

腐殖酸结合汞对多年生植物 (*Citrus Sinensis* L. *Osbeck*) 的生物有效性初探

余贵芬¹, 吴泓涛², 蒋新¹, 青长乐²

(1 中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008; 2 西南大学资源环境学院, 重庆 400716)

摘要: 野外采集广柑树及供其生长的土壤, 研究多年生植物对土壤 Hg 的吸收及与土壤理化性质、腐殖酸结合汞 (HS-Hg) 的关系。结果表明, 在酸性土壤环境中, 酸性过强, 果树吸收 Hg 量会更低; 果实部分 Hg 含量与土壤的有机质或腐殖酸含量呈现负相关关系; HS-Hg 特别是 FA-Hg (富啡酸结合汞) 组分是果树吸收、积累 Hg 的重要来源, 其与根 Hg 的相关系数达到 0.700*~0.759**, 且以表层土壤更能提供有效的 HS-Hg。

关键词: 腐殖酸结合汞; 有效性; 广柑树; 土壤

中图分类号: X 131.3

汞 (Hg), 一种剧毒的重金属元素, 自上世纪 60 年代日本发生水俣病以来, 就作为全球性污染物, 引起了世人的广泛关注。土壤 Hg 是一种重要的植物 Hg 源^[1-2], 其可以通过植物直接进入食物链, 从而对人体产生危害。土壤 Hg 的各种形态中, 水溶交换态是最主要的活性成分。在其他各种形态中, 腐殖酸结合态汞 (HS-Hg) 含量因不同土壤变动在 0.0192~0.205 mg/kg, 占总 Hg 的 15%~83%, 不容忽视^[3]。腐殖质在土壤中普遍存在, 其与 Hg 有强大的配合能力^[4], 配合后必然能改变 Hg 在土壤中的移动性、活性和生物有效性^[5-7]。

尽管业已证明, 有机质对土壤 Hg 含量起着一定的决定作用^[8], 腐殖酸对矿物结合汞有显著的活化作用^[9-10]; 在水生系统中, HS-Hg 的生物毒性也已被广泛研究并证实^[11-13], 然而对于其在陆生系统中的分布及对植物的生物有效性研究相对比较缺乏。已有的研究表明, HS-Hg 有一定的植物活性^[14], 其对蔬菜的生物有效性以富啡酸结合汞 (FA-Hg) > 胡敏酸结合汞 (HA-Hg)^[15]。在通常土壤环境条件下, 土壤酸性越强, HS-Hg 含量越高^[3], 且其生物有效性随之越高^[15]。至今, 关于 HS-Hg 对多年生植物的有效性还未见报道。

本试验选取重庆市内广泛分布的、生长在不同土壤上的多年生植物 广柑树 (*Citrus Sinensis*

L.Osbeck), 分析其各部位的 Hg 和其生长的土壤上 HS-Hg 含量以及二者的关系, 探讨多年生植物对 HS-Hg 的吸收与积累特征, 为评价土壤腐殖酸对 Hg 植物有效性的贡献, 以及预测土壤 HS-Hg 的潜在危害提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 广柑树和土壤样品的采集

鉴于广柑树是一种多年生植物, 故其叶分一年生新叶和二年生老叶采集; 考虑到广柑树的深根系特征, 其从土壤中吸收的营养不仅源于表层土壤, 更深层次的土壤对广柑树生长也会造成较大的影响, 本试验采取了两层土壤进行试验, 即表层土, 采取深度为 0~20 cm; 亚表层土, 深度为 20~40 cm。采集的两层土壤的基本性质见表 1、表 2。其中石灰岩黄壤、新冲积土和中性紫色土, 由于长期栽种广柑树, 土壤已经转为酸性。

植株样品采集后立即洗净, 擦干, 进行根、茎、叶和鲜果样的水分和 Hg 含量测定。土样采集后, 风干, 除测定其基本理化性质外, 还测定腐殖酸 (HS) 及其两组分 富啡酸 (FA) 和胡敏酸 (HA)、总 Hg、HS-Hg、及其两组分 FA-Hg 和 HA-Hg 含量。分析广柑树各部位 Hg 含量与土壤 HS-Hg 两组分、土壤理化性质的相互关系。

基金项目: 国家自然科学基金 (40201025) 和国际科学基金 (IFS C/3403-1) 项目资助。

作者简介: 余贵芬 (1973—), 女, 四川人, 博士, 副研究员, 主要从事土壤环境化学研究。E-mail: gfyu@issas.ac.cn

表 1 供试表层土壤的理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of surface soils sampled

土样号	土名	pH (1:1)	OM (g/kg)	BSP (%)	CEC (cmol/kg)	Hg (mg/kg)	< 10 μm (g/kg)	HS-C (g/kg)	FA-C (g/kg)	HA-C (g/kg)
1	冷砂黄泥	4.75	23.14	35.3	19.54	0.065	360	8.33	1.85	3.54
2	冷砂黄泥	4.41	14.53	14.3	11.56	0.091	320	5.30	1.59	2.41
3	冷砂黄泥	4.23	12.30	8.0	12.09	0.091	360	4.48	1.18	2.17
4	冷砂黄泥	4.40	15.45	17.9	10.81	0.095	200	5.89	1.34	2.60
5	石灰岩黄壤	4.56	11.12	63.9	22.48	0.108	360	0.90	0.43	0.16
6	石灰岩黄壤	4.73	9.18	60.2	20.20	0.082	440	1.73	0.60	0.47
7	酸性紫色土	4.57	13.61	24.2	13.58	0.314	300	4.33	1.22	3.50
8	酸性紫色土	4.07	22.67	8.7	22.34	0.262	360	9.97	3.70	6.30
9	新冲积土	4.53	9.82	25.5	19.49	0.141	620	2.77	1.33	1.47
10	新冲积土	4.85	10.25	44.2	16.88	0.134	620	2.55	1.14	1.49
11	中性紫色土	6.99	10.49	96.3	20.80	0.442	300	0.59	0.12	0.39
12	中性紫色土	5.20	9.74	75.1	20.77	0.668	360	0.85	0.20	0.51

注: OM 指有机质, BSP 指盐基饱和度, CEC 指阳离子交换量, HS-C 指腐殖酸碳含量, FA-C 和 HA-C 分别指富啡酸和胡敏酸碳含量, 下同; 所有的土壤除第 11 号的表层 CaCO₃ 含量为 5.71 g/kg 外, 其余都无盐酸反应。

表 2 供试亚表层土壤的部分理化性质

Table 2 Some physical and chemical properties of sub-surface soils sampled

土样号	OM (g/kg)	BSP (%)	CEC (cmol/kg)	Hg (mg/kg)	HS-C (g/kg)	FA-C (g/kg)	HA-C (g/kg)
1	11.36	15.4	12.52	0.082	3.93	0.86	1.59
2	6.16	18.4	9.00	0.073	2.24	0.69	0.95
3	10.99	18.2	13.54	0.078	4.83	2.23	2.67
4	7.98	16.1	8.66	0.075	2.20	1.06	1.07
5	9.53	71.9	22.48	0.081	0.51	0.31	0.20
6	4.96	64.8	16.21	0.072	1.73	0.39	0.28
7	11.39	42.5	16.91	0.299	4.10	1.11	3.06
8	10.25	49.3	17.94	0.195	3.46	1.04	1.89
9	8.92	28.4	18.46	0.110	3.50	2.00	1.60
10	8.60	51.7	16.58	0.117	3.19	1.39	1.41
11	8.62	79.0	22.38	0.249	0.33	0.14	0.28
12	7.56	83.4	20.53	0.537	0.56	0.29	0.37

1.2 测定方法

土壤总 Hg 用硫酸和硝酸消化-高锰酸钾氧化^[16], 然后用 YYG-2 冷原子荧光测汞仪测定。为了获得最大的 Hg 提取量, 土壤 HS-Hg 的分组测定是采用 Stevenson 法^[17]提取 HS, 并分离出 HA 和 FA, 然后测定它们的 Hg 含量^[3]。土壤 OM 测定采用 H₂SO₄-K₂CrO₇ 油浴法; 土壤 HS、FA、HA 也是采用 Stevenson 法提取、分离, 测定其有机碳含量^[17]。植株 Hg 含量用双酸-五氧化二钒消化, 冷原子荧光测汞仪测定。土壤 pH、CaCO₃、CEC、BSP、机械

成分等其他项目测定采用常规分析方法^[18]。土壤的 FA-Hg、HA-Hg、总 Hg 含量和植株的 Hg 含量测定均同时带有空白、内控样、内控加标样, 以控制试验分析质量^[19]。

2 结果与讨论

2.1 不同土壤上广柑树各部位吸收 Hg 量

根据以往对各采样点的气态 Hg 测定数据 (22.8 ng/m³ ± 3.7 ng/m³) 可见, 广柑树的生长环境为自然植被的低气态 Hg 条件^[20]。因此植物吸收的 Hg 主要

源于土壤,其各部位的 Hg 含量能反映土壤 Hg 向植物各部位的迁移性大小,以及广柑树对土壤 Hg 的积累效应。本试验分析显示,广柑树吸收的 Hg 在各部位的分布为:根 > 叶 > 果实(表 3),再次印证了土壤 Hg 为果树的主要 Hg 源,从而使得果树离土壤 Hg 源越近的部位,其 Hg 浓度越高。其中,叶 Hg 浓度又以老叶 > 新叶,说明生长期越长越有利于植物对 Hg 的吸收和转运,体现了果树对 Hg 的累积

效应。所有的广柑树可食性部分果实的 Hg 含量变动在 0.003 ~ 0.0014 mg/kg,都达到国家食品卫生标准水平 (<0.01mg/kg, FW, GB2762-81)。

不同土壤上广柑树根 Hg 浓度与叶/根 Hg 比都遵循同样的趋势,即:中性紫色土 > 新积土 > 石灰岩黄壤 > 冷砂黄泥 > 酸性紫色土,表明在不同土壤上,广柑树根对土壤 Hg 的吸收量越多,越易向地上部分迁移。

表 3 不同土壤上广柑树各部位 Hg 含量的平均值

Table 3 Mean values of Hg contents in various parts of citrus trees grown in different soils

土壤	样本数	根 (mg/kg)	老叶 (mg/kg)	新叶 (mg/kg)	果实 (mg/kg)	老叶/新叶	叶/根
中性紫色土	2	0.2441	0.0446	0.0058	0.0013	7.6	0.18
新冲积土	2	0.0644	0.0426	0.0052	0.0012	8.1	0.66
石灰岩黄壤	2	0.0230	0.0283	0.0029	0.0014	9.6	1.2
冷砂黄泥	4	0.0167	0.0333	0.0105	0.0007	3.2	2.0
酸性紫色土	2	0.0081	0.0402	0.0048	0.0003	8.4	4.9

2.2 土壤性质对果树积累 Hg 的影响

在不同土壤上广柑树含 Hg 量的差异,与土壤理化性质密切相关,因为具有不同性质的土壤释放并供给果树 Hg 的能力不同。相关分析(表 4,表 5)显示,果树根 Hg 与上下两层土壤的 pH、BSP 都呈极显著正相关。对于果树新叶,其 Hg 含量显著地

受到亚表层土壤 BSP 的显著负影响。表明,在 pH 偏酸性的果树生长环境中,过低的 pH 能抑制广柑树对土壤 Hg 的吸收。此种现象仅限于如本研究中的过于酸性的环境,因为在通常的具广泛 pH 值的土壤条件下,土壤总 Hg 含量及其活性随土壤 pH 的升高而提高^[8]。

表 4 表层土壤性质与广柑树各部位 Hg 含量的相关系数

Table 4 Correlation coefficients between the surface soil properties and Hg contents in different parts of citrus trees

	pH	OM	CEC	BSP	Clay	HS	FA	HA
根 Hg	0.754**	-0.457	0.347	0.742**	0.011	-0.585*	-0.560	-0.508
老叶 Hg	0.335	-0.151	0.222	0.050	0.287	-0.086	0.070	0.067
新叶 Hg	-0.062	0.453	-0.439	-0.309	0.225	0.438	0.220	0.254
果实 Hg	0.385	-0.854**	0.044	0.545	0.162	-0.862**	-0.784**	-0.860**

注: 相关系数 $r_{0.01} = 0.708$, $r_{0.05} = 0.577$ ($n = 12$), 下同。

表 5 亚表层土壤性质与广柑各部位 Hg 含量的相关系数

Table 5 Correlation coefficients between the sub-surface soil properties and Hg contents in different parts of citrus trees

	pH	OM	CEC	BSP	Clay	HS	FA	HA
根 Hg	0.851**	-0.247	0.533	0.666*	0.011	-0.603	-0.406	-0.473
老叶 Hg	0.322	0.269	0.420	0.120	0.287	0.195	0.397	0.278
新叶 Hg	-0.263	-0.230	-0.666*	-0.576*	-0.225	0.215	-0.008	0.087
果实 Hg	0.415	-0.431	0.368	0.436	0.162	-0.618*	-0.165	-0.558

对于果树特别是其果实部位 Hg 含量,受到土壤特别是表层土壤 OM、HS 及组分含量的极显著负

影响,表明土壤任何 HS 组分的增加都有助于控制果树的可食部分 Hg 超标,可能在于此环境下过多

的 HS 会络合,从而钝化土壤 Hg。这正与前述酸度效应一致,因为 OM 或 HS 是土壤的重要有机酸源。广柑树 Hg 含量受到 OM 或 HS 的负影响,表明 FA-Hg 可能是果树积累 Hg 的重要来源。倘若土壤性质影响土壤 Hg 的活性主要是通过影响土壤 HS-Hg 及组分来实现的,那么影响根 Hg 含量的土壤性质必将与限制土壤 FA-Hg 含量的土壤因子密不可分。此处 pH 和 BSP 对果树 Hg 含量表现正效应,然而 pH 对土壤 FA-Hg 含量的直接影响力为负相关。二者不一致的原因可能在于:本试验中所用

土壤多为酸性土,所表现的 pH 效应,多数是在 pH 5 以下的情况。即在此酸性限度下,土壤 pH 越高,越有利于果树对土壤 FA-Hg 的吸收,其实它可能包含了其他因素在内,其机理有待于进一步深入探讨。

2.3 果树 Hg 含量与土壤 Hg 及 HS-Hg 的关系

表层土壤中 HS-Hg 含量变动在 0.0250 ~ 0.1674 mg/kg(表 6),其中,FA-Hg 变动在 0.0100 ~ 0.0325 mg/kg, HA-Hg 变动在 0.0127 ~ 0.1128 mg/kg, HA-Hg > FA-Hg。上下两层相比,表层土壤的

表 6 土壤 HS-Hg 及两组份的含量

Table 6 Contents of humic-substance-bound Hg and its two fractions in the two layers of the soils sampled

土样号	表层				亚表层			
	HS-Hg (mg/kg)	FA-Hg (mg/kg)	HA-Hg (mg/kg)	HA-Hg /FA-Hg	HS-Hg (mg/kg)	FA-Hg (mg/kg)	HA-Hg (mg/kg)	HA-Hg /FA-Hg
1	0.0500	0.0150	0.0353	2.4	0.0488	0.0133	0.0306	2.3
2	0.0479	0.0100	0.0290	2.9	0.0423	0.0100	0.0290	2.9
3	0.0625	0.0120	0.0298	2.5	0.0437	0.0117	0.0268	2.3
4	0.0417	0.0100	0.0257	2.6	0.0354	0.0100	0.0239	2.4
5	0.0250	0.0150	0.0127	0.85	0.0250	0.0149	0.0097	0.65
6	0.0271	0.0133	0.0134	1.0	0.0229	0.0123	0.0127	0.95
7	0.1306	0.0200	0.1020	5.1	0.1286	0.0190	0.0944	5.0
8	0.1674	0.0225	0.1128	5.0	0.0735	0.0179	0.0863	4.8
9	0.0551	0.0134	0.0381	2.8	0.0470	0.0128	0.0351	2.7
10	0.0429	0.0142	0.0335	2.4	0.0388	0.0134	0.0303	2.3
11	0.1266	0.0234	0.0868	3.7	0.0878	0.0177	0.0625	3.5
12	0.1531	0.0325	0.1076	3.3	0.1245	0.0266	0.0834	3.1

HS-Hg 及两组分均高于亚表层。且两组分的比率 HA-Hg > FA-Hg 也以表层高于亚表层。可见 HS-Hg 的含量较高,其占土壤总 Hg 的 22.9% ~ 76.9%,平均为 43.8%。此结果与以往报道一致^[3],再次体现了土壤 HS-Hg 的不可忽视。

分析发现,表层/亚表层两层土壤总 Hg 与植株根 Hg 含量的相关性达到极显著水平(表 7)。表明,

根 Hg 含量与土壤 Hg 呈现一致的变化趋势。但是土壤中并不是所有形态的 Hg 都对植物有效。在土壤中较为丰富的 HS-Hg 对植物 Hg 的贡献又如何呢?分析表明,果树各部位的 Hg 含量与土壤中的 HS-Hg 含量存在一定的相关性(表 7),表明 HS-Hg 可能对果树吸收 Hg 有一定的贡献。各部位之间存在一些差异,根 Hg 与土壤 HS-Hg 的相关性最大,

表 7 土壤 HS-Hg 与果树各部位 Hg 的相关系数

Table 7 Correlation coefficients between humic-substance-bound Hg in soil and Hg in different parts of citrus trees

土壤 Hg	表层				亚表层			
	根 Hg	老叶 Hg	新叶 Hg	果实 Hg	根 Hg	老叶 Hg	新叶 Hg	果实 Hg
总 Hg	0.859**	0.420	-0.234	0.101	0.765**	0.327	-0.212	0.112
HS-Hg	0.491	0.541	-0.164	-0.357	0.543	0.398	-0.098	-0.221
FA-Hg	0.759**	0.390	-0.283	-0.073	0.700*	0.314	-0.327	-0.042
HA-Hg	0.484	0.500	-0.163	-0.354	0.398	0.464	-0.134	-0.393

其次是老叶,最差的是新叶 Hg 和果实 Hg。因此说明土壤 HS-Hg 对植株 Hg 向远根部位的迁移性的影响并不大。

根作为直接吸收土壤 Hg 的部位,其 Hg 含量与土壤 HS-Hg 的相关性最能代表果树对土壤 HS-Hg 的吸收情况。研究发现,土壤 HS-Hg 中 FA-Hg 与根 Hg 含量达到显著正相关,对于表层、亚表层,其相关系数分别为 0.759**、0.700*,表明土壤中的 HS-Hg 尤其是 FA-Hg 是对果树有效的 Hg 形态。HS-Hg 不仅能被植物吸收,还对植株积累 Hg 有贡献。两种 HS-Hg 的植物有效性均以 FA-Hg > HA-Hg。

不同土层的 HS-Hg 与果树 Hg 含量的相关性也有一些差异,一般以表层土壤 HS-Hg 与果树 Hg 含量的相关性更大。以根 Hg 与土壤 FA-Hg 的相关为例,其与表层土壤 FA-Hg 的相关系数达极显著水平,而与亚表层土壤 FA-Hg 的相关为显著,进一步说明:即使对果树这样的深根作物,也是以表层土壤比亚表层土壤更能提供更多的对植物有效的 HS-Hg。

3 结论

HS-Hg,作为土壤中较为丰富的 Hg 形态,其对多年生植物体现了一定的生物有效性。两种组分中,以 FA-Hg 对果树积累 Hg 的贡献更大;在土壤剖面的不同层次中,表层土壤比亚表层土壤含有更高的 HS-Hg,且能给多年生植物提供更多的有效 Hg 源。

参考文献:

- [1] 牟树森,唐书源. 酸沉降地区土壤-蔬菜系统中汞污染问题. 农业环境保护, 1992, 11 (2): 57-60
- [2] 牟树森,青长乐. 酸沉降地区作物对汞的积累及其影响因素的研究. 重庆环境科学, 1997, 19 (1): 5-11
- [3] 余贵芬,青长乐,吴泓涛,蒋新. 腐殖酸结合汞在土壤中的分布特征. 中国环境科学, 2002, 22 (2): 179-183
- [4] 余贵芬,青长乐,牟树森,魏世强. 汞在腐殖酸上的吸附与解吸特征. 环境科学学报, 2001, 21 (5): 601-606
- [5] Yin Y, Allen EH, Huang PC, Sanders FP. Interactions of Hg (II) with soil-derived humic substances. Analytical Chimica Acta, 1997, 341: 73-82
- [6] Sjöblom Å, Meili M, Sundbom M. The influence of humic substances on the speciation and bioavailability of dissolved mercury and methylmercury, measured as uptake by *Chaoborus* larvae and loss volatilization. The Science of the Total Environment, 2000, 261: 115-124
- [7] Melamed R, Trigueiro FE, Villas Bôas RC. The effect of humic acid on mercury solubility and complexation. Applied Organometallic Chemistry, 2000, 14 (9): 473-476
- [8] Wu HT, Yu GF, Qing CL, Chen TB. Relationship between soil properties and different fractions of soil Hg. Pedosphere, 2001, 11 (3): 257-262
- [9] 姚爱军,青长乐,牟树森. 腐殖酸对矿物结合汞活性的影响 I. 腐殖酸对矿物结合汞挥发活性的影响. 土壤学报, 1999, 36 (4): 477-483
- [10] 姚爱军,青长乐,牟树森. 腐殖酸对矿物结合汞活性的影响 I. 腐殖酸对矿物结合汞挥发活性影响的动态特征. 土壤学报, 2000, 37 (2): 202-208
- [11] Lindqvist O, Johnsson K, Aastrup M, Andersson A, Bringmark L, Hovsenius G, Håkanson L, Iverfeldt Å, Meili M, Timm B. Hg in the Swedish environment. Water, Air and Soil Pollution, 1991, 55: 1-261
- [12] Watras CJ, Morrison AK, Bloom SN. Chemical correlates of Hg and methyl-Hg in Northern Wisconsin lake water under ice-lake. Water, Air and Soil Pollution, 1995, 84: 253-267
- [13] Driscoll CT, Blette V, Yan C, Schofield LC, Munson R, Holsapple J. The role of dissolved organic carbon in the chemistry and bioavailability of mercury in remote Adirondack lakes. Water, Air and Soil Pollution, 1995, 80: 499-508
- [14] 姚爱军,青长乐,牟树森. 腐殖酸对矿物结合汞植物活性的影响. 中国环境科学, 2000, 20 (3): 215-219
- [15] Yu G, Wu H, Qing C, Jiang X, Zhang J. Bioavailability of humic substance-bound mercury to lettuce and its relationship with soil properties. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 2004, 35 (7/8): 1123-1139
- [16] 丁振华,王文华. 土壤消解方法研究及对上海浦东环境汞背景值初步调查. 土壤, 2004, 36 (1): 65-67
- [17] Stevenson FJ. Humus Chemistry. New York: John Wiley & Sons, 1982
- [18] 李酉开. 土壤农业化学常规分析方法. 北京: 科学出版社, 1983

- [19] 青长乐. 重庆紫色土十一种元素背景值含量的分析与质量控制. 西农科技, 1986, 48 (2): 12-26
- [20] 刘德绍. 蔬菜对土壤汞和大气汞的吸收 (博士学位论文). 重庆北碚: 西南农业大学, 1998

Bioavailability of Humic-Substance-Bound Mercury to Perennial Plant *Citrus Sinensis* L. *Osbeck*

YU Gui-fen¹, WU Hong-tao², JIANG Xin¹, QING Chang-le²

(1 Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China;

2 College of Resources and Environmental Science, Southwest University, Chongqing 400716, China)

Abstract: Citrus trees (*Citrus sinensis* L. *osbeck*) and their supporting soils were sampled for investigation of Hg uptake by the perennial plant and its relationship to soil properties and humic-substance-bound Hg (HS-Hg) in the soil. Results showed that in acidic soil, the more acidic the soil was, the less Hg the citrus trees absorbed. Hg content in fruits was negatively correlated with the contents of organic matter or humic substances in the soils. HS-Hg, especially the FA-Hg fraction, was the major Hg source for citrus trees. Correlation coefficients between citrus root Hg and soil HS-Hg reached 0.700*~0.759**. Surface soil could provide more available HS-Hg than sub-surface soil.

Key words: Humic-substance-bound mercury (HS-Hg), Bioavailability, Citrus tree, Soil