

· 专题 19: 环境健康诊断与污染修复 ·

气溶胶 Fe 的含量、来源及水溶性

唐明金

中国科学院 广州地球化学研究所 有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640

气溶胶沉降是远洋表层海水中 Fe 的重要来源, 对海洋生物地球化学、全球碳循环及气候变化有重要影响。本研究选用大气颗粒物分级采样器, 于 2019 年冬季在青岛同步采集微米及亚微米级颗粒物, 测定了粗细粒子中总 Fe、水溶性 Fe、水溶性阴阳离子。青岛地区冬季粗细粒子中总 Fe 的浓度中值分别为 780 ng/m^3 和 654 ng/m^3 ; 水溶性 Fe 浓度中值分别为

2.3 ng/m^3 和 5.6 ng/m^3 ; Fe 水溶性的中值分别为 0.34% 和 0.66%。细粒子中水溶性 Fe 浓度以及 Fe 水溶性显著高于粗粒子, 而总 Fe 浓度并无显著性差异。沙尘期间粗细粒子中 Fe 水溶性低于 0.5%, 与沙尘源区颗粒物基本一致, 而灰霾期间的 Fe 水溶性显著增强。本研究还发现, 气溶胶酸度对粗细粒子中 Fe 的水溶性有重要影响。

· 专题 19: 环境健康诊断与污染修复 ·

荣昌区大气质量垂直变化特征研究及影响因素分析

罗熙杰^{1,2}, 赵玉莲^{1,2}, 董发勤^{1,2*}, 杨复沫^{3*},
石光明³, 蒋璐蔓^{1,2}, 薛景源^{1,2}

1. 西南科技大学 环境与资源学院, 四川 绵阳 621010;

2. 固体废物处理与资源化教育部重点实验室, 四川 绵阳 621010;

3. 四川大学 建筑与环境学院, 成都 610000

重庆荣昌区为重庆和四川两省市接壤处,是成渝城市群新兴战略支点,同时也是成都与重庆市大气污染传输通道的重要节点。因此研究荣昌区大气质量垂直变化特征具有重要意义。为了研究重庆和成都接壤处颗粒物垂直变化特征,于2021年1月22~23日、26~29日对重庆市荣昌区高铁站附近的垂直空气污染物(PM₁, PM_{2.5}, PM₁₀以及TSP)进行连续观测,分析其变化特征以及气象因素的影响。

观测结果表明在颗粒物浓度随着高度变化呈逐

渐减小的总趋势,但因夜间逆温的出现,颗粒物被截留在逆温层内,从而增加了近地面颗粒物浓度;当逆温强度不大而风速较大时,颗粒物水平扩散良好,影响颗粒物垂直分布特征,颗粒物浓度随风速增大而减小。

此次监测结果表明颗粒物质量浓度受湿度影响最大,其次是温度,风速对于颗粒物质量浓度的影响最小。大气中颗粒物浓度受气象因素的影响,大气污染不是单一气象因素作用的结果,大气污染现象是多种因素汇聚一体导致的。

基金项目: 四川盆地高湿静稳大气超细矿物相复合污染物耦合界面反应机制研究(41831285)

第一作者简介: 罗熙杰(1998-), 硕士研究生, 研究方向: 大气颗粒物成因分析及治理研究. E-mail: 1160615782@qq.com

*通信作者简介: 董发勤(1963-), 博士, 教授, 研究方向: 环境矿物学和环境地球化学. E-mail: fqdong@swust.edu.cn

杨复沫(1967-), 博士, 教授, 研究方向: 大气复合污染综合观测识别、追因溯源及协同防控. Email: fmyang@scu.edu.cn

· 专题 19: 环境健康诊断与污染修复 ·

硝酸盐氮氧同位素示踪鄱阳湖湿地硝酸盐来源及转化过程

李智滔^{1,2}, 肖红伟^{1,2*}, 伍作亭^{1,2}, 肖扬宁^{1,2}, 马艳^{1,3}

1. 东华理工大学 江西省大气污染成因与控制重点实验室, 南昌 330013;

2. 东华理工大学 水资源与环境工程学院, 南昌 330013;

3. 东华理工大学 地球科学学院, 南昌 330013

为了识别鄱阳湖湿地水体中硝酸盐污染的来源、比例和转化特性, 对枯水期鄱阳湖周边的蚌湖湿地、庐山湿地以及沙湖山湿地的地表水进行取样分析, 并运用水化学和硝酸盐氮氧同位素示踪技术进行硝酸盐污染溯源; 运用贝叶斯 (SIAR) 模型确定污染源的贡献率。研究表明: 庐山湿地、蚌湖湿地和沙湖山湿地的 NO_3^- 浓度范围分别为 $0.10\sim 6.27 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.32\sim 3.26 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.68\sim 1.02 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均浓度分别为 1.71 、 0.90 、 $0.84 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 表明枯水期蚌湖湿地受人为活动影响较小且污染相对较严重的地区位于人类活动区。庐山湿地水体的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值的范围分别为 $-6.98\text{‰}\sim 3.83\text{‰}$ 、 $2.80\text{‰}\sim 15.10\text{‰}$; 蚌

湖湿地水体的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值的范围分别为 $-6.19\text{‰}\sim 4.67\text{‰}$ 、 $3.41\text{‰}\sim 39.95\text{‰}$; 沙湖山湿地水体的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值的范围分别为 $-4.14\text{‰}\sim 1.45\text{‰}$ 、 $31.54\text{‰}\sim 68.30\text{‰}$, 结果表明降水、化肥和土壤有机氮是庐山湿地、蚌湖湿地和沙湖山湿地硝酸盐污染的主要来源。贝叶斯 (SIAR) 模型结果表明: 庐山湿地硝酸盐来源中降水、化肥和土壤有机氮的贡献率分别为 35.6% 、 35.1% 、 29.3% ; 蚌湖湿地硝酸盐来源中降水、化肥和土壤有机氮的贡献率分别为 44.7% 、 32.3% 、 22.9% ; 沙湖山湿地硝酸盐来源中降水、化肥和土壤有机氮的贡献率分别为 44.3% 、 30.4% 、 25.3% 。

基金项目: 国家自然科学基金 (41663003)

第一作者简介: 李智滔 (1998-), 硕士研究生, 研究方向: 同位素地球化学研究. E-mail: 775931395@qq.com

*通信作者简介: 肖红伟 (1984-), 校聘教授, 研究方向: 稳定同位素地球化学研究. Email: xiaohw@ecit.cn

• 专题 19: 环境健康诊断与污染修复 •

Levels, Potential Sources, and Risk Assessment of Organochlorine Pesticides in Atmospheric Dustfall in Chengdu-Deyang-Mianyang Economic Region in Sichuan Basin, China

LYU Zhen-zhen^{1,2}, DONG Fa-qin^{1,2*}

1. Life Science and Engineering College, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010
2. Key Laboratory of Solid Waste Treatment and Resource Recycle, Ministry of Education of China, Mianyang 621010

Organochlorine pesticides (OCPs) are typical persistent organic pollutants (POPs) with high toxicity, bioaccumulation and long-distance transfer capability. In this study, atmospheric dustfall samples were collected from 53 sites located in the Chengdu-Deyang-Mianyang economic region in Sichuan Basin, a typical fast developing region in the southwest of China, and 24 OCPs were analysed. OCPs were extracted from atmospheric dustfall by the Soxhlet extraction, clean-up with the Florisil Solid-Phase extraction (SPE) cartridge, and determined by gas chromatograph coupled with mass spectrometer (GC-MS/MS). The concentrations of $\Sigma_{24}\text{OCPs}$ ranged from 19.87 to 159.94 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, with an average concentration of $51.17\pm 27.39 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$. The primary pollutants were dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT), hexachlorobenzene (HCB), endosulfan and hexachlorocyclohexane (HCHs), which made up more than 94% of the $\Sigma_{24}\text{OCPs}$. The results of nonparametric test showed that the concentrations of $\Sigma_{24}\text{OCPs}$ in

urban sites were significantly higher than that in suburban sites ($p<0.05$). In addition, minerals in atmospheric dustfall were semi-quantitative analysed by X-ray diffraction (XRD). The primary minerals were quartz, calcite and gypsum. The results of Pearson correlation analysis and density functional theory (DFT) simulation showed that p,p'-(dicofol+DBP) (sum of p,p'-dicofol and p,p'-dichlorobenzophenone) predominantly originated from commercial dicofol application rather than from p,p'-DDT transformation. The results of isomeric ratio indicated that weathered technical DDT, lindane and chlordane profile, and confirmed illegal use of technical DDT in the basin area. Finally, OCPs were further used to assess the potential human cancer risk in adults and children via ingestion, dermal contact, and inhalation. The results showed that OCPs exposure via atmospheric dustfall was safe for adults. However, the cancer risk of children exposed to OCPs was higher than the threshold value (10^{-6}) when high dust ingestion rate was applied.

第一作者简介: 吕珍珍 (1988-), 博士研究生, 研究方向: 持久性有机物污染特征及毒性研究. E-mail: pearl_lzz@163.com

*通信作者简介: 董发勤 (1963-), 教授, 研究方向: 应用矿物学. E-mail: fqdong@swust.edu.cn

• 专题 19: 环境健康诊断与污染修复 •

Diet influence on mercury bioaccumulation as revealed by polyunsaturated fatty acids in zoobenthos from two contrasting environments: Chinese reservoirs and Swedish lakes

JING Min^{1,2,3}, LIN Dan², WU Pian-pian⁴, KAINZ Martin J.^{5,6}, KEVIN Bishop⁴,
YAN Hai-yu^{1*}, LI Qiu-hua⁷, FENG Xin-bin¹

1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang, 550081, PR China;

2. School of Public Health, Guizhou Medical University, Guiyang 550025, PR China;

3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, PR China;

4. Department of Aquatic Sciences and Assessment, Swedish University of Agricultural Sciences, Sweden;

5. WasserCluster - Biologische Station Lunz, Inter-University Center for Aquatic Ecosystems Research, Lunz am See, Austria;

6. Department of Health Sciences, Medicine and Research, Danube-University Krems, Austria;

7. Key Laboratory for Information System of Mountainous Area and Protection of Ecological Environment of Guizhou Province Guizhou Normal University, Guiyang, 550000, PR China

The base food web plays a key conduit in aquatic food chains, and can convey nutrients n-3 polyunsaturated fatty acids (n-3 PUFA) as well as toxic mercury (Hg) to fish (Kainz et al., 2006). Trophic transfer patterns of Hg and PUFA may vary across aquatic habits with different environment conditions, due to the changing food chains structure (Jing et al., 2020; Razavi et al., 2014). As the major food sources for fish, zoobenthos can transfer Hg and PUFA from the base of food webs to fish. In addition, compared to fish, zoobenthos rely more on primary producer as food and thus is more susceptible to changes in environmental conditions (Liu, 2006). Unfortunately, studies on Hg and PUFA accumulation in food web mainly focus on fish, while the bioaccumulations of Hg and PUFA in the base food web remain unclear. In this study, Hg and PUFA bioaccumulation of zoobenthos in two largely contrasting aquatic ecosystems: freshwater reservoirs in China and natural lakes in Sweden were compared. Chinese reservoirs, where frequent aquaculture activities can be seen, are generally eutrophic and alkaline (Feng et al., 2018a; b; Yan et al., 2013), whereas lakes in Sweden are mostly oligotrophic, acidic and humic (Åkerblom et al., 2017; Bravo et al., 2018). The eutrophic reservoirs in Wujiang river and oligotrophic lakes in Sweden were selected as the study areas. Considering the eutrophication is the dominated environmental variables, the first goal of the study is to explore the effect of

abiotic (water chemistry) factors on Hg and PUFA bioaccumulation in zoobenthos. The second is to investigate the effect of base food web composition on Hg and PUFA bioaccumulation in zoobenthos through algae dietary by using PUFA as the biomarker.

The results showed that the average total Hg (THg) and methylmercury (MeHg) in zoobenthos were higher in Chinese reservoirs than those in Swedish lakes. In addition, average eicosapentaenoic acid (EPA) content of zoobenthos was similar in these two habitats, yet average docosahexaenoic acid (DHA) content of zoobenthos was higher in Chinese reservoirs than that in Swedish lakes. Besides associating with both composition and density of algae, the essential fatty acids (EFA) accumulation of zoobenthos in Chinese reservoirs also related to the dissolved organic carbon (DOC) concentration. Moreover, it was found that the eutrophication of Chinese Reservoirs didn't lower the Hg bioaccumulation in zoobenthos, and plankton was proved to be the main dietary sources of Hg in zoobenthos from Chinese reservoirs. By contrast, in Swedish lakes, DOC concentration was the main impact factor for Hg bioaccumulation in zoobenthos. In inclusion, using fatty acids as the diet biomarker, this study has revealed the diet influence on Hg and EFA bioaccumulations in zoobenthos from different aquatic systems, which is conducive to assessing the fitness of aquatic food webs in the future study

基金项目: 中国科学院先导战略计划; 国家自然科学基金; 中国-瑞典汞管理研究框架; 环境地球化学重点实验室开放课题和贵州省科学技术基金项目 (XDB40020400、41921004、D697801、SKLEG2020208、黔科合 J 字[2008]2242)

第一作者简介: 荆敏 (1991-), 讲师, 研究方向: 汞的生物地球化学循环. E-mail: jingmin@gmc.edu.cn.

*通信作者简介: 闫海鱼 (1973-), 研究员, 研究方向: 汞的生物地球化学循环. E-mail: yanhaiyu@mail.gyig.ac.cn.

· 专题 19: 环境健康诊断与污染修复 ·

梯级水库中抗生素抵抗基因及优势不动杆菌属急剧升高的环境机制及影响

梁小兵^{1*}, 时节^{1,2}, 王宝利², 梁重山¹

1. 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;

2. 天津大学 表层地球系统科学研究院, 天津 300072

治疗细菌感染的抗微生物制剂在全球的高消耗引起了多药物抵抗细菌的散布及环境中微生物群落组成的改变。抗生素抵抗细菌及基因在河流、湖泊和水库等淡水生态系统中的出现, 已成为影响人类和环境健康的重要因素。长江上游的支流乌江及三岔河上修建的梯级水库是重要的水源地, 然而, 富营养化、重金属及抗生素污染等环境问题已影响到周围人群的健康和河库生态系统的安全。

采用全基因组测序等方法对平寨水库、梭筛水库、引子渡水库和红枫水库的研究表明引子渡水库中抗生素抵抗基因和具有抗生素抵抗性的水体优势细菌不动杆菌属 (*Acinetobacter*) 急剧升高, 显著高于邻近的其他水库。研究表明不动杆菌属是引子渡水库中丰度最高的细菌属, 达 59.94%, 而平寨水库、梭筛水库和红枫水库中丰度最高的细菌属分别是 *Actinobacteria* (15.86%)、*Sphingobium* (9.63%) 和 *Acidimicrobium* (9.03%)。不动杆菌属是引起医院感染、抗生素多重抵抗和生物膜形成的主要原因。不动杆菌是医院最常见的病原菌, 具有多重药物抵抗特性, 能引起群体获得性感染, 并且与生物膜形成相关联。鲍曼不动杆菌 (*A. baumannii*) 具有高度的环境适应性, 在全球范围内引起了大量的医院抗生素抵抗事件。

引子渡水库中的抗生素抵抗基因 (ARGs) 明显高于周围其他水库。其中, β -内酰胺、万古霉素和阳离子抗菌肽 (CAMP) 抵抗基因明显高于周围其他水库。引子渡水库中抗生素抵抗基因 VanRA, VanRG, otrA, CeoB, pbp2b, SrmB, RosB, AcrB, arnA, CeoA, VanSG, MexA, pbp1b, MdtN, VgaB, pbp2, tcmA, AcrA, VanHD, MexD, Mdr, KsgA, VanSC, AdeC, Sul3, VgaA, VanSB 和 SmeB 是四个水库中丰度最高的。万古霉素的抵抗基因 VanRA, VanRG, VanSG, VgaB, VanHD, VanSC 和 VanSB 也具有高丰度和多种类的特征。

编码生物膜相关蛋白的大重复蛋白 (bapA) 基因在引子渡水库显著升高。Bap 家族成员被定义为存在于细菌表面的高分子量蛋白质, 含有连续重复的核心域, 介入生物膜的形成和发展。生物膜介入细菌的多重抵抗并且使感染控制面临挑战。

引子渡水库细菌群落变化和抗生素抵抗细菌及基因增高受环境输入的影响。粪便指标 (Fecal Indicator) 表明引子渡水库受粪便污染导致抗生素抵抗基因增高。表层水广泛分布的粪便污染是抗生素抵抗基因和抗生素抵抗细菌散播的重要途径。高丰度的单一种类的细菌类群、抗生素抵抗基因和 bapA 基因指示了梯级水库-河流水生生态系统非健康变化的风险。

· 专题 19: 环境健康诊断与污染修复 ·

大气污染金属离子对 SO₂ 在白云石矿物颗粒表面非均相反应的影响

蒋璐蔓^{1,2}, 董发勤^{1,2*}, 霍婷婷^{1,2}, 李海龙^{1,2}, 郑飞^{1,2}

1. 西南科技大学 环境与资源学院, 四川 绵阳 621010;

2. 西南科技大学 固体废物处理与资源化教育部重点实验室, 四川 绵阳 621010

气溶胶粒子是大气雾霾形成的主要原因, 其中硫酸盐气溶胶是气溶胶粒子的主要组成成分之一, SO₂ 是大气硫酸盐气溶胶的重要前体。然而, 关于硫酸盐的形成机制仍有很多不确定因素。硫酸盐的形成机制主要集中在氮氧化物或臭氧对其的氧化作用, 而大气污染金属离子对矿物颗粒表面硫酸盐形成的影响研究较少开展。本文探究大气典型污染金属离子白云石颗粒物表面硫酸盐的形成与影响, 以期为深入揭示大气硫酸盐形成途径提供参考。

本文以大气主要矿物颗粒白云石颗粒, 大气污染金属离子 Fe³⁺、Mn²⁺为研究对象, 利用浸渍法进行白云石颗粒负载金属离子, 并在非均相反应装置中通入 SO₂ 气体, 在紫外光下进行非均相反应, 采用傅里叶

变换红外光谱仪、离子色谱、扫描电子显微镜等对样品进行实时检测。结果表明大气污染金属离子 Fe³⁺、Mn²⁺在白云石颗粒表界面均可催化促进硫酸盐的生成, 且最佳催化效果的浓度依次为 12 mg/g, 5 mg/g。由于颗粒表面液态水的存在, SO₂ 气体吸附在矿物颗粒表面上, SO₂ 溶于 H₂O 生成 H₂SO₃。Fe³⁺增加了复合矿物的光线吸收的范围, 在紫外光下提高矿物在水中产生羟基自由基的能力, 氧化了吸附在矿物表面的 SO₃²⁻ 生成 SO₄²⁻。Mn²⁺在含有 O₂ 的条件下, 催化氧化吸附在矿物表面的 SO₃²⁻ 生成 SO₄²⁻, 并且两种混合金属离子对白云石矿物颗粒表面硫酸盐的生成具有协同催化效果, 且湿度 32% 反应效果最佳。

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (41831285)

第一作者简介: 蒋璐蔓 (1997-), 硕士研究生, 研究方向: 大气颗粒物成因分析及其治理研究. E-mail: 347751272@qq.com.

*通信作者简介: 董发勤 (1963-), 博士, 教授. 研究方向: 环境矿物学和环境地球化学. E-mail: fqdong@swust.edu.cn.

· 专题 19: 环境健康诊断与污染修复 ·

废物隔离试验场地嗜盐古菌对 Cd 的吸附机理

刘金铃^{1,2*}, 余强², SHOWALTER A.R.³, BUNKER B.A.³, FEIN J.B.²

1. 中国地质大学 地球科学学院, 武汉, 430074;

2. 美国圣母大学 土木环境工程和地球科学系, 印第安纳州, 46556;

3. 美国圣母大学 物理学系, 印第安纳州, 46556

古菌是高盐环境中的优势物种, 古菌对重金属的吸附可以影响高盐环境中重金属的行为和生物可利用性。然而, 目前对嗜盐古菌吸附重金属的机制和热动力学特征缺乏认识。本研究通过从位于美国新墨西哥州卡尔斯巴德附近的废物隔离试验工厂的盐沉积物中分离出来的嗜盐古菌菌株 *Halobacterium* sp. 对 Cd 的吸附解吸附批次实验和电位滴定实验, 采用 FITEQL 软件构建古菌对镉吸附的非静电表面络合模型。研究发现, Cd 在古菌细胞上的吸附表现为缓慢的吸附动力学, 需要 8 h 才能达到稳态。古菌对 Cd 的吸附强烈依赖于 pH 值和初始 Cd 浓度; 虽然 Cd 的解吸附比吸附更慢, 但是高浓度的半胱氨酸会促进 Cd 的解吸附, 这说明 Cd 的

分布受可逆吸附反应控制, 可能与 Cd 在细胞表面的巯基结合有关。因此, 我们通过设计巯基位点阻断的电位滴定实验, 得到古菌细胞膜内的总巯基位点浓度为 $(91 \pm 28) \mu\text{mol/g}$ 。将 Cd 的吸附解吸附和电位滴定数据与之前 Showalter 等 (2016) 的 XAFS 分析数据结合, 我们构建了嗜盐古菌吸附 Cd 的表面络合模型。由于 Cd 的吸附行为很可能与一系列亲铜元素的吸附行为相似, 因此 Cd-巯基结合机制表明古菌产生高亲和力巯基结合位点可能是在水-氯络合主导多种金属形态的环境中, 嗜盐菌获取微量营养物质的一种适应性策略。同时, 这一研究为进一步认识废物隔离场地和极端环境中重金属的行为以及防治二次污染提供了科学依据。

• 专题 19: 环境健康诊断与污染修复 •

Roles of microbial communities in regulating mercury methylation in paddy soils

LIU Yu-Rong^{1*}, JOHS Alexander², Xia Lu², GU Bao-hua²

1. College of Resources and Environment, Huazhong Agricultural University, China;

2. Environmental Sciences Division, Oak Ridge National Laboratory, United States

Rice ingestion has been recognized as an important route of dietary exposure to neurotoxic methylmercury (MeHg) that is usually synthesized in rice paddy soils. Although certain anaerobic microorganisms are known to convert inorganic mercury (Hg) to MeHg and the discovery of a two-gene cluster *hgcAB* has linked Hg methylation to several phylogenetically diverse groups of microorganisms, the prevalence and diversity of Hg methylators in microbial communities of rice paddy soils remain unclear; we also lack understanding of the role of non-Hg methylating communities in MeHg accumulation. Here, we collected 141 paddy soil samples from main rice-producing areas across China to identify the diversity of Hg methylator, and associations between bacterial community composition (including both Hg and non-Hg methylators), and Hg methylation efficiency (proxy as %MeHg). Results showed that %MeHg in the paddy soils varied from 0.005% to 2.838% at a national spatial scale, which can be explained by the variations of soil microbial community composition across different areas. We show that Hg methylating communities are diverse, with iron-

reducing bacteria (i.e., *Geobacter*) and methanogens as the dominant taxa likely involved in Hg methylation in the soil. Phylogenetic analysis also uncovered some *hgcAB* sequences closely related to three novel Hg methylators, *Geobacter anodireducens*, *Desulfuromonas* sp. DDH964, and *Desulfovibrio* sp. J2 in these paddy soils. Our structure equation modeling suggested a much stronger link between bacterial community composition and %MeHg, compared to the abundance of methylating gene (*hgcA*) and edaphic properties. More importantly, random forest models suggested a more important role of non-Hg methylators in predicting variations of soil % MeHg than Hg methylators. Further analysis of microbial network revealed strong co-occurrence patterns between non-Hg and Hg methylators, suggesting their interactions may affect MeHg production in paddy soils. These findings shed new light on microbial community composition and major clades driving Hg methylation in rice paddy soils. Our work highlight the important role of both Hg and non-Hg methylating communities in predicting MeHg production in paddy fields.

*第一作者及通信作者简介: Liu Yu-Rong, E-mail: yrliu@rcees.ac.cn.

· 专题 19: 环境健康诊断与污染修复 ·

微生物对六价铬的解毒和除去机理研究

唐雪¹, 黄艺^{1,2*}, 李瑛¹

1. 成都理工大学 地球科学学院地质灾害防治与地质环境保护国家重点实验室, 成都 610059;
2. 成都理工大学 生态与环境学院水土污染协同控制与联合修复国家重点实验室, 成都 610059

广泛的工业活动导致环境中铬含量的增加,对周围的水、土壤和大气造成严重污染。铬在环境中的富集通过食物链最终影响人类健康。生物修复技术由于其环保、低成本的特点,引起了众多学者的关注。以往的研究多涉及微生物的纯培养,很少讨论生物还原条件的优化。为了弥补这些不足,我们不仅详细介绍了影响微生物还原的条件,而且还创新性地综述了细菌菌群还原铬的研究现状,这可能是未来处理复杂野外环境的基石。本研究旨在综述铬的毒性、影响微生物修复的因素和加强生物修复的方法。然而,探索高效稳定的生物修复技术的实际应用仍面临重大挑战。

Cr(VI)的生物解毒包括细胞内和细胞外的反应,以及不同电子穿梭的间接反应和生物积累(Sukla et al., 2015),也就是下文所提到的生物除去Cr(VI)。微生物除去Cr(VI)主要包括生物还原和生物

吸附两个过程,而生物吸附又分为吸附在细胞表面和积累在细胞内。Cr(VI)通过硫酸盐通道进入细胞后,被还原为三价铬的同时产生超氧自由基(Sandana et al., 2015),氧化胞内脂质,引起细胞损伤。细菌混合培养操作简单,对环境要求低,更适宜在野外实际应用。它主要依靠细菌之间的协同作用提升还原效率。此外通过添加底物也能促进生物还原,例如黄铁矿(Liu et al., 2015)、腐殖酸和针铁矿的络合物(Mohamed et al., 2020)与微生物结合能避免底物表面钝化。此外,纳米材料也广泛与微生物结合,例如锆石MOF材料(Sathvika et al., 2019)和Fe@Fe₂O₃(Shi et al., 2019)等。

针对复杂的野外环境,提升生物修复材料的稳定性和效率是未来研究的重点,同时还需要考虑微生物在不同土壤介质和地球化学条件下的演化。

基金项目: 国家自然科学基金(41977289)

第一作者简介: 唐雪(1998-), 硕士研究生, 研究方向: 生物地球化学. E-mail: 1244747207@qq.com

*通信作者简介: 黄艺(1975-), 博士生导师, 研究方向: 重金属在表生环境的迁移转化. Email: huangyi@cdut.cn

· 专题 19: 环境健康诊断与污染修复 ·

神农架大九湖湿地汞的地球化学循环

宁勇强, 刘金铃*, 刘楚桐

中国地质大学(武汉)地球科学学院, 武汉 430074

亚高山湿地是汞敏感性生态系统, 其中汞的地球化学行为直接关系到高山湿地及下游生态系统的安全。本研究以神农架大九湖湿地为研究对象, 通过分析干湿两季不同介质中汞的含量和形态, 基于质量平衡, 初步构建该湿地汞的地球化学模型。研究发现, 雨季湿地水体中总汞 (9.52 ± 6.61) $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和总甲基汞含量 (0.34 ± 0.44) $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 显著高于旱季。水体中总汞以溶解态为主, 甲基汞以颗粒态为主。地球化学模型计算发现, 雨季通过湿沉降和地表径流进入湿地的总汞 ($222 \text{ g}\cdot\text{y}^{-1}$) 和甲基汞 ($2.74 \text{ g}\cdot\text{y}^{-1}$)

显著高于旱季(总汞, $57.9 \text{ g}\cdot\text{y}^{-1}$, 甲基汞 $1.15 \text{ g}\cdot\text{y}^{-1}$)。雨季湿地经地下水输出的总汞为 $154 \text{ g}\cdot\text{y}^{-1}$, 甲基汞为 $2.51 \text{ g}\cdot\text{y}^{-1}$, 旱季输出的总汞为 $15.9 \text{ g}\cdot\text{y}^{-1}$, 甲基汞为 $0.43 \text{ g}\cdot\text{y}^{-1}$ 。雨季因蒸发导致 Hg^0 损失的大约为 $30.5 \text{ g}\cdot\text{y}^{-1}$, 旱季为 $12.5 \text{ g}\cdot\text{y}^{-1}$ 。雨季颗粒态总汞沉降通量大于旱季。孔隙水中汞的扩散通量相对低于输入通量和湿沉降。氧化作用的通量高于还原作用, 而甲基化作用的通量高于去甲基化。这些结果表明, 大九湖湿地水体总汞和甲基汞的含量由降雨和地表径流输入控制。

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (41773112)

第一作者简介: 宁勇强 (1995-), 博士研究生, 研究方向: 湿地汞的地球化学行为. E-mail: 15392859011@163.com

*通信作者简介: 刘金铃 (1983-), 博士生导师, 研究方向: 重金属环境地球化学和生物地球化学. E-mail: liujinling@cug.edu.cn

· 专题 19: 环境健康诊断与污染修复 ·

大九湖亚高山泥炭地汞甲基化微生物群落特征及控制因素

刘楚桐¹, 刘金铃^{1*}, 周晨阳¹, 黄咸雨², 王红梅³

1. 中国地质大学(武汉)地球科学学院, 武汉 430074;

2. 中国地质大学(武汉)地理与信息工程学院, 武汉 430074;

3. 中国地质大学(武汉)环境学院, 武汉 430074

汞作为一种全球性污染物, 在环境中可以通过生物甲基化作用转换成毒性更高的甲基汞。甲基汞是一种脂溶性神经毒素, 具有生物富集和生物放大效应, 对生态系统和人体健康造成威胁。亚高山泥炭地是全球汞的强“汇”, 也是甲基汞产生的热点区域, 然而, 介导汞甲基化的微生物群落和影响其群落分布的地球化学因子尚不清晰。本研究通过 16S rRNA 和汞甲基化基因-*hgcA* 的高通量测序分析, 探究湖北省神农架大九湖亚高山泥炭地中汞甲基化微生物群落特征及影响因素。结果表明, 大九湖泥炭地中汞甲基化微生物的优势菌为铁还原菌 (*Geobacteraceae*; 44.1%), 其次为产甲烷菌 (*Methanoregulaceae*; 16.57%)。其中,

铁还原菌中具有汞甲基化能力的菌株占比最高 (*hgcA*/qPCR=6.52)。值得注意的是, 虽然 16S rRNA 分析表明硫酸盐还原菌 (SRB) 是大九湖泥炭地中的细菌优势菌群 (*Syntrophaceae*、*Syntrophobacteraceae*), 但具有汞甲基化能力的 SRB 菌群相对丰度 (5.72%) 和菌株占比 (*hgcA*/qPCR=1.31) 较低。在大九湖泥炭地中, 随着甲基汞浓度的升高, 汞甲基化微生物群落由铁还原菌主导转换为铁还原菌和产甲烷菌共同主导, 且 C/N 比值和 Eh 为影响该群落组构变化的关键地球化学因子。本研究揭示了亚高山湿地中的汞甲基化微生物群落组构及受控因素, 对湿地中甲基汞污染的防控具有重要意义。

基金项目: 国家自然科学基金 (41773112)

第一作者简介: 刘楚桐 (1996-), 博士研究生, 研究方向: 汞的生物甲基化作用. E-mail: 1201810072@cug.edu.cn

*通信作者简介: 刘金铃 (1983-), 博士生导师, 研究方向: 重金属环境地球化学和生物地球化学. E-mail: liujinling@cug.edu.cn

• 专题 19: 环境健康诊断与污染修复 •

常绿阔叶林生态系统中汞向大气的再释放过程及其同位素分馏

袁巍¹, 王训¹, SOMMAR Jonas¹, LIN Che-Jen³, 刘义¹, 冯新斌^{1*}

1. 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;

2. Lamar University Center for Advances in Water and Air Quality, 美国博蒙特 77710

从全球尺度看, 相比其他陆地生态系统, 学术界对森林系统与大气间 Hg^0 交换通量估算的误差最大, 尤其是对先前沉降汞的再释放过程的认识最为缺乏。本研究利用汞稳定同位素技术示踪了云南哀牢山常绿阔叶林生态系统中, 汞向大气再释放过程及其同位素分馏规律。

哀牢山大气汞同位素组成为 $\delta^{202}\text{Hg}=0.30\text{‰}\pm 0.44\text{‰}$, $\Delta^{199}\text{Hg}=-0.19\text{‰}\pm 0.07\text{‰}$, ($n=27$, $\pm 2\sigma$), 与全球北半球背景区大气汞同位素组成接近。值得注意的是, 新生的树叶同位素组成($\delta^{202}\text{Hg}=0.08\text{‰}\pm 0.74\text{‰}$, $\Delta^{199}\text{Hg}=-0.20\text{‰}\pm 0.14\text{‰}$, $n=3$, $\pm 2\sigma$), 也与大气的汞同位素组成极相似。这说明新生树叶中的汞来源于大气, 且叶片初期吸收汞的过程中不会产生显著的汞同位素分馏。然而, 植物叶片在生长成熟过程中, 叶片中汞的同位素质量分馏和奇数同位素非质量分馏都会逐渐变负。完全成熟的叶片中富集了较轻的汞同位素, 相比于大气, 能够产生超过 3‰ 的汞同位素质量分馏, 和约 -0.15‰ 奇数汞同位素非质量分馏。

自然状态下的叶片与大气进行汞交换过程中后, 排出通量袋的气体中汞的同位素组成为 $\delta^{202}\text{Hg}=0.86\text{‰}\pm 0.74\text{‰}$, $\Delta^{199}\text{Hg}=-0.03\text{‰}\pm 0.12\text{‰}$ ($n=36$, $\pm 2\sigma$), 进一步印证了叶片在吸收大气汞过程, 积累负向的质量分馏和非质量分馏信号。当向通量袋通入零汞空气时, 我们直接地获得了从植物叶片再释放汞的同位素组成: $\delta^{202}\text{Hg}=-2.47\text{‰}\pm 1.36\text{‰}$, $\Delta^{199}\text{Hg}=0.17\text{‰}\pm 0.40\text{‰}$ ($n=18$, $\pm 2\sigma$), 这直接表明正是因为森林叶片再释过程才导致叶片中奇数汞同位素非质量分馏偏负。总之, 汞同位素数据表明, 森林叶片与大气间汞通量交换是两个独立过程叠加的结果。第一个过程是叶片从大气吸收汞, 这个过程会导致叶片优先吸收较轻的汞同位素, 造成叶片中汞同位素质量分馏偏负; 第二个过程是植物叶片向大气释放汞, 再释放过程导致气态

汞中的奇数同位素非质量分馏偏正, 从而在叶片中残留下了偏负的汞的奇数同位素。根据 $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$ 斜率分析, 发现叶片汞的再释放过程是多种作用叠加的结果, 而 Hg^{II} 光致还原作用最为重要。

森林土壤汞同位素组成较为稳定, $\delta^{202}\text{Hg}=-2.08\text{‰}\pm 0.26\text{‰}$, $\Delta^{199}\text{Hg}=-0.57\text{‰}\pm 0.10\text{‰}$ ($n=12$, $\pm 2\text{sd}$)。在冬季里, 当森林地表与大气间汞通量表现为沉降时, 通量箱出气口 (即经过地表交换后) 气体汞同位素特征为 $\delta^{202}\text{Hg}=0.52\text{‰}\pm 1.09\text{‰}$, $\Delta^{199}\text{Hg}=-0.10\text{‰}\pm 0.08\text{‰}$ ($n=6$, $\pm 2\text{sd}$) 与通量箱进气口大气气体的汞同位素特征 $\delta^{202}\text{Hg}=0.66\text{‰}\pm 0.44\text{‰}$, $\Delta^{199}\text{Hg}=-0.08\text{‰}\pm 0.10\text{‰}$ ($n=6$, $\pm 2\text{sd}$) 保持一致, 说明了大气汞沉降并不会引起显著的汞同位素质量和非质量分馏。在夏季里, 当土壤表现为大气汞源时, 通量箱出气口 (即经过地表交换后) 气体汞同位素特征 ($\delta^{202}\text{Hg}=-0.15\text{‰}\pm 0.47\text{‰}$, $\Delta^{199}\text{Hg}=-0.33\text{‰}\pm 0.10\text{‰}$ ($n=6$, $\pm 2\text{sd}$) 与通量箱进气口大气汞同位素特征 ($\delta^{202}\text{Hg}=0.43\text{‰}\pm 0.27\text{‰}$, $\Delta^{199}\text{Hg}=-0.20\text{‰}\pm 0.9\text{‰}$ ($n=6$, $\pm 2\text{sd}$) 之间存在显著差异, 说明了森林地表向大气排放汞的过程中会产生显著的汞同位素质量和非质量分馏。春季和秋季土壤-大气交换过程中汞同位素的特征介于夏冬季之间。值得注意的是, 我们的观测研究表明哀牢山近地表大气中的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 与 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 也与大气-土壤间的交换通量表现出负相关性, 尤其是 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 与净交换通量间相关性显著 ($p<0.001$)。这充分说明了土壤大气交换过程中的 Hg^0 能够有效地改变近地表大气汞的同位素组成。

土壤-大气间 Hg^0 通量交换可简化为三个过程, 大气 Hg^0 的沉降, 土壤表层的光致还原 Hg^0 排放及内部壤中气 Hg^0 的扩散排放。利用汞同位素非质量分馏特征建立质量平衡模型, 我们发现冬季里净通量为沉降, 通量各过程整体水平较低, 但光致还原贡献远远

基金项目: 亚热带与温带森林小流域生态系统汞的生物地球化学循环及同位素分馏 (41430754)

第一作者简介: 袁巍 (1990-), 博士研究生, 研究方向: 汞的生物地球化学过程研究. E-mail: yuanwei@mail.gyig.ac.cn

*通信作者简介: 冯新斌, E-mail: fengxinbin@vip.skleg.cn.

大于壤中气的扩散过程。夏季壤中气汞的再释放作用占大气-土壤汞通量交换的主导地位，其再释放强度是光致还原作用的 4 倍以上。前人的研究结果认为森林大气-土壤间 Hg^0 交换过程是 Hg^0 在界面间的一个快速循环过程，即大气汞向土壤的沉降与这些汞迅速

从土壤界面向大气环境再释放。与之不同的是，本研究重点强调先前沉降在土壤中的汞的再释放过程，并阐明了 Hg^0 交换通量与其汞同位素相关关系。这有利于未来建立更为完善的大气-土壤汞通量交换模型，特别是汞同位素模型。

• 专题 19: 环境健康诊断与污染修复 •

微生物同化 Mo 过程中的同位素分馏

马晓辉^{1,2}, 秦礼萍^{1,2*}

1. 中国科学技术大学 中科院壳幔物质与环境重点实验室, 合肥 230026;

2. 中国科学院 比较行星学卓越创新中心, 合肥 230026

生物循环是地球中元素循环过程中重要的一部分, 其中主要包括 C、N、O 及多种过渡金属元素的循环。在原始地球环境下, 早期生命通过新陈代谢活动改造了地表大气成分, 促进了地表风化过程, 并且参与了部分沉积岩的形成过程, 因此由生物参与的地质过程是地质学研究中的重要组成部分。

Mo 在地表的循环受到地表氧化还原状态的影响。在充氧的地表或水体中, Mo 主要以高度溶解的 MoO_4^{2-} 形式存在。水体中 Mo 主要来自大陆壳的风化, 大陆岩石与矿物在风化过程中释放的 $\text{Mo}(\text{MoO}_4^{2-})$ 随着流体迁移, 造成了 Mo 在湖泊或海洋中的逐渐富集 (Anbar, 2004; Anbar and Rouxel, 2007)。同时, 在贫氧或无氧, 且 S^{2-} 存在的条件下, Mo 以 MoS_4^{2-} 的形式完全沉淀进入沉积岩中 (Tribovillard 等, 2004)。基于 Mo 独特的地球化学特征, Mo 同位素广泛应用于古环境的反演中。

对于生命系统, Mo 是生物必需的微量元素之一。钼在细胞中参与多种生物催化酶 (如固氮酶、硝酸还原酶、亚硫酸氧化酶等) 的合成 (Schwarz and Mendel, 2013)。这些含钼酶主导的催化过程影响了生物圈的

C、N、S 循环过程, 因此研究生物吸收 Mo 过程有助于理解生物 C、N、S 循环过程, 进一步可以研究生物利用各种营养元素的演化过程。

生物同化 Mo 的过程会引起 Mo 同位素的分馏。研究显示, 固氮菌 (*Azotobacter vinelandii*) 在固氮过程中对 Mo 有很高的需求。在细菌生长过程中, 培养基中 Mo 的重同位素逐渐富集, 表明较轻的同位素优先被同化。由此产生的分馏约为 $\delta^{97/95}\text{Mo} = -0.3\%$ 。该过程符合瑞利分馏模型, 分馏系数为 0.9997 (Wasylenkii 等, 2007)。对于固氮蓝藻的研究显示, 鱼腥藻 (*Anabaena variabilis*) 生长的不同阶段产生的分馏存在差异, 鱼腥藻优选同化轻的 Mo 同位素, 导致细胞和培养基之间存在 -0.2% 至 $-1.0\% \pm 0.2\%$ 的分馏, 从而扩大了先前报道的生物 Mo 分馏的范围。

生物同化 Mo 过程中的分馏机理还有待研究, 前人研究中指出, 生物表面吸附以及 Mo 的配位类型等因素都有可能影响 Mo 同位素的分馏。为了解释 Mo 同位素的分馏过程, 寻找关键影响因素, 我们通过改变 Mo、N、S 等营养盐浓度, 抑制对应的酶合成过程, 并结合模型计算, 以此揭示 Mo 同位素的生物分馏过程。

第一作者简介: 马晓辉 (1995-), 博士研究生, 研究方向: 生物地球化学. E-mail: xiaohuim@mail.sutc.edu.cn.

*通信作者简介: 秦礼萍, 教授, 研究方向: 同位素宇宙化学与生物地球化学. E-mail: lpqin@ustc.edu.cn.

• 专题 19: 环境健康诊断与污染修复 •

针铁矿吸附态钼分子结构的 XANES 多重散射研究

王少锋^{1*}, 林金如¹, 潘元明², 陈宁³, 陈伟峰³, 贾永锋¹

1. 中国科学院 地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002;

2. *Department of Geological Sciences, University of Saskatchewan, Saskatoon, Saskatchewan S7N 5E2, Canada;*

3. *Canadian Light Source, University of Saskatchewan, Saskatoon, SK S7N 0X4, Canada*

钼是一种有毒重金属污染物, 大量在人体富集会
造成严重的健康危害。钼在铁氧化物表面的吸附是影响
其环境行为的关键, 而认清其分子结构对于理解其界面
行为至关重要。同步辐射 X 射线吸收光谱是探究分子
结构的重要手段。早期的研究主要采用 X 射线扩展精
细结构 (EXAFS) 对元素的局部分子结构进行解译,
然而, 由于 Debye-Waller 因子的不确定性, EXAFS 谱
拟合很难给出准确的吸收原子配位数。XANES 谱具有
信号强度大, 包含多种散射信息等特点, 可有效地给出

吸收原子周围的三维分子结构。本研究利用密度泛函计
算结合 XANES 多重散射从头拟合的方法对针铁矿表
面吸附态 Mo 的分子结构进行了分析。结果显示,
 MoO_4^{2-} 在针铁矿(110)晶面的吸附能最小为单齿单核吸
附态, 且配位 1 个水分子。XANES 拟合结果也显示
 MoO_4^{2-} 的单齿单核吸附要优于 HMoO_4^{2-} 单齿单核吸附
和 MoO_4^{2-} 双齿双核吸附结构。总之, 结果显示针铁矿
对 MoO_4^{2-} 的吸附主要以单齿单核 5 配位结构为主。

• 专题 19: 环境健康诊断与污染修复 •

硫还原地杆菌还原六价铬过程中不同代谢路径 对铬同位素分馏程度的影响

方俊杰^{1,2}, 秦礼萍^{1,2*}

1. 中国科学技术大学 中科院壳幔物质与环境重点实验室, 合肥 230026;

2. 中国科学院 比较行星学卓越创新中心, 合肥 230026

中国当前存在众多重金属污染地区, 其中 Cr(VI) 污染较为严重。利用微生物活动减弱或固定有毒重金属是治理重金属污染极具潜力的手段。硫还原地杆菌 (*Geobacter Sulfurreducens*) 是一种异化金属还原菌, 能在厌氧条件下还原污染地区的六价铬。生物或非生物条件下, Cr(VI) 在还原为 Cr(III) 的过程中均会发生同位素分馏, 而 Cr 同位素富集系数是评价 Cr(VI) 污染地区土壤和地下水中 Cr(VI) 的还原程度的重要指标。关于细菌还原 Cr(VI) 过程中的 Cr 同位素分馏程度和机制尚不清楚。硫还原地杆菌还原 Cr(VI) 的过程发生在细胞外, 因此细菌需要将电子同通过直接接触、电子穿梭体、纳米导线三种方式从胞内传递至胞外, 此过程电子传递通

路的变化如何影响 Cr(VI) 的还原速率和 Cr 同位素分馏程度尚不清楚。通过基因工程方法使得某一通路相关的蛋白质等物质更多地表达可探究某单一通路对胞外还原 Cr(VI) 速率和 Cr 同位素分馏的影响程度。此外, 在重金属污染土壤中, 含有 Fe(III) 的矿物在微生物治理过程中可能与 Cr(VI) 产生竞争关系, 其对硫还原地杆菌的 Cr(VI) 还原影响未知。本研究将 (1) 探究不同实验条件对硫还原地杆菌还原 Cr(VI) 的速率和 Cr 同位素分馏程度的影响。(2) 探究细菌不同的胞外电子传递路径对 Cr(VI) 还原速率和 Cr 同位素分馏的影响和机制。(3) 模拟污染土壤条件下, 含铁矿物、其他菌种等因素对 Cr(VI) 还原的综合影响和机制。

第一作者简介: 方俊杰 (1995-), 博士研究生. 研究方向: 生物地球化学. E-mail: fangjunjie@mail.ustc.edu.cn

*通信作者简介: 秦礼萍, 职称: 教授. 研究方向: 同位素宇宙化学, 生物地球化学. E-mail: lpqin@ustc.edu.cn

· 专题 19: 环境健康诊断与污染修复 ·

基于 96 孔板 SPME 高通量分析人体尿液中 有机磷酸酯阻燃剂代谢物

余静¹, 朱书奎¹, JANUSZ Pawliszyn^{2*}

1. 中国地质大学(武汉), 生物地质与环境地质国家重点实验室, 武汉 430000;

2. Department of Chemistry, University of Waterloo, 200 University Avenue West, Waterloo, Ontario N2L 3G1, Canada

有机磷酸酯阻燃剂 (organophosphate flame retardants, OPFRs) 作为溴代阻燃剂的替代产品之一, 其产量和使用量逐年增加, 截至 2015 年, 全球对 OPFRs 的产量已达 68 万吨且正以每年 7.9% 的速率增长, 中国的年产量增速可达 15% (Pantelaki, 2019; Hou, 2020)。多数 OPFRs 以物理添加而非化学键的形式广泛应用于室内建筑, 很容易在使用或废弃处理过程中释放出来, 在各种环境介质及生物体中均有不同程度的检出, 易对居民的身体健康构成威胁, 干扰神经和内分泌系统的正常运行 (Dishaw, 2011; Li, 2017), 例如磷酸三(1,3-二氯异丙基)酯在低剂量条件下能促进神经细胞的分化, 而在高剂量下可诱导神经细胞内氧化应激, 诱导细胞凋亡 (Li, 2017)。OPFRs 进入人体后可被快速代谢成氯代烷类、烷基类、芳香基类和羟基类代谢物 (Van Den Eede, 2015)。OPFRs 代谢物不易在体内富集, 通常经由尿液排出, 在人体尿液中具有较高的检出率, 常被作为暴露水平评估的重要指标 (Zhang, 2018)。

为建立高效便捷的 OPFRs 及其代谢物的毒性评估和风险预测体系, 开展大样本量调查, 对高暴露人群进行健康风险评估。其中 OPFRs 代谢物多靶向高

灵敏度分析方法的构建是进行上述调查和研究工作的基础。但上述四类 OPFRs 代谢物结构丰富、性质多样 (官能团种类包括羟基、苯环、烷基、氯代基团)、极性范围宽 ($\lg k_{ow} = 0.82 \sim 5.04$)、水溶性差异大 ($6.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \sim 878.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) (Bastiaensen M, 2021); 人体尿液样本本质复杂, 其中大量性质与 OPFRs 代谢物相似的成分均可对富集效率造成干扰, 为高灵敏度和高精密度分析方法的构建带来了挑战。本人创新性地采用 96 孔板固相微萃取 (solid phase microextraction, SPME) 技术, 在不锈钢 SPME 薄膜上涂覆具有广谱萃取效果的双亲性高分子聚合物 (hydrophilic-lipophilic balance weak anion exchange), 实现了对人体尿液中 4 种典型 OPFRs 代谢物的高效萃取。所建立的 SPME 与高效液相色谱-质谱联用分析方法具有线性范围宽 ($0.5 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1} \sim 100 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$)、精密度高 ($\text{RSD} = 1\% \sim 10\%$)、检出限低 ($\text{LOD} = 0.09 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1} \sim 0.14 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$) 等优势, 并且可同时实现 96 个人体尿液样本的高通量分析, 平均每个样品的分析时长只需 1 分钟。最后采用该方法从实验室内 8 位工作人员的尿液中分别检出了二对甲苯磷酸酯 ($0.5 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1} \sim 1.1 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$) 和磷酸二辛酯 ($0.2 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1} \sim 1.2 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$)。

基金项目: 湖北省环境保护厅项目 (2017HB04)

第一作者简介: 余静 (1990-), 特任副教授, 研究方向: 环境分析化学. E-mail: jingyu@cug.edu.cn

*通信作者简介: Janusz Pawliszyn, 加拿大皇家科学院院士, 固相微萃取技术创始人

· 专题 19: 环境健康诊断与污染修复 ·

金属组学 2.0: 多学科交叉新平台

赵甲亭^{1,2}, 王黎明^{1,2}, 高愈希^{1,2}, 崔丽巍², 李柏¹, 李玉锋^{1,2*}

1. 中国科学院 高能物理研究所 中国科学院-香港大学金属组学与健康和环境联合实验室
纳米生物效应与安全性重点实验室 北京金属组学平台 北京 100049;
2. 中国科学院大学 北京 100049

金属组学是系统研究生物体内全部金属元素的含量、形态、分布和功能等的一门学科 (Haraguchi, 2004; 李玉锋等, 2016)。金属组学的研究方法包括: 高通量金属组含量研究技术; 高通量金属组分布研究技术; 高通量金属组形态分析技术; 高通量金属组结构分析的技术等。

除方法学外, 金属组学也在不同学科领域得到了发展, 提出了纳米金属组学、环境金属组学、农业金

属组学、放射金属组学、临床金属组学、计量金属组学、考古金属组学及材料金属组学等 (Li 等, 2021)。本报告将简要介绍这几个分支学科的相关情况。

地球金属组学 (geometalloomics) 可以看作是金属组学在生物地球化学研究中的应用。本报告将初步总结金属组学技术在生命起源、演化等研究中的应用, 同时也将探讨生命物质与非生命物质的地球金属组差异, 从而为生命起源、生命演化研究提供新的思路。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (11975247)

第一作者简介: 赵甲亭 (1984-), 副研究员, 研究方向: 植物中的汞硒相互作用研究. E-mail: zhaojt@ihep.ac.cn.

*通信作者简介: 李玉锋, 博士, 副研究员, 研究方向: 基于同步辐射技术的金属组学研究及化学品的环境健康效应研究. E-mail: liyf@ihep.ac.cn.

· 专题 19: 环境健康诊断与污染修复 ·

磷矿开采活动对贵州洋水河流域水环境的影响研究

张润宇¹, 薛珂^{1,2}, 张志^{1,2}, 陈敬安¹

1. 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;

2. 中国科学院大学, 北京 100049

磷矿资源的开采利用对国民经济和人类生存具有举足轻重的作用,同时也给地表水环境带来了严重的污染。通过选取长江上游乌江支流——贵州省洋水河流域作为研究对象,结合水文地球化学监测与 $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ 分析,研究洋水河中磷的含量形态及其 $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ 的空间分异特征与多介质变化规律,揭示洋水河流域磷的主要污染来源及其相对贡献,探讨磷矿开采利用对流域水环境污染的影响机制,为洋水河流域水污染防治和磷矿资源开发提供参考依据。

研究结果显示,洋水河流域总磷(TP)和溶解性总磷(SRP)浓度呈现明显的空间变异,上游由于磷矿开采,以颗粒态磷为主导,SRP含量较低;中游由于人类活动的加入,总磷浓度显著升高至(0.3~0.4) mg/L,达到地表水IV类标准,且SRP占比大;下游在大塘口监测断面建设有絮凝除磷设施,TP浓度有所下降,流入乌江的总磷浓度低于0.1 mg/L,表明洋水河流域磷污染主要受中下游磷化工

企业与生活污水的复合影响。此外,洋水河上游与下游河水 $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ 值接近于当地森林与撂荒地土壤背景值。中游河水的 $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ 值距离水体 $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ 平衡值约2‰~3‰,且变化较小,可用于示踪水体磷的可能污染源。周边磷矿污水 $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ 为12.47‰~12.77‰,耕作土壤HCl提取态磷的 $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ 为10.55‰~13.44‰,与所施用磷肥的 $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ 值(12.78‰~13.80‰)相接近,反映了洋水河中下游受到磷矿污水、面源污染等的复合影响,与不同含磷物质污染源的区域分布相吻合。基于同位素端元混合模型估算,定量估算了矿源磷对区域水环境污染的贡献。结果表明,在洋水河上游,磷的输入以地质背景源为主,相对贡献为73.1%~85.0%。而在洋水河的中下游,地质背景源仅占40%左右,磷矿污水与农田面源污染的贡献分别为27.8%~31.6%和28.8%~32.4%。建议严格实施磷矿污水的达标排放,健全城镇生活污水和农业废水处置,作为洋水河中游磷污染防控的重要对策。

• 专题 19: 环境健康诊断与污染修复 •

酸性矿山废水与土壤微生物重金属抗性组特征

郝立凯^{1, 3}, 黄强¹, 黄焯², 郭圆¹, 姜成英^{2, 3}

1. 中国科学院地球化学研究所, 贵阳, 550081;

2. 中国科学院微生物研究所, 北京, 100101; 3 中国科学院大学, 北京, 100049

不同种类矿物开采活动都能产生极端酸性, 富含多种重金属和高浓度 SO_4^{2-} 的酸性矿山废水(AMD)。过去 AMD 生态学研究主要集中在极端生物代谢特征以及处理工艺开发。金属和抗生素共选择理论认为富含多种重金属的环境可能是抗生素抗性基因(ARGs)的一个源。矿山开采活动产生的 AMD 可能引起 ARG 环境扩散的风险引起了人们的关注。现有研究多是直接调查受矿山开采影响环境的抗性组特征, 而没有比较周围未受矿山开采影响环境的抗性组特征, 这限制了对 ARG 环境扩散风险的理解。此外 AMD passive treatment 对 RGs 的去除效果也鲜有报道。采集贵州省某地废弃煤矿山坡上受 AMD 影响的土壤样品以及周围未受 AMD 明显影响的土样样品, 使用宏基因组技术对照研究 AMD 对土壤抗性组的影响。从处理系统的不同处理单元收集 AMD 样品, 利用宏基因组结合环境参数测量, 研究煤矿 AMD 的抗性组特性, 以及处理系统对抗性基因的处理效果及影响因素。土壤样品发现污染土壤和背景土壤都具有 multidrug 占主

导地位的抗生素抗性组, 这可能归因于酸性胁迫。还发现 AMD 污染降低了土壤中 ARGs 的相对丰度, 但金属抗性基因(MRGs)和移动元件(MGEs)的相对丰度相较于背景土壤有明显增加。代谢相关分析发现微生物群落增强了能量相关代谢, 用来对抗酸和重金属胁迫。此外, 群落还通过水平基因转移(HGT)交换能量和信息处理相关基因, 以适应 AMD 环境。这些发现为 AMD 的 ARGs 环境扩散风险提供了新的见解。发现抗生素抗性组特征与土壤相似, 也是以 multidrug-type 占主导地位。汞、铁和砷相关抗性基因主导的金属抗性组呈现高度多样化。Passive treatment 对 ARGs、MRGs 和 MGEs 都具有明显的去除效果。MGEs 对 MRGs 的驱动效应大于 ARGs。另外, 基因组层面分析找到六个携带多种抗性基因的潜在病原菌。其中一个基因组被发现对两种抗生素和多达 12 种重金属具有抗性。含有多种抗性基因的潜在病原菌的出现可能会增加 ARG 在环境中传播的风险。

基金项目: 环境科学和地球化学 (E2DF028, 2018YFC1802601, 91851206, 41877400, 2017-020)

作者简介: 郝立凯 (1980-), 研究员, 研究方向: 微生物地球化学. E-mail: haolikai@mail.gyig.ac.cn

作者简介: 姜成英 (1968-), 研究员, 研究方向: 环境微生物资源. E-mail: jiangcy@im.ac.cn

• 专题 19: 环境健康诊断与污染修复 •

生态友好型螯合剂在植物修复重金属中的应用研究

陈靖¹, 吴家豪¹, 李非里^{1,*}

1. 浙江工业大学 环境学院, 杭州 310014

随着我国城市化进程的加速, 污水处理厂日处理量不断增加, 市政污泥产量也与日俱增, 污泥如何进行安全、经济、高效的处置已经成为当前我国急需解决的难题。堆肥后的污泥不仅含有丰富的营养物质, 同时也富含重金属, 将其用作园林绿化土, 既可以解决污泥的处置难题, 又可以利用植物修复来降低土壤中的重金属。但堆肥使得大多数重金属被钝化, 不利于植物吸收, 螯合剂可活化重金属, 增强其生物有效性, 提升植物修复效率。目前, 主流使用的螯合剂是乙二胺四乙酸二钠(EDTA), 但其带来的环境危害也不容忽视, 如影响植物生长和增加重金属淋滤风险。本研究通过盆栽实验, 探索了环境友好型螯合剂甲基甘氨酸二乙酸三钠(MGDA)和谷氨酸二乙酸四钠(GLDA)在协助聚合草修复堆肥污泥中的重金属的作用规律。结果表明, 施加 5~10 mmol/kg 的 MGDA 和 1~9 mmol/kg 的 GLDA 时, 植物生物量分别增加了 6.2%~9.4%和

1%~23.9%, 而施加 3~4mmol/kg 的 EDTA 后抑制了植物生长, 生物量减少了 9.4%~23.8%。并且 MGDA 和 GLDA 相比 EDTA 更有益于土壤阳离子交换量和有机质等理化指标。在 3 mmol/kg 浓度的 GLDA 下, Ni 和 Cd 的提取量分别是 CK 组的 1.7 倍和 3.1 倍, 均高于 EDTA 和 MGDA。GLDA 对其他重金属的活化效果略弱于 EDTA, 但重金属迁移能力任比未加螯合剂时大幅增加, 这有利于植物中重金属的富集效果。施加 GLDA 和 EDTA 后, 均能显著提高聚合草对重金属的富集系数(BCF)和转运系数(TF)。在施用 3 mmol/kg 浓度的 GLDA 时, 聚合草的提取重金属能力可以和 EDTA 相媲美, 并且 GLDA 可以大幅改善植物生长的环境。研究表明 GLDA 有望取代 EDTA 应用于重金属污染土壤的植物修复, 真正达到减量化, 并最终消除重金属的潜在风险的目的。本研究为植物修复土壤中重金属提供了技术支撑和参考。

基金项目: 国家自然科学基金项目(41977150)

第一作者简介: 陈靖(1999-), 硕士研究生, 研究方向: 土壤重金属修复. E-mail: chenJJ9665@163.com

通讯作者简介: 李非里(1973-), 教授, 研究方向: 重金属在环境介质中的迁移转化. E-mail: lifeili@zjut.edu.cn

· 专题 19: 环境健康诊断与污染修复 ·

甘肃玛曲县采日玛地区土壤环境质量评价

李天虎, 李文明*, 李健强, 张晶

中国地质调查局西安地质调查中心, 西安 710119

研究区位于黄河首曲玛曲县采日玛地区, 本次工作在一个 5 万标准图幅内共采集土壤样品 49 件, 在西安地质调查中心实验测试中心对所有样品进行了土壤重金属元素、有机质、营养元素及 pH 值分析。结果显示, 49 件土壤样品的 pH 在 5.03~8.17 之间, 均值为 6.96, pH 值小于 5.5 的样品仅为 2 个; 以 pH 值为参考, 依据国家环保局颁布的《土壤环境质量标准》(GB15618-2018) 选取元素的评价标准值, 进而计算土壤中重金属元素 As、Hg、Cd、Cr、Pb、Zn、Ni、Cu 标准化污染指数 P_i , 结果显示, 除 1 个点受人类活动影响 P_i 值大于 1 外, 其余点上重金属元素的 P_i 值均小于 1, 所有重金属元素的 P_i 均值均小于 0.5; 土壤有机质方面, 研究区内土壤中有机碳含量均值为 2.9%, 将土壤中的有机碳含量乘以 1.724 即为土壤中有机质含量 (吕贻忠和李保国, 2006), 换

算后区内土壤有机质含量平均值为 5%, 黑毡土有机质含量也大于 2.6%, 而我国农业土壤耕层有机质含量平均为 1.98%; 土壤营养元素 N、P、K 含量方面, 区内氮元素平均含量 0.14%、磷元素平均含量 0.077%、 K_2O 平均含量为 2.42%, 氮、磷元素平均含量在我国正常的土壤元素含量的变化范围内 (我国耕地土壤表层含氮量一般为 0.05%~0.3%, 土壤的磷含量变动在 0.04%~0.25%之间) (吕贻忠和李保国, 2006), 钾 (K_2O) 含量略低于我国土壤平均值 3%。

从以上数据可看出, 研究区土壤中重金属含量全部低于农用地土壤污染风险筛选值, 有机质含量整体高于我国农业土壤耕层的平均值, 营养元素含量也在我国正常的土壤元素含量变化范围内, 综上所述, 研究区土壤未受到外界污染, 土壤环境质量整体较好。

基金项目: 中国地质调查局项目 (DD20190539)

第一作者简介: 李天虎 (1982-), 高级工程师, 研究方向: 从事区域地质矿产调查工作. E-mail: 229094367@qq.com

通讯作者简介: 李文明 (1984-), 高级工程师, 研究方向: 从事生态环境地质调查研究. E-mail: Cgs_wenming@126.com

· 专题 19: 环境健康诊断与污染修复 ·

陕西紫阳地层硒形态迁移规律及其与重金属的相关性研究

周徐维¹, 田欢², 谢淑云^{1*}, Diego Armando Pinzon Nunez¹, 马真真², 张宏宇³

1. 中国地质大学(武汉)地球科学学院, 武汉 430074;

2. 中国地质大学(武汉)材料与化学学院, 武汉 430074;

3. 西北大学大陆动力学国家重点实验室, 西安, 710069

硒的赋存形态在环境中的迁移转化受到了广泛的关注。陕西紫阳地区地层中普遍富硒, 但土壤中的硒含量分布不均, 且富硒地层中硒的赋存含量与重金属的制约关系引起了争议。前人大多单独研究了土壤中的硒总量及其影响因素, 但地层中硒的赋存形态及其成因的探究能对科学补硒以及治理硒过量等问题具有意义。本文拟以陕西紫阳典型富硒区毛坝镇和瓦庙镇为研究区, 对该地区鲁家坪组地层中 29 个不同岩性岩石样品的主要岩性分析, 系统研究 Se 的各形态含量、Se 总量及其与重金属的相关性。研究发现, (1)鲁家坪组岩石组合主要以灰岩、碳质板岩、硅质

岩、黑色页岩为主, 其中碳质板岩、硅质岩、黑色页岩和志留系含黄铁矿煤样均富硒, 而在灰岩中硒的富集程度不强; (2)地层中 Se 元素与 Ni、As 和 Cr 呈显著正相关, 与 Zn、Cd 和 Pb 呈显著不相关, Se 与 Cd 显示一定的拮抗作用; (3)通过四步五态顺序提取法, 陕西紫阳地区岩石硒形态以硫/硒化物结合状态为主, 残渣态、有机结合状态硒次之, 表明硒在从地层岩石中迁移到环境中用以动植物吸收利用的效率不高。本文为深入认识陕西紫阳地区富硒岩石、硒与重金属相关性和硒迁移转化行为及富硒矿产资源综合利用提供了数据基础和理论指导。

• 专题 19: 环境健康诊断与污染修复 •

铜仁汞矿区稻田土壤汞污染修复及机理研究

胡焱鑫^{1,2}, 李平^{2*}

1. 贵州大学 资源与环境工程学院, 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, 贵阳, 550081

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, 甲基汞 (MeHg) 的毒性最强。近年的研究发现稻米具有较强的甲基汞富集能力, 且食用大米已成为汞矿区人体甲基汞暴露的主要来源。我国汞矿主要分布在生态脆弱的西南喀斯特地区, 长期的汞矿开采与冶炼活动, 已造成当地环境严重污染, 农田土壤和农作物 Hg 含量严重超标。本研究以贵州省铜仁市重要的粮食生产基地司前大坝作为研究对象, 利用生物炭开展汞污染农田修复研究, 评估生物炭的修复效果, 探讨生物炭吸附钝化汞的微观机理。主要结论如下: (1) 通过 20 亩汞污染稻田开展土壤污染修复研究, 结果表明, 生物炭对于汞污染农田的修复效果显著且稳定。相对于对照组, 实验组大米总汞/土壤总汞比例降低 32.0%, 土壤有效态汞/土壤总汞比例降低 51.4%。两年的持续监测显示水稻总

汞含量和有效态汞的占比保持稳定, 表明生物炭修复的稳定性较好。同时, 实验组单株穗重相比对照组增加 6.34%, 亩产增加 10.2%, 表明钝化剂的添加还能促进水稻的产量增加。(2) 通过傅里叶红外变换、X 射线衍射、扫描电镜和透射电镜对加入稻田前后的生物炭进行表征, 分析生物炭吸附钝化汞的机理。生物炭颗粒直径在 10 ~ 40 μm 之间, 其中 95% 以上的生物炭颗粒直径 < 20 μm 。生物炭表面不规则、粗糙和多孔, 为汞的吸附提供了结合点位, 部分生物炭颗粒具有骨架状结构, 表面有明显的孔隙, 有利于含汞颗粒的吸附。生物炭表面的 -OH、-COOH、-CHO 以及卤素增强了土壤对汞的吸附能力。加入稻田后的生物炭表面吸附大量的含氧化合物晶体, 能够促进对汞的吸附, 同时, 加入稻田后的生物炭通过吸附 Fe 氧化物以及 S 化合物吸附汞。

基金项目: 石灰岩区砷镉污染农田修复与汞污染综合防治技术集成 (2018YFD0800602)

第一作者简介: 胡焱鑫 (1995-), 研究生, 研究方向: 汞污染土壤修复治理. E-mail: huyanxin1102@126.com

*通信作者简介: 李平 (1981-), 研究员, 研究方向: 汞的环境地球化学. E-mail: liping@mail.gyig.ac.cn