *表示 $p<0.05$, ** $p<0.01$ 。

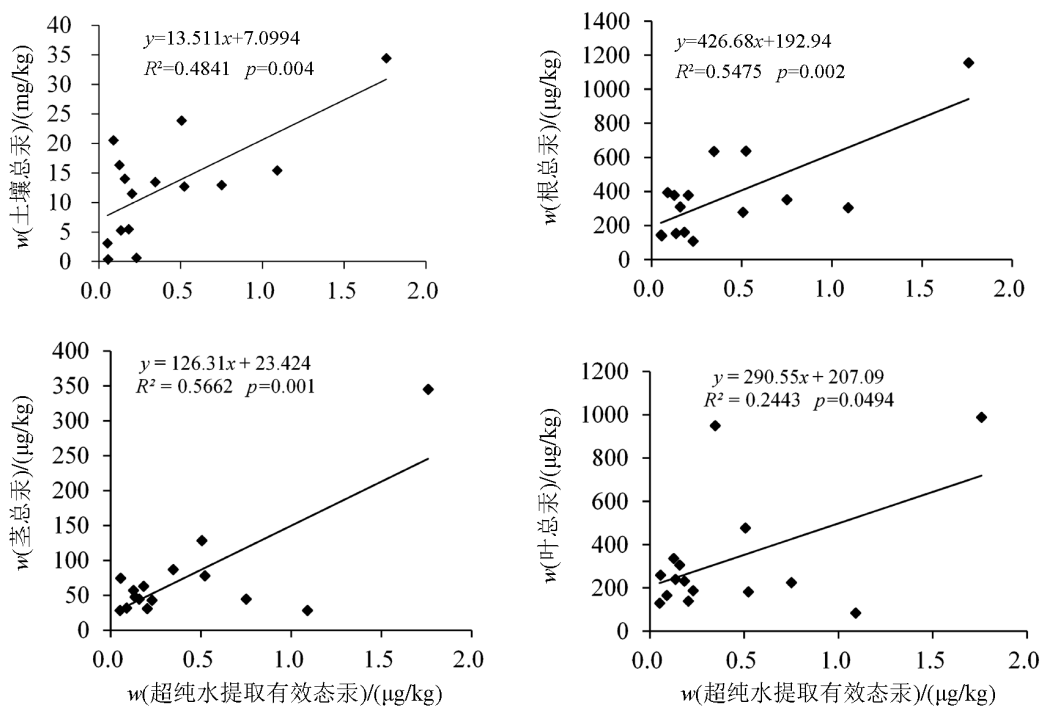


图4 超纯水提取态汞含量与水稻各部位汞含量及土壤总汞含量相关性

Fig. 4. Correlations between pure water-extracted mercury contents and total mercury contents in rice plant tissues and soils.

3 结论

汞矿区的稻田土壤汞污染严重, 土壤有效态汞的占比较低, 土壤汞的生物可利用性与土壤总汞含量没有直接相关关系。4种常用的提取剂中, 0.005 mol/L DTPA 混合液、0.1 mol/L CaCl₂ 和 0.1 mol/L HCl 的提取结果与水稻植株各部位汞含量没有相关性, 而超纯水提取的土壤生物有效态汞与水稻根、茎、叶的汞含量都具有显著的正相关性, 表明超纯水适用于评估万山汞矿区稻田土壤生物有效态汞水平。本研究评估了适合万山汞污染土壤生物有效性汞的提取方法, 为汞污染土壤的风险评估和污染修复提供重要科学依据。

参 考 文 献:

- [1] 冯新斌, 陈玖斌, 付学吾, 等. 汞的环境地球化学研究进展[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2013, 32(5): 503-530.
- [2] Chen L, Liang S, Liu M, et al. Trans-provincial health impacts of atmospheric mercury emissions in China[J]. Nature Communications, 2019, 10 (1): 1484.
- [3] Clarkson T W. Mercury - Major Issues in Environmental-Health[J]. Environmental Health Perspective, 1993, 100: 31-38.
- [4] Mergler D, Anderson H A, Chan L H M, et al. Methylmercury exposure and health effects in humans: A worldwide concern[J]. Ambio, 2007, 36(1) : 3-11.
- [5] Parks J M, Johs A , Podar M, et al. The genetic basis for bacterial mercury methylation[J]. Science, 2013, 339(6125) : 1332-1335.
- [6] 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 Perspective, 2010, 118(9) : 1183-1118.
- [7] Feng X B, Li P, Qiu G L, et al. Human exposure to methylmercury through rice intake in mercury mining areas, guizhou province, china[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(1) : 326-332.
- [8] Xu X H, Han J L, Pang J, et al. Methylmercury and inorganic mercury in Chinese commercial rice: Implications for overestimated human exposure and health risk[J]. Environmental Pollution, 2019, (258): 113706.
- [9] Yan J Y, Wang C, Wang Z H, et al. Mercury concentration and speciation in mine wastes in Tongren mercury mining area, southwest China and environmental effects[J]. Applied Geochemistry, 2019, 106: 112-119.
- [10] Li P, Feng X B, Shang L H, et al. Mercury pollution from artisanal mercury mining in Tongren, Guizhou, China[J]. Applied Geochemistry, 2008, 23(8) : 2055-2064.
- [11] Li Z, Feng X B, Li G H, et al. Mercury and other metal and metalloid soil contamination near a Pb/Zn smelter in east Hunan Province, China[J]. Applied Geochemistry, 2011, 26(2) : 160-166.
- [12] Wu Q R, Wang S X, Wang L, et al. Spatial distribution and accumulation of Hg in soil surrounding a Zn/Pb smelter[J]. Science of the Total Environment, 2014, 496: 668-677.
- [13] Li R, Wu H, Ding J, et al. Mercury pollution in vegetables, grains and soils from areas surrounding coal-fired power plants[J]. Scientific Reports, 2017, 7: 46545.
- [14] 刘 清, 王子健. 重金属形态与生物毒性及生物有效性关系的研究进展[J]. 环境科学, 1996, 17(1): 89-92.
- [15] 谢飞, 谷子欣, 严妍, 等. 二乙三胺五乙酸-三乙醇胺-硝酸钙体系浸取土壤中 8 种重金属有效态[J]. 冶金分析, 2020, 40(2): 12-17.
- [16] 黄立章, 金腊华, 万金保, 等. 土壤重金属生物有效性评价方法[J]. 江西农业学报, 2009, 21(04): 77-89.
- [17] 吴利军. 梯度扩散薄膜技术 (DGT) 应用于土壤重金属有效态测定的分析研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2017, 14: 449-455.
- [18] 刘玉荣, 党志, 尚爱安, 等. 几种萃取剂对土壤中重金属生物有效部分的萃取效果[J]. 生态环境, 2002, 11(3): 245-247.
- [19] 包正铎, 王建旭, 冯新斌, 等. 贵州万山汞矿区污染土壤中汞的形态分布特征[J]. 生态学杂志, 2011, 30(5): 907-913.
- [20] 赵首萍, 张棋, 肖文丹, 等. 不同提取剂对土壤有效态 Hg 提取的效果浅析[J]. 浙江农业科学, 2020, 61(10): 2176-2181.
- [21] 曾昭婵, 李本云. 万山汞矿区土壤汞污染及其防治研究[J]. 环境科学与管理, 2016, 05: 49-63.
- [22] 李仲根, 冯新斌, 何天容, 等. 王水水溶溶解-冷原子荧光法测定土壤和沉积物中的总汞[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2005, 24(2): 140-143.
- [23] 闫海鱼, 冯新斌, 商立海, 等. 天然水体中痕量汞的形态分析方法研究[J]. 分析测试学报, 2003, 22(2) , 10-13.
- [24] 熊婕, 朱奇宏, 黄道友, 等. 南方稻田土壤有效态镉提取方法研究[J]. 农业现代化研究, 2018, 39(1): 170-177.
- [25] Rauret G. Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment[J]. Talanta, 1998, 46(3):449-455.
- [26] Pueyo M, Lopez-Sanchez J F, Rauret G. Assessment of CaCl_2 , NaNO_3 and NH_4NO_3 extraction procedures for the study of Cd, Cu, Pb and Zn extractability in contaminated soils[J]. Analytica Chimica Acta, 2004, 504(2): 217-226.
- [27] Li Z G, Feng X B, Li G H, et al. Hg and other metal and metalloid soil contamination near a Pb/Zn smelter in east Hunan province, China. Applied Geochemistry 2011, 26: 160-166.
- [28] 李亮亮, 张大庚, 李天来, 等. 土壤有效态重金属提取剂选择的研究[J]. 土壤, 2008 (5): 89-105.
- [29] 窦磊, 周永章, 高全洲, 等. 土壤环境中重金属生物有效性评价方法及其环境学意义[J]. 土壤通报, 2007, 38: 19-33.
- [30] 刘传涛, 王立军, 张玉凤, 等. 大连湾表层沉积物中汞的赋存形态与生物可利用性研究[J]. 大连海洋大学学报, 2017 (5): 341-352.
- [31] 肖振林, 王果, 黄瑞卿, 等. 酸性土壤中有态镉提取方法研究[J]. 农业环境科学学报, 2008 (2): 19-33.
- [32] 甘国娟, 刘妍, 朱晓龙, 等. 3 种提取剂对不同类型土壤重金属的提取效果[J]. 中国农学通报, 2013, 29(2): 148-153.
- [33] 王定勇, 朱金山. 三峡库区消落带沉积物中汞的赋存形态及生物可利用性研究[J]. 西南大学学报:自然科学版, 2013, 43(14): 5-16.
- [34] 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: 4951-4958.
- [35] Meng B, Feng X B, Qiu G Y, et al. The process of methylmercury accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) [J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45 (7) : 2711-2717.
- [36] Qin C Y, Du B Y, Yin R S, et al. Isotopic fractionation and source appointment of methylmercury and inorganic mercury in a paddy ecosystem[J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(22) : 14334-14342.
- [37] Yin R S, Feng X B, Meng B, et al. Stable mercury isotope variation in rice plants (*Oryza sativa* L.) from the Wanshan mercury mining district, SW China[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(5): 2238-2245.
- [38] Li P, Du B Y, Maurice L, et al. Mercury isotope signatures of methylmercury in rice samples from the Wanshan mercury mining area, China: environmental implications[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(21) : 12321-12328.