

高 艺, 郑向群, 杨 波. 不同类型土壤-小白菜中 Hg 转移的主控因素和预测模型[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(11): 2532–2540.

GAO Yi, ZHENG Xiang-qun, YANG Bo. Major controlling factors and prediction models of Hg transfer from different soils to *Brassica chinensis*[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(11): 2532–2540.

不同类型土壤-小白菜中 Hg 转移的主控因素和预测模型

高 艺, 郑向群*, 杨 波

(农业农村部环境保护科研监测所, 天津 300191)

摘 要:为研究 Hg 的生物有效性、移动性和转移特征对环境和食品安全的重要性,采集全国 18 种不同理化性质的土壤,利用温室实验,以小白菜为研究对象,通过添加外源 Hg,研究 Hg 从土壤到小白菜的转移特征,探索影响 Hg 生物有效性的主要影响因子并建立预测模型。结果表明:不同土壤理化性质、不同浓度 Hg 处理对小白菜生长表现出多样性,或促进(黄棕壤、黑土、垆土、潮土)、或抑制(灰漠土、湖南水稻土)、或没有显著影响(红壤、砖红壤)。采用逐步多元回归分析并建立了预测模型用于测定小白菜地上可食部分的 Hg 生物富集因子(BCF)和土壤性质如 pH、有机质(OM)、阳离子交换量(CEC)、总氮(TN)、总钾(TK)、铁铝氧化物之间的相关性。预测模型表明:pH 和 OM 是影响 Hg 从土壤转移到小白菜中两个最关键的因素。

关键词:小白菜;Hg;土壤类型;控制因素;预测模型

中图分类号:X171.5 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2018)11-2532-09 doi:10.11654/jaes.2018-1144

Major controlling factors and prediction models of Hg transfer from different soils to *Brassica chinensis*

GAO Yi, ZHENG Xiang-qun*, YANG Bo

(Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Tianjin 300191, China)

Abstract: The bioavailability, mobility and transfer characteristics of Hg are critical to the environment and food safety. We conducted a greenhouse study, using *Brassica chinensis* and 18 soils, to investigate the uptake of Hg by plants and to construct a model for predicting the main factors that influence Hg bioavailability. The results showed that the different soil physical and chemical properties and different concentrations of Hg treatment showed diversity in the growth of *Brassica chinensis*, or promoted (yellow brown soil, black soil, bauxite, fluvo-aquic soil), or inhibited (grey desert soil, Hunan paddy soil), or no significant impact (red soil, brick red soil). A stepwise multiple regression analysis was used to establish a predictive model for the determination of the correlation between Hg bioconcentration factor (BCF) and soil properties such as pH, organic matter (OM), cation exchange capacity (CEC), total nitrogen (TN), total potassium (TK) and iron-aluminum oxides. The predictive model shows that pH and OM are the two most important factors that affect the transfer of Hg from soil to *Brassica chinensis*.

Keywords: *Brassica chinensis*; Hg; soil type; controlling factor; prediction mode

Hg 是一种毒性极强的污染物,会造成全球环境和人类健康风险^[1]。作为全球污染物关注的重点,Hg 是最毒污染物之一,它可通过生物积累和生物识别机制导致不利的生态和毒理学影响^[2]。高等植物中的

Hg 积累导致生物量减少和细胞功能改变,这可能导致相关的人类健康风险^[3]。

蔬菜是人类主要食物来源之一,蔬菜 Hg 污染日益受到人们的关注^[4]。胡昌弟等^[5]对湖南省部分地区

收稿日期:2018-09-06 录用日期:2018-10-23

作者简介:高 艺(1994—),男,安徽合肥人,硕士研究生,研究方向为农业环境学。E-mail:17775399050@163.com

*通信作者:郑向群 E-mail:zhengxiangqun@126.com

基金项目:国家重点研发计划项目(2016YFD0800400)

Project supported: The National Key R&D Program of China(2016YFD0800400)

蔬菜基地进行抽检,其中浏阳、株洲抽检的21批蔬菜中Hg、As、Pb全部超标。郑顺安等^[6]深入研究后发现叶菜类蔬菜对重金属Hg的富集一般要大于根茎类和茄果类,在叶菜类中又以小白菜对Hg的富集作用较强。刘泓等^[7]综合评价了福州市郊蔬菜地土壤Hg污染,结果表明福州市郊蔬菜地土壤Hg平均含量为 $0.79 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,土壤Hg含量超标率达77%。程炯等^[8]在福建省沿海地区不同用地土壤重金属污染研究中发现;Hg是最严重的菜园地污染重金属。曾希伯等^[9]对中国不同类型的菜地土壤Hg含量进行分析,结果表明工矿/污灌菜地土壤Hg含量最高,平均含Hg量达 $2.36 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。另外,考虑到小白菜在我国栽培十分广泛,南北各地都有分布,因此选择小白菜作为本次试验的研究对象。

植物吸收金属的能力主要通过测定植物的重金属含量或从土壤到植物的金属转移因子来评估^[10]。从土壤到植物的Hg转移因子主要取决于其在土壤中的生物有效性。土壤重金属生物有效性受到重金属元素形态和环境因子的影响,也与土壤理化性质如pH、有机物(OM)含量、土壤质地、阳离子交换量(CEC)以及Fe、Al氧化物和硫酸盐含量有很大关系^[11]。已有学者提出仅根据重金属总浓度进行风险评估通常会导致对实际风险评估的不准确^[12]。土壤重金属总量可以反映土壤污染状况,但不足以预测重金属在土壤-蔬菜系统中的迁移转化及通过食物链对人体造成的健康风险。因此风险评估应考虑重金属的生物有效性而不是仅考虑重金属的总含量。目前,针对农业的大多数土壤质量标准没有充分考虑土壤性质对作物吸收汞效率的影响,并且各标准在不同国家之间有很大差异^[13]。之前的研究通常集中在Hg的土壤-植物转移微观特征,然而这些研究中的土壤类型和取样区域通常仅限于较小的范围,而我国是一个跨越了热带气候带、亚热带气候带和温带气候带等5种气候类型的国家,主要的土壤发生类型可概括为红壤、棕壤、褐土、黑土、栗钙土、漠土、潮土(包括砂姜黑土)、灌淤土、水稻土、湿土(草甸、沼泽土)、盐碱土、岩性土和高山土等12系列,因此进一步开展Hg在土壤-蔬菜系统中的迁移转化研究,并根据结果开发预测模型,是评估复杂土壤类型中Hg污染风险的关键^[14]。因此,本研究选取全国具有代表性的18种土壤类型,通过对土壤添加外源Hg,并种植蔬菜(小白菜),探究不同土壤中控制小白菜吸收累积Hg的主要因素,推导出的适用于各种土壤环境的Hg转移模

型将会具有更广泛的代表性。

1 材料与方法

1.1 土壤样品

在全国各地采集了18种不同理化性质的土壤,涵盖了10种不同土壤类型。每个样本点使用不锈钢铲采取土壤剖面顶部20 cm土壤样品,将土壤彻底混合带回实验室后室温下风干,研磨过2 mm筛,用于小白菜种植。各理化性质采用常规分析方法测定。18个土壤样品的物理和化学特征如表1所示。

1.2 实验设计

盆栽实验在天津市农业农村部环境保护科研监测所大棚内进行。外源Hg[介质为 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$]添加设置3个处理:对照处理(CK),不向土壤中添加外源Hg;低Hg处理,将 0.3 、 0.5 、 $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Hg分别加入 $\text{pH} < 6.5$ 、 $6.5 < \text{pH} < 7.5$ 和 $\text{pH} > 7.5$ 的土壤中;高Hg处理,分别在酸性、中性和碱性土壤中加入 0.6 、 1 、 $2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Hg。盆栽实验在聚乙烯塑料桶中进行,每盆 5 kg 土。按设计浓度添加外源Hg溶液后,保持75%的田间持水量,置于玻璃温室老化90 d。为了确保小白菜的正常生长和发育并排除营养缺乏的可能影响,播种前所有处理施用相同量的氮、磷、钾底肥,尿素 $0.15 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ $0.05 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 K_2SO_4 $0.10 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。以上供试化学物质都是分析性试剂(AR)等级。将底肥与老化土壤混匀后,选择10颗饱满种子直接播种于桶表层,再覆上一层干土,生长一周后间苗,选择长势茁壮均匀的苗,每盆根据小白菜大小保留3株左右。小白菜生长期隔日添加去离子水。小白菜生长期一般30~35 d,成熟后收获地上部分。供试小白菜为四季小白菜(*Brassica chinensis*),种子购于天津市农科院。盆栽实验设定3个重复。

1.3 土壤与植物分析

老化3个月后,收集土壤样品,风干,研磨过100目筛,土壤中总Hg含量用王水消化(GB/T 22105.1—2008)进行分析。具体方法为称量 0.25 g 土壤样品加入 50 mL 玻璃具塞比色管中,再加入 10 mL 王水静置一夜,添加超纯水定容到 50 mL ,然后置于消煮炉 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 消解,冷却后,取上清液测定其中总Hg含量。

在收获时,小白菜的可食用部分首先用自来水洗涤,然后用尼龙刷在去离子水中轻轻擦洗以除去粘附的土壤,最后用从Milli-Q系统获得的超纯水彻底冲洗。记录鲜质量后将小白菜样品在 $105 \text{ }^\circ\text{C}$ 下杀青30 min,然后置于 $75 \text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥至恒质量。使用Retsch-

表1 供试土壤理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of the tested soil

编号 Number	地区 Area	土壤类型 Soil type	pH	OM/ g·kg ⁻¹	CEC/cmol·kg ⁻¹	AlO ₃ /g·kg ⁻¹	背景值 Background Hg/mg·kg ⁻¹
1	广东江门	红壤	4.91	46.09	18.00	1.37	0.04
2	安徽	黄棕壤	5.29	21.88	14.41	2.86	0.14
3	湖北咸宁	稻旱轮作	5.61	29.48	9.81	1.23	0.11
4	黑龙江海伦	黑土	5.78	54.71	33.41	1.67	0.05
5	海南澄迈	砖红壤	6.07	14.37	10.58	4.97	0.07
6	湖南祁阳	水稻土	6.60	27.61	13.90	2.61	0.12
7	浙江嘉兴	水稻土	6.82	33.43	20.42	0.69	0.07
8	云南大理	黄红壤	6.93	26.52	16.13	1.03	0.07
9	江苏苏州	水稻土	7.44	22.56	18.43	1.05	0.04
10	吉林	黑土	7.92	33.30	28.26	1.26	0.06
11	北京门头沟灵山	褐土	8.09	11.60	19.88	0.56	0.07
12	四川遂宁	棕紫夹沙泥土	8.09	15.13	10.40	0.57	0.04
13	新疆乌鲁木齐	灰漠土	8.17	14.22	10.59	0.58	0.04
14	河北保定	潮土	8.21	7.90	9.50	0.56	0.04
15	陕西	垆土	8.25	14.60	10.54	0.52	0.04
16	河南郑州	潮土	8.35	12.18	10.10	0.52	0.04
17	山西大同	栗钙土	8.39	21.63	17.28	0.61	0.07
18	宁夏	高钙土	8.89	3.31	4.87	0.31	0.04

研磨机(GM200, Germany)将样品粉碎完全后装入自封袋内备用。根据中国国家食品安全标准(GB/T 5009.17—2014)食品中总Hg和有机Hg的测定方法,在高压密封消解容器中用HNO₃:H₂O₂(4:3)消化可食部分,冷却后,取上清液测定其中总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(GSS-27、GSS-28)进行质量控制。测Hg所需玻璃器皿均用20%稀硝酸浸泡24 h以上。

1.4 数据分析

生物富集系数(BCF,也称为转移因子、累积因子、富集因子)用于评估金属从土壤到植物的转移潜力,并可在一定程度上消除区域环境差异^[15]。其计算式为:

$$BCF=C/Q \quad (1)$$

式中:BCF为小白菜的生物富集系数;C、Q分别为小白菜地上可食部分和土壤中Hg含量。

转移方程是Freundlich扩展方程的一种,常被用来分析微量元素在土壤-植物系统内的迁移特征,其计算方程为:

$$\log C=a_0+a_1 \times \text{pH}+a_2 \log Q+\sum a_i \log X_i \quad (2)$$

式中:a为各环境因子系数;X为土壤基本理化性质

(土壤有机质、粒度、土壤阳离子交换量等)。

实验所用数据采用3次重复的平均值+标准差。用统计软件包SPSS 18.0和SigmaPlot 10.0分析数据,采用Origin Pro 9.1进行数据绘图。由于数据为非正态分布,所有数据在分析之前进行对数转换(pH除外)。

2 结果与分析

2.1 18种土壤不同Hg浓度处理对小白菜地上可食部分生物量的影响

不同土壤及Hg浓度处理对小白菜鲜质量的影响不同(图1)。在CK组中,新疆灰漠土小白菜鲜质量最大为52.35 g,海南砖红壤鲜质量最小为0.83 g,平均为16.35 g;低浓度下,新疆灰漠土小白菜鲜质量最大为50.91 g,广东江门红壤鲜质量最低为0.88 g;高浓度下,陕西垆土鲜质量最大为53.64 g,广东江门红壤鲜质量最低为0.58 g。外源重金属Hg处理下,与CK组相比,湖南水稻土、云南黄红壤、新疆灰漠土等土壤环境下,小白菜受重金属浓度变化的影响较为显著,生物量均有下降,其中湖南水稻土、新疆灰漠土高浓度Hg处理下生物量分别下降67.1%、41.1%。而黑龙江黑土、陕西垆土、河南潮土等土壤环境下小白菜

鲜质量显著增加,其中河南潮土低浓度和高浓度处理下分别增加177.1%和314.5%。

2.2 不同土壤类型及 Hg 处理对小白菜 Hg 含量及富集系数的影响

不同土壤及 Hg 处理对小白菜可食部分 Hg 含量影响不同(图 2)。根据中国国家食品卫生标准(GB 2762—2012),蔬菜中总 Hg 的最大限量值为 $0.01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,供试土壤中 CK 处理小白菜 Hg 含量均未超标,低浓度处理有 16.7% 的土壤超标,高浓度处理下有 33.3% 的土壤超标。结果表明,当土壤 Hg 浓度超过土壤标准时,小白菜可食部分的 Hg 浓度不一定超过食品卫生标准。因此,目前的国家土壤质量标准可能高估了小白菜生产的相关风险。其中,CK 土壤中小白菜 Hg 含量最高的是广东江门红壤($0.009 2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$),黑龙江黑土最低($0.006 0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$),CK 土壤中小白菜 Hg 含量平均值为 $0.002 8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。低浓度处理下,Hg 含量最高的是安徽黄棕壤($0.027 5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$),最低值为黑龙江黑土($0.000 2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$),低浓度处理土壤小白菜 Hg 含量平均值为 $0.005 7 \text{ mg} \cdot$

kg^{-1} ,是相应 CK 组的 2 倍。在高浓度处理下,Hg 含量最高为安徽黄棕壤($0.021 5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$),最低值为黑龙江黑土($0.000 4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$),高浓度 Hg 处理土壤小白菜 Hg 含量平均值为 $0.007 0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,是相应 CK 组的 2.5 倍。

外源 Hg 处理下不同类型土壤中小白菜可食部分 Hg 的 BCF 不同(图 3)。由于 CK 处理中土壤背景 Hg 浓度与外源添加相比低得多,大部分土壤中添加外源 Hg 的处理 BCF 显著降低。然而,对于大多数土壤,低 Hg 和高 Hg 处理之间 BCF 的差异可以忽略不计。在 CK 组中,新疆灰漠土对 Hg 的富集能力最强为 0.039 7,湖北咸宁水稻土对 Hg 的富集能力最差为 0.002 7,小白菜的平均 BCF 为 0.013 4。在低 Hg 和高 Hg 处理下,安徽黄棕壤中小白菜对 Hg 的富集能力均最强,分别为 0.108 1 和 0.444 3,而黑龙江黑土中小白菜对 Hg 的富集能力均最差,分别为 0.000 7 和 0.001 2。低 Hg 处理下小白菜的平均 BCF 为 0.018 3,高 Hg 处理下为 0.015 1。广东江门红壤(pH=4.91)和宁夏高钙土(pH=8.89)两种土壤虽然 pH 相差 3.98,但 BCF 差异不显著。这可能是由于两土壤 OM($46.32 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $3.31 \text{ g} \cdot$

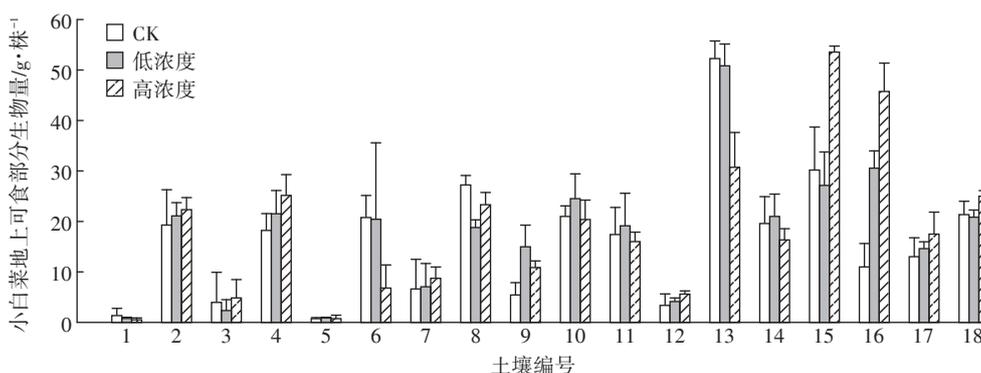


图 1 18 种土壤不同 Hg 浓度处理下小白菜的地上可食部分生物量

Figure 1 Biomass of edible parts of *Brassica chinensis* on the ground under different Hg treatments in 18 soils

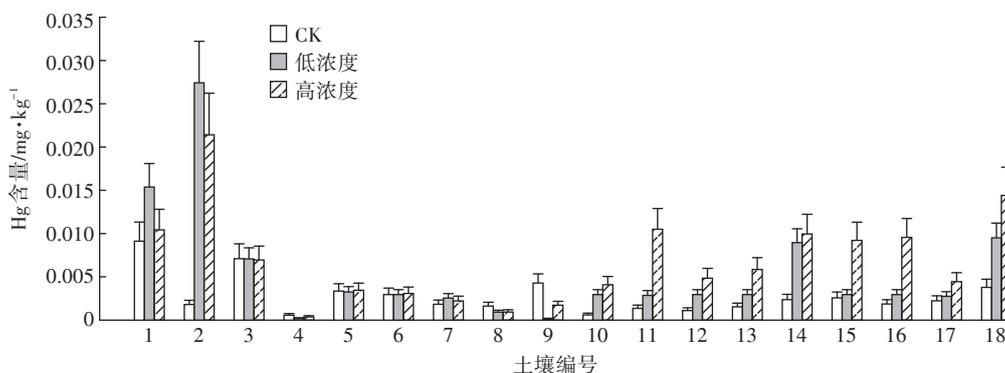


图 2 不同 Hg 浓度处理下小白菜地上可食部分的 Hg 含量

Figure 2 The content of Hg in edible parts of *Brassica chinensis* under different Hg treatments

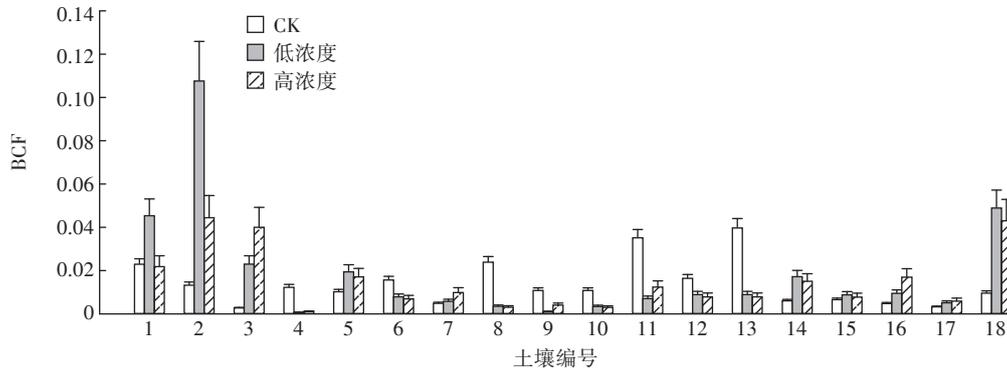


图3 不同Hg浓度处理下小白菜地上可食部分的生物富集系数

Figure 3 Bioconcentration factors in edible part on the ground of *Brassica chinensis* under different Hg treatments

kg^{-1})、黏粒(39.94%和12.52%)和游离的铝氧化物($1.37 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $0.31 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$)之间的差异所造成的。

2.3 Hg从土壤转移到小白菜的预测模型

模型的预测可以很好地体现土壤理化性质对叶菜富集Hg的影响,为今后土壤-叶菜重金属阈值研究提供了基础。利用SPSS 18.0逐步回归,拟合18种土壤理化性质(pH、OM、CEC、 AlO_3 、TN、TK、黏粒等)和小白菜生物量与小白菜BCF的关系,结果如表2。

可以看出,logBCF与土壤的pH和OM呈显著的负相关。其他因子如CEC、EC、 AlO_3 等未能显著改善方程性能因此将其排除。通过将测量的小白菜BCF和相应计算得出的BCF作图来确定预测模型的准确度(图4)。模型1和模型2预测和测量的BCF值之间的比率都在2倍的间隔内并且接近1:1的关系,但

模型1相比模型2有更多的点落在95%的置信区间内,因此我们选取模型1作为最优的预测模型。

3 讨论

本研究中全国18种土壤上种植的小白菜在CK土壤中Hg含量全未超标,低浓度处理下,有16.7%的土壤中小白菜Hg含量超标,高浓度处理下,有33.3%超标。但是未超标的土壤中如湖南水稻土和新疆灰漠土等,在高Hg条件下,小白菜的生物量显著下降,表明Hg污染会在一定程度上诱导地上部产生生理毒害作用。土壤Hg污染对小白菜的毒性机制之一是产生氧化胁迫,当Hg的浓度过高时,小白菜体内的膜脂过氧化加剧,膜结构受损程度加深,此外高Hg环境下,Hg进入小白菜体内之后与巯基结合,能直接降低

表2 小白菜Hg的富集系数逐步回归方程

Table 2 Stepwise regression equation for the enrichment factor of Hg in *Brassica chinensis*

元素 Element	处理 Type	最优逐步回归方程 Optimal stepwise regression equation	n	R ²	P
Hg	低浓度	$\log\text{BCF}=3.248-0.394\text{pH}-1.915\log\text{OM}$	18	0.579	<0.01
	高浓度	$\log\text{BCF}=2.174-0.297\text{pH}-1.593\log\text{OM}$	18	0.62	<0.01

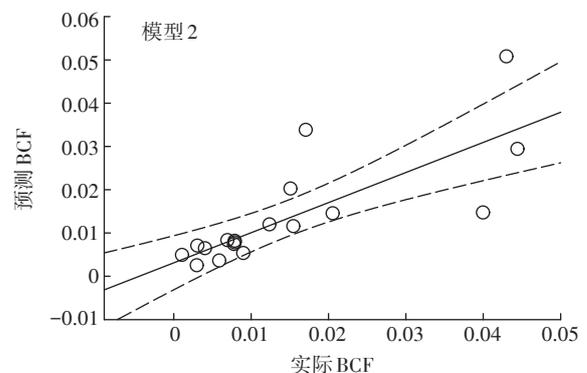
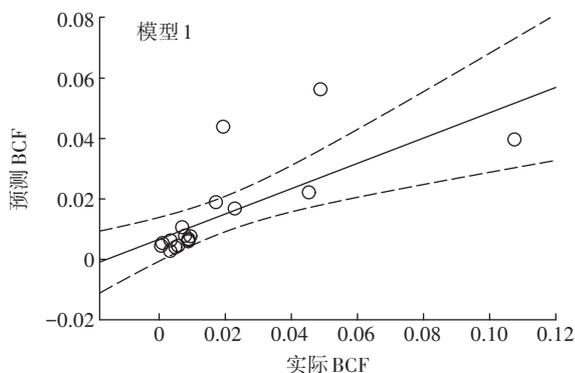


图4 模型1和模型2实测BCF和预测BCF之间的相关性

Figure 4 Correlation between model 1 and model 2 measured BCF and predicted BCF

小白菜体内的抗氧化酶活性,使小白菜出现了肉眼可见的毒害作用。在黑龙江海伦黑土和浙江嘉兴土等未超标土壤上,添加Hg没有效果,甚至刺激了小白菜的生长,可能原因是小白菜在低浓度Hg胁迫下应激产生保护作用,通过加速生理生化活动,产生大量的代谢产物,低剂量的Hg可提高小白菜体内的过氧化氢酶和酸性磷酸酶等的活性从而促进植物的生长^[16]。Pérez-Sanz等^[17]也发现了类似的结果,他们在两种土壤上种植白玉草后发现外源添加Hg对植物没有显著影响,低Hg和高Hg处理之间植物生长没有显著差异。另外,CK处理和高低浓度Hg处理下,红壤的小白菜生物量都是最低,Ding等^[10]在江西红壤和山东潮土上种植根茎类蔬菜的研究中也有类似结论,红壤上4个胡萝卜品种的生物量全低于潮土。这可能是因为在酸性土壤中矿质元素铝的毒害和磷、钙、镁的缺乏限制了作物的生长,在酸性条件下(pH<5)原固定于晶格中的铝可逐渐解离并以离子态Al³⁺的形式释放到溶液中,在小白菜幼苗期间抑制根细胞的伸长与分裂,影响根系发育和对水分的吸收,从而对小白菜地上部分产生抑制作用。这些研究结果表明,与其他易于转移的重金属如Cd相比,Hg可能更加倾向于生态风险评估而不是对受Hg污染的农业土壤中生长的小白菜进行食品安全评估。未来需要更多毒理学实验来进一步探索与Hg植物毒性相关的土壤因素。

土壤中重金属的生物有效性对植物吸收和积累的重要性要超过土壤中总的金属浓度^[18]。大量研究表明,许多因素会影响土壤中重金属的生物有效性,包括土壤pH、OM、CEC、作物栽培品种和植物年龄。不同添加Hg水平下小白菜可食部分Hg含量与土壤pH及BCF与OM、AlO₃、CEC的关系如图5、图6所示。由图5可知,当6.5<pH<7.5时,随着pH的上升,小白

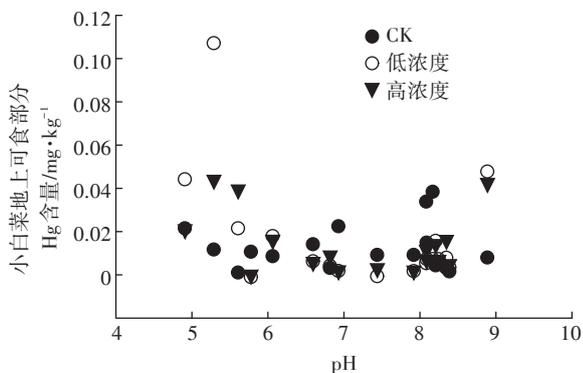


图5 pH对小白菜地上可食部分Hg含量的影响

Figure 5 Effect of pH on the content of Hg in edible parts of *Brassica chinensis*

菜可食部分Hg含量呈降低趋势,而当pH<6.5和pH>7.5时,则呈现非线性关系。土壤pH通常被称为主土壤变量,因为它控制金属固相的溶解和沉淀、金属离子的络合和酸碱反应以及金属吸附^[19]。pH变化的直接影响是它对土壤溶液中Hg形态的影响,土壤酸化导致简单的离子态的Hg溶解增加,以及生物利用率的相应增加^[20]。pH不仅通过影响重金属化合物在土壤溶液中的溶解度从而影响重金属的行为,还可通过影响土壤颗粒表面交换性能而影响其有效性。一般来说,酸度较高即pH越低的土壤,越有利于Hg化合物的溶解,土壤Hg的生物有效性越高。土壤pH值增

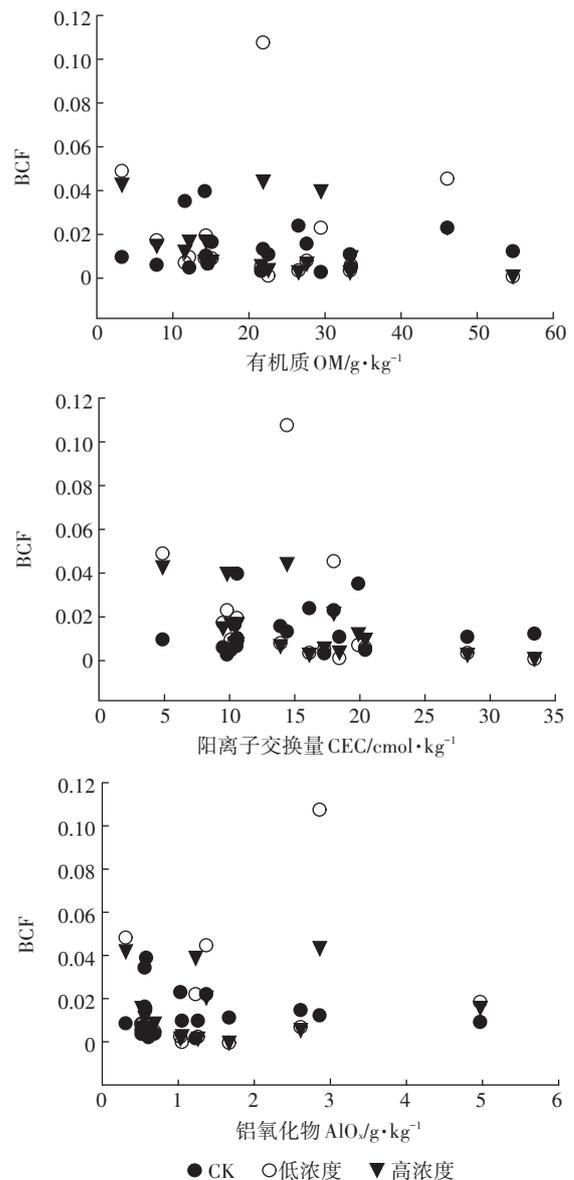


图6 OM、CEC、AlO₃对小白菜BCF的影响

Figure 6 Effect of OM, CEC and AlO₃ on BCF of *Brassica chinensis*

高,土壤固相 Hg 的吸附量和吸附能力加强,生成沉淀,从而 Hg 的生物有效性降低^[21]。有关学者研究指出,在酸性条件(pH=3~5)下,由于 Hg 的氢氧化物形式比 HgCl₂ 形式更易被吸附, Hg 的氢氧化物浓度随 pH 增大而呈指数升高,土壤中吸附的 Hg²⁺ 含量提高,土壤 Hg 的生物有效性降低^[22]。但也有学者^[23]表明,在 pH>8 条件下, Hg²⁺ 与 OH⁻ 形成的络合物溶解度很大,提高了 Hg 的迁移率。

从图 6 可以看出,外源添加高、低浓度 Hg 的土壤中,黑龙江黑土对小白菜的 BCF 都为最低,这与其土壤中有有机质含量最高有很大关系。有机质对 Hg 具有较强的富集能力,有研究表明,土壤有机质增加 1%, Hg 的固定率提高 30%^[24]。土壤有机质组成中与 Hg 结合的主要是腐殖质,尽管土壤中腐殖质含量很低,但与 Hg 元素有极强的螯合力,因此对土壤中的 Hg 表现出极大的亲合性^[25]。AlO₃、CEC 与小白菜的 BCF 之间没有显著的相关性,表明这些因素对 Hg 的生物有效性的影响较小。本研究中,在低 pH 酸性土壤观察到的 BCF 平均要高于在碱性土壤上的 BCF,而在有机质含量最高的黑龙江黑土上得到了最低的 BCF 值,这些发现与之前的结果一致, Ding 等^[10]得出了 21 个土壤上土壤 Hg 浓度、pH 值和 AlO₃ 含量是对胡萝卜中 Hg 浓度直接影响的三个最重要的变量。

土壤矿物是土壤最基本的物质成分,一般约占干物质质量的 95% 以上,是土壤最基本的物质成分。不同土壤类型对 Hg 吸附能力为黏土>壤土>砂土。典型的土壤矿物吸附剂主要有黏土矿物和铁锰氧化物。黏土矿物对 Hg 的吸附能力为伊利石>蒙脱石>高岭石。西班牙 Almadén 汞矿区炉渣中的 Hg 与 Fe-Mn 之间存在正相关性,反映了汞与铁锰氧化物的结合^[26]。此外硫化物还是良好的汞吸附剂, Hg²⁺ 甚至能夺取土壤中 FeS 或 CaS 中的 S²⁻ 生成稳定的 HgS。Hg²⁺ 是参与土壤吸附解析的最主要形态,研究表明^[23] Hg²⁺ 对 S²⁻ 以及有机配体的还原性巯基团有很强的亲和性,可形成稳定的复合物,降低 Hg 的生物有效性。

制定科学合理的 Hg 污染土壤管理策略最重要的是如何估算人类从作物消耗中摄入的 Hg。为此,开发描述从土壤到作物的 Hg 转移模型至关重要。目前已经开发出经验模型和机械模型来描述土壤到作物的重金属转移过程^[27]。自由离子活动模型^[28]和生物配体模型^[29]等由于提取分析土壤溶液方法复杂并且尚未标准化、植物毒性终点不确定等在实际应用当中仍需要进一步改进。而 Freundlich 型土壤-植物转移关系的一个优点是其简单性和适用性。大多数方程可使用土壤调查中获得变量,例如总金属含量、pH、OM 或 Fe/Al 氧化物。但是,这些方程不可用于金属浓度超出回归分布范围的土壤^[30]。

在本研究中,通过多级逐步回归研究了土壤中小白菜的两个添加水平的预测模型,以检测小白菜吸收 Hg 与土壤 pH、OM、CEC 和 AlO₃ 之间的关系。在不同的 Hg 水平下,模型 1 和模型 2 之间没有显著差异。其他研究者先前也采用了类似的预测方法,通常应用对数转换的 Freundlich 模型,如表 3。Ding 等^[10]研究了 21 种全国土壤中 Hg 在胡萝卜中的积累和转移以及胡萝卜与土壤 Hg 含量与土壤总 Hg 含量、pH、AlO₃ 的关系。Hu 等^[31]研究了从广泛的我国土壤到玉米粒(栽培品种郑单 958)的 Hg 转移特征,结果表明,土壤 pH 值是影响土壤中 Hg 向玉米粒转移的最重要因素。杨玉峰等^[32]研究中国长江三角洲快速工业化地区土壤 Hg 在水稻中的积累和转移,以及水稻 Hg 含量与土壤总 Hg 浓度、pH、OM 的关系,结果表明水稻 Hg 含量与土壤 pH、OM 显著相关。而 Rodrigues 等^[33]研究 9 种植物 Hg 含量与土壤中 Hg 含量和 pH 并无明显相关性,可能是这 9 种植物来自同一矿区,土壤的 pH 值范围太窄。

本研究中的预测模型可用于通过小白菜消耗来计算区域人类对 Hg 的吸收暴露。除了土壤中 Hg 的有效性之外,在处理风险评估时还需要考虑蔬菜品种之间的差异^[34]。本实验的结果对田间条件的评价和对不同品种的适应仍需要进一步研究。

表 3 文献中 Hg 从土壤转移到植物中的预测模型

Table 3 Predictive models for the transfer of mercury from soil to plants in the literature

参考文献 Reference	预测模型 Prediction model
[10]	$Hg_{\text{carrot}} = 0.52 \log Hg_{\text{soil}} - 0.06 \text{pH} - 0.64 \log AlO_3 - 1.05$, $n=63$, $R^2=0.81$
[31]	$\log BCF = -0.094 \text{pH} - 0.644$, $n=18$, $R^2=0.814$
[32]	$Hg_{\text{rice}} = 36.43 + 0.04 Hg_{\text{soil}} - 4.10 \text{pH} + 0.14 OM$, $n=56$, $R^2=0.44$
[33]	$\log Hg_{\text{grc}} = 0.28 \log Hg_{\text{soil}}$, $n=11$, $R^2=0.40$

4 结论

(1)不同土壤理化性质、不同浓度Hg处理对小白菜生长表现出多样性,或促进(黄棕壤、黑土、垆土、潮土)、或抑制(灰漠土、湖南水稻土)、或没有显著影响(红壤、砖红壤)。

(2)通过逐步回归分析得出,pH和OM是影响Hg从土壤转移到小白菜中最重要的两个变量。酸性土壤安徽黄棕壤表现出最高的BCF,而有机质含量最高的黑龙江黑土在21种土壤中表现出最低的BCF。

参考文献:

- [1] 孟其义,钱晓莉,陈 森,等.稻田生态系统Hg的生物地球化学研究进展[J].生态学报,2018,37(5):1556-1573.
MENG Qi-yi, QIAN Xiao-li, CHEN Miao, et al. Biogeochemical cycle of mercury in rice paddy ecosystem: A critical review[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2018, 37(5): 1556-1573.
- [2] Beckers F, Rinklebe J. Cycling of mercury in the environment: Sources, fate, and human health implications: A review[J]. *Critical Reviews in Environmental Science & Technology*, 2017, 47(10): 693-794.
- [3] Malar S, Sahi S V, Favas P J C, et al. Assessment of mercury heavy metal toxicity-induced physicochemical and molecular changes in *Sesbania grandiflora* L.[J]. *International Journal of Environmental Science & Technology*, 2015, 12(10): 3273-3282.
- [4] 崔晓峰,李淑仪,丁效东,等.珠江三角洲地区典型菜地土壤与蔬菜重金属分布特征研究[J].生态环境学报,2012,21(1):130-135.
CUI Xiao-feng, LI Shu-yi, DING Xiao-dong, et al. Contents of heavy metals in soil and vegetables at typical vegetable plot in the Pearl River Delta[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2012, 21(1): 130-135.
- [5] 胡昌弟,吴志华,李拥兵,等.湖南省蔬菜质量现状分析及其治理对策[J].湖南农业科学,2003(5):12-14.
HU Chang-di, WU Zhi-hua, LI Yong-bing, et al. Analysis of the current situation of vegetable quality in Hunan Province and its management countermeasures[J]. *Hunan Agricultural Sciences*, 2003(5): 12-14.
- [6] 郑顺安,韩允垒,郑向群.天津污灌区内气态汞的污染特征及在叶菜类蔬菜中的富集[J].环境科学,2014,35(11):4338-4344.
ZHENG Shun-an, HAN Yun-lei, ZHENG Xiang-qun. Concentrations of mercury in ambient air in wastewater irrigated area of Tianjin City and its accumulation in leafy vegetables[J]. *Environmental Science*, 2014, 35(11): 4338-4344.
- [7] 刘 泓,熊德中,方惠云.福州市郊蔬菜地土壤汞、铜污染综合评价[J].中国生态农业学报,2005,13(4):147-149.
LIU Hong, XIONG De-zhong, FANG Hui-yun. Comprehensive evaluation of Cu and Hg pollution of soil in vegetable farms in suburb of Fuzhou[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2005, 13(4): 147-149.
- [8] 程 炯,吴志峰,刘 平,等.福建沿海地区不同用地土壤重金属污染及其评价[J].土壤通报,2004,35(5):639-642.
CHENG Jiong, WU Zhi-feng, LIU Ping, et al. Pollution of soil heavy metals and its evaluation with various land utilization in a coastal area of Fujian Province[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2004, 35(5): 639-642.
- [9] 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):2507-2517.
ZENG Xi-bai, LI Lian-fang, MEI Xu-rong. Heavy metal content in soils of vegetable-growing lands in China and source analysis[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2007, 40(11): 2507-2517.
- [10] Ding C F, Zhang T L, Li X G, et al. Major controlling factors and prediction models for mercury transfer from soil to carrot[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2014, 14(6): 1136-1146.
- [11] 潘胜强,王 铎,吴 山,等.土壤理化性质对重金属污染土壤改良的影响分析[J].环境工程,2014,31(增刊):600-603,633.
PAN Sheng-qiang, WANG Duo, WU Shan, et al. Impact of soil properties on improvement of heavy metal contaminated soil[J]. *Environmental Engineering*, 2014, 31(Suppl): 600-603, 633.
- [12] Meena R, Datta S P, Golui D, et al. Long-term impact of sewage irrigation on soil properties and assessing risk in relation to transfer of metals to human food chain[J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2016, 23(14): 14269-14283.
- [13] Brand E, Lijzen J, Peijnenburg W, et al. Possibilities of implementation of bioavailability methods for organic contaminants in the Dutch Soil Quality Assessment Framework[J]. *Hazard Mater*, 2013, 261: 833-839.
- [14] Gimbert F, Perrier F, Caire A L, et al. Mercury toxicity to terrestrial snails in a partial life cycle experiment[J]. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2016, 23(4): 3165-3175.
- [15] Al-Hwaiti M, Al-Khashman O. Health risk assessment of heavy metals contamination in tomato and green pepper plants grown in soils amended with phosphogypsum waste materials[J]. *Environmental Geochemistry & Health*, 2015, 37(2): 287-304.
- [16] 陈礼洪,赵康平,蒋柱武,等.土壤汞污染对油菜的氧化胁迫效应[J].环境化学,2015,34(2):241-246.
CHEN Li-hong, ZHAO Kang-ping, JIANG Zhu-wu, et al. Oxidative stress induced by mercury contaminated soil on *Brassica juncea*[J]. *Environmental Chemistry*, 2015, 34(2): 241-246.
- [17] Pérez-Sanz A, Millán R, Sierra M J, et al. Mercury uptake by *Silene vulgaris*, grown on contaminated spiked soils[J]. *Journal of Environmental Management*, 2012, 95(Suppl): 233-237.
- [18] 胡雪芳,田志清,梁 亮,等.不同改良剂对铅镉污染农田水稻重金属积累和产量影响的比较分析[J].环境科学,2018,39(7):3409-3417.
HU Xue-fang, TIAN Zhi-qing, LIANG Liang, et al. Comparative analysis of different soil amendment treatments on rice heavy metal accumulation and yield effect in Pb and Cd contaminated farmland[J]. *Environmental Science*, 2018, 39(7): 3409-3417.
- [19] Fairbrother A, Wenstel R, Sappington K, et al. Framework for metals risk assessment[J]. *Ecotoxicology & Environmental Safety*, 2007, 68(2): 145-227.
- [20] Yin Y. Adsorption of mercury (II) by soil: Effects of pH, chloride,

- and organic matter[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1996, 25(4):837-844.
- [21] 马世娜. 土壤中不同赋存形态汞的生物有效性研究[D]. 北京:北京化工大学, 2016.
MA Shi-na. Bioavailability of different forms of mercury in soil[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2016.
- [22] Yin D L, He T R, Yin R S, et al. Effects of soil properties on production and bioaccumulation of methylmercury in rice paddies at a mercury mining area, China[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018, 68(6):194-205.
- [23] Smith-Downey N V, Sunderl E M, Jacob D J. Anthropogenic impacts on global storage and emissions of mercury from terrestrial soils: Insights from a new global model[J]. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 2010, 115(G3):227-235.
- [24] 赵慧芳, 闫海鱼, 王 训, 等. 中国南方稻田土壤汞含量及潜在危害评价[J]. 生态毒理学报, 2016, 11(6):252-258.
ZHAO Hui-fang, YAN Hai-yu, WANG Xun, et al. Mercury concentrations and potential risk assessment of paddy soil in south China[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2016, 11(6):252-258.
- [25] 余贵芬, 青长乐, 牟树森. 腐植酸结合汞的研究现状[J]. 农业环境保护, 2000, 19(4):255-257.
YU Gui-fen, QING Chang-le, MOU Shu-sen. Review on status quo of humic acids-bound mercury[J]. *Agro-environmental Protection*, 2000, 19(4):255-257.
- [26] Gabriel M C, Williamson D G. Principal biogeochemical factors affecting the speciation and transport of mercury through the terrestrial environment[J]. *Environmental Geochemistry & Health*, 2004, 26(3/4):421-434.
- [27] Rodrigues S M, Reis A T, Duarte A C, et al. Hg transfer from contaminated soils to plants and animals[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2012, 10(1):61-67.
- [28] Sauvé S, Cook N, Hendershot W H, et al. Linking plant tissue concentrations and soil copper pools in urban contaminated soils[J]. *Environmental Pollution*, 1996, 94(2):153-157.
- [29] Thakali S, Allen H E, Di T D, et al. Terrestrial biotic ligand model. 2. Application to Ni and Cu toxicities to plants, invertebrates, and microbes in soil[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(22):7094-7100.
- [30] Mclaughlin M J, Smolders E, Degryse F, et al. Uptake of metals from soil into vegetables[M]//Dealing with Contaminated Sites. 2011:325-367.
- [31] Hu H Y, Li Z J, Feng Y, et al. Prediction model for mercury transfer from soil to corn grain and its cross-species extrapolation[J]. *Journal of Integrative Agriculture*, 2016, 15(10):2393-2402.
- [32] 杨玉峰, 黄 标, 齐雁冰, 等. 长江三角洲典型地区水稻籽粒中重金属含量及空间分布特征[J]. 土壤, 2009, 41(1):42-48.
YANG Yu-feng, HUANG Biao, QI Yan-bing, et al. Spatial variation of heavy metals in rice grains in a typical area of Yangtze River Delta region[J]. *Soils*, 2009, 41(1):42-48.
- [33] Rodrigues S M, Reis A T, Duarte A C, et al. Hg transfer from contaminated soils to plants and animals[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2012, 10(1):61-67.
- [34] Peng X Y, Liu F J, Wang W X, et al. 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.