

外源胡敏酸对土壤有机质组分变化的影响及其与茶树铅有效性的关系*

段德超[†] 于明革[†] 徐辰 施积炎 陈英旭

(浙江大学环境与资源学院, 杭州 310058)

摘要 盆栽试验分析了胡敏酸输入土壤 6 个月后茶树根际和非根际土壤有机质 (SOM) 及其组分, 包括水溶性物质 (WSS)、富啡酸 (FA)、胡敏酸 (HA) 以及土壤微生物生物量 (SMB) 的变化, 并对不同土壤有机质组分碳含量和茶树不同组织铅含量作了相关性分析。外源胡敏酸设置 3 个浓度水平 (0, 300, 600 mg kg⁻¹), 铅设置 2 个浓度水平 (0, 300 mg kg⁻¹), 试验共有 6 个处理。茶苗置于温室培养, 6 个月后分新叶、老叶、新茎、老茎、根收获。结果表明: 根际并非总是富含有机质, 未加铅处理根际土壤总有机碳 (SOC) 含量低于非根际; 而加铅处理根际 SOC 含量高于非根际。HA 加入土壤能够显著增加根际和非根际 SOC 和 SMB 的含量, 但是加铅处理和不加铅处理增加幅度不同。高浓度 HA 显著增加了根际 FA 的含量, 可能是 HA 部分裂解所致。非根际有机质各组分与茶树铅含量无显著相关关系; 根际 SOC、HA 和茶树不同组织铅含量没有显著相关关系。根际 WSS、FA 与茶树嫩叶、老叶、嫩茎、老茎以及根部铅含量均存在显著或极显著正相关关系; 而根际 SMB 与茶树各个组织铅含量存在显著负相关关系。总之, 胡敏酸施入土壤改变了土壤有机质及其各个组分的含量, 而根际某些土壤有机质组分的改变又显著影响了茶树不同组织铅的吸收和分布。

关键词 土壤有机质; 富啡酸; 胡敏酸; 茶树; 根际; 铅

中图分类号 S153.62; X131.3 **文献标识码** A

茶树作为中国“南方之嘉木”, 已有数千年的历史。现代科学研究表明, 茶作为非酒精型饮料, 对癌症、心血管疾病、肥胖症、神经疾病等具有预防和调理功效。近年来, 随着中国工业的快速发展, 土壤、大气环境中的铅污染不断加剧, 茶叶铅污染问题已成为生产者和消费者关注的焦点。研究表明, 绿茶、乌龙、红茶中铅的溶出率分别可达 7.1%、50.1% 和 58.6%^[1]。某些品种的茶叶茶汤中可溶态铅的浓度甚至超过原有中国饮用水的铅标准 0.05 mg L⁻¹^[2]。因此, 茶叶铅污染问题值得深入研究。

土壤肥力降低会造成茶叶产量下降, 茶叶品质降低, 因此, 化肥被大量施用于茶园土壤。而长期大量施用化肥不仅会引起土壤酸化和板结、肥力和生产能力下降、地下水硝酸盐含量超标等问题, 还会导致土壤养分比例失调、茶树叶色暗绿、病虫害增加, 茶叶品质反而下降^[3]。近年研究表明, 施加有

机肥能够改良土壤理化性质, 增加茶园土壤氮、磷和钾累积量, 提高茶叶氨基酸、茶多酚和水浸出物累积量, 提升茶叶香气品质^[5]。因此有机茶园、生态茶园得到大力推广, 种植面积不断增加。然而有机肥的施用不可避免地增加茶园土壤外源 Zn、Cu、Pb、Cd 等重金属的输入风险, 同时改变土壤内源重金属的形态及生物可利用性, 从而影响茶树对重金属的吸收和茶叶重金属的含量, 在某些情况下还有可能危害茶叶的健康品质和饮茶人群的身体健康。

污泥、畜禽粪便等有机质的施入对土壤重金属有效性的影响机理十分复杂, Burgos 等^[6]研究表明, 添加污水处理厂污泥堆肥产物以及富含胡敏酸的褐煤有机质可以提高土壤 pH 和总有机碳, 但对重金属有效性的影响并不明显。养猪场废水中含有较多有机碳, 用其浇灌农作物能够降低土壤中高浓度铜的植物毒性, 同时降低了铜的植物有效性^[7]。但也有研究表明, 随着有机肥施用量的增

* 国家自然科学基金项目 (41201319)、浙江省自然科学基金项目 (R5110031) 资助

[†] 通讯作者, E-mail: mgyu_369@zju.edu.cn

作者简介: 段德超 (1987—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为土壤重金属植物污染化学。E-mail: deduan@zju.edu.cn

收稿日期: 2012-11-06; 收到修改稿日期: 2013-03-18

加, Cu^{2+} 活性急剧降低, 有效态的铜却显著增加^[8]。

有机肥中含有水溶性不同, 分子量、芳香性各异的各种有机质组分, 而不同的有机质组分, 例如水溶性物质(WSS)、富啡酸(FA)、胡敏酸(HA)、胡敏素等对重金属有效性的影响各不相同, 这可能是造成上述研究结果不一致甚至出现相反结论的原因。一般而言, 添加有机质是固定土壤中重金属、提升土壤肥力、恢复污染土壤植被覆盖的常用手段, 然而有机质中溶解性的有机配体能够在短时间内增加重金属元素的溶解性, 抵消了有机质对重金属的固定效应^[9]。因此, 本文选取土壤有机质组分之一胡敏酸作为研究对象和突破口, 试图阐明胡敏酸输入土壤对土壤有机质各个组分以及土壤微生物生物量的影响, 建立由胡敏酸输入土壤导致的土壤碳和茶树各组织铅含量变化的关系, 揭示土壤有

机质各个组分对植物重金属有效性的影响, 也为有机茶园的健康生产提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

茶苗为两年生迎霜 (*C. sinensis* cv. Yingshuang) 扦插苗, 购自富阳某茶场, 苗高、茎粗侧根数和品种纯度符合茶树种苗标准。缓苗成活后, 移至温室培养, 常规管理, 备用。

供试土壤采自浙江省富阳市, 为适宜茶树生长的黄红壤。土壤理化性质如下: pH 4.72; 有机质 7.52 g kg^{-1} ; 全氮 0.42 g kg^{-1} ; 有效磷 5.25 mg kg^{-1} ; 速效钾 67.31 mg kg^{-1} ; 全铅 23 mg kg^{-1} 。胡敏酸购自 Sigma 公司, 元素组成和基本性质见表 1。

表 1 供试胡敏酸的元素组成

Table 1 Elemental composition of humic acid tested

样品 Sample	C (g kg^{-1})	H (g kg^{-1})	N (g kg^{-1})	O + S (g kg^{-1})	H/C	C/N	O/C
胡敏酸 Humic acid	494.3	37.3	12.4	455.8	0.906	46.553	0.615

1.2 试验方法

土壤经风干、磨细后过 2 mm 筛, 添加尿素 (0.4 g kg^{-1})、氯化钾 (0.25 g kg^{-1}) 和磷酸二氢钾 (0.4 g kg^{-1}) 作为底肥, 混合均匀。选取 1/2 土壤进行铅的外源添加, 铅以硝酸铅溶液形式加入, 浓度为 $\text{Pb } 300 \text{ mg kg}^{-1}$ 土壤, 混匀后风干过筛, 老化 1 个月后备用。

茶苗培养采用盆栽方式, 每盆装老化风干土 3 kg, 选择 4 株长势一致的茶苗移栽, 成活后进行胡敏酸的添加处理。胡敏酸以外源溶液形式进行添加, 所有溶液用 0.1 mol L^{-1} HCl 和 NaOH 调节 pH 至 7.0。试验共设置 6 个处理, 每个处理 3 个重复: (1) CK, 不加铅, 不加胡敏酸; (2) HA1 处理, 300 mg kg^{-1} HA; (3) HA2 处理, 600 mg kg^{-1} HA; (4) Pb 处理, 300 mg kg^{-1} Pb; (5) HA1 + Pb 处理, 300 mg kg^{-1} HA + 300 mg kg^{-1} Pb; (6) HA2 + Pb 处理, 600 mg kg^{-1} HA + 300 mg kg^{-1} Pb。茶苗置于温室培养, 6 个月后收获。

1.3 样品采集与分析

分新叶、老叶、新茎、老茎和根组织收获茶树。各部分用去离子水清洗干净, 去除可见土壤颗粒等杂物, 用吸水纸擦干后置于封口袋中, 存于 $-70 \text{ }^\circ\text{C}$

冰箱供后续分析用。采用抖落法收集茶树根际和非根际土, 具体操作步骤如下: 将茶树土坨从盆中取出, 抖落后盆中剩余土为非根际土, 小心扫落茶树根系粘滞的土壤, 为根际土。封装后立即存于 $-70 \text{ }^\circ\text{C}$ 冰箱供后续分析用。

取适量茶树不同组织样品于 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中烘至恒重, 磨碎后称取 0.1 g 于聚四氟乙烯管中, 加 6 ml 浓硝酸、2 ml 浓盐酸和 2 ml 双氧水微波消解 (CEM Corporation MARS-5) 至澄清透明, 过滤定容后原子吸收 (Thermo Element MKII-M6) 测定。每个样品 4 个重复, 同时做试剂空白。

土壤微生物生物量测定采用氯仿熏蒸提取法^[10]; 土壤水溶性物质、富啡酸、胡敏酸的提取采用索森等^[11]的方法进行。土壤总有机碳以及各组分碳的含量采用 Multi N/C 总有机碳分析仪 (Carl Zeiss Jena, Germany) 进行测定。

1.4 统计分析

利用 SPSS 18.0 (SPSS for Windows, Version 18.0, USA) 进行统计分析, 茶树组织铅含量、各有机碳组分碳含量的差异显著性用单因素方差分析 LSD 方法进行比较, 使用 Spearman 法进行相关分析。

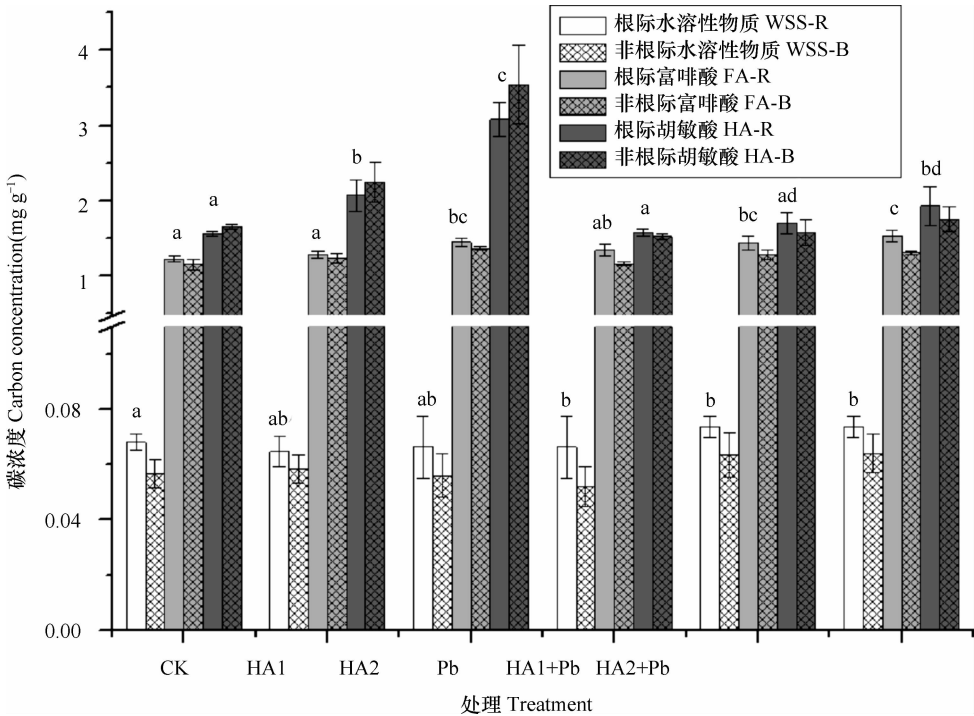
2 结果

2.1 胡敏酸对茶树根际与非根际土壤有机质含量的影响

图 1 为不同处理条件下,根际和非根际土壤水溶性物质、富啡酸和胡敏酸的含量。由图 1 可见,无论加铅还是未加铅处理,根际土壤水溶性物质和富啡酸的含量均高于非根际土壤。然而对于胡敏酸,情况却不同:在加铅处理(Pb、HA1 + Pb、HA2 + Pb)中,根际胡敏酸含量高于非根际,然而在未加铅处理(CK、HA1、HA2)中,情况刚好相反。

无论是加铅还是未加铅处理,胡敏酸的加入均

未显著改变茶树根际水溶性物质的含量;低浓度胡敏酸略微(但不显著)增加了根际富啡酸含量,而高浓度胡敏酸的加入则显著增加了根际富啡酸的含量。例如 HA2 处理根际 FA 较 CK 处理高 18.4%, HA2 + Pb 处理根际 FA 较 Pb 处理高 14.5%。与 WSS 和 FA 相比,胡敏酸的加入对根际 HA 的含量影响最大:未加铅处理中,与对照土壤相比,低浓度和高浓度胡敏酸的加入分别增加茶树根际胡敏酸达 32.4% 和 97.5%,绝对量分别增加 0.505 mg g^{-1} 和 1.520 mg g^{-1} ;加铅处理中,低浓度和高浓度胡敏酸的加入分别增加茶树根际胡敏酸达 7.5% 和 22.2%,绝对量分别增加 0.119 mg g^{-1} 和 0.349 mg g^{-1} 。



注:图中不同字母表示不同处理间根际土壤碳含量差异显著($p < 0.05$)。R 表示根际,B 表示非根际 Note: Different letters on top of the bars indicate significant differences in the rhizosphere soils different in treatment at 0.05 level. R means rhizosphere and B means bulk

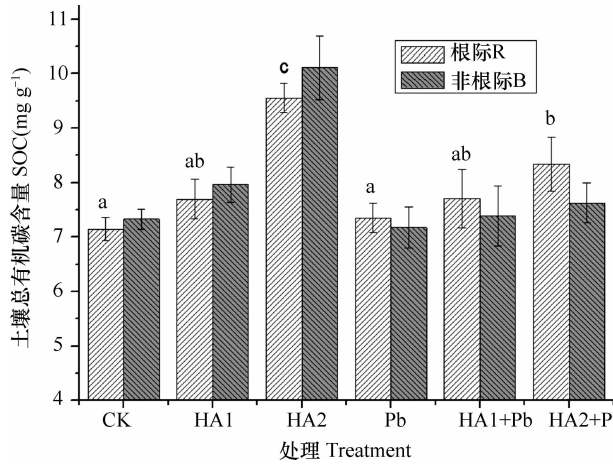
图 1 不同处理根际和非根际土壤水溶性物质、富啡酸和胡敏酸含量

Fig. 1 Water soluble substance (WSS), fulvic acid (FA) and humic acid (HA) in the rhizosphere and bulk soils of the tea plants in pots under different treatments

由图 2 可知,对于土壤总有机碳(SOC)含量,所有处理根际土壤和非根际土壤并没有显著性差异;然而仔细分析可以发现,土壤总有机碳与胡敏酸有着一致的规律:不加铅处理,根际 SOC 含量低于非根际;加铅处理,根际 SOC 含量高于非根际。无论是未加铅土壤还是铅污染土壤,外源胡敏酸加入后均增加了根际土壤总有机碳的含量,但未加铅土壤较铅污染土壤增加幅度较大。

2.2 胡敏酸对茶树根际与非根际微生物生物量的影响

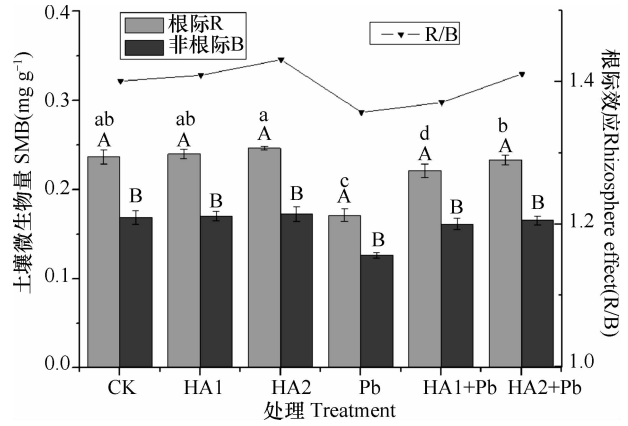
6 个处理根际土壤微生物生物量均显著高于非根际土壤(图 3)。未加铅条件下,胡敏酸的加入略微(但不显著)增加了根际以及非根际土壤微生物生物量,提高了茶树的根际效应(Rhizosphere effect)。添加铅后显著降低了土壤微生物生物量,但是铅污染条件下外源胡敏酸的添加能够提高土



注:图中不同字母表示不同处理间根际土壤总有机碳含量差异显著($p < 0.05$)。R表示根际,B表示非根际 Note: Different letters on top of the bars indicate significant differences in SOC between rhizosphere soils different in treatment at 0.05 level. R means rhizosphere and B means bulk

图2 不同处理根际和非根际土壤总有机碳含量

Fig.2 Soil organic carbon (SOC) in the rhizospheric and bulk soils of the tea plants in pots different in treatment



注:图中不同小写字母表示不同处理间根际土壤微生物生物量差异性显著($p < 0.05$),不同大写字母表示某一处理根际与非根际土壤微生物生物量差异性显著($p < 0.05$)。R表示根际,B表示非根际 Note: Different letters on top of the bars indicate significant differences between rhizosphere soils different in treatment at 0.05 level. Different capital letters indicate significant differences between rhizosphere and bulk soils the same in treatment at 0.05 level. R means rhizosphere and B means bulk

图3 不同处理根际和非根际土壤微生物生物量以及根际效应

Fig.3 Soil microbial biomass (SMB) in the rhizospheric and bulk soils different in treatment and rhizosphere effect

壤微生物生物量,较高浓度的胡敏酸(HA2 + Pb)加入后,土壤微生物生物量已经和对照土壤(CK)没有显著性差异。这些结果表明外源胡敏酸极大地缓解了铅对土壤微生物的毒性。

2.3 土壤有机质组分碳含量与茶树不同组织铅含量的相关性分析

胡敏酸施入土壤后造成土壤有机质各个组分发生变化,也间接影响了茶树对铅的吸收以及铅在茶树不同组织的分布。因此进行相关性分析,试图揭示土壤有机质组分碳含量与植株铅含量的相关

关系。由表2可见,根际水溶性物质(WSS)与富啡酸(FA)与茶树各个组织的铅含量显著正相关,而根际土壤微生物生物量与茶树各个组织铅含量显著负相关。除了非根际水溶性物质与茶树老茎铅含量存在显著正相关关系外,根际土壤总有机碳含量、胡敏酸以及非根际有机质各个组分与植株铅含量均无显著相关关系。

表2 茶树根际和非根际有机质以及不同组分碳含量与茶树不同组织铅含量的相关性

Table 2 Relationships of Pb concentrations in various parts of tea plants with contents of SOC and its fractions in rhizosphere and bulk soils

	SOC-R	SOC-B	WSS-R	WSS-B	FA-R	FA-B	HA-R	HA-B	SMB-R	SMB-B
嫩叶 Tender leaves	0.096	-0.286	0.775 **	0.349	0.548 *	0.150	-0.174	-0.416	-0.566 *	-0.466
老叶 Mature leaves	0.071	-0.295	0.655 **	0.135	0.574 *	0.119	-0.207	-0.439	-0.586 *	-0.345
嫩茎 Tender stems	0.165	-0.241	0.654 **	0.254	0.630 **	0.168	-0.104	-0.381	-0.507 *	-0.386
老茎 Mature stems	0.145	-0.246	0.741 **	0.488 *	0.585 *	0.271	-0.098	-0.414	-0.476 *	-0.356
根 Roots	0.241	-0.207	0.726 **	0.292	0.725 **	0.276	-0.082	-0.418	-0.496 *	-0.359

注:相关性系数是 Spearman 测试的结果,*表示 0.05 水平上显著,**表示 0.01 水平上显著 Note: The correlation coefficient is the result of the Spearman test: *, $p < 0.05$; **, $p < 0.01$

3 讨论

3.1 胡敏酸对茶树根际与非根际土壤有机质含量的影响

水溶性物质(WSS)是指自然条件下能溶于水相的有机组分,其含量主要受溶解性根系分泌物的影响,因此根际 WSS 含量要高于非根际(图 1)。在重金属胁迫下,植物根系往往能分泌更多的低分子量化合物,比如氨基酸、有机酸、糖类、酚类以及其他次级代谢物^[12]。本研究中,铅处理茶树根生物量和对照相比并没有显著性降低(未发表结果),因此铅处理根际水溶性物质要显著高于对照处理。

腐殖质的形成和转化问题仍是一个谜,至今仍然存在诸如“多酚学说”、“木质素学说”、“细胞自溶学说”以及“微生物合成学说”等多种学说。对腐殖质生成机制认识的差异,也影响到对 HA、FA 形成顺序的推断,按“多酚学说”是先形成 FA,再由 FA 聚合形成 HA;按“木质素学说”、“微生物合成学说”是先形成 HA,然后由 HA 裂解成 FA^[13]。本研究发现,未加铅处理中,高浓度的 HA(HA2 处理)加入土壤 6 个月后,FA 的含量显著高于对照,这可能是由于 HA 部分裂解转化为 FA 所致。此外,加铅处理也发现了相似的结论(HA2 + Pb 处理的 FA 含量显著高于 Pb 处理)。

值得注意的是未加铅处理根际 HA 含量低于非根际,Bongiovanni 和 Lobartini^[14]曾报道,虽然腐殖质在化学水平和结构水平较为稳定,但连续种植植物会降低土壤 HA 的含量。张丽珊和刘亚勤^[15]研究表明,耕作使土壤中胡敏酸(HA)、富啡酸(FA)、胡敏素(HM)的含量均明显减少,但是 HA 的下降速率最快,FA 其次,HM 最慢。而铅污染土壤与未加铅土壤情况不同,可能有两个方面的原因:(1)铅污染土壤微生物生物量降低,微生物活性被抑制,因此 HA 的矿化速率降低;(2)与非根际相比,根际含有更高浓度的重金属,例如 Cu、Pb、Zn 等^[16]。考虑到铅离子作为半径较大的“软离子”和富含胺、酚、醇等基团的 HA 亲和力较高,可以推测,根际土壤高浓度的铅会带来更多的 HA。

外源 HA 加入土壤后能够显著提高土壤 HA 乃至 SOC 的含量。前面提到,外源 HA 的加入可能会部分裂解转化为 FA;此外,HA、Pb 与细胞壁还能形成三元络合物^[17]进一步减少土壤 HA 的含量,因此本研究中加铅处理条件下,与不加胡敏酸的 Pb 处

理相比,300 mg kg⁻¹ HA(含碳量 0.148 mg g⁻¹)和 600 mg kg⁻¹ HA(含碳量 0.296 mg g⁻¹)的加入使茶树根际胡敏酸含量分别增加 0.119 mg g⁻¹和 0.349 mg g⁻¹是较为合理的。而未加铅处理中,与 CK 相比,300 mg kg⁻¹ HA 和 600 mg kg⁻¹ HA 的加入使茶树根际土壤胡敏酸含量分别增加 0.505 mg g⁻¹和 1.520 mg g⁻¹,这种显著的增加可能是由于,HA 有类似“植物激素”的作用,能够促进植物生长,增加植物地上部生物量(光合作用固碳能力提高),同时增加植物侧根、根毛数量^[18]。本研究发现,不同浓度 HA 的加入均能够显著促进茶树地上部和根部生物量的增长(结果未发表),茶树根系能够将更多的由光合作用固定的碳分泌到根际土壤,在微生物的作用下经过复杂过程转化为 HA。

与非根际相比,根际被认为是一个富含有机质、pH 较低(取决于植物的营养状况)的环境^[23]。然而本研究发现,这一结论不一定总是正确的,与 HA 相似,加铅处理根际 SOC 含量高于非根际,而未加铅处理情况恰好相反。

3.2 胡敏酸对茶树根际与非根际微生物生物量的影响

未加铅条件下,HA 的加入为微生物提供了一定的碳源,因此 HA 处理略微增加了土壤微生物生物量,但并不显著。土壤加铅后,微生物生物量大幅降低。有毒金属能够导致蛋白质变性或者破坏微生物细胞膜的完整性,从而影响微生物的生长、形态以及代谢^[19]。有研究表明,与施农家肥相比,施用有毒金属含量较高的城市污泥降低了土壤中的微生物生物量,重金属对土壤微生物的这种毒害效应在污泥施用后的 20 年后仍能检测到^[20]。然而,铅处理土壤微生物生物量的降低并不一定是铅毒性的直接作用结果。铅胁迫还能抑制茶树的生长,降低茶树地上部生物量(结果未发表),因此向地下部输送的有机碳源的降低也会减少土壤微生物生物量^[21]。

胡敏酸富含酚羟基和羧基,能够吸附、络合重金属铅,缓解了铅对土壤微生物的直接毒害,提高了土壤微生物生物量(图 3)。此外,胡敏酸还能缓解重金属对植物的毒害,增加重金属胁迫下植物的生物量^[22],如前所述,茶树根际微生物可利用的碳源增加,也间接促进土壤微生物的生长。

3.3 土壤有机质组分与茶树不同组织铅含量的相关性分析

根际 WSS 以及 FA 与茶树各个组织铅含量均显

著相关,说明根际 WSS 和 FA 能够影响土壤铅的有效性从而促进铅从茶树根部向地上部的转运。如前所述,水溶性物质主要受到溶解态根系分泌物的影响,而植物根际能够分泌有机酸,如草酸,与金属形成螯合物,并降低根际 pH,提高金属溶解性;此外,有些植物还能分泌铁载体溶解土壤固相中的金属,增加其生物有效性,提高植物根部金属浓度^[23]。除此之外,金属元素与有机酸络合将有利于元素向地上部运输,Ni 超积累植物 *Alyssum lesbiacum* 中的组氨酸在 Ni 的吸收和积累中具有重要作用,非超积累植物 *Alyssum montanum* 在外界供应组氨酸时可以促进其根系 Ni 向地上部运输^[24]。因此,有机酸配体如组氨酸、柠檬酸、NA (nicotianamine) 可以增加金属离子向地上部的转运。

FA 虽然是区别于小分子有机酸的一类大分子复合物,但有研究表明,FA 的加入能够增加植物对金属元素的吸收。Rauthan 和 Schnitzer^[25] 研究发现,向水培黄瓜的营养液中添加 100 mg L⁻¹ 至 300 mg L⁻¹ 的 FA 能够显著增加黄瓜地下部以及地上部的生物量,促进黄瓜对 K、Ca、Mg、Cu、Fe 和 Zn 的吸收和向地上部的转运。

由表 2 可见,根际 SMB 与茶树各个组织铅含量均存在显著的负相关关系。土壤微生物能够通过胞外多聚物积累、细胞表面的吸附以及细胞内的积累吸附以及吸收大量重金属。研究表明,在较高浓度金属胁迫下,接种泡囊丛枝菌根(VAM)真菌能够降低植物叶部 Zn、Cd 以及 Mn 的浓度^[27]。因此,根际土壤微生物种类以及数量的增加可以有效吸附、吸收、阻隔、固定重金属,阻止其在植物根部的累积以及向地上部的转运,也就是说土壤微生物生物量与植物组织金属浓度存在某种负相关关系。但是,从某些超积累植物根际分离得到的一些微生物反而能够促进植物对重金属的吸收。

研究表明,Cd/Zn 超积累植物 *Sedum alfredii* 接种重金属耐性菌 *B. cepacia* 后,Cd 和 Zn 的吸收分别增加了 243% 和 96.3%,根部向地上部的转运分别增加了 296% 和 135%^[27]。

4 结 论

本文选取较为单一的土壤有机质组分胡敏酸为突破口,系统和全面的分析了胡敏酸输入土壤后茶树根际和非根际土壤有机质及其组分的变化,并对不同土壤有机质组分的碳含量和茶树不同组织

铅含量作了相关性分析。结果表明:根际并非总富含有机质,6 个月的茶树种植后,加铅处理根际 SOC 含量高于非根际;而未加铅处理根际 SOC 含量低于非根际。根际与非根际 HA 含量在未加铅处理和加铅处理中与 SOC 有着相似的结论。HA 的加入能够显著增加根际和非根际土壤有机质和微生物生物量碳的含量,高浓度 HA 显著增加了根际 FA 的含量。根际土壤总有机碳、胡敏酸和茶树不同组织铅含量没有显著相关关系,但是根际水溶性物质、富啡酸与茶树嫩叶、老叶、嫩茎、老茎以及根部铅含量均存在显著或极显著正相关关系,表明根际水溶性物质和富啡酸能够增加茶树组织和器官的铅的积累。根际微生物生物量与茶树组织铅含量存在显著负相关关系,表明根际微生物能够有效吸附、吸收、阻隔、固定重金属,阻止重金属在植物根部的累积及其向地上部的转运。总之,外源胡敏酸的添加改变了土壤有机质及其各个组分的含量,而根际某些土壤有机质组分的改变又显著影响了茶树不同组织铅的吸收和分布。

参 考 文 献

- [1] Shen F M, Chen H W. Element composition of tea leaves and tea infusions and its impact on health. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2008, 80(3): 300—304
- [2] 杨方,李耀平. 茶叶不同浸泡方式下的铅溶出. *中国卫生检验杂志*, 2001, 11(3): 349. Yang F, Li Y P. The effects of different marinating methods on solubility of the lead in tea leaves (In Chinese). *Chinese Journal of Health Laboratory Technology*, 2001, 11(3): 349
- [3] 王辉,龚淑英,陈美丽. 茶园施用有机肥研究进展. *茶业通报*, 2012(1): 23—26. Wang H, Gong S Y, Chen M L. Research progress on application of organic fertilizer on tea plantation (In Chinese). *Journal of Tea Business*, 2012(1): 23—26
- [4] 王雪芬,胡锋,彭新华,等. 长期施肥对红壤不同有机碳库及其周转速率的影响. *土壤学报*, 2012, 49(5): 954—961. Wang X F, Hu F, Peng X H, et al. Effects of long-term fertilization on soil organic carbon pools and their turnovers in a red soil (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2012, 49(5): 954—961
- [5] 董尚胜,骆耀平,吴俊杰,等. 遮荫、有机肥对夏茶叶片内醇系香气生成的影响. *茶叶科学*, 2000, 20(2): 133—136. Dong S S, Luo Y P, Wu J J, et al. Effect of shading and organic fertilizer on the alcoholic aroma production in summer tea leaves (In Chinese). *Journal of Tea Science*, 2000, 20(2): 133—136
- [6] Burgos P, Madejón E, Pérez-de-Mora A, et al. Spatial variability of the chemical characteristics of a trace-element-contaminated soil before and after remediation. *Geoderma*, 2006, 130(1/2): 157—175

- [7] Kunhikrishnan A, Bolan N S, Naidu R. Phytoavailability of copper in the presence of recycled water sources. *Plant and Soil*, 2011, 348(1/2): 425—438
- [8] Brandt KK, Holm P E, Nybroe O. Evidence for bioavailable copper-dissolved organic matter complexes and transiently increased copper bioavailability in manure-amended soils as determined by bioluminescent bacterial biosensors. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(8): 3102—3108
- [9] Shuman L M. Effect of organic waste amendments on cadmium and lead in soil fractions of two soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 1998, 29(19/20): 2939—2952
- [10] Vance E D, Brookes P C, Jenkinson D S. An extraction method for measuring soil microbial biomass C. *Soil Biology & Biochemistry*, 1987, 19(6): 703—707
- [11] 窦森, 于水强, 张晋京. 不同 CO₂ 浓度对玉米秸秆分解期间土壤腐殖质形成的影响. *土壤学报*, 2007, 44(3): 458—466. Dou S, Yu S Q, Zhang J J. Effects of carbon dioxide concentration on humus formation in corn stalk decomposition (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2007, 44(3): 458—466
- [12] Badri D V, Vivanco J M. Regulation and function of root exudates. *Plant, Cell & Environment*, 2009, 32(6): 666—681
- [13] 窦森. 土壤有机质. 北京: 科学出版社, 2010: 209—212. Dou S. *Soil organic matter* (In Chinese). Beijing: Science Press, 2010, 209—212
- [14] Bongiovanni M D, Lobartini J C. Particulate organic matter, carbohydrate, humic acid contents in soil macro- and microaggregates as affected by cultivation. *Geoderma*, 2006, 136(3/4): 660—665
- [15] 张丽珊, 刘亚勤. 耕种对黑土化学性状及腐殖质组成的影响. *土壤通报*, 1979, 10(6): 16—18. Zhang L S, Liu Y Q. Influence of cultivation on the chemical characteristics and humus components of black soil (In Chinese). *Chinese Journal of Soil Science*, 1979, 10(6): 16—18
- [16] Courchesne F, Cloutier-Hurteau B, Turmel M-C. Relevance of rhizosphere research to the ecological risk assessment of trace metals in soils. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 2008, 14(1): 54—72
- [17] Lamelas C, Pinheiro J P, Slaveykova V I. Effect of humic acid on Cd(ii), Cu(ii), and Pb(ii) uptake by freshwater algae: Kinetic and cell wall speciation considerations. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(3): 730—735
- [18] Trevisan S, Francioso O, Quaggiotti S, et al. Humic substances biological activity at the plant-soil interface: From environmental aspects to molecular factors. *Plant Signaling & Behavior*, 2010, 5(6): 635—643
- [19] Leita L, De Nobili M, Muhlbachova G, et al. Bioavailability and effects of heavy metals on soil microbial biomass survival during laboratory incubation. *Biology and Fertility of Soils*, 1995, 19(2): 103—108
- [20] Brookes P C, McGrath S P. Effect of metal toxicity on the size of the soil microbial biomass. *Journal of Soil Science*, 1984, 35(2): 341—346
- [21] Konopka A, Zakharova T, Bischoff M, et al. Microbial biomass and activity in lead-contaminated Soil. *Applied and Environmental Microbiology*, 1999, 65(5): 2256—2259
- [22] 任学军, 杜彬, 任艳军, 等. 腐植酸钠对镉胁迫小麦幼苗的生物效应. *南方农业学报*, 2011, 42(10): 1233—1237. Ren X J, Du B, Ren Y J, et al. Biological effects of different sodium humate application modes on Cd-stressed wheat seedlings (In Chinese). *Journal of Southern Agriculture*, 2011, 42(10): 1233—1237
- [23] Rajkumar M, Ae N, Prasad M N V, et al. Potential of siderophore-producing bacteria for improving heavy metal phytoextraction. *Trends in Biotechnology*, 2010, 28(3): 142—149
- [24] Kramer U, Cotter-Howells J D, Charnock J M, et al. Free histidine as a metal chelator in plants that accumulate nickel. *Nature*, 1996, 379(6566): 635—638
- [25] Rauthan B, Schnitzer M. Effects of a soil fulvic acid on the growth and nutrient content of cucumber (*Cucumis sativus*) plants. *Plant and Soil*, 1981, 63(3): 491—495
- [26] Heggo A, Angle J S, Chaney R L. Effects of vesicular-arbuscular mycorrhizal fungi on heavy metal uptake by soybeans. *Soil Biology & Biochemistry*, 1990, 22(6): 865—869
- [27] Li W C, Ye Z H, Wong M H. Effects of bacteria on enhanced metal uptake of the Cd/Zn-hyperaccumulating plant, *Sedum alfredii*. *Journal of Experimental Botany*, 2007, 58(15/16): 4173—4182

EFFECTS OF EXOGENOUS HUMIC ACIDS ON COMPOSITION OF SOIL ORGANIC MATTER AND ITS RELATIONSHIP WITH LEAD BIOAVAILABILITY TO TEA

Duan Dechao Yu Mingge[†] Xu Chen Shi Jiyan Chen Yingxu

(College of Environmental and Resource Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

Abstract Soil organic matter (SOM) plays a vital role in regulating metal bioavailability. However, the relationship of SOM and its fractions, including water soluble substance (WSS), fulvic acid (FA), humic acid (HA), and soil microbial biomass (SMB), with metal bioavailability to plants has not yet been thoroughly investigated. A pot experiment was carried out to explore effects of exogenous humic acid on soil organic carbon (SOC), its composition and soil microbial biomass (SMB) in rhizosphere and bulk soils, 6 months after its application, and correlation analysis done of carbon content in each fraction of the soil SOC with Pb content in various parts of the tea plant. The experiment, using yellow-red soil collected from Fuyang, was designed to have three levels of HA application rate (0, 300 and 600 mg kg⁻¹ DW) and two levels of Pb concentration (0 and 300 mg kg⁻¹), making up a total of 6 treatments. After the pots, 3 kg of air-dried yellow red soil each, were amended separately with Pb, they were left for aging for 30 days. Then each pot had four uniform seedlings transplanted in. After successful transplantation, three levels (0, 300, and 600 mg kg⁻¹ DW) of HA were amended separately with irrigation. Six months later, the plants were harvested separately by new leaf, old leaf, new shoot, old shoot and root, for analysis of Pb concentrations in these tissues of the plants. SOC, WSS, FA, HA and SMB in the rhizosphere and bulk soils in the pots were extracted and quantified using a Multi N/C Total Organic Carbon Analyzer. Results show that in the pots that had not been spiked with Pb, the rhizospheric soil was lower than the bulk soil in SOC, whereas in the pots that had, a reverse trend was observed. Amendment of HA significantly increased SOC and SMB both in the rhizospheric and bulk soils, but the effect was affected by Pb spiking. High concentration of HA significantly increased FA in the rhizosphere soil, which was probably attributed to degradation of some of the HA amended. No significant relationship was found between the various fractions of SOC in the bulk soil and Pb concentration in the tea plants, and neither was observed of the SOC and HA in the rhizosphere soil with Pb concentration in various tissues of the plants. However, Pb concentrations in young and old leaves, young and old shoots and roots, were found to be all significantly or extreme significantly and positively related to WSS and FA in the rhizospheric soil, and significantly but negatively related to SMB therein. After all, application of HA in soil changes contents of SOC and its fractions and in turn bioavailability of Pb to and its distribution in the tea plant.

Key words Soil organic matter (SOM); Fulvic acid (FA); Humic acid (HA); Tea; Rhizosphere; Lead (Pb)

(责任编辑:卢 萍)