

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20240430001

戴婷, 闫海鱼, 荆敏, 等. 贵州地质高背景区稻鱼共生系统汞的风险评估[J]. 生态毒理学报, 2024, 19(5): 277-288

Dai T, Yan H Y, Jin M, et al. Risk assessment of mercury in rice-fish coculture with high geological background area in Guizhou [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2024, 19(5): 277-288 (in Chinese)

贵州地质高背景区稻鱼共生系统汞的风险评估

戴婷^{1,2}, 闫海鱼^{1,2,*}, 荆敏¹, 余敏芬^{2,3}, 王俊丽^{1,#}

1. 贵州医科大学公共卫生与健康学院 环境污染与疾病监控教育部重点实验室, 贵阳 561113

2. 中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081

3. 中国科学院大学, 北京 101408

收稿日期: 2024-04-30 录用日期: 2024-06-11

摘要: 为了解高地质背景区稻鱼共生系统中汞的潜在环境和健康风险, 本研究选取贵州省喀斯特地质高背景区黔东南丹寨县、麻江县和非喀斯特地区从江县、榕江县和锦屏县为研究对象, 采集稻鱼共生系统中稻田土壤、稻米和稻花鱼样品, 测定总汞 (THg) 和甲基汞 (MeHg) 含量。采用地累积指数法和潜在生态风险指数法评估土壤环境风险; 通过稻米和稻花鱼 MeHg 含量及不同年龄段居民膳食摄入情况, 评估了居民摄入稻米和稻花鱼的汞暴露风险。结果表明: 喀斯特地区土壤 THg 和 MeHg 含量均高于非喀斯特地区, 但其甲基化率却弱于后者; 喀斯特区域分别有 28% 和 37% 的稻田土壤样品 THg 含量超过我国水稻生产土壤汞阈值标准 (0.65 mg·kg⁻¹) 和农用地水田土壤污染风险管控标准 (0.50 mg·kg⁻¹), 而非喀斯特区域土壤均未超标。土壤生态风险评估结果显示: 喀斯特地区土壤的汞污染水平和生态风险更高。喀斯特地区稻米 THg 和稻花鱼 MeHg 含量分别为 (5.15±4.19) ng·g⁻¹ 和 (32.80±23.05) ng·g⁻¹, 高于非喀斯特区域分别为 (3.43±0.87) ng·g⁻¹ 和 (11.77±7.08) ng·g⁻¹, 但稻米汞的富集系数更低, 鱼米汞含量均低于我国食品安全标准限值规定的 THg 0.02 mg·kg⁻¹ 和 MeHg 0.50 mg·kg⁻¹。居民膳食风险评估表明: “稻米+稻花鱼”食用模式的居民风险值 HQ 较高, 且随居民年龄增加而降低, 女性高于男性, 但总体 HQ<1, 对居民没有汞暴露风险。以上结果表明, 地质高背景区的稻鱼共生系统整体呈现低风险水平。

关键词: 汞; 稻鱼共生系统; 风险评估; 地质高背景区

文章编号: 1673-5897 (2024) 5-277-12 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

Risk Assessment of Mercury in Rice-Fish Coculture with High Geological Background Area in Guizhou

Dai Ting^{1,2}, Yan Haiyu^{1,2,*}, Jing Min¹, Yu Minfen^{2,3}, Wang Junli^{1,#}

1. School of Public Health, Key Laboratory of Environmental Pollution Monitoring and Disease Control, Ministry of Education, Guizhou Medical University, Guiyang 561113, China

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

3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 101408, China

Received 30 April 2024 accepted 11 June 2024

基金项目: 国家自然科学基金项目 (42377246); 环境地球化学国家重点实验室开放课题 (SKLEG2024206)

第一作者: 戴婷 (2000—), 女, 硕士研究生, 研究方向为重金属的环境地球化学, E-mail: daiting3026@163.com

*** 通信作者 (Corresponding author),** E-mail: yanhaiyu@mail.gyig.ac.cn

共同通信作者 (Co-corresponding author), E-mail: 411395583@qq.com

Abstract: In order to understand the potential environmental and health risks of mercury in rice-fish coculture systems at natural high geologic background areas, we collected soil, rice and fish samples from two Karst areas (Danzhai and Majiang), and three non-Karstic areas (Congjiang, Rongjiang and Jinping) in southeast Guizhou Province, and the total mercury (THg) and methylmercury (MeHg) concentrations in these samples were measured. The environmental pollution risk of mercury in soil was evaluated by geoaccumulation index and potential ecological risk index, and health risks for residents of different age groups were estimated based on rice and fish MeHg data. Results showed that soil THg and MeHg concentrations in Karst soils were higher than those in non-Karstic areas, while the ratio of MeHg to THg in Karst area, which represents mercury methylation potential, was lower than in the non Karst areas. 28% of paddy soil samples from Karst regions exceeded the domestic safety threshold values of soil THg for rice production ($0.65 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), and 37% of them exceeded the risk control standard of soil THg in agricultural paddy field ($0.50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), while none of soil samples from non-Karstic areas exceeded the above standards. The ecological risk assessment of soil showed that higher mercury pollution level and ecological hazard occurred in the Karst area. The levels of THg in rice were $(5.15 \pm 4.19) \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ and $(3.43 \pm 0.87) \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, and fish MeHg were $(32.80 \pm 23.05) \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ and $(11.77 \pm 7.08) \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ in the Karst and non-Karstic regions, respectively. The mean rice THg and fish MeHg concentrations in the Karst region were higher than those in the non-Karstic region, however, lower bioconcentration factor (BCF) in rice samples. The THg in rice and MeHg in fish from all the samples, including Karst and non-Karst, were below the national food safety limits, which were $0.02 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ for rice THg and $0.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ for fish MeHg. Dietary risk assessment indicated that the HQ via “rice + fish” consumption pattern was higher for residents and decreased with age. The HQ in females was higher than in males, but overall $\text{HQ} < 1$, suggesting that there is no mercury exposure risk to the population. Overall, the results showed that the whole risk level in the rice-fish coculture system from geological high background area was low.

Keywords: mercury; rice-fish coculture system; risk assessment; high geological background area

汞(mercury, Hg)是1种毒性极强的全球性污染物,甲基汞(methylmercury, MeHg)暴露可能出现神经系统、心血管系统、肾脏系统、生殖系统和免疫系统等损伤现象^[1-2]。MeHg极易随营养物质被生物体吸收和富集,例如稻米和鱼类都很容易富集MeHg,因此,食用稻米和鱼类等水产品是人体MeHg暴露的主要途径^[3-5]。连续或间歇性淹水的稻田系统是汞甲基化的热点区域,这导致水稻在灌浆期随营养物质吸收大量的MeHg并积累在稻米中^[6-7]。而稻田养鱼期间,鱼类会摄食稻花、稻田中的有机碎屑和浮游生物等,导致其短期内蓄积高含量的MeHg,这对于当地食用稻米和稻花鱼的居民可能造成严重的汞暴露风险^[8-9],特别是在喀斯特地质背景区,稻田土壤汞含量普遍偏高的情况下,产生风险的可能性更大。

贵州省位于我国西南低温成矿区域,是典型的喀斯特地区^[10]。岩石风化过程中大量可溶性组分淋失,不易迁移的物质如重金属Hg在土壤中普遍富集,造成土壤Hg异常分布的地质高背景现象,该区域内土壤汞含量普遍比非喀斯特地区高10倍甚至

数十倍^[11-12]。稻鱼共生系统是通过有效利用水土资源同时产出稻谷和水产品的重要农业方式^[13-14]。截至2021年,中国稻鱼共生耕田面积高达2 640万 hm^2 ,约占全国水稻种植面积的8%,且仍在稳定增长中^[15]。据估算,我国适宜稻鱼共生的耕田面积占总稻田面积40%,显示出良好的发展潜力^[16]。一般而言,相比水稻单作系统,稻鱼共生模式除可实现稳定水稻产量和获得水产品外,还具有降低化肥农药使用量及缩减农业面源污染等优势,可改善稻田生态环境,提升稻花鱼和稻米的品质^[17-19]。然而在喀斯特地质高背景区稻鱼共生系统风险与优势共存,尤其是汞暴露风险,但相关研究还十分缺乏。

据2022年统计数据表明,贵州省稻渔综合种养面积排全国第6位^[20]。黔东南州是贵州省稻田养鱼养殖面积最大的地区,全州稻田养鱼面积达8.35万 hm^2 (黔东南州统计年鉴,2021),约占全省稻田养鱼面积的45.11%,主要养殖品种为鲤鱼^[21]。因此,本研究选择贵州省黔东南州为研究区,调查该区域稻鱼共生系统中土壤、稻米和稻花鱼的汞含量分布特征及居民生活习惯,对居民汞暴露风险进行评估,为

当地土地安全利用、有机农业发展和居民健康饮食提供理论和数据支持。

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 主要仪器与试剂

主要仪器:Brooks rand Moble III 测汞仪(Brooks Rand, 美国); Milli-Q 超纯水机(Merck, 德国); FDU-2110 冷冻干燥机(EYELA, 日本)。

主要试剂:1 mg·L⁻¹ GBW(E)080124 汞单元素溶液标准物质、1 mg·L⁻¹ MeHg 标准溶液(Brooks Rand, 美国); 低汞空白优级纯 KBrO₃ 和分析纯 KBr (Sigma Aldrich), 工艺超纯浓 HNO₃、浓 HCl、浓 H₂SO₄, 分析纯 KOH、CuSO₄·K₂Cr₂O₇、FeSO₄、邻菲罗林(国药集团, 上海, 中国); 优级纯 NH₂OH·HCl 和 SnCl₂(Kermel, 天津, 中国)。

1.2 样品采集与处理

黔东南苗族侗族自治州位于贵州省东南部, 属亚热带湿润季风气候, 年日照时间为 1 063 ~ 1 778.4 h, 年平均气温为 16.3 ~ 20.3 °C, 年降雨量在 730.7 ~ 1 137.5 mm。温暖气候和充沛雨水为该区域特色水稻种植和稻田养鱼提供了优越的自然条件^[22]。按照地形特征和稻鱼共养情况, 于 2019 年和 2023 年水稻成熟期在喀斯特地区麻江县(MJ)、丹寨县(DZ)和非喀斯特地区榕江县(RJ)、从江县(CJ)、锦屏县(JP)采集土壤($n=128$)、稻米($n=120$)和稻花鱼($n=64$)样品。

稻米样品盛装在尼龙网兜中, 稻花鱼和土壤样品使用自封袋装好编号运回实验室。采样点分布见图 1。

土壤样品经冷冻干燥后, 分别通过 10 目、100 目和 200 目的尼龙筛网用于测定土壤 pH、有机质和汞含量。稻米样品置于烘箱中 35 °C 烘至恒质量, 然后用砵谷机脱壳、出白机脱麸得到精米再研磨至粉状, 装入自封袋密封常温保存。稻花鱼记录体质量、长度后, 用不锈钢手术刀取脊部肌肉组织放入自封袋, -20 °C 冷冻保存用于 THg 和 MeHg 的测定。

1.3 样品分析

1.3.1 土壤理化性质测定

土壤 pH 值用雷磁 PHS-3E pH 计进行测定^[23]。称取 2 g 10 目土壤样品置于 15 mL 离心管中, 加入 5 mL 超纯水, 在振荡器上振荡 5 min, 静置 1 h, 用校准的 pH 计测定上清液。土壤有机质使用重铬酸氧化-外加热法测定^[24]。

1.3.2 THg 和 MeHg 测定

样品 THg 含量测定使用冷原子荧光法(CVAFS)。分别称取 0.2000 ~ 0.3000 g 稻米干样或 0.5000 g 左右稻花鱼鲜样进行酸消解, 然后用 BrCl 溶液氧化, SnCl₂ 溶液还原, 金汞齐预富集, 最后使用 CVAFS 测定^[25-26]。土壤样品 THg 测定需称取 0.2000 g 左右土壤样品, 用王水消解 3 h, 冷却后加入 BrCl 氧化, SnCl₂ 还原, 金汞齐预富集, 后使用 CVAFS 测定^[27]。

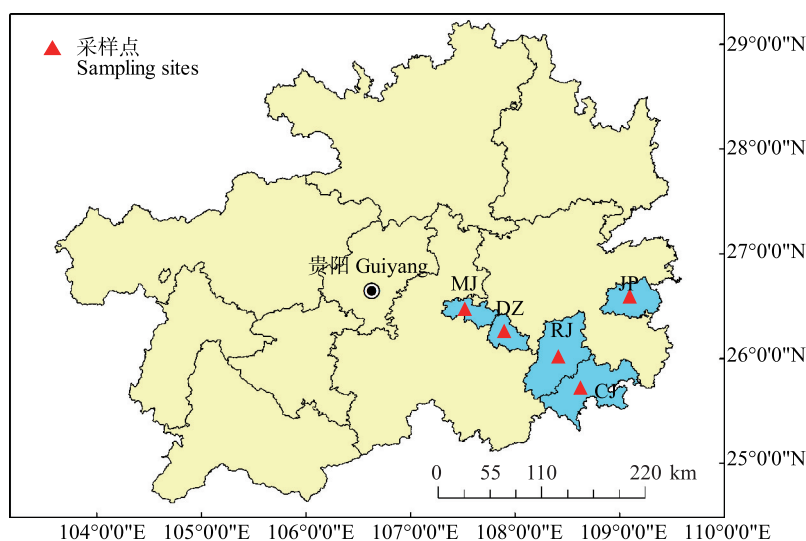


图 1 采样点分布图

注: MJ、DZ、RJ、CJ 和 JP 分别表示麻江县、丹寨县、榕江县、从江县和锦屏县。

Fig. 1 Map of sampling sites

Note: MJ, DZ, RJ, CJ and JP represent respectively Majiang, Danzhai, Rongjiang, Congjiang and Jinping County.

样品 MeHg 含量测定使用气相色谱-冷原子荧光法(GC-CVAFS)。称取 0.2500 g 左右米样于 50 mL 离心管,碱消解后用有机溶剂萃取分离 MeHg,经水相乙基化-Tenax 富集后采用 GC-CVAFS 测定^[28]。鱼样鲜样约称取 0.5000 g,碱消解后用 60 ℃ 纯净水定容,经水相乙基化后使用 GC-CVAFS 法测定^[29]。0.2000 g 左右土壤样品加入稀 HNO₃、饱和硫酸铜溶液和有机溶剂浸提,经水相乙基化后直接使用 GC-CVAFS 法测定^[30]。

1.4 评价方法

1.4.1 地累积指数法

采用德国科学家 Muller 提出的地累积指数法(geoaccumulation index, I_{geo})评估土壤汞污染水平,该方法可以区别人类活动对环境的影响^[31],其公式为:

$$I_{geo} = \log_2(\frac{C_n}{1.5B_n})$$

式中: C_n 为土壤中 Hg 的测量浓度; B_n 为背景值;1.5 为校正因子; I_{geo} 可把污染分为 7 个等级:<0,0 ~ 1,1 ~ 2,2 ~ 3,3 ~ 4,4 ~ 5 和>5,分别代表无、轻度、偏中度、中度、偏重度、重度和极重度污染。

1.4.2 潜在生态风险指数法

使用 Hakanson 建立的潜在生态风险指数法(potential ecological risk index, E_r)评估土壤汞污染的生态危害程度^[32],公式如下:

$$E_r = \frac{C_i}{C_n^i} \times T_r^i$$

式中: C_i 为样品 Hg 的实测浓度; C_n^i 为参照值; T_r^i 为 Hg 毒性响应参数,为 40; E_r 分为 5 个等级:<40、40 ~ 80、80 ~ 160、160 ~ 320 和>320,分别代表轻微、中

等、强、很强和极强生态危害。

1.4.3 生物富集系数

生物富集系数(bioconcentration factor, BCF)用以描述稻米对土壤中汞的吸收累积能力^[31],通过稻米与对应土壤中汞含量比值来计算,公式如下:

$$BCF = \frac{C_r}{C_s}$$

式中: C_r 和 C_s 分别为稻米和对应土壤中 Hg 含量;BCF 值越大表明稻米累积 Hg 能力越强。

1.4.4 汞膳食暴露风险评估法

居民食用稻花鱼和稻米 MeHg 暴露风险采用 2008 年世界卫生组织推荐的暴露评估模型^[33],计算公式如下:

$$EDI = \frac{C \times IR}{BW}$$

式中:EDI(estimated daily intake)为居民每日 MeHg 摄入量($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$); C 为研究区域稻花鱼和稻米 MeHg 含量($\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$);IR(daily intake rate)为居民鱼和稻米日摄入量($\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$);BW(body weight)为居民体质量(kg),其中居民鱼和稻米 IR 和 BW 的数据引自“中国居民营养与健康状况监测报告(2002 年)”和 Xu 等^[34]的研究,见表 1。

采用风险商(hazard quotient, HQ)来表示 MeHg 暴露的非致癌风险,公式如下:

$$HQ = EDI / \text{RfD}$$

式中:RfD(oral reference dose)是 MeHg 日暴露参考剂量,为 $0.1 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ ^[35];若 $HQ < 1$,表明食用稻米和稻花鱼不存在非致癌健康风险;若 $HQ > 1$,表明食用稻米和稻花鱼存在非致癌健康风险,且数值越

表 1 不同年龄段居民体质量和鱼米日摄入量

Table 1 Body weight and daily intake rate (IR) of fish and rice for different ages group

年龄 Ages	体质量/kg Body weight/kg		鱼日摄入量/(g·d ⁻¹) IR of fish/(g·d ⁻¹)		米日摄入量/(g·d ⁻¹) IR of rice/(g·d ⁻¹)	
	男 Male	女 Female	男 Male	女 Female	男 Male	女 Female
2 ~ 4	14.1	13.5	13.8	14.3	117	115
4 ~ 7	18.2	17.6	12.7	13.8	155	138
7 ~ 11	26.0	25.1	15.6	17.1	199	183
11 ~ 14	36.2	36.4	17.1	21.4	230	206
14 ~ 18	50.6	47.8	19.0	23.8	266	208
18 ~ 30	62.5	52.9	24.3	27.3	267	225
30 ~ 45	64.4	55.7	23.8	29.4	273	240
45 ~ 60	62.7	56.6	24.0	28.2	272	235
60 ~ 70	60.5	53.5	21.4	25.1	236	209
>70	57.3	49.8	16.3	19.0	223	193

大其非致癌风险越高^[36]。

1.5 质量控制与数据分析

使用方法空白、样品平行和标准物质回收率进行样品 THg 和 MeHg 含量的质量控制。不同样品选用不同的标准物质:鱼 THg 测定选用标准物质 TORT-3,土壤和稻米 THg 测定分别选择标准物质 GBW07405 和 GBW10020;鱼和稻米 MeHg 测定选用标准物质 TORT-3,土壤 MeHg 测定使用标准物质河口沉积物 ERM CC580。同一样品进行 3 次平行测定的偏差<10%。不同标准物质参考值和测定结果见表 2。

本研究采用 SPSS 20.0 软件进行数据统计分

析,使用 *t* 检验进行数据差异性分析, $P<0.05$ 为显著性水平,采用 Arc Map10.8 和 Origin 21 软件进行作图,其余数据整理使用 Microsoft Excel 2016。

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 土壤理化性质和汞分布特征

土壤 pH 和有机质是影响土壤中汞甲基化和生物积累的重要因素。研究区稻鱼共生系统土壤 pH 平均值为(5.62±0.28),变化范围为 4.64 ~ 6.32,为弱酸性土壤。其中喀斯特地区土壤 pH 平均值为 5.54,变化范围为 4.64 ~ 5.98,非喀斯特地区土壤平均值为 5.75,变化范围为 5.12 ~ 6.32(表 3),2 个区域

表 2 实验标准物质参考值和测定结果(均数±标准差)
Table 2 Reference values and measured values of standard reference materials (mean±SD)

标准参考物质 Standard reference materials	基质 Matrix	参考值/(ng·g ⁻¹) Reference values/(ng·g ⁻¹)		测定值/(ng·g ⁻¹) Measured values/(ng·g ⁻¹)	
		总汞 THg	甲基汞 MeHg	总汞 THg	甲基汞 MeHg
TORT-3	龙虾肝胰腺 Lobster hepatopancreas	292±22	137±12	267±10	130±9
GBW07405	黄红壤土壤 Soil	290±40	—	303±8	—
GBW10020	柑橘叶 Citrus leaves	150±20	—	149±10	—
ERM CC580	河口沉积物 Estuarine sediment	—	75±4	—	84±4

表 3 稻田共生系统中土壤和大米汞含量(均数±标准差)及土壤理化性质
Table 3 Hg concentration in soil and rice (mean±SD) and soil physicochemical
properties in rice-fish coculture system

地区 Location	酸碱度 pH	有机质/(g·kg ⁻¹) Organic matter/(g·kg ⁻¹)	土壤 Soil		稻米 Rice	
			总汞/(ng·g ⁻¹) THg/(ng·g ⁻¹)	甲基汞/(ng·g ⁻¹) MeHg/(ng·g ⁻¹)	总汞/(ng·g ⁻¹) THg/(ng·g ⁻¹)	甲基汞/(ng·g ⁻¹) MeHg/(ng·g ⁻¹)
DZ-SC	5.74±0.13	81.26±14.20	740.4±242.2	0.70±0.27	7.08±4.79	3.14±3.15
DZ-BT	5.28±0.23	100.96±21.30	127.5±28.7	0.18±0.11	2.54±0.82	0.95±0.27
麻江县(MJ)	5.10 ~ 5.90 ^a	6 ~ 20 ^a	413.7±50.9	3.19±0.78	—	—
从江县(CJ)	5.69±0.19	75.09±15.36	97.4±14.1	0.23±0.18	3.43±0.87	1.07±0.45
榕江县(RJ)	6.12±0.18	6 ~ 30 ^a	94.7±14.1	1.10±0.16	—	—
锦屏县(JP)	<5.5 ^b	6 ~ 30 ^a	90 ~ 110 [*]	—	—	—
喀斯特地区 Karst areas	5.54±0.27	87.79±19.83	464.7±353.1	0.49±0.43	5.15±4.19	2.20±2.58
非喀斯特地区 Non-Karstic areas	5.75±0.23	75.09±15.36	96.7±14.8	0.24±0.20	3.43±0.87	1.07±0.45

注:丹寨县(DZ)采了 2 个不同村落,编号为 DZ-SC 和 DZ-BT;以上数据表示为均数±标准差,其中有机质含量单位为 g·kg⁻¹,汞含量单位为 ng·g⁻¹(以干质量计);“—”表示数据缺失;“*”数据来源于《贵州省耕地质量地球化学调查评价》;“a”和“b”分别引自黄会前等^[38]和童倩倩等^[37]的研究。

Note: Danzhai County (DZ) collected from two different villages and coded DZ-SC and DZ-BT respectively; above data were performed as mean±stand-ard deviation and organic matter and mercury concentration showed in units of g·kg⁻¹ and ng·g⁻¹(dry weight), respectively; “—” represented missing data; “*” data originated from geochemical investigation and evaluation of cultivated land quality in Guizhou Province; “a” and “b” were cited from Huang et al^[38] and Tong et al^[37], respectively.

稻田土壤 pH 存在显著差异($P<0.001$)。这与我们通常的认识(即喀斯特地区土壤 pH 高于非喀斯特地区土壤)不完全相同,根据该区域地质分布图推测,可能其成土母岩不仅仅有石灰岩,还有白云岩和碎屑岩,同时由于土壤样品有较大异质性,而本次样点相对较少,导致喀斯特区域土壤 pH 略低于非喀斯特区域。喀斯特和非喀斯特地区土壤有机质平均值分别为 $87.79 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $75.09 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$,所有采样点土壤有机质含量平均值为 $83.56 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$,变化范围为 $43.20 \sim 128.54 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$,远高于贵州省稻田土壤有机质($35.28 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[37],可能与稻田长期养鱼有关。

研究区稻田土壤 THg 含量变化范围为 $64.3 \sim 1\,086.1 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,平均值为 $329.7 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,高于贵州省土壤汞背景值。所有采样点中约 23% 的土壤样品超过我国农用地土壤污染风险管控标准(GB 15618—2018)中水田汞污染风险管控值($\text{pH} \leq 6.5$, $\text{Hg}: 0.50 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)。若按照我国水稻生产的土壤汞安全阈值标准(GB/T 36869—2018),土壤样品超标率为 18%。各区域土壤 MeHg 含量的平均值从大到小为 MJ($3.19 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)>RJ($1.10 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)>DZ-SC($0.70 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)>CJ($0.23 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)>DZ-BT($0.18 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)。土壤中 MeHg/THg(MeHg%)通常用来反映土壤甲基化能力强弱,各区域土壤中 MeHg% 呈现 RJ>MJ>CJ>DZ-BT>DZ-SC,表明 RJ 土壤甲基化能力最强, DZ-SC 甲基化能力最弱。喀斯特地区土壤 THg 含量平均值为 $464.7 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,范围在 $79.9 \sim 1\,086.1 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,MeHg 含量平均值为 $0.49 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,范围在 $0.04 \sim 2.90 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,而非喀斯特地区土壤 THg 和 MeHg 分别为 $(96.7 \pm 14.1) \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $(0.24 \pm 0.20) \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (表 3),整体均低于贵州省喀斯特区域农业种植区土壤汞平均值($530 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[39]。值得关注的是,虽然研究区域喀斯特地区土壤较非喀斯特地区土壤具有更高的汞背景值,但前者土壤的甲基化能力(均值:0.13%)却显著低于后者(均值:0.26%)($P<0.01$),表明喀斯特地质高背景区稻田土壤中的微生物生物可利用态汞含

量较低,且相对较高的 pH 值不利于汞的甲基化^[40-42]。

2.2 土壤汞环境风险评价

以贵州省土壤汞背景值为参比值,计算汞元素的地累积指数和潜在生态风险指数,结果见表 4。

2.2.1 地累积指数法

研究区土壤汞地累积指数(I_{geo})变化范围为 $-1.36 \sim 2.72$,平均值为 0.33,整体属于轻度污染状态。其中有 39.34% 样品处于轻度至中度污染状态, 60.66% 的土壤处于无污染状态。不同地区土壤汞 I_{geo} 的平均值从高至低排序为 DZ-SC>MJ>DZ-BT>CJ>RJ,其中 DZ-SC 和 MJ 土壤 I_{geo} 平均值分别处于 2~3 和 1~2,属于偏中度和中度污染状态,其余 3 个地区土壤 I_{geo} 平均值均<0,说明这 3 个地区土壤处于无污染状态,土壤环境状态良好。此外,喀斯特地区土壤较非喀斯特地区有更高的 I_{geo} ,表明喀斯特地区土壤汞污染水平更高。

2.2.2 潜在生态风险指数法

研究区土壤 Hg 污染潜在生态风险指数(E_r)变化范围为 $23.36 \sim 394.93$,平均值为 119.90,为强风险状态,其中处于轻微生态危害、中等生态危害和强生态危害土壤的比例分别为 28.91%、31.25% 和 35.16%。不同地区土壤汞 E_r 平均值由高至低为 DZ-SC>MJ>DZ-BT>CJ>RJ,其中前 2 个地区土壤 E_r 值处于很强生态危害, DZ-BT 处于中等生态危害,其余 2 个地区处于轻微生态危害。整体而言,喀斯特地区土壤 E_r 平均值为 169.00,比非喀斯特地区土壤 E_r 值高 4.8 倍,处于很强生态危害。

2.2.3 2 种评价方法结果对比

地累积指数法和潜在生态风险指数法均能反映土壤汞污染程度及风险状况,但由于二者侧重点不同,故而评价结果存在差异^[43]。地累积指数法综合考虑人类活动的影响,重点关注汞含量对环境的影响,其结果显示研究区域土壤整体呈轻度污染状态,而潜在生态风险指数法结果显示土壤呈强生态危害,表明土壤虽然处于轻度汞污染状态,但由于汞毒

表 4 不同采样点土壤汞的地累积指数(I_{geo})和潜在生态风险指数(E_r)平均值

Table 4 The mean geoaccumulation index (I_{geo}) and potential ecological risk index (E_r) for Hg in different sampling sites

指标 Index	DZ-SC	DZ-BT	MJ	CJ	RJ
I_{geo}	2.08	-0.40	1.51	-0.78	-0.82
E_r	269.23	46.43	171.27	35.43	34.45

性大,进而使其对生态环境呈现强风险。以上 2 种方法均表明喀斯特地区土壤较非喀斯特地区土壤有更高的汞污染水平和生态危害强度。

2.3 稻米汞富集特征

研究区稻米 THg 含量变化范围为 1.17 ~ 17.91 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,平均值为 4.58 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,低于我国食品污染物限量标准(GB 2762—2022)允许值(THg :20 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$),表明即使在土壤 Hg 超标情况下,稻鱼共生系统仍可以为居民生产出安全的稻米。各区域稻米平均 MeHg 含量从高到低为 DZ-SC(3.14 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)>CJ(1.07 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)>DZ-BT(0.95 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$),与各采样点土壤中 MeHg 浓度变化趋势基本一致,稻米 MeHg 含量随土壤 MeHg 增加而升高,表明土壤 MeHg 是稻米 MeHg 的主要来源^[44]。喀斯特地区稻鱼共生系统中稻米的 THg 和 MeHg 含量平均值分别为(5.15±4.19) $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和(2.20±2.58) $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,比非喀斯特地区稻米 THg 和 MeHg 含量分别高 1.5 倍和 2.1 倍($P<0.001$) (表 3),可能与土壤理化性质及其汞含量有关。本研究中喀斯特地区稻米汞含量同广西喀斯特地区(THg :(5±4) $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, MeHg :(2.14±2.35) $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[34,45]水平相当,略高于云南(THg :(4.37±2.26) $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, MeHg :(1.89±1.40) $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[34],但低于安徽(THg :(7.80±5.64) $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, MeHg :(1.23±0.55) $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[34],表明本研究稻米 Hg 含量呈中等水平。本研究中稻米 MeHg% 变化范围为 9.85% ~ 98.45%,平均值为 38.27%,与贵州长顺县的稻米 MeHg% 相当^[46],稻米中最高的 MeHg% 是 DZ-SC(43.80%),最低的是 CJ

(31.86%)。

土壤中汞向稻米中迁移积累是导致人类通过食物链接触汞的关键过程^[47]。研究区稻米中汞 BCF 见图 2,稻米 THg 和 MeHg 的 BCF 分别为 0.001 ~ 0.060 和 1.16 ~ 43.83,平均值分别为 0.02 和 6.82,表明稻米对 MeHg 的富集能力高于 THg。不同地区稻米中汞的 BCF 平均值由高到低为 CJ>DZ-BT>DZ-SC,喀斯特地区稻米 Hg 的平均 BCF 值(THg : 0.0168; MeHg : 6.26) 低于非喀斯特地区 (THg : 0.0361; MeHg : 7.98),这与马宏宏等^[48]研究结果一致,以碳酸盐岩为母质的地质高背景区土壤中重金属多以残渣态形式存在,生物可利用性较低。

2.4 稻花鱼汞分布特征

稻花鱼的养殖与水稻生长周期息息相关,年龄均在 2 ~ 3 月。MJ 稻花鱼体长和体质量最大,JP 的最小(表 5)。

如图 3 所示,研究区稻花鱼 THg 和 MeHg 含量变化范围分别为 5.43 ~ 139.80 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 2.14 ~ 84.35 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,远低于我国食品安全标准限量(GB 2762—2022)。各采样点稻花鱼平均 THg 含量从高到低为 DZ-SC(101.71 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)>MJ(54.59 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)>DZ-BT (46.88 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)>CJ(34.63 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)>RJ(27.15 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)>JP(22.03 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$),与各采样点稻田土壤中 THg 浓度变化趋势一致。先前研究表明鱼体汞主要来自食物(如藻类、浮游或底栖生物等)摄取,仅小部分汞通过水体直接吸收^[49-50]。稻田淹水后会迅速向上覆水体释放大量汞,稻田土壤汞浓度越高,相应释放的汞越

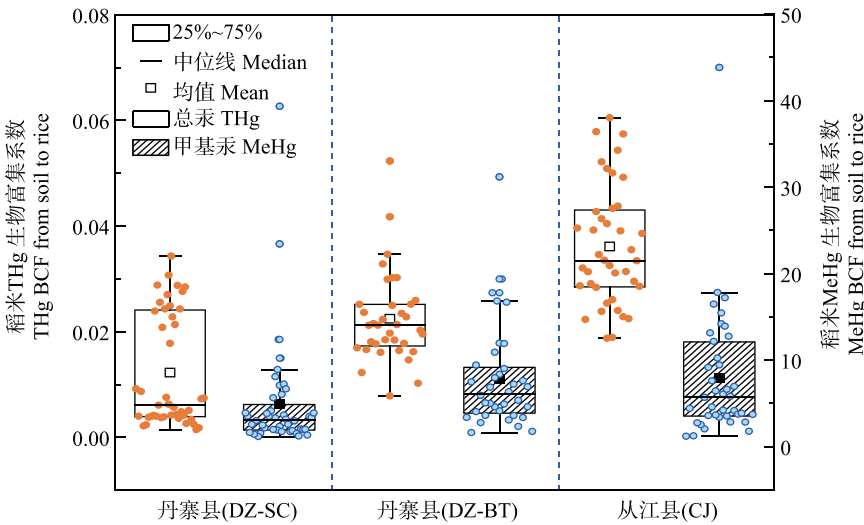


图 2 不同地区 THg 和 MeHg 生物富集系数箱式图

Fig. 2 Box plots of THg and MeHg bioconcentration factor (BCF) values in different zones

表 5 研究区域稻花鱼基本参数
Table 5 The basic information of fish in study area

采样点 Location	鱼种 Fish species	体长/cm Body length/cm	体质量/g Weight/g	年龄 Age	食性 Feeding-habits
喀斯特地区 Karst areas	DZ-SC 鲤鱼 Carp	19.1±2.0	214.0±76.8	2~3 月 2~3 months	杂食性 Omnivorous
	DZ-BT 鲤鱼 Carp	18.9±1.7	183.3±41.4	2~3 月 2~3 months	杂食性 Omnivorous
	MJ 鲤鱼 Carp	22.9±9.7	435.0±328.9	2~3 月 2~3 months	杂食性 Omnivorous
非喀斯特地区 Non-Karstic areas	CJ 鲤鱼 Carp	18.2±1.8	167.8±52.9	2~3 月 2~3 months	杂食性 Omnivorous
	RJ 鲤鱼 Carp	22.6±2.3	254.2±68.7	2~3 月 2~3 months	杂食性 Omnivorous
	JP 鲤鱼 Carp	14.9±2.3	102.3±48.4	2~3 月 2~3 months	杂食性 Omnivorous

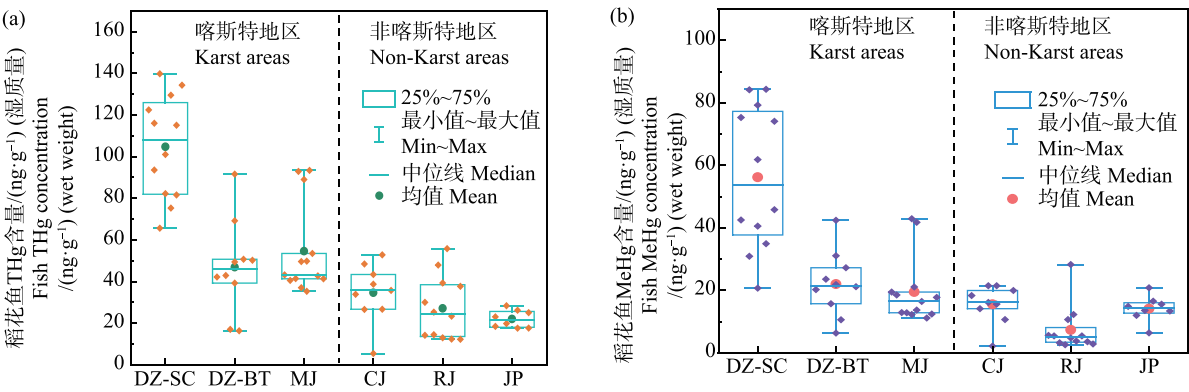


图 3 稻花鱼 THg 和 MeHg 含量

注: DZ-SC 和 DZ-BT 表示在丹寨县采样的 2 个不同村落, MJ、CJ、RJ 和 JP 分别是麻江县、从江县、榕江县和锦屏县。

Fig. 3 THg and MeHg concentration in fish

Note: DZ-SC and DZ-BT represented two different villages in Danzhai County and coded MJ, CJ, RJ and JP are from Majiang, Congjiang, Rongjiang and Jinping County, respectively.

多,同理鱼体通过食物链传递作用富集的汞也越多。对于肌肉 MeHg 而言,最高的是 DZ-SC 的稻花鱼,最低的则是 RJ。稻花鱼肌肉中 MeHg% 平均值为 $(43.84 \pm 17.02)\%$,最高的 MeHg% 值出现在 DZ-SC (90.82%) ,最低的则是 RJ (11.85%) 。本研究稻花鱼 THg 和 MeHg 含量分别为 $(50.76 \pm 33.83) \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $(23.27 \pm 20.50) \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,低于西班牙东北部稻花鱼汞含量 $(\text{THg}: 61.0 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}; \text{MeHg}: 45.5 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1})^{[51]}$,但高于我国 7 个省的稻花鱼平均汞水平 $(\text{THg}: 18.21 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1})^{[52]}$ 。与贵州省湖泊水库中同种鱼类-鲤鱼的汞含量相比,仅有 2~3 月龄的稻花鱼 THg 含量高于百花湖等湖库鲤鱼的汞含量^[53-54]。研究区域中喀斯特

地区的稻花鱼 THg 含量变化范围为 $16.35 \sim 139.80 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,平均值为 $69.57 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 。MeHg 含量变化范围为 $6.33 \sim 84.35 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,平均值为 $32.80 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,比非喀斯特地区稻花鱼的 THg 和 MeHg 含量分别高 2.5 倍和 2.8 倍 $(P < 0.001)$,然而喀斯特地区稻花鱼 MeHg% $(45.13 \pm 15.02)\%$ 与非喀斯特地区 $(42.28 \pm 19.33)\%$ 差异不大 $(P = 0.520)$ 。

2.5 居民膳食汞暴露风险评估

稻花鱼和稻米是居民 MeHg 暴露的主要来源,我们根据居民饮食习惯将其分成了 3 种不同的方式,分别是仅食用稻花鱼(a)、仅食用稻米(b)和两者均食用(c)。结合暴露风险评估模型,我们计算了不

同饮食方式下不同年龄段居民 MeHg 摄入的风险商 (HQ)。如图 4 所示,仅吃稻花鱼和稻米的居民 HQ 分别为 0.07~0.25 和 0.07~0.16,对应的平均值分别为 0.13 和 0.10,食用稻米和稻鱼对居民造成的汞暴露风险接近,而同时食用稻花鱼和稻米的居民 HQ 为 0.14~0.40,平均值为 0.23,表明 3 种饮食方式均不会对当地居民造成健康威胁,且稻鱼共生系统中居民 HQ 与水稻单作相当^[34]。整体而言,对于不同

年龄段居民,HQ 随着居民年龄增加而下降,2~4 岁儿童 HQ 最高,年龄超过 70 岁的居民 HQ 最低。针对不同性别而言,女性的风险总是高于男性。

综上所述:

(1)土壤生态风险评价结果显示,研究区域土壤处于轻度污染状态,对生态环境具有强生态危害;喀斯特区域较非喀斯特区域土壤有更高的汞污染水平和生态危害强度。

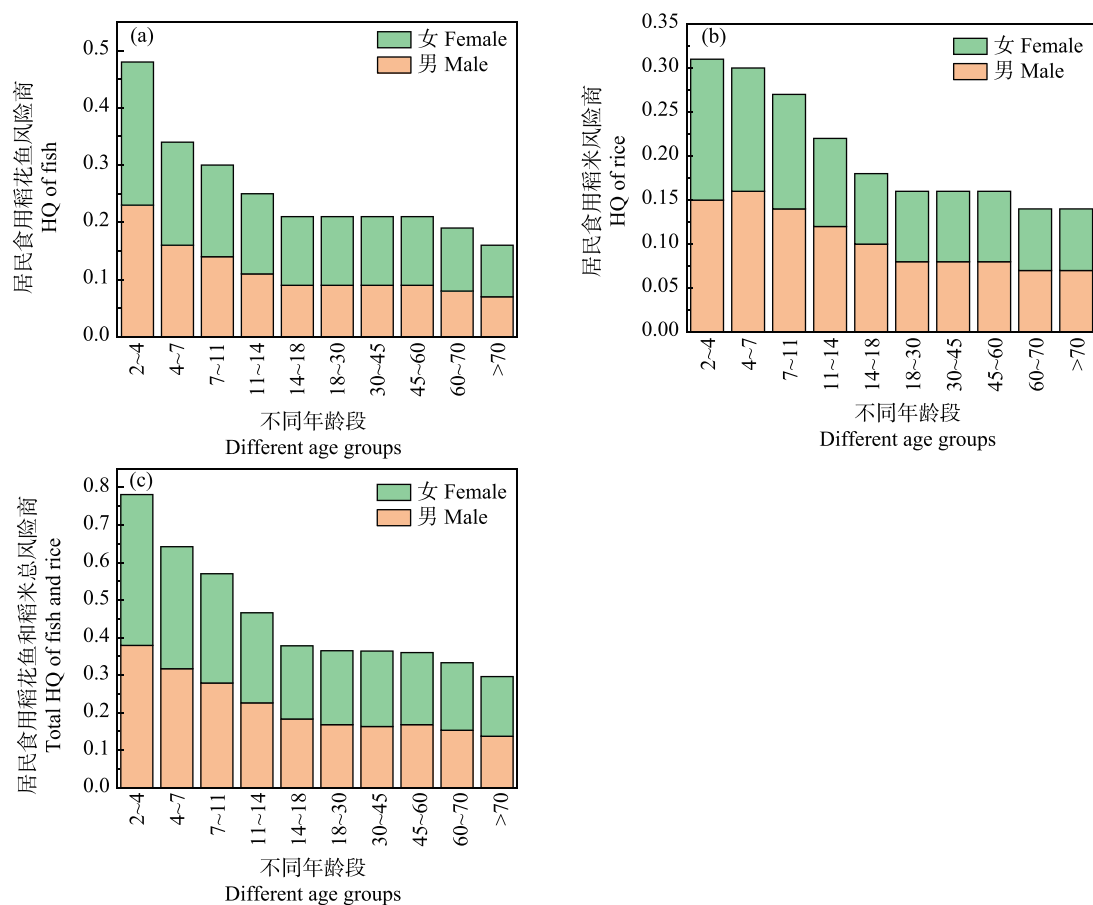


图 4 居民膳食暴露风险商 (HQ)

注:(a)稻花鱼;(b)稻米;(c)稻花鱼+稻米。

Fig. 4 The HQ of dietary exposure for locals

Note: (a) Fish; (b) Rice; (c) Rice+fish.

(2)喀斯特地质高背景区约 18% 稻田土壤 THg 含量超过我国水稻生产土壤汞阈值标准,但土壤甲基化能力较非喀斯特区域土壤的汞甲基化潜力弱,且在喀斯特区域稻米汞的生物富集系数低于非喀斯特区域。

(3)喀斯特地区稻米和稻花鱼汞水平高于非喀斯特地区,但总体均远低于我国食品安全限量值。

(4)膳食汞暴露风险表明,居民 HQ 随着年龄增

加而降低,且女性较男性风险值更高。食用稻花鱼和稻米的居民 HQ<1,表明食用稻花鱼和稻米不会对当地居民造成汞暴露健康风险。

通信作者简介:闫海鱼(1973—),女,博士,研究员,主要研究方向为汞的生物地球化学循环。

共同通信作者简介:王俊丽(1976—),女,博士,副教授,主要

研究方向为环境污染与食药安全。

参考文献 (References):

- [1] Johnston T A, Lescord G L, Quesnel M, et al. Age, body size, growth and dietary habits: What are the key factors driving individual variability in mercury of lacustrine fishes in northern temperate lakes? [J]. Environmental Research, 2022, 213: 113740
- [2] Mergler D, Anderson H A, Chan L H, et al. Methylmercury exposure and health effects in humans: A worldwide concern [J]. Ambio, 2007, 36(1): 3-11
- [3] Fuentes-Gandara F, Herrera-Herrera C, Pinedo-Hernández J, et al. Assessment of human health risk associated with methylmercury in the imported fish marketed in the Caribbean [J]. Environmental Research, 2018, 165: 324-329
- [4] Zhao L, Meng B, Feng X B. Mercury methylation in rice paddy and accumulation in rice plant: A review [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2020, 195: 110462
- [5] 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
- [6] 李雨琴, 孙涛, 邓晗, 等. 汞在酸性紫色水稻土的转化与水稻汞富集特征[J]. 环境科学, 2018, 39(5): 2472-2479
- Li Y Q, Sun T, Deng H, et al. Characteristics of mercury transformation in soil and accumulation in rice plants in an acidic purple paddy soil area [J]. Environmental Science, 2018, 39(5): 2472-2479 (in Chinese)
- [7] Meng B, Feng X B, Qiu G L, et al. The process of methylmercury accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) [J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(7): 2711-2717
- [8] Yuan J, Liao C S, Zhang T L, et al. Advances in ecology research on integrated rice field aquaculture in China [J]. Water, 2022, 14(15): 2333
- [9] 冯新斌, 史建波, 李平, 等. 我国汞污染研究与履约进展[J]. 中国科学院院刊, 2020, 35(11): 1344-1350
- Feng, X B, Shi J B, Li P, et al. Progress of mercury pollution research and implementation of Minamata convention in China [J]. Bulletin of Chinese Academy of Sciences, 2020, 35(11): 1344-1350 (in Chinese)
- [10] Zhan J, Li X Y, Christie P, et al. A review of soil potentially toxic element contamination in typical Karst regions in Southwest China [J]. Current Opinion in Environmental Science & Health, 2021, 23: 100284
- [11] 吴才鑫, 赵宾, 陆奕茗, 等. 典型喀斯特区域土壤重金属污染特征、风险与修复研究进展[J]. 地球与环境, 2023, 51(5): 549-563
- Wu C X, Zhao B, Lu Y M, et al. Characteristics, risks and remediation of heavy metal polluted soils in typical Karst regions: A review [J]. Earth and Environment, 2023, 51(5): 549-563 (in Chinese)
- [12] 王秋艳, 文雪峰, 魏晓, 等. 碳酸盐岩风化和成土过程的重金属迁移富集机理初探及环境风险评价[J]. 地球与环境, 2022, 50(1): 119-130
- Wang Q Y, Wen X F, Wei X, et al. Heavy metal migration and enrichment mechanism and the environmental risks during the weathering and soil formation of carbonate rocks [J]. Earth and Environment, 2022, 50(1): 119-130 (in Chinese)
- [13] Wang E L, Zhou Y, Liang Y, et al. Rice flowering improves the muscle nutrient, intestinal microbiota diversity, and liver metabolism profiles of tilapia (*Oreochromis niloticus*) in rice-fish symbiosis [J]. Microbiome, 2022, 10(1): 231
- [14] Zhang W Y, Xu M S, Lu J W, et al. Integrated rice-aquatic animals culture systems promote the sustainable development of agriculture by improving soil fertility and reducing greenhouse gas emissions [J]. Field Crops Research, 2023, 299: 108970
- [15] Wang R, Ma W W, Wu D, et al. Soil bacterial community composition in rice-turtle coculture systems with different planting years [J]. Scientific Reports, 2023, 13(1): 22708
- [16] Li Y F, Wu T Y, Wang S D, et al. Developing integrated rice-animal farming based on climate and farmers choices [J]. Agricultural Systems, 2023, 204: 103554
- [17] Xie J, Hu L L, Tang J J, et al. Ecological mechanisms underlying the sustainability of the agricultural heritage rice-fish coculture system [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2011, 108(50): E1381-E1387
- [18] Wan N F, Li S X, Li T, et al. Ecological intensification of rice production through rice-fish co-culture [J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 234: 1002-1012
- [19] Ahmed N, Hornbuckle J, Turchini G M. Blue-green water utilization in rice-fish cultivation towards sustainable food production [J]. Ambio, 2022, 51(9): 1933-1948
- [20] 于秀娟, 郝向举, 党子乔, 等. 中国稻渔综合种养产业发展报告(2023)[J]. 中国水产, 2023, 573(8): 19-26
- Yu X J, Hao X J, Dang Z Q, et al. Report on the development of rice and fishery integrated breeding industry in China (2023) [J]. Aquarium, 2023, 573(8): 19-26 (in Chinese)
- [21] 胡锦涛, 王益海, 张显波, 等. 贵州传统稻渔综合种养发展现状及建议[J]. 贵州畜牧兽医, 2022, 46(5): 8-11

- Hu J L, Wang Y H, Zhang X B, et al. Current situation and suggestions on the development of traditional rice and fishery integrated planting and breeding in Guizhou [J]. *Guizhou Journal of Animal Husbandry & Veterinary Medicine*, 2022, 46(5): 8-11 (in Chinese)
- [22] 顾永忠. 从江县稻鱼鸭共生系统保护与传统农业发展对策[J]. *耕作与栽培*, 2009(5): 1-4, 9
- Gu Y Z. Protection of rice-fish-duck symbiosis system and development countermeasures of traditional agriculture in Congjiang County [J]. *Tillage and Cultivation*, 2009(5): 1-4, 9 (in Chinese)
- [23] 生态环境部. 土壤 pH 值的测定电位法: HJ 962—2018 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2018
- [24] 张少彬, 冯钟钟. 重铬酸钾容量法测定广东省部分地区土壤中有机质含量的研究[J]. *广东化工*, 2023, 50(4): 189-191, 213
- [25] 阎海鱼, 冯新斌, 李仲根, 等. 半封闭溶样冷原子荧光测定鱼体中总汞分析方法的建立[J]. *地球与环境*, 2005, 33(1): 89-92
- Yan H Y, Feng X B, Li Z G, et al. Amethodological development in measuring total mercury in fish using semi-closed digestion and CVAFS [J]. *Earth and Environment*, 2005, 33(1): 89-92 (in Chinese)
- [26] 郑伟, 冯新斌, 李广辉, 等. 硝酸水浴消解-冷原子荧光光谱法测定植物中的总汞[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2006, 25(3): 285-287
- Zheng W, Feng X B, Li G H, et al. Determination of total mercury in plants by cold atomic fluorescence spectrometry with nitric acid water bath digestion [J]. *Bulletin of Mineralogy*, 2006, 25(3): 285-287 (in Chinese)
- [27] 李仲根, 冯新斌, 何天容, 等. 王水水浴消解-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
- Li Z G, Feng X B, He T R, et al. Determination of total mercury in soil and sediment by aquaregia digestion in the water bath coupled with cold vapor atom fluorescence spectrometry [J]. *Bulletin of Mineralogy*, 2005, 24 (2): 140-143 (in Chinese)
- [28] 仇广乐, 冯新斌, 梁琰, 等. 溶剂萃取-水相乙基化衍生 GC-CVAFS 联用测定苔藓样品中的甲基汞[J]. *分析测试学报*, 2005, 24(1): 29-32
- Qiu G Y, Feng X B, Liang L, et al. Determination of methylmercury in moss by ethylation-gas chromatography-cold vapor atomic fluorescence spectrometry with solvent extraction [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2005, 24(1): 29-32 (in Chinese)
- [29] 阎海鱼, 冯新斌, Liang Lian, 等. GC-CVAFS 法测定鱼体内甲基汞的分析方法研究[J]. *分析测试学报*, 2005, 24(6): 78-80
- Yan H Y, Feng X B, Liang L, et al. Determination of methyl mercury in fish using GC- CVAFS [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2005, 24(6): 78-80 (in Chinese)
- [30] 何天容, 冯新斌, 戴前进, 等. 萃取-乙基化结合 GC-CVAFS 法测定沉积物及土壤中的甲基汞[J]. *地球与环境*, 2004, 32(2): 83-86
- He T R, Feng X B, Dai Q J, et al. Determination of methyl mercury in sediments and soils by GC-CVAFS after aqueous phase ethylation [J]. *Earth and Environment*, 2004, 32(2): 83-86 (in Chinese)
- [31] Ferreira S L C, da Silva J B, dos Santos I F, et al. Use of pollution indices and ecological risk in the assessment of contamination from chemical elements in soils and sediments: Practical aspects [J]. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 2022, 35: e00169
- [32] Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach [J]. *Water Research*, 1980, 14(8): 975-1001
- [33] Ai L H, Ma B, Shao S W, et al. Heavy metals in Chinese freshwater fish: Levels, regional distribution, sources and health risk assessment [J]. *Science of the Total Environment*. 2022, 853: 158455
- [34] 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 (Barking, Essex)*, 2020, 258: 113706
- [35] United States Environmental Protection Agency. Methylmercury (MeHg) CASRN 22967-92-6 | DTXSID9024198 2021 [R]. Washington DC: United States Environmental Protection Agency, 2021
- [36] Felix C S A, Pereira Junior J B, da Silva Junior J B, et al. Determination and human health risk assessment of mercury in fish samples [J]. *Talanta*, 2022, 247: 123557
- [37] 童倩倩, 李莉婕, 韩峰, 等. 基于 GIS 的贵州省稻田土壤养分及 pH 时空演变特征[J]. *西南农业学报*, 2017, 30(5): 1121-1126
- Tong Q Q, Li L J, Han F, et al. Temporal and spatial evolution characteristics of paddy soil nutrients and pH based on GIS [J]. *Southwest China Journal of Agricultural Sciences*, 2017, 30(5): 1121-1126 (in Chinese)
- [38] 黄会前, 张慧, 胡震, 等. 贵州山区耕地土壤有机质及 pH 的空间分布与影响因素研究[J]. *西南农业学报*, 2023, 36(11): 2473-2479
- Huang H Q, Zhang H, Hu Z, et al. Spatial distribution and influencing factors of arable soil organic matter and pH in mountainous areas of Guizhou [J]. *Southwest China Jour-*

- nal of Agricultural Sciences, 2023, 36(11): 2473-2479 (in Chinese)
- [39] 刘南婷, 刘鸿雁, 吴攀, 等. 典型喀斯特地区土壤重金属累积特征及环境风险评价[J]. 农业资源与环境学报, 2021, 38(5): 797-809
- Liu N T, Liu H Y, Wu P, et al. Accumulation characteristics and environmental risk assessment of heavy metals in typical Karst soils [J]. Journal of Agricultural Resources and Environment, 2023, 38(5): 797-809 (in Chinese)
- [40] 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
- Dou W Q, An Y, Qin L, et al. Research progress on effects of soil pH on migration and transformation of mercury [J]. Journal of Agricultural Resources and Environment, 2019, 36(1): 1-8 (in Chinese)
- [41] Jiang T, Chen X S, Wang D Y, et al. Dynamics of dissolved organic matter (DOM) in a typical inland lake of the Three Gorges Reservoir area: Fluorescent properties and their implications for dissolved mercury species [J]. Journal of Environmental Management, 2018, 206: 418-429
- [42] 孟博, 胡海燕, 李平, 等. 稻田生态系统汞的形态转化及同位素分馏[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2020, 39(1): 12-23, 13-14
- Meng B, Hu H Y, Li P, et al. Transformation and stable isotope fractionation of mercury in the rice paddy ecosystem [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2020, 39(1): 12-23, 13-14
- [43] 王碧莹, 李振函, 李海岗, 等. 黄河口国家公园湿地土壤重金属污染评价[J]. 济南大学学报(自然科学版), 2024, 38(3): 267-273
- Wang B Y, Li Z H, Li H G, et al. Evaluation of soil pollution caused by heavy metal in wetland of the Yellow River estuary national park [J]. Journal of University of Jinan (Science and Technology), 2024, 38(3): 267-273 (in Chinese)
- [44] Zhang H, Feng X B, Larssen T, et al. Bioaccumulation of methylmercury versus inorganic mercury in rice (*Oryza sativa* L.) grain [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(12): 4499-4504
- [45] Yang Q, Yang Z F, Zhang Q Z, et al. Ecological risk assessment of Cd and other heavy metals in soil-rice system in the Karst areas with high geochemical background of Guangxi, China [J]. Science China Earth Sciences, 2021, 64(7): 1126-1139
- [46] 李平, 冯新斌, 仇广乐. 贵州汞矿区居民食用大米的甲基汞暴露及健康风险评价[J]. 生态学杂志, 2011, 30(5): 914-921
- Li P, Feng X B, Qiu G Y. Methylmercury exposure through rice consumption and its health risk assessment for the residents in Guizhou mercury mining areas [J]. Chinese Journal of Ecology, 2011, 30(5): 914-921 (in Chinese)
- [47] Zheng N, Wang Q C, Zheng D M. Health risk of Hg, Pb, Cd, Zn, and Cu to the inhabitants around Huludao Zinc Plant in China via consumption of vegetables [J]. Science of the Total Environment, 2007, 383(1/2/3): 81-89
- [48] 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
- Ma H H, Peng M, Liu F, et al. Bioavailability, translocation, and accumulation characteristic of heavy metals in a soil-crop system from a typical carbonate rock area in Guangxi, China [J]. Environmental Science, 2020, 41(1): 449-459 (in Chinese)
- [49] Trudel M, Rasmussen J B. Predicting mercury concentration in fish using mass balance models [J]. Ecological Applications, 2001, 11(2): 517
- [50] Zhou Y L, Xie Q, Wang Y M, et al. Causes of low mercury levels in fish from the Three Gorges Reservoir, China [J]. Journal of Hazardous Materials, 2024, 464: 132930
- [51] Sánchez-Fortún M, Carrasco J L, Díez S, et al. Temporal mercury dynamics throughout the rice cultivation season in the Ebro Delta (NE Spain): An integrative approach [J]. Environmental Research, 2024, 250: 118555
- [52] Wang J X, Shan Q, Liang X M, et al. Levels and human health risk assessments of heavy metals in fish tissue obtained from the agricultural heritage rice-fish-farming system in China [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 386: 121627
- [53] 荆敏. 脂肪酸示踪典型水生生态系统食物网汞的传输积累[D]. 北京: 中国科学院大学, 2020: 78
- Jing M. Fatty acids trace mercury transport and accumulation in food webs of typical aquatic ecosystems [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2020: 78 (in Chinese)
- [54] Feng X B, Meng B, Yan H Y, et al. Biogeochemical Cycle of Mercury in Reservoir Systems in Wujiang River Basin, Southwest China [M]. Beijing: Science Press, 2018: 366-369