

DOI: 10.3724/EE.1672-9250.2025.53.001

CSTR: 32253.14.EE.1672-9250.2025.53.001

外源有机酸添加对水稻幼苗富集甲基汞的影响

刘娅敏¹, 王建旭², 满 意², 邢 英^{1,*}

(1. 贵州师范大学 化学与材料科学学院, 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)

摘 要: 水稻甲基汞污染是我国汞矿区面临的突出生态环境问题。但是, 目前对水稻富集甲基汞的生物地球化学过程认识仍有限。土壤和植物体内存在多种有机酸, 它们通过螯合等作用能调控植物对重金属的吸收和转运。目前, 仍不清楚有机酸是否影响水稻对甲基汞的富集。本研究通过水培试验探究了柠檬酸、苹果酸和草酸添加对水稻幼苗吸收和转运甲基汞的影响。结果表明, 与对照相比, 草酸和柠檬酸添加显著增加了水稻幼苗根系的干重, 而苹果酸添加未改变水稻幼苗根系干重, 表明草酸和柠檬酸在一定程度上能缓解甲基汞对水稻幼苗根系的胁迫。通过分析水稻幼苗抗氧化酶活性发现, 草酸处理后能增加水稻幼苗根系抗坏血酸过氧化物酶活性, 进而缓解甲基汞对水稻幼苗的胁迫作用。本研究发现, 3种有机酸对水稻富集甲基汞的影响不同。草酸和柠檬酸添加促进了水稻幼苗根系对甲基汞的富集, 但减少了甲基汞向地上部分的转运; 苹果酸添加抑制了水稻幼苗根系、茎和叶对甲基汞的富集。综上所述, 不同有机酸对水稻幼苗吸收和转运甲基汞的影响不同, 这为深入理解有机酸对水稻富集甲基汞的过程提供了一些新的视角。

关键词: 有机酸; 甲基汞; 抗氧化酶; 水稻幼苗

中图分类号: X53 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-9250(2025)04-0495-09

汞(Mercury, Hg)作为一种具有高生物毒性且非生物必需的重金属元素, 能通过大气进行长距离迁移, 并通过沉降进入水体和土壤中^[1]。燃煤排放、矿山开采、废水排放、金属冶炼及化学工业生产等人为活动导致环境汞污染问题日益突出^[2]。环境中的汞主要以无机汞、甲基汞(MeHg)和单质汞等形态存在^[3]。其中, 甲基汞毒性最强, 能穿透人体血脑屏障和胎盘屏障^[4]。甲基汞中毒能导致智力低下、小脑性共济失调等疾病^[4-6]。在稻田生态系统中, 长时间的淹水导致无机汞被厌氧微生物转化为甲基汞。甲基汞能通过水稻根系向其地上部转运, 最终富集到籽粒中, 导致稻米甲基汞污染^[7-9]。据报道, 在贵州万山汞矿区, 水稻籽粒中的甲基汞含量可高达100 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 这一数值不仅远超我国食品安全限值标准(GB 2762—2022)(总汞: 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$), 而且是当地其他农作物中甲基汞含量的10~100倍^[10]。综上, 人群长期食用甲基汞污染稻米会导致不同程度的甲基汞暴露健康风险。因此, 厘清水稻富集甲基汞的机制是控制稻米甲基汞污染风险的前提。目前已认识到, 土壤中的甲基汞被水稻根系吸收后, 在灌浆期随营养物质迁移到籽

粒中^[11]。Man等^[12]发现水稻植株中甲基汞主要与半胱氨酸结合在一起并进行迁移。尽管目前对水稻植株中甲基汞迁移的规律有了一定的认识, 但是对甲基汞在水稻根际的地球化学行为认识依然有限。

水稻根系能分泌多种有机酸(如草酸、柠檬酸、苹果酸等), 其能促进土壤汞的活化^[13]。已有研究表明, 水稻根系分泌的有机酸能提高汞污染土壤的微生物活性, 从而促进土壤汞的甲基化^[14-15]。此外, 有机酸能促进植物对汞的富集。例如, Wang等^[13]研究发现, 水稻根系分泌的有机酸能促进水稻对汞的吸收与转运。低浓度汞胁迫下, 根系分泌的草酸和柠檬酸促进了狗牙根(*Cynodon dactylon*)、冬小麦(*Triticum aestivum* L.)和咖啡黄葵(*Abelmoschus esculentus* L.)对汞的吸收与转运^[15-17]。可见, 有机酸能影响根际土壤汞的地球行为以及植物对汞的富集。然而, 有机酸是否会影响甲基汞的行为以及水稻对甲基汞的富集仍不清楚。

重金属胁迫能使植物产生大量活性氧, 其对植物细胞内的大分子物质造成氧化损伤和脂质过氧化^[18-19]。通过提高抗氧化酶(如抗坏血酸过氧化物酶APX、谷胱

收稿日期: 2024-08-14; 改回日期: 2024-10-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(42163008, 42207304); 贵州师范大学学术新苗项目(黔师新苗[2022]25号); 贵州省科技重大专项(黔科合重大专项字[2024]013)。

第一作者简介: 刘娅敏(1997—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境污染化学。email: 1750917447@qq.com。

*通信作者: 邢英(1985—), 女, 博士, 教授, 研究方向为生物炭环境化学行为研究。email: xy31034@163.com。

© Editorial office of Earth and Environment. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license.

甘肽还原酶GR、过氧化物酶POD)的活性,植物能清除氧化胁迫产生的活性氧^[20-21]。研究表明,无机汞胁迫能增加水稻和黄瓜幼苗的过氧化物酶和抗坏血酸过氧化物酶活性^[22-23]。此外甲基汞胁迫能诱导水稻根系细胞发生脂质过氧化,导致根系过氧化物酶活性上升^[24]。有关外源有机酸对甲基汞诱导水稻根系抗氧化酶活性的影响仍不清楚。

综上,本研究以水稻作为研究对象,通过水培试验,探究不同外源有机酸添加对水稻幼苗富集甲基汞的影响,为进一步探明水稻富集甲基汞的机制提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 水稻培养

以9311(籼稻)作为供试水稻品种。选取大小一致、圆润饱满的水稻种子,先用5% NaClO浸泡消毒,再用去离子水冲洗干净,最后将种子播种于铺有湿滤纸的广口培养瓶中。在培养瓶上方覆盖一层铝箔纸,保证种子避光培养。在人工气候室中黑暗发芽7天后,转移到组培室中继续培养(光暗比为14 h/10 h,湿度60%,温度28℃)。第一周使用去离子水培养,培养期间每2天更换1次水。此后,使用1/2浓度木村B营养液继续培养,每3天更换1次营养液,共培养80天。选取生长大小基本一致的水稻幼苗进行甲基汞暴露试验。

1/2浓度木村B营养液具体成分为(mg/L): KH_2PO_4 (12.4)、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (67.55)、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (24.1)、 KNO_3 (9.25)、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (43.2)、 H_3BO_3 (1.43)、 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.905)、 $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.045)、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.11)、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.04)、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (2.785)、 Na_2EDTA (3.725)、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (100)。使用KOH或HCl将营养液pH调节至 5.5 ± 0.05 。

1.2 试验设计

供试柠檬酸、苹果酸和草酸,购买于上海阿拉丁生化科技股份有限公司。将氯化甲基汞母液稀释数倍后用于暴露试验,其暴露浓度为5 nmol/L。在人工气候培养室进行水稻甲基汞暴露实验。选择长势基本一致的水稻幼苗,将其转移至含有机酸混合液的2 L黑色塑料桶进行暴露试验。水稻幼苗用2 cm厚的黑色海绵将其固定,每块海绵固定1株水稻幼苗。试验共设置4个处理组,分别是对照组(未添加有机酸)、20 $\mu\text{mol/L}$ 柠檬酸和5 nmol/L甲基汞混合液(柠檬酸)、20 $\mu\text{mol/L}$ 苹果酸和5 nmol/L甲基汞混合液(苹果酸)、20 $\mu\text{mol/L}$ 草酸和5 nmol/L甲基汞混合液(草酸)。每个处理设置3个重复。在水稻幼苗甲基汞暴露后的第1、6、12、24、48 h分

别采集水稻植株样品。

1.3 分析方法

1.3.1 水稻组织生物量的测定

甲基汞暴露结束后,用去离子水将水稻植株冲洗干净,然后用不锈钢剪刀分为根、茎和叶。所有水稻样品均保存于-20℃冰箱,使用冷冻干燥机(SCIENTZ-18N;宁波新芝生物科技股份有限公司;中国)在-78℃和10 Pa下将其冷冻干燥72 h。利用电子分析天平(精度=0.000 1 g)记录水稻各组织干重(g)。

1.3.2 水稻根系抗氧化酶活性的测定

取0.1 g(鲜重)不同处理的水稻根系,在冰水浴条件下用研钵充分将其研磨,利用紫外分光光度法(UV-5100,上海元析仪器有限公司,上海)测定抗坏血酸过氧化物酶、谷胱甘肽还原酶和过氧化物酶活性,其测定吸光值分别为290、340和470 nm^[25]。抗坏血酸过氧化物酶活性和过氧化物酶活性使用试剂盒(BC0220、BC0090,北京索莱宝科技有限公司,北京)进行测定,谷胱甘肽还原酶使用南京建成试剂盒(A062-1-1,南京建成生物工程研究所有限公司,南京)进行测定。

1.3.3 水稻组织甲基汞含量的测定

称取约0.1 g(干重)水稻组织用5 mL 25% KOH溶液在80℃下消解3 h。消解过程中,每30 min需手动摇晃每个离心管10 s。消解完成后,取出离心管冷却至室温,缓慢加入3 mL HCl,加入约10 g二氯甲烷进行萃取,记录具体加样质量(m_1)。此后,加入二氯甲烷的离心管拧紧瓶盖,振荡25 min,以3 500 rpm/min转速离心20 min。利用真空抽气泵吸出其溶液的上层废液,下层有机相转移至离心管称重,记录其质量(m_2),并用超纯水(电阻率为18.25 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$, 25℃)定容至离心管刻度35 mL。萃取液置于80℃水浴30 min,转移至50℃水浴锅中继续水浴20 min进行反萃取,利用氮气吹净试管中的残余的二氯甲烷气泡,并用超纯水定容至30 mL^[12]。含甲基汞的溶液经四乙基硼化钠衍生化试剂将甲基汞衍生成易挥发的甲基乙基汞,经吹扫捕集通过气相色谱冷原子荧光光谱法测定(GC-CVAFS, Brooks Rand model III, 美国)^[26]。

1.4 数据质量控制与分析

样品分析中采用空白、平行样品和标准物质进行质量控制。空白的甲基汞含量低于0.20 ng/g,平行样品的甲基汞含量相对标准偏差(RSD)小于20%。采用龙虾肝胰腺痕量金属参考物质(TORT-3;加拿大)进行质量控制,其回收率为75%~100%且相对标准偏差小于10%。

采用IBM SPSS Statistics 26和Origin 2021分别进行数据统计分析和图形绘制。采用最小显著差异法(LSD)来检验数据的差异性。

利用生物富集系数(Bioaccumulation factor, BAF)来表示水稻组织富集甲基汞的能力。BAF值越大,表明水稻组织从营养液中吸收甲基汞的能力越强^[26]。

$$BAF = \frac{\text{水稻组织甲基汞浓度}}{\text{甲基汞胁迫液浓度}} \quad (1)$$

式中:水稻组织甲基汞浓度的单位为ng/g DW,甲基汞胁迫液浓度的单位为ng/g。

利用转运系数(Translocation factor, TF)来表示水稻根系吸收的甲基汞向水稻茎、叶的转运能力。TF值越大,表明水稻根系吸收的甲基汞向水稻茎、叶的转运能力越强^[12]。

$$TF = \frac{\text{水稻茎、叶甲基汞浓度}}{\text{水稻根系甲基汞浓度}} \quad (2)$$

式中:水稻茎、叶甲基汞浓度和水稻根系甲基汞浓度的单位为ng/g DW。

水稻根、茎、叶甲基汞积累量根据以下公式进行计算^[27]:

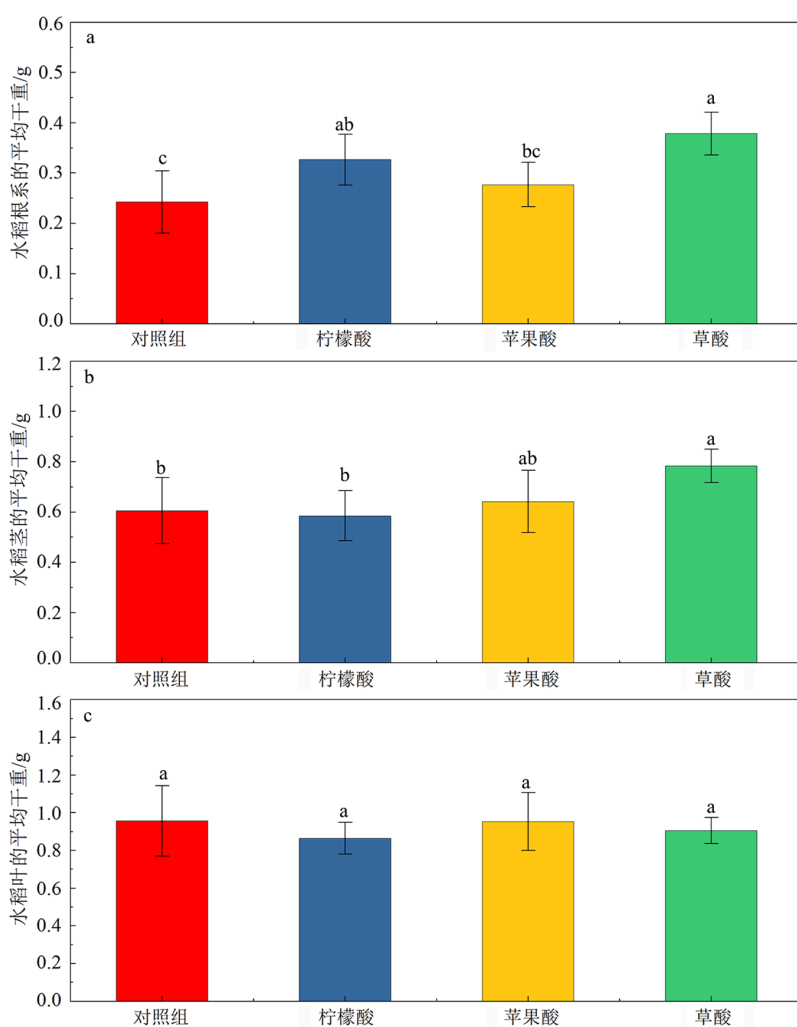
$$\text{水稻根、茎、叶甲基汞的积累量} = \text{根、茎、叶甲基汞浓度} \times \text{根、茎、叶干重} \quad (3)$$

式中:水稻根、茎、叶甲基汞的积累量的单位为ng,根、茎、叶甲基汞浓度的单位为ng/g DW,根、茎、叶干重的单位为g。

2 试验结果

2.1 苹果酸、柠檬酸、草酸的添加对水稻干重的影响

对照组水稻植株根系、茎和叶片的平均干重分别为0.24、0.61和0.96 g。柠檬酸、苹果酸和草酸处理水稻根系平均干重分别为0.33、0.28和0.38 g(图1)。其中,柠檬酸和草酸处理组水稻根系平均干重显著高于对照组



a、b、c代表不同有机酸处理下水稻组织的平均干重存在显著差异,下同。

图1 不同有机酸处理组水稻根系、茎和叶片的平均干重

Fig.1 Effects of different organic acids amendment on the mean dry weight of roots, stems and leaves of rice seedlings

($P<0.05$),表明这2种有机酸的添加在一定程度上缓解了甲基汞对水稻根系生长的抑制作用。柠檬酸、苹果酸和草酸处理水稻茎平均干重分别为0.58、0.64和0.78 g;与柠檬酸和苹果酸处理组不同,草酸处理水稻茎的平均干重显著高于对照组。柠檬酸、苹果酸和草酸处理水稻叶片平均干重分别为0.86、0.95和0.90 g,且不同处理之

间在统计学上无显著差异。

2.2 苹果酸、柠檬酸、草酸的添加对根系关键抗氧化酶的影响

为探究有机酸处理是否缓解甲基汞暴露对水稻根系氧化胁迫,本研究进一步分析了不同处理水稻根系中抗氧化酶的活性。图2展示了不同处理组水稻根系抗氧

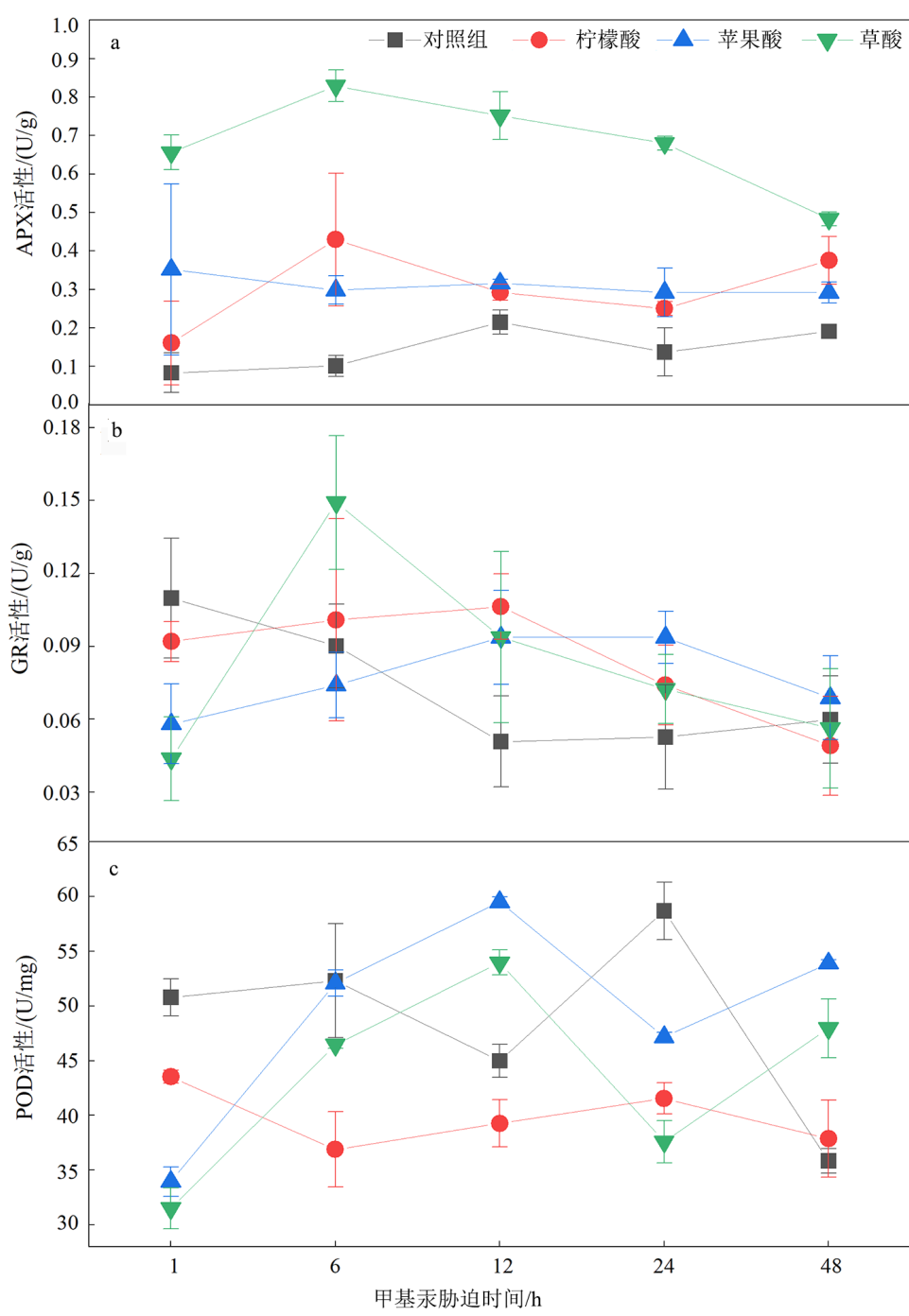


图2 不同有机酸处理水稻根、茎、叶中抗氧化酶活性随甲基汞胁迫时间的变化特征

Fig.2 The variation of antioxidant enzyme activities in the roots, stems, and leaves of rice seedlings as a function of MeHg stress time in different organic acids treatments

化酶的活性。在对照组、柠檬酸、苹果酸和草酸处理组中,水稻根系抗坏血酸过氧化物酶活性(APX)的平均值分别为0.145 6、0.301 9、0.310 2和0.680 2 U/g。与对照组相比,3种有机酸处理水稻根系抗坏血酸过氧化物酶(APX)的活性在甲基汞暴露期间都明显增加,尤其草酸处理组APX活性增加更为显著(图2a)。可见,3种有机酸的添加能提高甲基汞胁迫下水稻根系抗坏血酸过氧化物酶活性。

谷胱甘肽还原酶活性(GR)的变化规律与APX不同,随甲基汞暴露时间变化而发生变化(图2b)。在对照组、柠檬酸、苹果酸和草酸处理组中,水稻根系GR的平均值分别为0.072 3、0.084 5、0.077 7和0.083 1 U/g。整体来看,在甲基汞暴露6 h内,与对照组相比,有机酸处理水稻根系GR酶活性低于对照组。而6 h以后,3种有机酸处理水稻根系谷胱甘肽还原酶活性普遍高于对照组。以上结果表明,相较于APX,GR对甲基汞暴露的响应相对较慢。

对照组、柠檬酸、苹果酸和草酸处理水稻根系过氧化物酶(POD)活性的平均值分别为48.52、39.83、49.33和43.51 U/mg(图2c)。除了苹果酸处理,柠檬酸和草酸处理在一定程度上降低了POD酶的活性,这与APX和GR的变化规律相反。

2.3 苹果酸、柠檬酸、草酸的添加对水稻富集甲基汞的影响

2.3.1 苹果酸、柠檬酸、草酸的添加对水稻不同组织甲基汞积累量的影响

图3展示了对照组和不同有机酸处理组水稻根、茎和叶甲基汞积累量。与对照组相比,柠檬酸、苹果酸和草酸处理水稻根系后,其甲基汞积累量的变化各不相同。随着甲基汞暴露时长的增加,苹果酸处理的水稻根系甲基汞积累量低于对照组,但柠檬酸和草酸处理水稻根系甲基汞积累量均高于对照组(图3a)。暴露48 h内,对照组水稻茎甲基汞积累量呈现先增加后减少的趋势,柠檬酸处理的水稻茎甲基汞积累量未发生显著变化,苹果酸处理的水稻茎甲基汞积累量低于对照组,而草酸处理水稻茎甲基汞积累量在暴露6 h后逐渐增加(图3b)。随着暴露时长的增加,柠檬酸和苹果酸处理水稻叶片甲基汞积累量无明显变化,对照组和草酸处理水稻叶片甲基汞积累量呈现先增加后减少的趋势,但这3种有机酸添加较对照组均降低了叶片甲基汞积累量(图3c)。

为厘清有机酸处理后水稻各组织甲基汞积累量的变化规律,本研究进一步分析了不同处理组水稻根、茎、叶甲基汞平均积累量。与对照水稻植株相比,苹果

酸处理水稻根、茎、叶甲基汞积累量的平均值分别降低了30.6%、47.4%和64.5%,说明苹果酸的添加抑制了水稻对甲基汞的吸收与转运。与苹果酸不同,相较于对照组,柠檬酸和草酸处理水稻根系甲基汞积累量的平均值分别增加了63.2%和94.6%,但是水稻茎和叶甲基汞积累量平均值分别降低了15.1%、15.6%和57%、42.9%。这表明柠檬酸和草酸的添加虽促进了水稻根系对甲基汞的吸收,却抑制了甲基汞从根系向地上部分的转运。

2.3.2 苹果酸、柠檬酸、草酸的添加对水稻生物富集系数和转运系数的影响

表1展示了不同处理组水稻的生物富集系数和转运系数。与对照组相比,草酸和柠檬酸处理水稻根对甲基汞的生物富集系数增加了36.8%和5.0%,而苹果酸处理水稻根对甲基汞的生物富集系数分别降低了39.4%,柠檬酸、苹果酸和草酸处理使水稻茎和叶对甲基汞的生物富集系数分别降低了12.3%、76.3%、15.3%和40.7%、72.9%、57.6%,这表明不同有机酸添加对水稻甲基汞的生物富集系数的影响存在差异。

柠檬酸、苹果酸和草酸处理后,与对照组相比,甲基汞从根到茎和茎到叶的转运系数值分别降低了18.1%、21.2%、39.4%和43.3%、30.0%、30.0%。这说明3种有机酸的添加可能抑制了甲基汞从水稻根系向地上部分的转运。

3 讨论

在对照组中,根系中甲基汞的平均积累量为25.72 ng,这表明水稻根系能显著地从溶液中富集甲基汞。已有研究发现,水稻植株暴露甲基汞后,会诱导根系特定编码特定蛋白基因的表达,从而促进根系对甲基汞的吸收与转运。Hao等^[28]通过比较转录组学研究发现,水稻根系甲基汞暴露后上调了金属硫蛋白关键基因(如*OsMT1c*、*OsMTL1*、*OsMT1a*、*OsMT1g*)的表达。金属硫蛋白是一组富含半胱氨酸的金属结合蛋白,对重金属有很强的结合能力(如Zn、Cu、Cd和Hg)^[29]。最近,Man等^[12]也发现水稻中的甲基汞主要与半胱氨酸结合并向地上部转运。由此推测,富含半胱氨酸的蛋白质可能在水稻富集甲基汞中起着十分重要的作用。此外,学者发现,甲基汞暴露也能促使水稻的细胞壁和线粒体等与细胞组成有关的特定基因表达的上调,这些基因上调后会促进根系细胞壁的合成,进而促进根系对甲基汞的吸收与富集^[30]。

为维持机体内正常的氧化还原状态,植物体通过

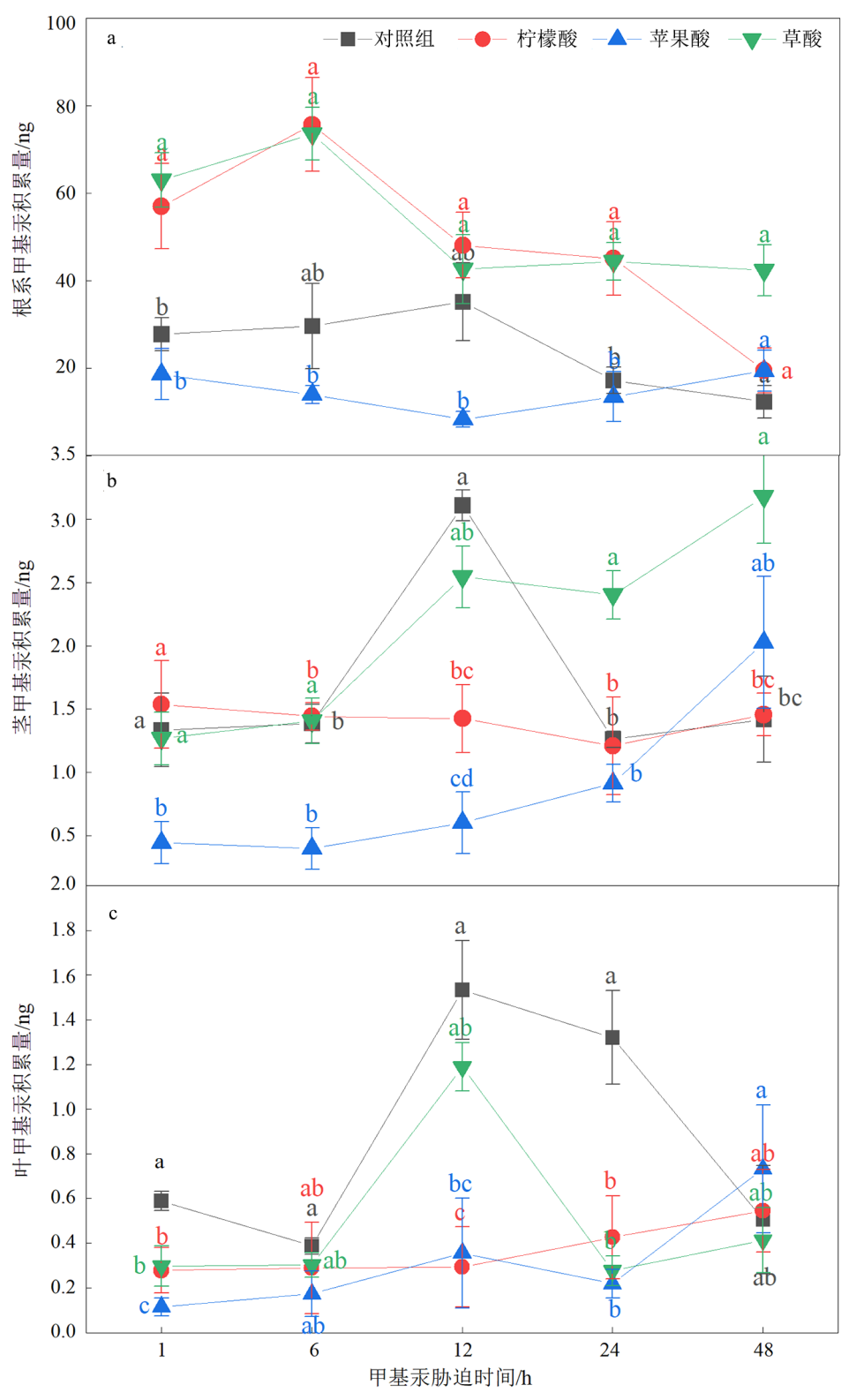


图3 不同有机酸处理水稻根、茎、叶中甲基汞积累量随甲基汞胁迫时间的变化特征

Fig.3 The variation of accumulative amount of MeHg in the roots, stems, and leaves of rice seedlings as a function of MeHg stress time in different organic acids treatments

表1 外源有机酸添加对水稻组织甲基汞生物富集系数 (BAF)
和转运系数 (TF) 的影响

Table 1 Effects of exogenous organic acids amendment on the
bioaccumulation factor (BAF) and translocation factor (TF) of MeHg
in rice tissues

处理组	BAF _根	BAF _茎	BAF _叶	TF _{根-茎}	TF _{茎-叶}
对照组	76.13±24.65	2.28±1.08	0.59±0.28	0.033±0.01	0.30±0.15
柠檬酸	80.60±8.65	1.93±0.69	0.25±0.17	0.027±0.01	0.17±0.08
苹果酸	46.46±7.86	0.54±0.45	0.16±0.03	0.026±0.02	0.21±0.11
草酸	104.21±46.9	2.0±1.61	0.35±0.06	0.02±0.01	0.21±0.13

产生抗坏血酸过氧化物酶、谷胱甘肽还原酶和过氧化物酶等抗氧化酶来消除活性氧^[31]。Guo等^[32]研究发现,苹果酸添加通过使*APX1*、*GR1*和*POD1*基因表达上调而使镉胁迫下获抗氧化酶(*APX*、*GR*和*POD*等)活性增加。Beauvais-Flück等^[30]研究发现,短期高浓度(10 μg/L)甲基汞暴露使水稻产生严重的氧化胁迫,导致抗坏血酸过氧化物酶的编码基因表达上调,其增加了抗坏血酸过氧化物酶的活性。本研究发现,与对照组相比,甲基汞暴露下,柠檬酸、苹果酸和草酸处理增加了水稻根系*APX*酶活性(图2a),这可能与3种有机酸的添加上调了水稻根系*APX1*基因有关,其增加了水稻根系中抗坏血酸过氧化物酶的合成。

有机酸普遍存在于环境中,与重金属反应能显著影响植物对重金属的吸收、转运及解毒等过程^[33]。与对照组相比,柠檬酸和草酸添加促进了水稻根系对甲基汞的吸收。这一现象可能与以下原因有关:柠檬酸或草酸与甲基汞结合形成了具有亲脂性的化合物,这些化合物能通过载体蛋白进入根细胞,导致水稻根系甲基汞含量增加^[34]。但是,柠檬酸或草酸处理抑制了甲基汞从

水稻根系向地上部分转运,这可能是由于柠檬酸或草酸与甲基汞结合形成的化合物被储藏在根系液泡中,从而降低了甲基汞在植物体中的移动性^[35]。

与柠檬酸和草酸不同,苹果酸添加抑制了水稻幼苗根系对甲基汞的吸收(图3a)及向地上部的转运(图3b-c)。苹果酸转运蛋白(*OsCDT1*)有益于将苹果酸与镉结合物从水稻根系排至根际^[36]。Sebastian等^[33]研究镉胁迫下苹果酸添加上调了*OsCDT1*基因的表达,导致苹果酸与镉结合物排至根际而使水稻根系镉含量降低。因而,本研究推测苹果酸添加可能促使*OsCDT1*基因表达上调,从而使根系中苹果酸与甲基汞结合物从根细胞排至根际,降低了根系甲基汞含量,同时减少了甲基汞经蒸腾作用向地上部组织的转运,导致水稻地上部甲基汞含量降低^[34]。

4 结论

外源柠檬酸、草酸添加不同程度地减缓了甲基汞对水稻幼苗根系的毒害作用,改善了水稻根系的生长状况,表现为这2种有机酸处理后水稻根系生物量的增加。苹果酸抑制了水稻幼苗各组织对甲基汞的富集。与苹果酸处理不同,柠檬酸和草酸处理后增加了水稻根系甲基汞含量,抑制了根系甲基汞向地上部的转运。这些结果说明不同有机酸对水稻根系甲基汞的富集机制存在差异性,柠檬酸和草酸可能参与根系对甲基汞的吸收,以及与甲基汞的结合物在根系液泡内的贮存过程,甲基汞可能通过与苹果酸形成结合物的方式被苹果酸转运蛋白从根细胞排至根际。本研究发现有有机酸对水稻富集甲基汞具有重要作用,但甲基汞是否主要通过与有机酸形成络合物的方式被水稻根系吸收,以及甲基汞从环境进入水稻根系的具体机制,还有待进一步研究。

参 考 文 献

[1] 冯新斌, 王训, 孙广义, 等. 植被生态系统汞的生物地球化学循环研究进展与挑战[J]. 地球科学, 2022, 11(47): 4098–4107.

[2] Tang Z Y, Fan F L, Deng S P, et al. Mercury in rice paddy fields and how does some agricultural activities affect the translocation and transformation of mercury: a critical review[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2020, 202: 110950.

[3] Hang X S, Gan F Q, Chen Y D, et al. Evaluation of mercury uptake and distribution in rice (*oryza sativa* L.)[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2018, 100(3): 451–456.

[4] Li P, Feng X B, Qiu G L. Methylmercury exposure and health effects from rice and fish consumption: a review[J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2010, 7(6): 2666–2691.

[5] Axelrad D A, Bellinger D C, Ryan L M, et al. Dose-response relationship of prenatal mercury exposure and IQ: an integrative analysis of epidemiologic data[J]. Environmental Health Perspectives, 2007, 115(4): 609–615.

[6] Wang B, Chen M, Ding L, et al. Fish, rice, and human hair mercury concentrations and health risks in typical Hg-contaminated areas and fish-rich areas, China[J]. Environment International, 2021, 154: 106561.

[7] Song A L, Li Z J, Zhang J, et al. Silicon-enhanced resistance to cadmium toxicity in *Brassica chinensis* L. is attributed to Si-suppressed cadmium uptake and

- transport and Si-enhanced antioxidant defense capacity[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 172(1): 74–83.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] Strickman R J, Mitchell C P J. Accumulation and translocation of methylmercury and inorganic mercury in *Oryza sativa*: an enriched isotope tracer study[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 574: 1415–1423.
- [12] Man Y, Wang B, Wang J X, et al. New insights into MeHg accumulation in rice (*Oryza sativa* L.): evidence from cysteine[J]. *Environmental Science & Technology*, 2024, 58(13): 5942–5951.
- [13] Wang X, Tam N F Y, He H D, et al. The role of root anatomy, organic acids and iron plaque on mercury accumulation in rice[J]. *Plant and Soil*, 2015, 394(1): 301–313.
- [14] Zhao J Y, Ye Z H, Zhong H. Rice root exudates affect microbial methylmercury production in paddy soils[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 242(Pt B): 1921–1929.
- [15] Ma W B, Li C X, Zhang C, et al. Nutrients uptake and low molecular weight organic acids secretion in the rhizosphere of *Cynodon dactylon* facilitate mercury activation and migration[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 441: 129961.
- [16] Liu N, Miao Y J, Zhou X X, et al. Roles of rhizospheric organic acids and microorganisms in mercury accumulation and translocation to different winter wheat cultivars[J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2018, 258: 104–112.
- [17] Mohammadi S, Pourakbar L, Siavash Moghaddam S, et al. The effect of EDTA and citric acid on biochemical processes and changes in phenolic compounds profile of okra (*Abelmoschus esculentus* L.) under mercury stress[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021, 208: 111607.
- [18] Huang W J, Yang X D, Yao S C, et al. Reactive oxygen species burst induced by aluminum stress triggers mitochondria-dependent programmed cell death in peanut root tip cells[J]. *Plant Physiology and Biochemistry*, 2014, 82: 76–84.
- [19] Flora S J S. Arsenic-induced oxidative stress and its reversibility[J]. *Free Radical Biology & Medicine*, 2011, 51(2): 257–281.
- [20] Shahid M, Dumat C, Khalid S, et al. Foliar heavy metal uptake, toxicity and detoxification in plants: a comparison of foliar and root metal uptake[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 325: 36–58.
- [21] Singh A P, Dixit G, Kumar A, et al. A protective role for nitric oxide and salicylic acid for arsenite phytotoxicity in rice (*Oryza sativa* L.)[J]. *Plant Physiology and Biochemistry*, 2017, 115: 163–173.
- [22] Ali M B, Chun H S, Lee C B. Response of antioxidant enzymes in rice (*Oryza sativa* L. cv. Dongjin) under mercury stress[J]. *Journal of Plant Biology*, 2002, 45(3): 141–147.
- [23] Cargnelutti D, Tabaldi L A, Spanevello R M, et al. Mercury toxicity induces oxidative stress in growing cucumber seedlings[J]. *Chemosphere*, 2006, 65(6): 999–1006.
- [24] 龙水庭. 水稻根尖响应甲基汞胁迫差异表达蛋白与miRNA筛选及生物信息学分析[D]. 贵阳: 贵州医科大学, 2020.
- [25] Zhang S L, Chen H C, He D N, et al. Effects of exogenous organic acids on Cd tolerance mechanism of *Salix variegata* franch. under Cd stress[J]. *Frontiers in Plant Science*, 2020, 11: 594352.
- [26] Man Y, Wang B, Wang J X, et al. Use of biochar to reduce mercury accumulation in *Oryza sativa* L.: a trial for sustainable management of historically polluted farmlands[J]. *Environment International*, 2021, 153: 106527.
- [27] Xing Y, Wang J X, Shaheen S M, et al. Mitigation of mercury accumulation in rice using rice hull-derived biochar as soil amendment: a field investigation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 388: 121747.
- [28] Hao Y Y, Zhu Y J, Yan R Q, et al. Important roles of thiols in methylmercury uptake and translocation by rice plants[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(10): 6765–6773.
- [29] Sutherland D E K, Stillman M J. The "magic numbers" of metallothionein[J]. *Metallomics*, 2011, 3(5): 444–463.
- [30] Beauvais-Flück R, Slaveykova V I, Cosio C. Effects of two-hour exposure to environmental and high concentrations of methylmercury on the transcriptome of the macrophyte *Elodea nuttallii*[J]. *Aquatic Toxicology*, 2018, 194: 103–111.
- [31] Savicka M, Škute N. Effects of high temperature on malondialdehyde content, superoxide production and growth changes in wheat seedlings (*Triticum aestivum* L.)[J]. *Ekologija*, 2010, 56(1): 26–33.
- [32] Guo H P, Chen H M, Hong C T, et al. Exogenous malic acid alleviates cadmium toxicity in miscanthus sacchariflorus through enhancing photosynthetic capacity and restraining ROS accumulation[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2017, 141: 119–128.
- [33] 杨肖娥, 龙新宪, 倪吾钟. 超积累植物吸收重金属的生理及分子机制[J]. *植物营养与肥料学报*, 2002, 8(1): 8–15.
- [34] Sebastian A, Prasad M N V. Exogenous citrate and malate alleviate cadmium stress in *Oryza sativa* L.: probing role of cadmium localization and iron nutrition[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 166: 215–222.
- [35] 龙新宪, 倪吾钟, 叶正钱, 等. 外源有机酸对两种生态型东南景天吸收和积累镉的影响[J]. *植物营养与肥料学报*, 2002, 8(4): 467–472.
- [36] Matsuda T, Kuramata M, Takahashi Y, et al. A novel plant cysteine-rich peptide family conferring cadmium tolerance to yeast and plants[J]. *Plant Signaling & Behavior*, 2009, 4(5): 419–421.

Effects of Exogenous Organic Acids Amendment on MeHg Accumulation in Rice Seedlings

LIU Yamin¹, WANG Jianxu², MAN Yi², XING Ying^{1,*}

(1. School of Chemistry and Materials Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550025, China;

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

Abstract: Methylmercury (MeHg) contamination in rice is a prominent ecological and environmental challenge in mercury mining areas in China. However, the understanding of the biogeochemical mechanisms of MeHg accumulation in rice is still limited. There are a variety of organic acids in soil and plants, which can regulate the uptake and translocation of heavy metals by plants through chelation and other mechanisms. Nevertheless, it is still unclear whether these organic acids affect MeHg accumulation in rice. In this study, hydroponic experiments were conducted to examine the effects of citric acid, malic acid and oxalic acid on the uptake and translocation of MeHg in rice seedlings. The results showed that oxalic acid and citric acid treatments significantly increased the dry weight of the roots of rice seedling in comparison to the control group, but there was no significant difference after malic acid treatment, suggesting that exogenous oxalic acid and citric acid could alleviate the adverse effect of MeHg in roots of rice seedlings to a certain extent. By analyzing the activity of antioxidant enzymes in the roots of rice seedlings, it was found that the ascorbate peroxidase activity in the roots of rice seedlings could be increased after oxalic acid treatment, thereby alleviating the adverse effect of MeHg on rice seedlings. The results showed that effects of these three organic acids on the MeHg accumulation in rice seedlings were different. Oxalic acid and citric acid treatment facilitated MeHg accumulation in roots but decreased its translocation to the aerial parts of the rice seedlings. Conversely, malic acid inhibited the accumulation of MeHg in the roots of rice seedlings and its translocation to stems and leaves. To conclude, the uptake and translocation of MeHg in rice seedlings are uniquely influenced by different organic acids. These results provide some new perspectives for understanding the mechanisms of MeHg accumulation in rice through exogenous organic acids amendment.

Keywords: organic acids; methylmercury; antioxidant enzymes; rice seedlings