

DOI: 10.13718/j.cnki.xdzk.2022.12.001

改性泥炭土对稻田土壤汞污染的修复效果研究

李胜鹏¹, 姚聰¹, 何天容^{1,2,3}, 尹德良^{1,2,3}, 汪妍¹

1. 贵州大学 喀斯特地质资源与环境教育部重点实验室, 贵阳 550025;
2. 贵州大学 资源与环境工程学院, 贵阳 550025;
3. 贵州喀斯特环境生态系统教育部野外科学观测研究站, 贵阳 550025

摘要: 采用不同的巯基物质、硒化物等对泥炭土进行改性, 同时通过淹水土培试验, 探讨不同材料、不同巯基比例及不同添加量改性泥炭土对稻田土壤汞的钝化修复效果, 评估泥炭土在土壤汞污染修复中的应用潜力。结果表明: 未改性草本泥炭土能明显降低土壤中甲基汞及有效态汞含量, 平均降低率分别为 14%, 23%, 在修复土壤汞污染方面具有一定的开发潜力。泥炭土经巯基及亚硒酸钠改性后对土壤甲基汞和有效态汞的降低作用均显著提升, 平均降低率为 37%~55%。当泥炭土经巯基乙酸与硒混合改性后, 对甲基汞的降低效果进一步提升, 平均降低率达 71%。综合结果表明, 改性泥炭对土壤甲基汞和有效态汞具有显著的降低作用, 可应用于稻田土壤汞的原位钝化修复。

关键词: 改性泥炭土; 土壤; 汞污染; 修复

中图分类号: S511; X53 **文献标志码:** A

文章编号: 1673-9868(2022)12-0001-08

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Study on the Remediation Effect of Modified Peat Soil on Mercury Contaminated Paddy Soil

LI Shengpeng¹, YAO Cong¹, HE Tianrong^{1,2,3},
YIN Deliang^{1,2,3}, WANG Yan¹

1. Key Laboratory of Karst Georesources and Environment, Ministry of Education Guizhou University, Guiyang 550025, China;
2. College of Resources and Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China;
3. Guizhou Karst Environmental Ecosystems Observation and Research Station, Ministry of Education, Guiyang 550025, China

Abstract: Different sulfhydryl compounds and selenides were used to modify the peat soil. At the same time, the flooded soil culture experiment was carried out to study the stabilization effect of peat soils modified with different materials, by different sulfhydryl ratio, and with different amount of additives on mercury in paddy soil, and to evaluate the application potential of peat soil in the remediation of mercury con-

收稿日期: 2021-10-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(41763017); 贵州省支撑项目(黔科合支撑[2020]4Y031号); 贵州省科技支撑项目([2018]2336)。

作者简介: 李胜鹏, 硕士研究生, 主要从事汞污染土壤的修复研究。

通信作者: 何天容, 教授, 博士研究生导师。

taminated soil. The results showed that unmodified peat soil could significantly reduce the contents of methyl mercury and available mercury in soil with an average reduction rate of 14% and 23%, respectively, indicating that peat soil had a certain application potential in the remediation of mercury contaminated soil. The effect of peat soil on reducing methyl mercury and effective mercury in soil was significantly improved after modification with sulfhydryl and sodium selenite, with average reduction rates of 37% to 55%. When peat soil was modified with thioglytoacetic acid and selenium, the effect on reducing methyl mercury was further improved with an average reduction rate of 71%. The results showed that the modified peat could significantly reduce methyl mercury and available mercury in the soil, and could be applied to the *in-situ* stabilization of mercury in paddy soil.

Key words: the modified peat; soil; mercury pollution; remediation

汞是一种毒性大、迁移性强的重金属污染物,其在环境中易转化为毒性更大、生物更易吸收的甲基汞,从而在食物链中累积放大,威胁人类的食品安全.由于长期工矿业活动引发的污水灌溉和大气沉降,土壤中的汞含量不断积累,造成部分区域土壤汞污染严重.据调查,在中国有 1.6% 的土地中汞含量超过了汞限量标准^[1].特别在一些矿区,汞污染现象更为严重,例如中国贵州万山,土壤汞污染含量比背景区汞高出 1~4 个数量级^[2-3].由于淹水条件有利于厌氧菌对汞的甲基化,使得汞矿区稻田成为重要的汞甲基化地区,稻米中甲基汞含量相比其他作物高出 10~100 倍,水稻对甲基汞的富集能力要比无机汞高出 800 多倍^[4-6].食用稻米已成为当地居民甲基汞暴露的主要途径^[7],故在贵州,稻田土壤汞和甲基汞污染治理迫在眉睫.

土壤汞的修复技术很多,近年研究较多的有植物提取技术、热脱附技术、原位钝化及农业措施调控等修复技术^[8-13].热脱附技术由于其经济成本高昂,更适合于修复后有更高利用价值地块的污染土壤治理.土壤汞的植物提取一直都是土壤重金属修复的主要攻关技术,但目前为止,还没有发现汞的超富集植物.故在矿区相对低汞污染的地区,探索一种既能保障农业发展,又能降低稻米汞和甲基汞含量的阻控技术具有重要的现实意义.目前,已经有一些关于土壤汞污染钝化修复的研究报道^[14-19],但还没有一种方法被大规模应用,很多已报道的方法都有这样或那样的缺陷,或者还处于研发阶段.如很多研究发现生物碳虽然降低了稻米甲基汞富集,但却促进了土壤甲基汞的积累,同样增加了甲基汞的暴露风险^[20-21].杜静静^[14]的野外盆栽试验表明,在土壤中添加低量生物炭时,对水稻总汞仅有微弱的降低作用(约 5%),而当加入高量生物炭时,反而促进了稻米总汞的富集.可见,常用来治理其他重金属污染土壤的生物炭,在用于汞污染土壤治理时还需要更深入的评估.有研究表明,生物炭经过硫改性后,对土壤中有效态二价汞降低率达到 95.4%~99.3%^[17],但该研究仅针对了修复剂对土壤无机汞的影响,还需要进一步明确修复剂对土壤甲基汞及植物汞富集的影响.尹德良等^[22-23]研究表明,黏土矿物对稻米汞和甲基汞有一定的抑制效果,但修复效率还有待提高,尤其是总汞,各种黏土矿物对稻米总汞的降低率仅在 20% 左右.故现阶段仍需要开发更多经济、廉价、高效的土壤汞钝化修复方法.

泥炭又称草炭、泥煤等,是植物有机体在水分过多、厌氧的环境条件下,长期聚集起来的未完全分解的植物残体和已完全分解的腐殖质形成的一种有机矿产资源,主要来自于藓类和草本植物^[24-25].泥炭比表面积大,吸附螯合能力强,对植物生产有生理刺激作用,能为微生物提供理想的能源如碳源和氮源,且有较强的离子交换能力和盐分平衡能力,含有羧基、羟基、酚、羰基、醛基等多种官能团,是较好的吸附材料及优良的土壤改良剂^[26].目前研究泥炭吸附重金属的文献很多,并且很多研究表明泥炭土能降低植物对重金属的吸收,但还没有文献研究泥炭土对土壤中汞的生物可利用性的影响.我国的泥炭利用主要是直接开采粉碎后作为营养土、有机肥料应用于农业生产,属于初级低值利用阶段,不能充分体现泥炭资源价值,应进一步地进行资源化利用.因此,本研究以成本低廉的泥炭土为原料,用不同方法对泥炭土进行改性,对比不同改性泥炭土对土壤中形态汞和甲基汞的影响,评估泥炭土在土壤汞修复中的应用潜力.

1 材料与方法

1.1 主要试验材料

土培试验所用土壤均采自贵州省铜仁市万山区垢溪汞污染稻田 0~20 cm 处表层土壤。土壤经风干、除杂、粉碎后过 10 目筛备用, 土壤含总氮 0.28%, 总磷 0.094%, 总硫 0.057%, SiO₂ 62%, Fe₂O₃ 7.9%, Al₂O₃ 18%, pH 值 7.9, 有机质 36 g/kg, 总汞 5.09 mg/kg。制备钝化剂的泥炭土为东北草本泥炭土, 晾干后筛出大块的植物残体, 过 60 目筛备用。

1.2 改性泥炭土的制备

1.2.1 巯基改性泥炭土的制备

巯基混合溶液的制备: 将水、乙醇、巯基化合物溶液(95%的巯基乙酸或 97%的 3-巯丙基三甲氧基硅烷)按体积比 0.5 : 8 : 1 的比例混合均匀。

泥炭土巯基化: 将已制备的巯基混合液与泥炭土按液固比 0.1 : 1, 0.2 : 1, 0.5 : 1, 0.8 : 1, 1 : 1 (mL : g)(巯基混合液体积只计其中的巯基化合物溶液体积)进行混合, 然后在 60 °C 下搅拌 6 h, 离心并弃掉上清液, 再用无水乙醇将沉淀中多余的巯基材料洗涤干净, 70 °C 烘干, 即得巯基乙酸改性泥炭土或巯丙基改性泥炭土^[27]。

1.2.2 硒改性泥炭土的制备

在 1 000 mL 烧杯中加入一定量硒酸钠/亚硒酸钠溶于 500 mL 去离子水中, 然后按泥炭土与硒酸钠/亚硒酸钠质量比 1 000 : 1(g : g)加入泥炭土, 将其放入 60 °C 恒温水浴锅中搅拌加热 6 h 以上, 然后静置、离心, 弃掉上清液后烘干, 即为硒酸钠/亚硒酸钠改性泥炭土。

1.2.3 巯基硒混合改性泥炭土的制备

在 1 000 mL 烧杯中加入一定量的硒酸钠/亚硒酸钠, 然后按巯基改性泥炭土与硒酸钠/亚硒酸钠质量比 1 000 : 1(g : g)的比例加入巯基化泥炭土(巯基材料体积与泥炭土质量比为 0.5 : 1), 将其放入 60 °C 恒温水浴锅中搅拌加热 6 h 以上, 然后静置、离心, 弃掉上清液后烘干即得巯基硒混合改性泥炭土。

1.3 改性泥炭土的技术表征

由于几种修复剂的改性方法类似, 故本研究仅选择了巯丙基改性泥炭土(改性比例为 1 : 1)进行了傅里叶红外光谱(FTIR)表征, 以确定改性是否成功。通过对比改性前后泥炭土的红外光谱图上特征吸收峰的位置, 对泥炭土表面上负载的基团种类及含量等进行判断。

1.4 土培试验方案

将改性泥炭土加入土壤中, 模拟水稻田淹水培养一段时间后, 测定土壤中甲基汞及有效态汞质量分数, 以判定各种改性泥炭土对稻田土壤汞的钝化效果。根据不同的改性泥炭土种类、不同巯基改性比例以及改性泥炭土添加量, 共设置 29 个处理组, 每个处理设置 3 个重复。取 100 g 土壤于 500 mL 塑料杯中, 泥炭土及巯丙基改性泥炭土处理组分别按土壤质量比 0.5%, 1%, 2%, 3%, 5% 的量添加到土壤中, 其余各处理组(巯基乙酸改性泥炭土、硒酸钠改性泥炭土、亚硒酸钠改性泥炭土、巯基硒混合改性泥炭土以及巯基亚硒混合改性泥炭土)均按 2% 质量比添加改性泥炭土, 然后加水搅拌使其充分混合均匀, 保持淹水 5 cm、20 °C 条件下培养, 定期补充水分使各组水量保持一致。培养 3 周后采集土样, 经冷冻干燥、磨碎、过 100 目筛后密封保存待测。

1.5 汞含量分析与质量控制

土壤有效态汞含量: 本研究采用可溶解态汞和可交换态汞作为有效态汞含量。准确称取 2 g 土壤样品, 加入 16 mL 浓度为 1 mol/L 硝酸镁(用硝酸调节 pH 值为 7.0), 室温下振荡 1 h, 取上清液, 采用 2 次金汞齐富集结合冷原子荧光法测定其汞含量^[28]。

土壤甲基汞: 采用硝酸和硫酸铜溶液浸提, CH₂Cl₂ 萃取并结合水相乙基化、恒温气相色谱、冷原子荧光(GC-CVAFS)法测定^[29]。

样品处理与分析质量采用标准样品(ERM-CC580)、试剂空白及平行重复样进行控制。标准样品测定结果回收率(测定值/标准样品参考值)为 80%~120%, 平行样品相对偏差小于 10%, 试验结果可靠。

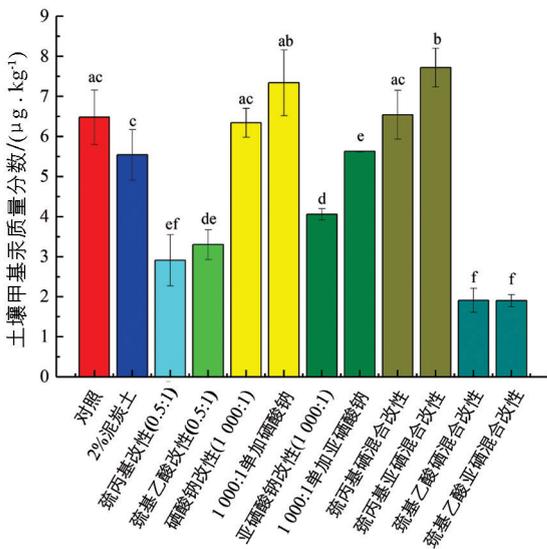
2 结果与分析

2.1 不同材料改性泥炭土对稻田土壤汞的钝化效果研究

试验研究了在 2% 改性泥炭土添加量条件下, 淹水第 3 周时各钝化修复剂对土壤中甲基汞和土壤有效态汞质量分数的影响。结果看出, 淹水第 3 周时, 对照组土壤甲基汞质量分数为 $6.48 \mu\text{g}/\text{kg}$; 相比对照组, 未改性草本泥炭土对土壤甲基汞有一定的降低效果(14%), 经硫丙基和巯基乙酸改性后的泥炭土(巯基与泥炭土比例为 0.5 : 1)对土壤中甲基汞进一步降低, 平均降低率分别达到 55%, 49%(图 1)。淹水第 3 周时, 对照组土壤有效态汞质量分数为 $11.57 \mu\text{g}/\text{kg}$; 相比对照组, 添加钝化修复剂组都不同程度降低了土壤有效态汞, 其中未改性草本泥炭土对土壤有效态汞的平均降低率为 23%; 经过硫丙基和巯基乙酸改性后都进一步降低了土壤中的有效态汞, 平均降低率分别为 44%, 47%(图 2)。泥炭土中含有羧基、羟基、羰基等多种官能团, 并且含有丰富的腐殖酸, 对土壤中的重金属具有一定的吸附固定效果^[26], 因此泥炭土的添加吸附固定了土壤中的汞, 降低了土壤有效态汞和甲基汞的质量分数。根据路易斯酸碱理论, 巯基是典型的软碱, 而汞是典型的软酸, 两者很容易结合生成稳定的汞化合物, 所以泥炭土经过巯基改性后进一步降低了土壤有效态汞和甲基汞的质量分数。此外, 巯基物质改性材料可能会受到土壤 pH 值和温度等因素的影响, 当土壤偏酸性时, 巯基物质改性材料对重金属的修复效果达到最好^[30], 且升温有利于巯基物质改性材料对重金属的吸附^[31]。

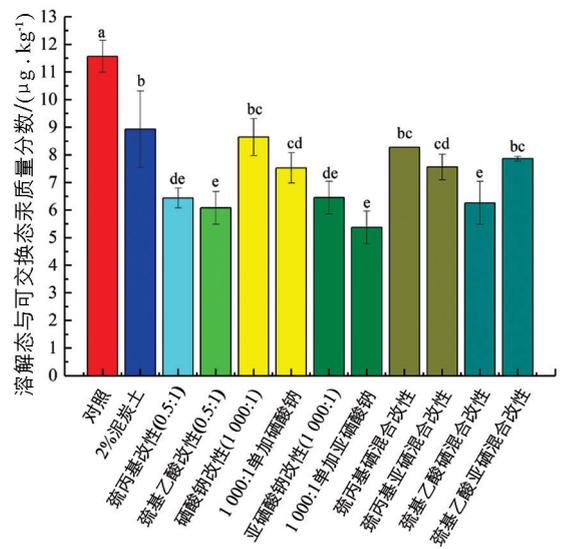
添加硒和硒改性处理组对土壤有效态汞均有一定的降低作用, 其中单加亚硒酸钠组及亚硒酸钠改性组降低效果最为显著, 平均降低率分别为 44%, 54%, 其中亚硒酸钠改性组降低土壤甲基汞含量的效果十分显著($p < 0.05$), 平均降低率为 37%。可以看出, 亚硒酸钠优于硒酸钠对汞的钝化效果, 这可能归因于硒形态的变化。在淹水条件及微生物作用下, 硒酸钠(SeO_4^{2-})和亚硒酸钠(SeO_3^{2-})被还原成低价态的硒, 如 Se^0 , Se^{2-} , 更容易和 Hg^{2+} 形成 HgSe 从而抑制了汞的甲基化, 而 SeO_4^{2-} 在还原过程中要先还原为 SeO_3^{2-} , 才能进一步转化为低价态的硒^[32], 所以在本试验时间范围内, 亚硒酸钠效果在抑制土壤甲基化方面要比硒酸钠效果更好。

在巯基和硒对泥炭土的混合改性处理组中, 巯基乙酸和硒混合改性组对土壤甲基汞降低效果很明显, 平均达到了 71%, 降低效果高于巯基物质改性组和亚硒改性组。而硫丙基和硒混合改性的泥炭土对土壤甲基汞没有明显降低效果, 相反, 硫丙基与亚硒酸钠改性组还提高了土壤甲基汞的质量分数。在用硫丙基与亚硒酸钠改性泥炭土过程中, 观察到溶液颜色发生了明显改变, 表明硫丙基和硒化物发生了反应。



不同处理之间小写字母不同表示差异有统计学意义($p < 0.05$)。

图 1 不同材料改性泥炭土对土壤甲基汞质量分数的影响

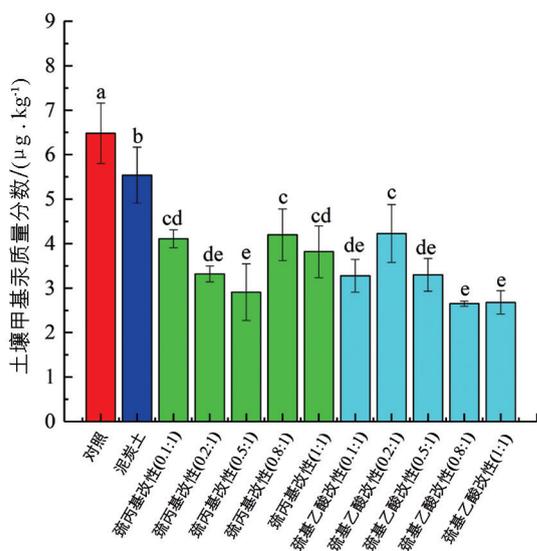


不同处理之间小写字母不同表示差异有统计学意义($p < 0.05$)。

图 2 不同材料改性泥炭土对土壤溶解态与可交换态汞质量分数的影响

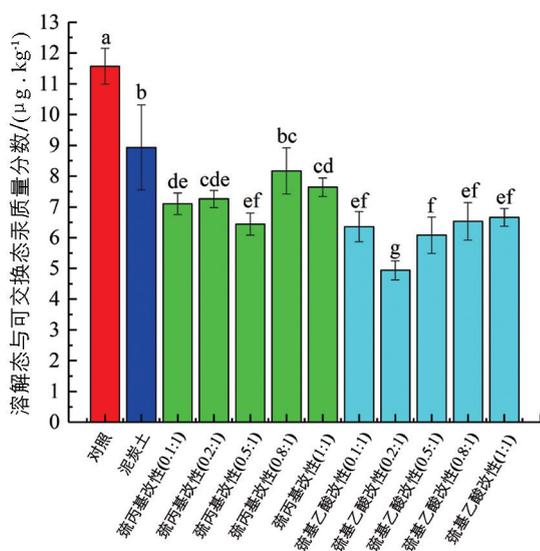
2.2 不同巯基比例改性泥炭土对土壤汞的钝化效果研究

不同巯基比例改性泥炭土按土壤质量的 2% 添加, 研究其对土壤甲基汞和有效态汞的降低效果. 结果看出, 在巯丙基和泥炭土比例为 0.1 : 1~0.5 : 1 范围内进行改性时, 随着巯基比例的增加, 对土壤甲基汞降低效果增加, 当比例为 0.5 : 1 时, 降低效果最佳; 当继续增加巯丙基比例时, 土壤甲基汞质量分数反而开始增加(图 3). 添加不同巯丙基比例改性泥炭土均显著降低了土壤中的有效态汞, 且添加比例为 0.5 : 1 时降低效果达到最佳, 其他比例对土壤有效态汞的降低效果差异无统计学意义; 相比对照组, 不同巯基乙酸比例改性泥炭土均显著降低了土壤中的甲基汞及有效态汞; 当巯基乙酸和泥炭土比例为 0.8 : 1 时, 对土壤甲基汞的修复效果达到最佳, 而改性比例为 0.2 : 1 时, 对土壤有效态汞的降低效果达到最佳(图 4). 从以上结果可看出, 改性用的巯基并不是越多越好, 当提供的巯基超过泥炭土能结合的饱和容量时, 增加巯基量并不能继续提高对汞的钝化修复效果, 反而可能提高土壤中甲基汞和有效态汞的质量分数, 其具体原因需进一步研究. 综合考虑降低效果以及成本等各方面因素, 对于巯丙基和泥炭土, 最佳改性比例推荐为 0.5 : 1; 对于巯基乙酸和泥炭土, 最佳改性比例推荐为 0.8 : 1.



不同处理之间小写字母不同表示差异有统计学意义($p < 0.05$).

图 3 不同巯基比例改性泥炭土对土壤甲基汞质量分数的影响

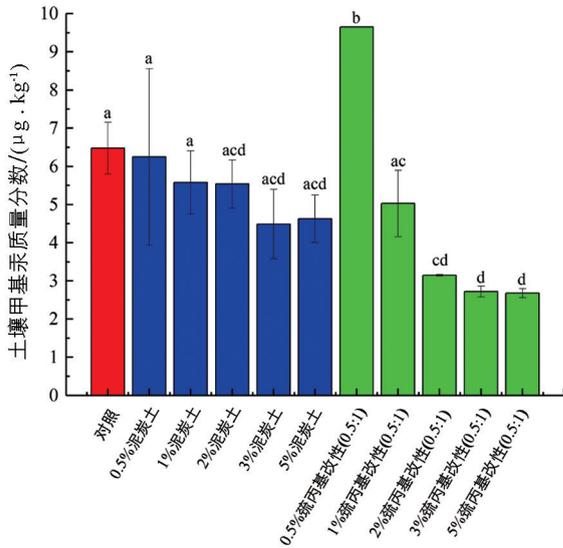


不同处理之间小写字母不同表示差异有统计学意义($p < 0.05$).

图 4 不同巯基比例改性泥炭土对土壤有效态汞质量分数的影响

2.3 不同添加量泥炭土及巯基改性泥炭土对土壤汞的钝化效果研究

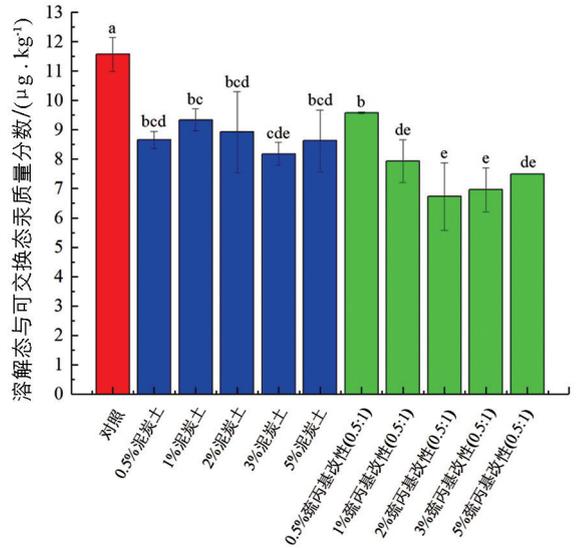
试验研究了不同添加量泥炭土和巯丙基改性泥炭土(改性比例为 0.5 : 1)对土壤甲基汞和土壤有效态汞的影响. 结果看出, 随着泥炭土添加量的增加, 土壤甲基汞含量越来越低, 其中泥炭土添加量为 0.5%, 1%, 2%, 3% 和 5% 时土壤甲基汞平均降低率分别为 4%, 14%, 14%, 31%, 29%. 与泥炭土相似, 随着巯丙基改性泥炭土添加量的增加, 土壤中甲基汞质量分数总体上呈降低趋势. 但相比对照组, 当添加量为 0.5% 时, 却显著增加($p < 0.05$)土壤中甲基汞含量, 其增加原因还需要进一步探究(图 5). 硫元素对汞的甲基化过程影响非常复杂, 如有研究表明适当的硫化物和硫酸盐浓度可促进汞的甲基化, 而大量硫离子浓度存在时会抑制汞的甲基化^[33]. 巯丙基改性泥炭土添加量为 2% 时, 能显著降低($p < 0.05$)土壤中甲基汞含量, 平均降低率为 51%; 当添加量继续增加时, 对土壤中甲基汞的降低效果提升不明显. 同样, 添加 2% 的巯丙基改性泥炭土时, 对土壤有效态汞的降低效果也最好, 当继续增加添加量时, 修复效果提升不明显(图 6). 综上所述, 综合效果和成本考虑, 土壤中巯基改性泥炭土的最佳添加比例为 2%.



不同处理之间小写字母不同表示差异有统计学意义($p < 0.05$)。

图 5 不同添加量的泥炭土及疏丙基

改性泥炭土对土壤甲基汞质量分数的影响



不同处理之间小写字母不同表示差异有统计学意义($p < 0.05$)。

图 6 不同添加量的泥炭土及疏丙基

改性泥炭土对土壤有效态汞质量分数的影响

2.4 泥炭土及疏基改性泥炭土的红外光谱分析

通常在 $2\ 400\sim 2\ 580\ \text{cm}$ 波段出现的峰被认为是巯基的伸缩振动峰^[34], 但本研究未在改性泥炭土谱图的 $2\ 400\sim 2\ 580\ \text{cm}$ 波段观察到振动峰, 这可能是因为巯基基团灵敏度低, 难以检测, 因此未将 $-\text{SH}$ 作为硅烷偶联剂的特征峰. 通过进一步对比泥炭土与巯基改性泥炭土的红外光谱图, 发现巯基改性泥炭土在 $1\ 040\ \text{cm}$ 处新增了一个 $\text{Si}-\text{O}$ 伸缩振动峰, $1\ 020\sim 1\ 090\ \text{cm}$ 波段附近的振动带是 $\text{Si}-\text{O}$ 的伸缩振动峰^[34], 而 3-巯丙基三甲氧基硅烷中含有硅氧键($\text{Si}-\text{O}$), 这间接说明了通过改性, 3-巯丙基三甲氧基硅烷成功负载到泥炭土上. 另一方面, 有研究表明引入的巯基会与材料表面的羟基发生反应使得羟基峰强减弱^[35]. 通过进一步对比泥炭土与巯基改性泥炭土的红外光谱图, 发现巯基改性泥炭土在 $3\ 445\ \text{cm}$ 附近的吸收峰强度有所减弱, 而 $3\ 470\ \text{cm}$ 附近的强峰属于表面羟基($-\text{OH}$)的不对称伸缩振动吸收, 说明改性后部分羟基与巯基发生了反应^[36](图 7).

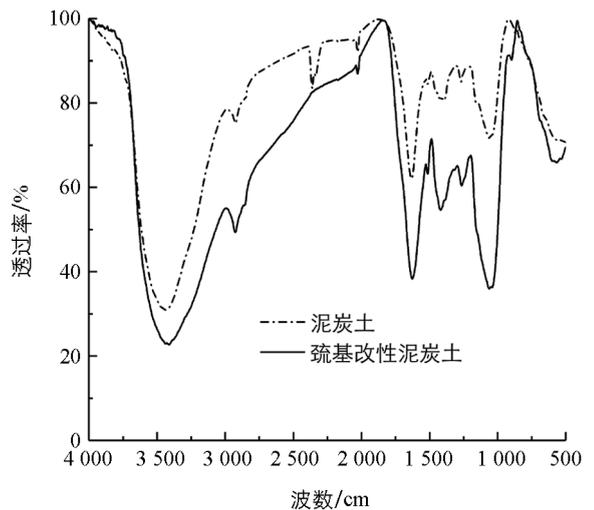


图 7 泥炭土及疏基改性泥炭土的红外光谱

3 结论与讨论

本研究对比了不同材料改性泥炭土、不同巯基比例改性泥炭土及不同添加量改性泥炭土对稻田土壤汞的钝化修复效果, 评估了泥炭土在土壤汞污染修复应用中的潜力.

从各处理组对稻田汞的钝化效果对比可知, 未改性草本泥炭土对土壤汞有一定的钝化作用, 在修复土壤汞污染方面具有一定的开发潜力. 泥炭土经疏丙基和巯基乙酸改性后对土壤甲基汞和有效态汞的降低作用均显著提升, 可以应用于稻田土壤汞的钝化修复. 在硒改性处理组中, 亚硒酸钠改性处理组对土壤汞的钝化效果明显优于硒酸钠改性组, 而在巯基硒混合改性处理中, 巯基乙酸与硒酸钠混合改性组对甲基汞和

有效态汞都有明显的降低效果, 对甲基汞的降低达到 71%。不同巯基比例改性泥炭土及不同添加量对稻田土壤汞的钝化效果对比结果表明, 对于巯丙基和泥炭土, 最佳比例推荐为 0.5 : 1(mL : g); 对于巯基乙酸和泥炭土, 最佳比例推荐为 0.8 : 1(mL : g), 而巯基改性泥炭土在土壤中的最佳添加量推荐为 2%。

本文研究初步探究了草本泥炭土修复稻田土壤汞污染的潜力, 将来还需要进一步选择效果较好的处理组进行盆栽或大田试验, 进一步确认草本泥炭土及其改性修复剂对稻米汞富集的抑制作用。在改性材料、改性比例及添加比例选择时, 还需考虑修复材料的成本以及修复材料对土壤的二次污染等。

参考文献:

- [1] 环境保护部, 国土资源部. 全国土壤污染状况调查公告 [EB/OL]. (2021-08-20)[2014-4-17]. <https://www.mee.gov.cn/>.
- [2] 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.
- [3] 陈芬, 余高, 侯建伟, 等. 矿渣运输道路两侧农田土壤重金属风险评价 [J]. *西南大学学报(自然科学版)*, 2020, 42(11): 9-21.
- [4] 仇广乐, 冯新斌, 王少锋, 等. 贵州汞矿矿区不同位置土壤中总汞和甲基汞污染特征的研究 [J]. *环境科学*, 2006, 27(3): 3550-3555.
- [5] QIU G L, FENG X B, LI P, et al. Methylmercury Accumulation in Rice (*Oryza sativa* L.) Grown at Abandoned Mercury Mines in Guizhou, China [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2008, 56(7): 2465-2468.
- [6] ZHANG H, FENG X B, LARSEN T, et al. Bioaccumulation of Methylmercury Versus Inorganic Mercury in Rice (*Oryza sativa* L.) Grain [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(12): 4499-4504.
- [7] 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.
- [8] WANG J X, XING Y, XIE Y Y, et al. The Use of Calcium Carbonate-Enriched Clay Minerals and Diammonium Phosphate as Novel Immobilization Agents for Mercury Remediation: Spectral Investigations and Field Applications [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 646: 1615-1623.
- [9] WANG Y J, DANG F, ZHENG X M, et al. Biochar Amendment to Further Reduce Methylmercury Accumulation in Rice Grown in Selenium-Amended Paddy Soil [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 365: 590-596.
- [10] LEUDO A M, CRUZ Y, MONTOYA-RUIZ C, et al. Mercury Phytoremediation with *Lolium Perenne*-Mycorrhizae in Contaminated Soils [J]. *Sustainability*, 2020, 12(9): 3795.
- [11] WANG J X, SHAHEEN S M, ANDERSON C W N, et al. Nanoactivated Carbon Reduces Mercury Mobility and Uptake by *Oryza Sativa* L: Mechanistic Investigation Using Spectroscopic and Microscopic Techniques [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(5): 2698-2706.
- [12] 周鑫斌, 于淑慧, 王文华, 等. 土壤施硒对水稻根表铁膜形成和汞吸收的影响 [J]. *西南大学学报(自然科学版)*, 2014, 36(1): 91-95.
- [13] 周红韵, 徐晓航, 杨晨东, 等. 氮肥对水稻吸收累积汞及其分配的影响研究 [J]. *西南师范大学学报(自然科学版)*, 2019, 44(3): 29-36.
- [14] 杜静静. 贵州典型汞污染区土壤—稻米汞分布特征及农艺调控效果 [D]. 贵阳: 贵州大学, 2021.
- [15] 刘冲. 贵州铜仁汞矿区农田土壤汞污染风险评估和土壤安全利用研究 [D]. 贵阳: 贵州大学, 2020.
- [16] WANG Y L, LI S X, YANG H. In Situ Stabilization of some Mercury-Containing Soils Using Organically Modified Montmorillonite Loading by Thiol-Based Material [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2019, 19(4): 1767-1774.
- [17] O'CONNOR D, PENG T Y, LI G H, et al. Sulfur-Modified Rice Husk Biochar: a Green Method for the Remediation of Mercury Contaminated Soil [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 621: 819-826.
- [18] WANG Y, HE T R, YIN D L, et al. Modified Clay Mineral: a Method for the Remediation of the Mercury-Polluted

- Paddy Soil [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, 204: 111-121.
- [19] 姚聰, 何天容, 冉澍, 等. 巯基改性泥炭对水体中 Hg^{2+} 的吸附解吸研究 [J]. *工业水处理*, 2020, 40(10): 67-71.
- [20] ZHANG Y, LIU Y R, LEI P, et al. Biochar and Nitrate Reduce Risk of Methylmercury in Soils under Straw Amendment [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 619-620: 384-390.
- [21] SHU R, WANG Y J, ZHONG H. Biochar Amendment Reduced Methylmercury Accumulation in Rice Plants [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 313: 1-8.
- [22] 尹德良, 何天容, 陈筠, 等. 不同改良剂对汞矿区水稻汞污染的钝化效果初探 [J]. *广东农业科学*, 2015, 42(8): 124-129.
- [23] YIN D L, HE T R, ZENG L X, et al. Exploration of Amendments and Agronomic Measures on the Remediation of Methylmercury-Polluted Rice in a Mercury Mining Area [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2016, 227(9): 1-12.
- [24] 柴岫. 中国泥炭的形成与分布规律的初步探讨 [J]. *地理学报*, 1981, 36(3): 237-253.
- [25] 李建彬. 泥炭土改良铅锌矿渣下木本植物修复效果研究 [D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2018.
- [26] 王忠强, 刘婷婷, 王升忠, 等. 泥炭在环境修复中的应用研究概况和展望 [J]. *科技通报*, 2007, 23(2): 277-281.
- [27] 何天容, 姚聰, 冉澍, 等. 一种汞污染土壤修复剂及其制备方法: CN109652083A[P]. 20190419.
- [28] 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.
- [29] 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.
- [30] 冯先翠, 朱鳳榕, 赵秋香. 巯基改性膨润土对小白菜吸收累积镍的影响 [J]. *环境污染与防治*, 2017, 39(6): 664-668.
- [31] 谢婧如. 巯基改性海泡石对 $Hg(II)$ 和 $Cd(II)$ 的吸附特征研究 [D]. 重庆: 西南大学, 2016.
- [32] 张慧玲, 党菲, 李紫竹, 等. 土壤-植物系统“硒-汞拮抗”研究进展综述 [J]. *南京大学学报(自然科学)*, 2017, 53(5): 903-911.
- [33] BRANFIREUN B A, ROULET N T, KELLY C A, et al. In Situ Sulphate Stimulation of Mercury Methylation in a Boreal Peatland: Toward a Link between Acid Rain and Methylmercury Contamination in Remote Environments [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 1999, 13(3): 743-750.
- [34] 朱自莹, 顾仁敖, 陆天虹. 拉曼光谱在化学中的应用 [M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1998.
- [35] CHAI L Y, LI Q Z, ZHU Y H, et al. Synthesis of Thiol-Functionalized Spent Grain as a Novel Adsorbent for Divalent Metal Ions [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(15): 6269-6272.
- [36] 秦庆东. 功能化介孔材料 MCM-41 选择性吸附水中污染物的性能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2009.

责任编辑 王新娟