

# 我国两种典型土壤汞的安全阈值研究<sup>①</sup> ——以根茎类蔬菜为例

丁昌峰<sup>1</sup>, 李孝刚<sup>1</sup>, 王兴祥<sup>1,2\*</sup>

(1 中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室(南京土壤研究所), 南京 210008;

2 江西省红壤生态研究重点实验室, 中国科学院红壤生态实验站, 江西鹰潭 335211)

**摘要:** 选择我国广泛种植的 12 个根茎类蔬菜品种(萝卜、胡萝卜和马铃薯各 4 个品种)和 2 种典型土壤(江西的红壤和天津的潮土), 通过温室盆栽试验, 设置汞(Hg)添加浓度为现行《土壤环境质量标准 GB 15618-1995》二级标准的 1 倍和 2 倍, 研究不同根菜品种对 Hg 的敏感性差别, 并利用物种敏感性分布法(species sensitivity distribution, SSD)推导两种土壤的 Hg 安全阈值。结果表明: 根菜产量指标对土壤 Hg 污染的敏感性存在品种间差异, 红壤上的三红八寸参胡萝卜在 2 倍 Hg 添加处理下可食部位 Hg 含量超过食品安全国家标准(0.01 mg/kg), 潮土中所有品种均未超标。与土壤类型相比, 品种对萝卜、胡萝卜和马铃薯中 Hg 含量影响均最大。利用 Burr 型分布拟合 12 个根菜品种富集 Hg 的 SSD 曲线, 通过食品安全国家标准反推, 计算出红壤和潮土上保护 95% 的品种不超标的 HC5 值即安全阈值分别为 0.53 mg/kg 和 1.2 mg/kg。本研究可为我国土壤重金属环境质量的修订提供重要参考。

**关键词:** 根茎类蔬菜; 红壤; 潮土; 汞; 安全阈值

**中图分类号:** X53

汞(Hg)在史前时代就已被人们所认识, 我国的炼金术士在公元前 2000 年就已在使用它<sup>[1]</sup>。现在 Hg 被认为是全球性的污染物, 它可通过生物积累和放大作用引起不良的生态和毒理学影响<sup>[2]</sup>。中国是目前世界上最大的 Hg 人为排放源, 已导致了严重的环境污染<sup>[3]</sup>。Hg 进入土壤后与有机质结合而在表层累积<sup>[4]</sup>, 因此 Hg 从土壤到农作物的迁移规律引起人们广泛关注<sup>[5-7]</sup>。通过文献统计分析发现, 与我国《土壤环境质量标准 GB 15618-1995》二级标准相比, 我国菜地土壤重金属中 Hg 含量超标情况仅次于 Cd, 约 10.3% 的菜地样本超标<sup>[8]</sup>。

选取合适的生态受体以及暴露途径, 是制定农业土壤环境质量标准时需要认真考虑的问题<sup>[9]</sup>。我国是一个农业大国, 制定的农业土壤质量基准要确保我国主要的农业活动能正常进行, 并且保证农产品对人类健康不产生威胁。蔬菜是除粮食作物外, 另一大主要食物来源, 其品质和卫生状况直接影响人类健康。根茎类蔬菜主要食用部位属于根部组织, 与土壤中重金属直接接触, 其吸收富集重金属与叶菜、瓜果类蔬菜、

籽实类作物等有明显不同的特点。一般来说, 根菜可食部位从土壤中吸收的重金属要比叶菜类少<sup>[10]</sup>。另外, 由于大气沉降是我国农田土壤中 Hg 的主要来源<sup>[11]</sup>, 大气中的 Hg 显然是植物地上部分 Hg 的主要来源<sup>[12]</sup>。因此, 根菜地下可食部位受大气沉降 Hg 污染的影响要远小于叶菜和谷物<sup>[13]</sup>。目前我国土壤环境质量的制订中, 旱地供试作物主要以小麦和叶菜类蔬菜为主, 水田以水稻为对象, 供试植物品种较单一, 不能满足如今土壤环境质量评价的要求, 因此, 应适当增加供试作物种类特别是根茎类蔬菜在土壤环境质量标准制修订中的研究。

土壤重金属环境阈值的推导方法中近年来最常用的是物种敏感性分布法(species sensitivity distribution, SSD), 该方法是利用累积概率分布函数拟合污染物的毒理学数据建立其物种敏感性分布曲线, 依据不同的保护程度(风险水平)获取曲线上不同百分点所对应的浓度值(hazardous concentration, HCp)作为基准值, 其风险水平的选取依据土地利用类型而定, 农业用地通常选取 5% 处所对应的浓度 HC5 值, 即

基金项目: 公益性行业(农业)科研专项(200903015)和江西省赣鄱英才 555 工程项目资助。

\* 通讯作者(xxwang@issas.ac.cn)

作者简介: 丁昌峰(1986—), 男, 山东临沂人, 博士, 助理研究员, 主要从事农产品产地环境研究。E-mail: cfding@issas.ac.cn

保护 95% 生物物种的限量值<sup>[14]</sup>。目前, SSD 法主要应用于水生和陆生动植物的毒性生态风险评价和阈值的制定<sup>[15-18]</sup>, 关于 SSD 法制定基于食品安全国家标准的土壤安全阈值的应用还非常少见。

本研究通过采集我国南方红壤和北方潮土 2 类主要土壤, 并选用我国不同蔬菜产地种植面积较广的 12 个根菜品种, 通过盆栽试验研究了 Hg 对不同根菜品种产量和富集的影响, 对高耐性低积累、适合种植在轻度 Hg 污染土壤的根菜品种进行了研究, 为进一步选育低积累根菜品种以及合理利用轻度 Hg 超标农田提供重要参考。最后以 Hg 在土壤与根菜可食部位之间的生物富集系数(BCF)作为物种敏感性数据<sup>[19]</sup>, 利用 Burr III 函数拟合 SSD 曲线求得保护 95% 的品种不超过食品安全国家标准的土壤 Hg 安全阈值。

## 1 材料与方 法

### 1.1 供试材料

供试土壤为: 红壤(黏化湿润富铁土), 由第四纪红黏土发育而成, 采自江西省鹰潭市余江县(28°12'N, 116°56'E); 潮土(淡色潮湿锥形土), 由冲积物母质发育而成, 采自天津市宝坻区(39°41'N, 117°25'E)。两种土壤均采自 0~20 cm 的耕层, 其基本理化性质见表 1。

表 1 供试 2 种土壤基本理化性质

Table 1 Basic physicochemical properties of the two soils used in the experiment

土壤性质	红壤	潮土
pH	4.8 ± 0.1	6.9 ± 0.1
有机碳 (g/kg)	5.4 ± 0.3	9.9 ± 0.4
阳离子交换量 (cmol/kg)	9.3 ± 0.1	24.1 ± 0.6
砂粒 (2~0.02 mm) (g/kg)	323 ± 3.0	194 ± 3.0
粉粒 (0.02~0.002 mm) (g/kg)	219 ± 5.0	441 ± 12.0
黏粒 (<0.002 mm) (g/kg)	458 ± 1.0	365 ± 9.0
全铁 (g/kg)	35.1 ± 0.4	28.1 ± 0.8
全锰 (g/kg)	0.18 ± 0.01	0.74 ± 0.01
全铝 (g/kg)	69.6 ± 2.4	73.7 ± 0.5
本底 Hg (mg/kg)	0.07 ± 0.01	0.03 ± 0.01

供试根菜品种为日常食用的萝卜(*Raphanus sativus* L.)、胡萝卜(*Daucus carota* L.)和马铃薯(*Solanum tuberosum* L.)各 4 个品种, 具体见表 2。其中扬花萝卜为南京著名地方品种, 满堂红萝卜是北京蔬菜研究中心 20 世纪 90 年代初选育而成的杂交新品种, 浙大长萝卜为浙江省主栽品种, 新黑田五寸参胡萝卜为我国鲜食和加工出口的主栽品种, 鲁引 1 号和荷兰 15 号马铃薯为山东省主栽品种, 郑薯 6 号和渝薯 1 号分

别为河南省和重庆市的主栽品种。

表 2 供试根菜品种

Table 2 Cultivars of rootstalk vegetables used in the experiment

代码	萝卜	代码	胡萝卜	代码	马铃薯
R1	扬花萝卜	C1	新黑田五寸参	P1	鲁引 1 号
R2	满堂红	C2	三红八寸参	P2	郑薯 6 号
R3	碧绿水果萝卜	C3	高丽红九寸参	P3	渝薯 1 号
R4	浙大长萝卜	C4	齐头黄胡萝卜	P4	荷兰 15 号

### 1.2 试验处理

盆栽试验在中国科学院南京土壤研究所温室内进行, 将两种土壤自然风干、磨碎后过 2 mm 筛, 以盐溶液(HgCl<sub>2</sub>)的形式外源添加 Hg, 添加浓度为我国《土壤环境质量标准 GB 15618-1995》二级标准(pH<6.5 时 0.3 mg/kg, 6.5<pH<7.5 时 0.5 mg/kg, pH>7.5 时 1.0 mg/kg)的 1 倍和 2 倍, 即红壤和潮土上低浓度处理 Hg1 分别为 0.3 和 0.5 mg/kg, 高浓度处理 Hg2 分别为 0.6 和 1.0 mg/kg。同时设置不添加 Hg 的空白对照(CK)。与土壤充分混合均匀后, 装入高 26 cm, 口径 30 cm 的塑料盆, 每盆装土 7 kg。每个处理设 3 个重复, 土壤保持田间持水量的 80%, 自然状态下老化 3 个月后种植蔬菜。

为保证蔬菜的正常生长, 播种前所有处理施用相同量的氮磷钾底肥, N: 0.15 g/kg 土, 尿素; P: 0.05 g/kg 土, 磷酸二氢钙; K: 0.10 g/kg 土, 硫酸钾。2010 年 8 月底开始播种, 蔬菜出苗后及时间苗, 萝卜定植每盆 3 株(扬花萝卜由于个体较小每盆 6 株), 胡萝卜定植每盆 3 株, 马铃薯种薯经催芽后每盆播种 2 粒。蔬菜生长期间根据发育时期和天气情况合理浇水。

### 1.3 样品采集与分析

蔬菜成熟后, 萝卜、马铃薯和胡萝卜可食部位分别于 2010 年 11 月下旬、12 月中旬和 12 月下旬陆续收获, 先用自来水冲洗, 然后在去离子水中用尼龙刷刷掉附着的土壤颗粒, 最后用超纯水彻底冲洗干净。鉴于我国食品安全标准(GB 2762-2012)中没有明确指出根茎类蔬菜可食部位是否削皮, 并且削皮时没有量化标准, 可操作性不强, 因此本研究并未对萝卜、胡萝卜和马铃薯的可食部位进行削皮。称重后可食部位用匀浆机(Retsch GM 200, 德国)打成匀浆, 测定 Hg 含量。播种前采集土壤样品, 风干磨碎过 0.149 mm 筛测定总 Hg 含量。

土壤 pH 按土水比 1:2.5 电极法, 有机碳采用高温外热重铬酸钾氧化容量法, 阳离子交换量采用 1 mol/L 乙酸铵(pH 7.0)交换法, 颗粒组成采用吸管

法, 全量铁、锰、铝含量采用 HF-HClO<sub>4</sub>-HNO<sub>3</sub> 消煮-氟化钾取代-EDTA 容量法测定<sup>[20]</sup>。根据国家标准《食品中总汞及有机汞的测定》(GB/T 5009.17-2003), 蔬菜样品采用 HNO<sub>3</sub>: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(4: 3) 高压密封消解法消解, 土壤中总 Hg 采用(1+1)王水消解, 原子荧光光度计(AFS-610D2)测定样品中 Hg 含量。为保证分析质量, 样品消解以及上机测定过程中带有菠菜标准物质(GBW10015)和土壤标准物质(GBW07444、GBW07445)进行质量控制, 其回收率分别为 89% ~ 109% 和 95% ~ 104%。Hg 的分析测定过程中使用的试剂均为优级纯(GR), 其他土壤理化性质的测定过程中为分析纯(AR)。

### 1.4 HC5 值的推导与数据分析

Hg 从土壤到根菜可食部位的生物富集系数(BCF) 通过以下方程进行计算:

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

式中: C<sub>e</sub>、C<sub>s</sub> 分别表示根菜可食部位及土壤中的 Hg 含量。

利用物种敏感性分布法(SSD)有两个显著的优点: 一是可以比较直观地观察到不同品种富集 Hg 的敏感性差异; 二是可以通过概率分布模型计算出保护 95% 的品种不超过食品安全国家标准的 HC5 值。将富集数据对以浓度排列的分位数(rank-assigned percentile)做图(对数 x 轴), 利用参数方法或非参数方法进行拟合, 就可得到 SSD 曲线。参数拟合函数主要有 Log-logistic、Log-triangular、Log-normal 以及 Burr III 等<sup>[21]</sup>, 非参数方法主要有 Bootstrapping 等<sup>[22-23]</sup>。目前, 还没有理论研究证明 SSD 属于某一特定曲线形式, 因此可选择不同的拟合方法<sup>[24]</sup>。本研究采用 Burr III 型分布拟合 SSD 曲线。Burr III 型分布是一种灵活的分布函数, 对物种敏感性数据拟合特性较

好, 在澳大利亚和新西兰的环境风险评价和环境质量标准制定中被推荐使用<sup>[25]</sup>。

Burr III 型函数的参数方程为:

$$y = \frac{1}{[1 + (\frac{b}{x})^c]^k}$$

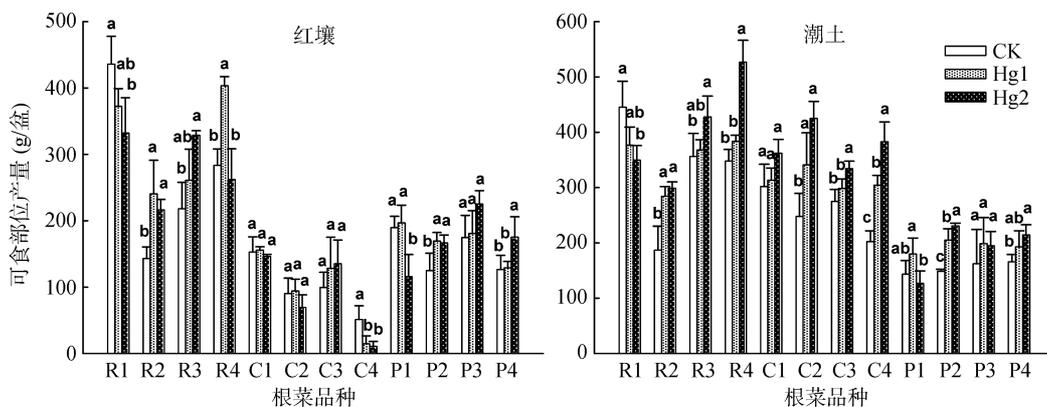
式中: b、c、k 为函数的 3 个参数。当 k 趋于无穷大时, Burr III 分布可变化为 ReWeibull 分布, 当 c 趋于无穷大时, 可变化为 RePareto 分布。澳大利亚联邦科学和工业研究组织(commonwealth scientific and industrial research organization, CSIRO)提供了该方法的说明以及相关的计算软件 BurrliOZ(版本 1.0.14) (<http://www.cmis.csiro.au/envir/burrlioz/>)。

采用 Excel 2003、SPSS 18.0 及 Sigmaplot 11.0 进行数据的统计分析和绘图。方差分析中的差异显著性采用 LSD 法。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同根菜品种可食部位产量

不同 Hg 处理下, 红壤和潮土中 12 个根菜品种的可食部位产量见图 1。总体来说, 可食部位产量对 Hg 胁迫的响应在不同品种和土壤类型之间差异较大。2 个 Hg 浓度处理下, 红壤中扬花萝卜(R1)、齐头黄胡萝卜(C4)、鲁引 1 号马铃薯(P1)和潮土中扬花萝卜(R1)可食部位产量与对照相比有显著下降(P<0.05)。与此相反, 2 种土壤上满堂红萝卜(R2)、碧绿水果萝卜(R3)、浙大长萝卜(R4)、郑薯 6 号(P2)、荷兰 15 号(P4)马铃薯以及潮土上胡萝卜 3 个品种的可食部位产量较对照有显著升高。其他品种在 Hg 处理下的可食部位产量没有显著变化。结果表明根菜产量指标对土壤 Hg 污染的敏感性存在品种间差异。



(柱图上方不同小写字母表示同一根菜品种不同 Hg 处理间差异在 P<0.05 水平显著)

图 1 不同浓度 Hg 处理下 12 个根菜品种的可食部位产量

Fig. 1 Biomass of the 12 cultivars of rootstalk vegetables under different Hg treatments

## 2.2 不同根菜品种可食部位 Hg 含量

图 2 为以鲜重表示的红壤和潮土上不同根菜品种可食部位 Hg 含量。低浓度 Hg 处理下, 红壤和潮土上 12 个根菜品种可食部位 Hg 含量范围分别为 0.000 2~0.007 7 mg/kg(均值: 0.001 5 mg/kg)和 0.000 1~0.004 2 mg/kg(均值: 0.000 9 mg/kg), 所有品种均未超过食品安全国家标准(0.01 mg/kg)。高浓度 Hg 处理下, 红壤和潮土上 12 个根菜品种可食部位 Hg 含量范围分别为 0.000 6~0.015 4 mg/kg(均值: 0.002 8 mg/kg)和 0.000 3~0.008 7 mg/kg(均值: 0.002 0 mg/kg), 红

壤上的三红八寸参胡萝卜(C2)可食部位 Hg 含量超标。2 种土壤上根菜可食部位 Hg 含量存在极显著的正相关( $R^2 = 0.90, n = 36, P < 0.0001$ ), 三红八寸参胡萝卜(C2)、鲁引 1 号马铃薯(P1)和碧绿水果萝卜(R3)在 2 种土壤上有一致较高的 Hg 含量。

品种和土壤类型对根菜可食部位 Hg 含量影响的方差分析结果显示, 品种和土壤类型以及二者交互显著影响根菜中 Hg 含量, 从各因子和两个因子交互对总变异的贡献(平方和 SS)可以看出, 与土壤类型相比, 品种对萝卜、胡萝卜和马铃薯中 Hg 含量影响均最大(表 3)。

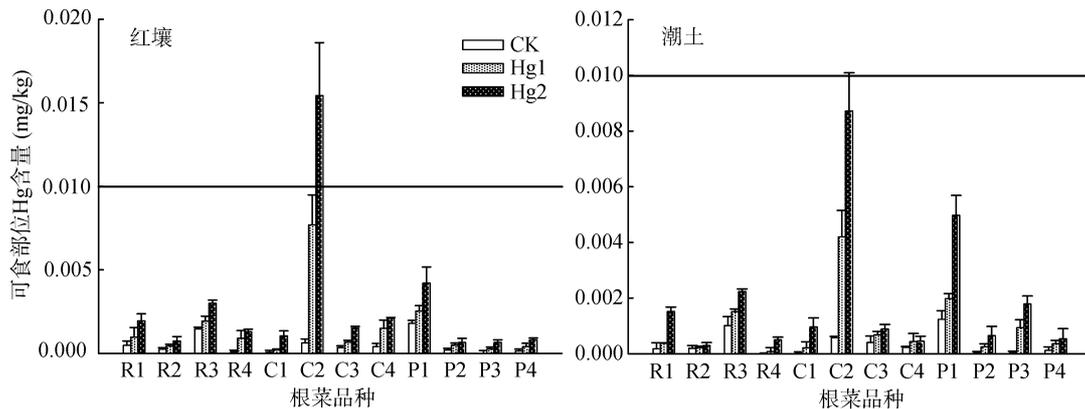


图 2 不同浓度 Hg 处理下 12 个根菜品种可食部位 Hg 含量(以鲜重计)

Fig. 2 Hg concentrations in edible parts of the 12 cultivars of rootstalk vegetables under different Hg treatments

表 3 品种和土壤类型及二者交互对根菜可食部位 Hg 含量影响的方差分析

Table 3 ANOVA results of cultivar, soil type and cultivar  $\times$  soil type effects for Hg concentrations in edible parts of radish, carrot and potato

变量		Hg1			Hg2		
		SS	MS	F	SS	MS	F
萝卜	品种	$7.10 \times 10^{-6}$	$2.37 \times 10^{-6}$	49.4***	$1.56 \times 10^{-5}$	$5.21 \times 10^{-6}$	119***
	土壤类型	$1.71 \times 10^{-6}$	$1.71 \times 10^{-6}$	35.6***	$2.10 \times 10^{-6}$	$2.10 \times 10^{-6}$	48.0***
	品种 $\times$ 土壤类型	$2.83 \times 10^{-7}$	$9.44 \times 10^{-8}$	1.97	$2.25 \times 10^{-7}$	$7.49 \times 10^{-8}$	1.71
	误差	$7.67 \times 10^{-7}$	$4.79 \times 10^{-8}$		$7.00 \times 10^{-7}$	$4.38 \times 10^{-8}$	
胡萝卜	品种	$1.30 \times 10^{-4}$	$4.32 \times 10^{-5}$	75.7***	$5.37 \times 10^{-4}$	$1.79 \times 10^{-4}$	129***
	土壤类型	$7.59 \times 10^{-6}$	$7.59 \times 10^{-6}$	13.3**	$3.06 \times 10^{-5}$	$3.06 \times 10^{-5}$	22.0***
	品种 $\times$ 土壤类型	$1.20 \times 10^{-5}$	$4.20 \times 10^{-6}$	7.36**	$4.13 \times 10^{-5}$	$1.38 \times 10^{-5}$	9.92**
	误差	$9.13 \times 10^{-6}$	$5.71 \times 10^{-7}$		$2.22 \times 10^{-5}$	$1.39 \times 10^{-6}$	
马铃薯	品种	$1.54 \times 10^{-5}$	$5.13 \times 10^{-6}$	127***	$6.51 \times 10^{-5}$	$2.17 \times 10^{-5}$	107***
	土壤类型	$2.04 \times 10^{-8}$	$2.04 \times 10^{-8}$	0.51	$1.04 \times 10^{-6}$	$1.04 \times 10^{-6}$	5.12*
	品种 $\times$ 土壤类型	$1.15 \times 10^{-6}$	$3.84 \times 10^{-7}$	9.49**	$1.95 \times 10^{-6}$	$6.51 \times 10^{-7}$	3.20
	误差	$6.47 \times 10^{-7}$	$4.04 \times 10^{-8}$		$3.25 \times 10^{-6}$	$2.03 \times 10^{-7}$	

注: SS、MS、F 分别表示平方和、均方差和 F 检验的统计量; \*, \*\*, \*\*\* 分别表示显著性水平  $P < 0.05$ ,  $P < 0.01$ ,  $P < 0.001$ 。

## 2.3 根菜在红壤和潮土上的 Hg 安全阈值推导

将 12 个根菜品种在 CK、Hg1 和 Hg2 处理下的 BCF 均值通过取倒数后输入到 BurrliOZ 软件中进行计算, 得到了不同根菜品种的 SSD 曲线, 如图 3 所示。可以看出三红八寸参胡萝卜在红壤和潮土上均较敏感, 渝马铃薯 1 号在红壤上较不敏感, 浙大长萝

卜在潮土上较不敏感。

通过 Burr III 模型可以计算出供试红壤和潮土 5% 累计分布频率对应的 BCF 倒数分别为 52.8 和 118, 通过食品安全国家标准反推计算, 可以得到红壤和潮土的 HC5 值分别为 0.53、1.2 mg/kg。由于红壤中 Hg 的生物有效性高于潮土, 因此红壤 Hg 的安全阈值

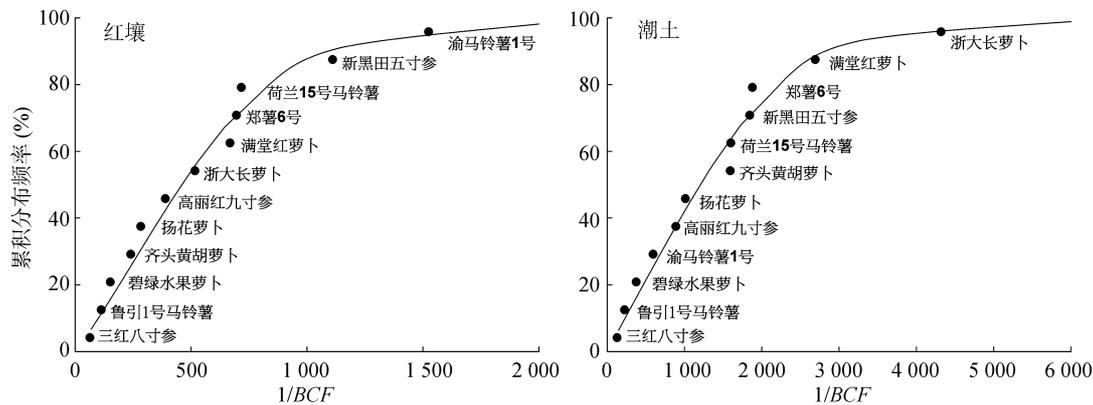


图 3 12 个根菜品种 Hg 生物富集系数的 SSD 曲线

Fig. 3 The SSD curves of BCF values for Hg among the 12 rootstalk cultivars

要低于潮土。

### 3 讨论

2 个 Hg 浓度处理下, 12 个根菜品种中三红八寸参胡萝卜的可食部位 Hg 含量在红壤和潮土上均最高(图 2)。杨勇等<sup>[26]</sup>的研究也发现胡萝卜富集 Hg 的能力较白萝卜强, 这两种蔬菜肉质根结构有很大差异, 萝卜根的木质部较发达, 其食用部分主要是次生木质部的薄壁组织, 而胡萝卜发达的次生韧皮部是主要的食用部分, 这种形态结构的不同可能是导致 Hg 吸收累积差异的主要原因。

在本研究中, 红壤中除去扬花萝卜、齐头黄胡萝卜、鲁引 1 号马铃薯由于产量指标对 Hg 胁迫较敏感, 以及三红八寸参可食部位 Hg 含量超标外, 其他品种均适合种植于轻度 Hg 污染的红壤上。潮土中除去扬花萝卜由于产量指标对 Hg 胁迫较敏感外, 其他品种均适合种植于轻度 Hg 污染的潮土上。

不同根菜品种可食部位 Hg 含量在 2 种土壤上存在极显著的正相关, 说明不同类型土壤上根菜 Hg 含量存在一定的遗传稳定性和一致性; 而品种和土壤类型对根菜 Hg 含量影响的双因素方差分析结果显示, 品种对根菜 Hg 含量影响最大, 土壤类型次之, 这与上述结论一致。因此, 在一定 Hg 污染程度土壤上筛选低积累品种是可行的, 并且可以推断筛选出来的品种在不同土壤类型上的表现会比较稳定。Li 等<sup>[27]</sup>通过研究种植在 3 个不同地点(贵州、湖南、广东)的 26 个水稻品种富集 Hg 的特征, 结果同样表明供试品种在不同环境条件和地理位置下籽粒 Hg 含量具备一定的稳定性, 为进一步培育低 Hg 水稻品种提供了依据。

利用 SSD 法建立的土壤重金属阈值在推导过程中考虑了物种敏感性、土壤性质、生物有效性及污染源等因素的差异, 具有科学性、基础性和区域性的

特点<sup>[28]</sup>。应用 SSD 法存在两个需要系统考虑的因素: 毒性数据的选择和统计方法的选择。使用 SSD 曲线外推技术, 就是利用最小的数据量来产生一个可信的评估, 这除了对数据的质量有要求外, 对最小的输入数据数量也有要求。SSD 对于毒理数据数量的最小要求没有统一的规定, OECD(organization for economic co-operation and development, 经济合作与发展组织)以及澳大利亚和新西兰在推导水质标准时建议毒性数据至少为 5 个<sup>[29-30]</sup>。Wheeler 等<sup>[23]</sup>通过统计分析检查数据的变异性时发现随机量达到 10~15 个数据时参数变异较为稳定, 在 10 个数据以下时, 参数值变化较宽, 并且可能对 HC5 值产生不可靠评估。因此在应用 SSD 曲线进行生态风险分析时, 为了达到较精确一致的评估, 需要考虑选择的数据数量<sup>[31]</sup>。本研究在利用 SSD 法推导根菜土壤 Hg 的安全阈值时, 选用了 12 个品种构建根菜富集 Hg 的 SSD 曲线, 因此推导出的 HC5 值较为可靠。

针对 SSD 曲线的构建, 研究人员提出了不同的参数拟合方法, 美国 EPA 风险评价推荐使用 Log-normal, 澳大利亚和新西兰则采用 Burr。王印等<sup>[24]</sup>利用不同分布函数拟合滴滴涕和林丹在水体中的 SSD 曲线时发现 Burr 拟合效果最佳。王小庆<sup>[28]</sup>选用 Burr、Log-normal、Log-logistic、Weibull 及 Gamma 5 种常用函数分别拟合了酸性、中性、碱性及石灰性土壤中不同物种铜和镍的 SSD 曲线, 同样发现 Burr 拟合效果稳定且精确度较高。最近, 金小伟等<sup>[32]</sup>提出, 对于采用不同分布方式的争论, 以及采用非参数法不考虑分布方式的假设, 都是在假定的分布方式能很好地拟合数据或者为了平息相互之间的争论, 因而从根本上都是无效的, 因为大多数情况下所获得的数据并不符合既定的假设分布。目前所有方法的使用都集中在基准的推导。澳大利亚和新

西兰开发的 BurrliOZ 程序可通过选择拟合最佳分布(如 Log-normal、Log-logistic、Weibull、Burr 分布)来克服数据与假设分布不相符的问题,同时该程序也考虑了基准计算过程的置信度水平,因此很适合于基准的计算与推导。

本研究推导出的根菜在供试红壤(0.53 mg/kg)和潮土(1.2 mg/kg)上的 Hg 安全阈值要高于我国现行《土壤环境质量标准 GB 15618-1995》的二级标准,表明该标准值对于保障这两种土壤上根菜的生产来说可能过于严格。以往研究报道也得出过类似结论。如杨勇等<sup>[26]</sup>采用温室盆栽试验,以食品安全国家标准为依据,计算得出了北京潮土(pH 7.60)上 Hg 的临界含量为白萝卜 5.1 mg/kg,胡萝卜 3.1 mg/kg。孙芳芳等<sup>[33]</sup>对广东省 10 个城市典型菜地土壤和蔬菜对应采样,依据食品安全国家标准,通过拟合回归方程计算出的土壤 Hg 全量临界值为小白菜 6.5 mg/kg,胡萝卜 9.9 mg/kg,远大于我国现行土壤环境质量二级标准值。此外,徐明飞等<sup>[34]</sup>研究结果表明,在浙江海宁土壤(pH 6.71)添加 Hg 浓度达到 1.97 mg/kg 时,黄瓜、番茄、青菜、萝卜、茼蒿等 Hg 含量均不超标。这些临界浓度与本研究推导出的土壤 Hg 安全阈值不一致的原因可能是供试土壤类型及蔬菜种类或品种差异较大造成的。

必须指出的是,由于 pH 和铝氧化物含量等理化性质显著影响 Hg 在土壤-植物系统中的迁移<sup>[34]</sup>,具有不同理化性质的红壤和潮土,其安全阈值也存在一定差异;比起田间实际污染土壤,外源汞盐的添加以及温室盆栽的试验方法很有可能促进了根菜对 Hg 的富集,在本试验结果广泛应用之前还需要在田间条件下进一步验证。

#### 4 结论

1) 在我国《土壤环境质量标准 GB 15618-1995》二级标准值 2 倍范围内的 Hg 污染土壤上,综合考虑可食部位产量以及 Hg 含量超标情况,除扬花萝卜、三红八寸参、齐头黄胡萝卜和鲁引 1 号马铃薯外,其他根菜品种均可种植于红壤上;而对于潮土,除扬花萝卜外,其他品种均可种植。

2) 利用 Burr 型分布拟合 12 个根菜品种富集 Hg 的 SSD 曲线,推导出了保护 95% 的品种不超过食品安全国家标准的 HC5 值,与现行 GB 15618-1995 二级标准值相比,本研究推导的根菜土壤 Hg 安全阈值至少在供试的红壤和潮土上均可适当放宽。

#### 参考文献:

- [1] Kabata-Pendias A. Trace Elements in Soils and Plants[M]. Boca Raton, FL, USA: CRC Press, 2011
- [2] Lin Y, Vogt R, Larssen T. Environmental mercury in China: a review[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2012, 31(11): 2 431-2 444
- [3] Li P, Feng XB, Yuan XB, Chan HM, Qiu GL, Sun GX, Zhu YG. Rice consumption contributes to low level methylmercury exposure in southern China[J]. Environment International, 2012, 49: 18-23
- [4] 王擎运, 张佳宝, 赵炳梓, 邓西海, 信秀丽, 陈吉, 钦绳武. 长期施肥对典型壤质潮土中汞的影响[J]. 土壤, 2013, 45(2): 250-256
- [5] Huang B, Wang M, Yan LX, Sun WX, Zhao YC, Shi XZ, Weindorf DC. Accumulation, transfer, and environmental risk of soil mercury in a rapidly industrializing region of the Yangtze River Delta, China[J]. Journal of Soils and Sediments, 2011, 11(4): 607-618
- [6] Peng XY, Liu FJ, Wang WX, Ye ZH. Reducing total mercury and methylmercury accumulation in rice grains through water management and deliberate selection of rice cultivars[J]. Environmental Pollution, 2012, 162: 202-208
- [7] Rodrigues SM, Henriques B, Reis AT, Duarte AC, Pereira E, Römkens PFAM. Hg transfer from contaminated soils to plants and animals[J]. Environmental Chemistry Letters, 2012, 10(1): 61-67
- [8] 曾希柏, 李莲芳, 梅旭荣. 中国蔬菜土壤重金属含量及来源分析[J]. 中国农业科学, 2007, 40(11): 2 507-2 517
- [9] 周启星, 王毅. 我国农业土壤质量基准建立的方法体系研究[J]. 应用基础与工程科学学报, 2012, 20(S1): 38-44
- [10] Luo CL, Liu CP, Wang Y, Liu X, Li FB, Zhang G, Li XD. Heavy metal contamination in soils and vegetables near an e-waste processing site, south China[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 186(1): 481-490
- [11] Luo L, Ma YB, Zhang SZ, Wei DP, Zhu YG. An inventory of trace element inputs to agricultural soils in China[J]. Journal of Environmental Management, 2009, 90(8): 2 524-2 530
- [12] Meng B, Feng XB, Qiu GL, Wang DY, Liang P, Li P, Shang LH. Inorganic mercury accumulation in rice (*Oryza sativa* L.)[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2012, 31(9): 2 093-2 098
- [13] Niu ZC, Zhang XS, Wang S, Ci ZJ, Kong XR, Wang ZW. The linear accumulation of atmospheric mercury by vegetable and grass leaves: potential biomonitors for atmospheric mercury pollution[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2013, 20(9): 6 337-6 343
- [14] Heemsbergen DA, Warne MStJ, Broos K, Bell M, Nash D, McLaughlin M, Whatmuff M, Barry G, Pritchard D, Penney N. Application of phytotoxicity data to a new Australian soil quality guideline framework for biosolids[J]. Science of the Total Environment, 2009, 407(8): 2 546-2 556
- [15] Smolders E, Oorts K, Van Sprang P, Schoeters I, Janssen CR, McGrath SP, McLaughlin MJ. Toxicity of trace metals

- in soil as affected by soil type and aging after contamination: Using calibrated bioavailability models to set ecological soil standards[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2009, 28(8): 1 633–1 642
- [16] 吴丰昌, 冯承莲, 张瑞卿, 李玉爽, 杜东阳. 我国典型污染物水质基准研究[J]. *中国科学: 地球科学*, 2012, 42(5): 665–672
- [17] 杜建国, 赵佳懿, 陈彬, 陈明茹, 周通, 俞炜炜, 马志远, 胡文佳. 应用物种敏感性分布评估重金属对海洋生物的生态风险[J]. *生态毒理学报*, 2013, 8(4): 561–570
- [18] 张瑞卿, 吴丰昌, 李会仙, 冯承莲, 郭广慧. 应用物种敏感度分布法研究中国无机汞的水生生物水质基准[J]. *环境科学学报*, 2012, 32(2): 440–449
- [19] Hough RL, Breward N, Young SD, Crout NMJ, Tye AM, Moir AM, Thornton I. Assessing potential risk of heavy metal exposure from consumption of home-produced vegetables by urban populations[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2004, 112(2): 215–221
- [20] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000
- [21] Posthuma L, Traas TP, Suter GW. General introduction to species sensitivity distributions. In: Posthuma L, Traas TP, Suter GW. (eds), *Species Sensitivity Distributions in Ecotoxicology*[M]. Boca Raton, FL, USA: CRC Press, 2002, 3–9
- [22] Shao Q. Estimation for hazardous concentrations based on NOEC toxicity data: An alternative approach[J]. *Environmetrics*, 2000, 11(5): 583–595
- [23] Wheeler JR, Grist EPM, Leung KMY, Morritt D, Crane M. Species sensitivity distributions: data and model choice[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2002, 45: 192–202
- [24] 王印, 王军军, 秦宁, 吴文婧, 朱樱, 徐福留. 应用物种敏感性分布评估 DDT 和林丹对淡水生物的生态风险[J]. *环境科学学报*, 2009, 29(11): 2 407–2 414
- [25] Hose GC, Van den Brink PJ. Confirming the species-sensitivity distribution concept for endosulfan using laboratory, mesocosm, and field data[J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2004, 47(4): 511–520
- [26] 杨勇, 李花粉, 欧阳喜辉, 张敬锁, 赵婴荣. 汞在胡萝卜和白萝卜可食部位的富集规律研究[J]. *农业环境科学学报*, 2007, 26(1): 156–159
- [27] Li B, Shi JB, Wang X, Meng M, Huang L, Qi XL, He B, Ye ZH. Variations and constancy of mercury and methylmercury accumulation in rice grown at contaminated paddy field sites in three Provinces of China[J]. *Environmental Pollution*, 2013, 181: 91–97
- [28] 王小庆. 中国农业土壤中铜和镍的生态阈值研究[D]. 北京: 中国矿业大学, 2012
- [29] Organization for Economic Cooperation and Development. *Guidance Document for Aquatic Effect Assessment*[R]. Paris: OECD, 1995
- [30] Australian and New Zealand Environment and Conservation Council and Agriculture and Resource Management Council of Australia and New Zealand (ANZECC and ARMCANZ). *Australian and New Zealand Guidelines for Fresh and Marine Water Quality*[R]. Canberra: ANZECC& ARMCANZ, 2000
- [31] 雷炳莉, 黄圣彪, 王子健. 生态风险评估理论和方法[J]. *化学进展*, 2009, 21(2/3): 350–358
- [32] 金小伟, 王业耀, 王子健. 淡水水生态基准方法学研究: 数据筛选与模型计算[J]. *生态毒理学报*, 2014, 9(1): 1–13
- [33] 孙芳芳, 文典, 王富华, 刘香香, 王其枫, 王旭, 耿安静. 典型菜地土壤汞在小白菜和胡萝卜可食部位的富集规律[J]. *生态环境学报*, 2012, 21(9): 1 630–1 634
- [34] 徐明飞, 郑纪慈, 阮美颖, 王钢军, 张永志, 俞林火. 不同类型蔬菜重金属(Pb, As, Cd, Hg)积累量的比较[J]. *浙江农业学报*, 2008, 20(1): 29–34
- [35] Ding CF, Zhang TL, Li XG, Wang XX. Major controlling factors and prediction models for mercury transfer from soil to carrot[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2014, 14(6): 1 136–1 146

## Food Safety Thresholds of Mercury for Two Typical Soils of China ——A Case Study for Rootstalk Vegetables

DING Chang-feng<sup>1</sup>, LI Xiao-gang<sup>1</sup>, WANG Xing-xiang<sup>1,2\*</sup>

(1 Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2 Jiangxi Key Laboratory of Ecological Research of Red Soil, Ecological Experimental Station of Red Soil, Chinese Academy of Sciences, Yingtan, Jiangxi 335211, China)

**Abstract:** In this study, twelve cultivars of widely cropped rootstalk vegetables (4 cultivars each for radish, carrot and potato) and two typical soils (red soil and fluvo-aquic soil) were selected to study the sensitivity differences for mercury (Hg) through a greenhouse pot experiment. Two Hg addition treatments were applied, including low (equal to the national soil limit for Hg), and high (two folds of the soil limit for Hg) additions according to the second grade soil (the highest allowable soil heavy metal concentration for vegetable production; 0.3, 0.5, and 1.0 mg/kg for soils with pH<6.5, 6.5<pH<7.5, and pH>7.5) of the Chinese Soil Environmental Quality Standard. The soil thresholds were then derived using species sensitivity distribution (SSD). The results indicated that biomass of edible part under Hg exposures varied with cultivars. Under high Hg addition treatment, Hg concentration in carrot cultivar Three red 8-inch grown in red soil, none in fluvo-aquic soil, exceeded the food safety standard (0.01 mg/kg). Cultivar consistently exhibited the largest effect on the Hg concentration in edible part compared with soil type. The SSD curves for Hg were fitted with Burr III distribution based on the bioconcentration factor (ratio of Hg concentration in plant to that in soil) of the twelve cultivars. The 5% hazardous concentrations (HC5) were then derived inversely from the food safety standard. The Hg thresholds for red soil and fluvo-aquic soil were 0.53 and 1.2 mg/kg, respectively. This work provides an important reference for the revision of the soil environmental quality standard for heavy metals in China.

**Key words:** Rootstalk vegetables; Red soil; Fluvo-aquic soil; Mercury; Food safety threshold