

杨路寒,王 训,王定勇.基于碳氮化学计量探究植被格局变化对土壤汞累积的影响 [J]. 中国环境科学, 2023,43(6):2993-3001.

Yang L H, Wang X, Wang D Y. Effect of vegetation pattern change on soil mercury accumulation based on carbon and nitrogen stoichiometry [J]. China Environmental Science, 2023,43(6):2993-3001.

## 基于碳氮化学计量探究植被格局变化对土壤汞累积的影响

杨路寒<sup>1</sup>,王 训<sup>2</sup>,王定勇<sup>1,3\*</sup> (1.西南大学资源环境学院,重庆 400715; 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,贵州 贵阳 550081; 3.西南大学长江经济带农业绿色发展研究中心,重庆 400715)

**摘要:** 以位于青藏高原东缘的贡嘎山海螺沟冰川退缩区为研究对象,基于有机土壤中汞、碳、氮的含量变化及化学计量关系,探讨了植被格局变化对土壤汞累积分布的影响.结果表明,有机土壤形成前期(10 年尺度内),不同林分均因凋落物快速降解导致碳、氮含量显著降低与汞的络合位点增加,致使土壤中汞呈现强烈的富集效应;有机质后续的慢速降解矿化过程(10 年至百年尺度)中,植被类型的影响作用明显,不同林分下有机土壤中汞的积累模式存在显著差异.针叶林有机层土壤汞浓度(277.54±117.19) ng/g 大于演替前期阔叶林(204.23 ±14.38) ng/g 的值.在有机质慢速矿化阶段中,阔叶林土壤汞随深度递减,而针叶林土壤汞基本保持恒定,这与针叶凋落物中氮含量(2.11%±0.20%)较阔叶(2.64%±0.10%)低,使得其针叶凋落物降解矿化速率变慢有关.此外,阔叶林有机土壤中 Hg/C 随 C/N 增加而显著降低,但由于针叶林不同的凋落物输入特征和汞积累模式,其 Hg/C 与 C/N 不再呈现显著负相关.

**关键词:** 冰川退缩区; 植被类型; 碳氮; 化学计量比; 汞累积过程

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2023)06-2993-09

DOI:10.19674/j.cnki.issn1000-6923.20230104.007

**Effect of vegetation pattern change on soil mercury accumulation based on carbon and nitrogen stoichiometry.** YANG Lu-han<sup>1</sup>, WANG Xun<sup>2</sup>, WANG Ding-yong<sup>1,3\*</sup> (1.College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400715, China; 2.State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 3.Interdisciplinary Research Center for Agriculture Green Development in Yangtze River Basin, Southwest University, Chongqing 400715, China). *China Environmental Science*, 2023,43(6): 2993~3001

**Abstract:** To assess impacts of vegetation on the distribution and accumulation of mercury (Hg) in forest soils, we comprehensively determined the contents and stoichiometric relationships among Hg, carbon (C) and nitrogen (N) in forest soils of Hailuoguo glacial retreated regions of the Gongga Mountain, Eastern Qinghai-Tibet Plateau. Results demonstrated the enhanced Hg accumulation in all decomposing litter due to the rapid loss of N and C mass during the initial stage of organic soil formation (at ten-year scale). However, the different Hg accumulation process existed between the pioneer broadleaf tree forest and the climax coniferous tree forests in the period of slow degradation processes of organic matter (at decadal to centennial scales). More in detail, the soil mercury concentration in the organic layer of coniferous forest (277.54±117.19ng/g) was significantly greater than that of deciduous forest (204.23±14.38ng/g); we observed the decreasing mercury concentration with the increasing organic soil depth in deciduous forests, while the nearly constant concentration in coniferous forests. These can be explained by the lower N content in coniferous forests than in broadleaf forests (2.11%±0.20% versus 2.64%±0.10%) which leading to the slow the coniferous litter degradation rate. In addition, Hg/C ratio distinctly decreased with the increasing C/N ratio in deciduous organic soils, but without profile trends in coniferous forest soils because of their largely different litter input characteristics and the Hg accumulation patterns.

**Key words:** glacier retreated area; vegetation; carbon and nitrogen; stoichiometric ratio; mercury accumulation

汞(Hg)是联合国环境保护署和世界卫生组织发布的优先控制污染物,能够随着大气环流进行长距离迁移传输,从而造成全球范围的汞污染问题<sup>[1-2]</sup>.森林生态系统约占全球陆地面积的 31%,在全球汞生物地球化学循环中发挥着重要作用<sup>[3]</sup>.近年的研究发现,大气环境中的零价汞可被植物叶片吸收,并以凋落物的形式输入到森林土壤中<sup>[1,4]</sup>,森林植被是全球大气汞的重要汇.沉降到森林地表凋落物中的汞,一部分通过微生物还原、光致还原和有机质暗还原

过程再释放到大气环境中,另一部分累积在土壤中并参与土壤-生物系统的汞循环过程<sup>[5-6]</sup>.累积在土壤中的汞还能随溶解性有机质(DOM)发生淋溶和迁移,进入下游水生生态系统中,转化为生物毒性更强的甲基汞,通过食物链富集放大,对人体健康及生态安全造成潜在威胁<sup>[7-8]</sup>.因此,厘清汞在森林土壤的

收稿日期: 2022-10-24

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(41977272)

\* 责任作者, 教授, dywang@swu.edu.cn

累积和迁移过程是提升全球汞生物地球化学循环认识的重要一环。

研究表明,植被类型是影响森林生态系统中汞迁移转化的重要因素;这是由于不同森林类型中植被汞含量、凋落物量及其周转速率存在显著差异,进而影响土壤中汞的输入和积累过程<sup>[4,9-10]</sup>。森林土壤汞的累积(如叶片吸收大气汞并通过凋落物降解等过程)和迁移转化(如地表径流输出汞及土壤汞氧化还原等过程)均与碳、氮(C、N)等生源要素的生物地球化学循环密切相关<sup>[11]</sup>。因此,汞与碳和氮的化学计量关系可以潜在反映土壤中汞的生物地球化学循环过程。在当前研究中,常用 C/N 来反映有机质分解程度,Hg/C 或者 Hg/N 表征凋落物汞沉降后的迁移转化过程<sup>[5,12]</sup>。然而,植被类型如何影响汞、碳、氮之间的化学计量关系,及其化学计量比在不同森林生态系统中所代表的意义是否存在通用性等问题,仍存在较大的争议。

近年来全球变暖进程加快,冰川退缩明显,退缩区植被格局变化迅速。冰川退缩区因其完整且连续的植被原生演替序列,是研究百年尺度下植被演替过程中土壤汞动态变化的一个绝佳观测区域。此外,冰川退缩区拥有垂直和水平两个维度的时间序列。一方面,退缩时间越长,有机土壤剖面越深;另一方面,退缩时间越长,样地距离冰川末端越远。为此,本研究假设植被类型通过影响凋落物输入特征及降解模式,对土壤

中汞的积累过程造成显著影响,而这种影响可以通过汞、碳与氮的化学计量关系表现出来。本研究在海螺沟冰川退缩区,通过系统厘定百年尺度下不同演替时间土壤中汞、碳、氮含量及其各化学计量比值,探究植被类型对土壤汞累积分布模式的影响作用。

### 1 材料与方法

#### 1.1 研究区域概况

本研究以青藏高原东部的贡嘎山海螺沟冰川退缩区(29.6°N, 102.0°E)为研究对象。海螺沟冰川退缩区位于贡嘎山东坡海拔 2950~3000m 处,属季风海洋性冰川,年平均气温为 4.2°C,年降水量为 1800~2000mm。该冰川区域从小冰期开始退缩,20 世纪 30 年代退缩加速,在沿冰川河约 2km 范围内形成了具有完整性和连续性的原生演替序列。关于海螺沟冰川退缩区年代的确定与各时期植被群落关系的详细资料见前人研究<sup>[13]</sup>。由于演替前期有机土壤层较薄,受 C 层影响大,因此本文仅研究冰川退缩 50 年后的系列样地。1958~1964 年样地(样地 1、2)中冬瓜杨由于较快的光合速率和生长速率在竞争中成为优势树种,而柳树和沙棘逐渐枯萎死亡;1945~1930 年(样地 3、4)为冬瓜杨阔叶树种向云冷杉针叶树种过渡的时期;1915~1890 年(样地 5、6)逐渐形成了以云冷杉为顶极群落的高山暗针叶林生态系统<sup>[14,39-40]</sup>。

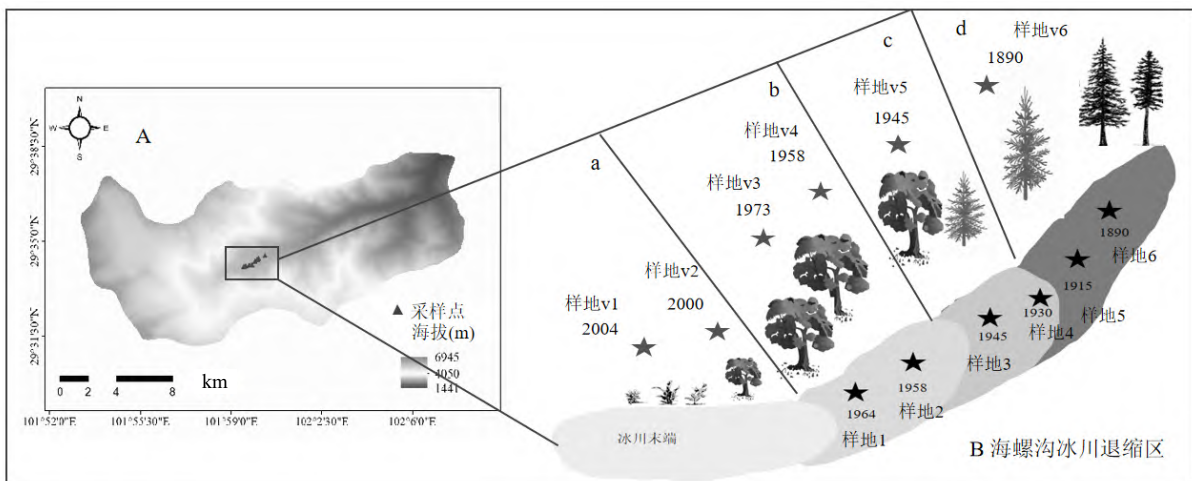


图1 研究区域示意

Fig.1 Schematic diagram of study area

(A):研究区域海拔高度。(B):海螺沟冰川退缩区采样点分布。a 表示冰川,b 表示落叶林,c 表示混交林,d 表示针叶林。其中样地 1~6 表示土壤采样点;样地 v1~v6 表示植被采样点

#### 1.2 样品采集

本研究于 2016~2018 年间采集了冰川退缩年代

为 1964~1890 年样点中的土壤和植物样品,其中土壤的采样点为 6 个(退缩时间分别为 1964 年、1958 年、1945 年、1930 年、1915 年和 1890 年,用样地 1~6 表示)(图 1)。植被的采样点为 6 个(退缩时间分别为 2004 年、2000 年、1973 年、1958 年、1945 年和 1890 年,用样地 v1~v6 表示)。冰川演替前期(前 50a)样地土壤发育时间较短,形成的土壤层较薄,且受冰碛物的强烈影响。本研究中植被与土壤的采样点没有一一对应,但 1958 年以来的样地同属于阔叶林样地,树种类型基本一致。本研究在每个研究样点分别设置 3 个面积为 10m×10m 的重复样方。在每个样方中随机采集表层土柱及覆盖的凋落物。土壤剖面分为新近或轻度腐殖化的凋落物(Oi 层)、部分腐殖化的凋落物(Oe 层)和高度腐殖化的有机土壤(Oa 层)以及冰碛物层土壤(C 层)。采集土壤样品前,首先利用 20%工艺超纯 HNO<sub>3</sub> 溶液浸泡 20cm 长、内直径为 4cm 的聚氯乙烯树脂(PVC)材质的采样管。24h 后,用超纯水冲洗多次后烘干。采集土壤时,将 PVC 管插入土壤后,整体取出原状土。对于植被样品,由于研究区域内树种组成简单,本研究按照不同方位不同高度采集所有乔木树种的叶片。采样完成后装入聚乙烯袋,置于 4℃ 的便携式冰箱保存,带回实验室进行预处理。

样品带回到实验室后,将采样后的 PVC 管两端覆盖玻纤滤膜置于冰箱中冷冻 24h 后,对原状有机层土柱以 1cm 为间隔进行逐层切割,对 C 层土壤土柱以 5cm 为间隔进行逐层切割,并置于无尘房间,室温下风干数周,去除杂质,随后用玛瑙研钵研磨过 200 目筛,装入聚乙烯袋备用。叶片及凋落物表面尘土用双蒸馏水去除后,置于 50℃ 的烘箱中,烘干至恒重。然后用电粉碎机研磨样品并过 100 目筛,装入聚乙烯袋备用。为防止人为引入污染,整个样品预处理期间全程佩戴一次性手套,每处理完一个样品,更换手套,用酒精擦洗研磨与过筛工具。

### 1.3 实验分析

样品研磨后,利用固体进样测汞仪(DMA-80, Milestone, Italy)直接测定土壤及植物样品总汞浓度,样品的碳与氮含量采用德国元素分析仪进行测试(Elementar Vario Macro Cube)。在样品的测试过程中,所有样品均测试 2 次以上,取其平均值,平行数据的差异性<5%。每测试 10 个样品后,分别采用标准物质 GBW10020(GSB-11)和 GBW07407 (GSS-7)对植

物和土壤样品的汞测试进行质量控制;采用 AR-2026 和 IVA99994 对植物和土壤样品的碳与氮含量测试进行质量控制。实验中所有标准物质的回收率均控制在 90%~110%间。

### 1.4 统计分析

采用 IBM SPSS Statistics 25.0 进行统计分析,采用 Origin 2018b 完成相关的图表制作。所有统计分析的显著性均基于 95%的置信区间。非正态分布的数据在分析前都已进行了相应的数据变换以满足正态分布的假设前提。主要数据分析方法如下:采用单因素方差分析和 t-检验对不同退缩时间样地的汞、碳、氮含量及各化学计量比进行显著性差异分析;采用 Person 相关分析获得汞、碳、氮含量及 Hg/C 和 C/N 之间的相关关系。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同植被类型下有机质快速降解过程中汞的积累

汞同位素示踪森林土壤汞来源的研究结果表明,该地区表层土壤中汞的主要来源是植被凋落物汞的沉降输入(大于 85%的贡献),而降雨汞输入的贡献较弱<sup>[15]</sup>。因而,本研究利用 Oi-Oe-Oa<sub>0-1cm</sub>(Oa<sub>0-1cm</sub> 为该有机层土壤的 0~1cm)系列样品来刻画有机质快速降解过程中汞、碳、氮的动态变化过程。值得注意的是,该过程主要与水溶性物质和易分解的碳水化合物化合物的快速淋失和降解有关,其时间尺度为 10a 左右<sup>[16]</sup>。

从图 2a~f 可知,总体上 Oi-Oe-Oa<sub>0-1cm</sub> 样品中碳、氮含量均表现出明显降低的趋势,但汞浓度显著升高。各演替序列 Oi 层中碳、氮含量平均值分别为(47.41±1.57)%、(2.28±0.51)%,是 Oa<sub>0-1cm</sub> 碳、氮含量(C: (21.91±15.11)%、N: (1.26±0.84)%)的 2 倍左右。而 Oa<sub>0-1cm</sub> 层中汞浓度((264.42±93.64) ng/g)分别为 Oe 层((176.21±83.99) ng/g)、Oi 层((114.59±48.24) ng/g)的 1.5 与 2 倍。此外,由图 3a~f 可知,整体上各样地 Oi-Oe-Oa<sub>0-1cm</sub> 变化过程中汞、碳、氮的化学计量比值的变化规律也与之基本相似:即 Hg/C 和 Hg/N 均普遍升高,C/N 均降低。各样地 Oa<sub>0-1cm</sub> 中 Hg/C((0.76±0.24) mg/kg)、Hg/N((13.97±5.95)mg/kg)的平均值约为 Oe 层(Hg/C:(0.4±0.19) mg/kg、Hg/N:(8.22±5.26) mg/kg)的 2 倍,约为 Oi 层(Hg/C:(0.24±0.09) mg/kg、Hg/N:(5.63±3.60) mg/kg)的 3 倍。

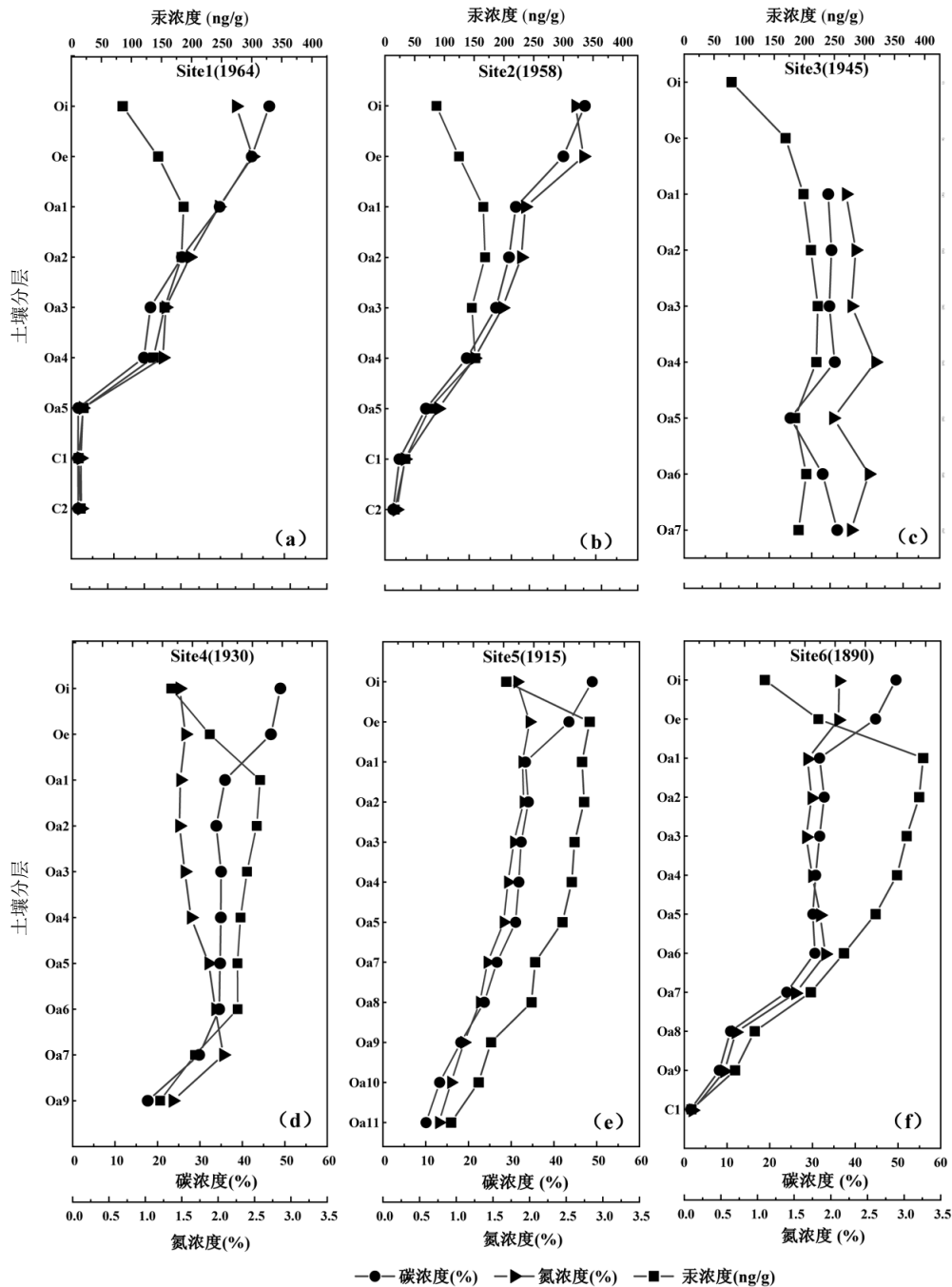


图2 海螺沟冰川退缩区中碳、氮、汞含量随有机层(Oi、Oe 和 Oa)土壤深度的变化  
 Fig.2 Variations of Hg、C、N concentrations in organic layer (Oi, Oe, and Oa) in glacial retreat regions

由此可见,在有机物快速降解阶段(Oi-Oe-Oa<sub>0-1cm</sub>),虽然凋落物类型不同,但不同林分有机土壤中汞的累积规律相似,即此阶段样品的碳、氮含量总体上快速降低,而汞浓度、Hg/C、Hg/N 值不断升高.快速降低的碳、氮含量是因为:易降解的碳经微生物快速矿化为 CO<sub>2</sub>,释放至大气中<sup>[17-18]</sup>;而氮的矿化作用使得氮的移动性与生物可利用性增加<sup>[19]</sup>.而引起 Oi-Oe-Oa<sub>0-1cm</sub> 过程中汞含量的变化

的原因总结为两点.一是,凋落物快速降解过程为汞提供了充分的络合位点,能够促进其吸附/吸收外界环境的汞.二是,降解初期,碳、氮等营养元素的丢失速度相比于汞而言更加快速,而汞浓度因“浓缩效应”快速增加.这与前人研究得到的凋落物降解实验的研究结果一致<sup>[20]</sup>,例如,内华达山脉森林的研究表明,从新鲜凋落物到分解良好的 Oa 层,Hg/C 能增加近 100 倍的数值<sup>[21]</sup>.此外,前人在云

南京牢山降解试验表明<sup>[20,22]</sup>,在降解初期,凋落物中汞会还原成  $Hg^0$  逸出,但凋落物中纤维素和半纤维素不同程度的分解会促进降解样品中 O/N 和还原性有机 S 等基团的形成,而此类基团对汞具有强

络合能力,能吸收穿透雨中的汞与微生物转运来的深层有机土壤的汞,最终使得凋落物降解两年后汞的浓度不降反升,汞的质量并不因还原丢失而显著降低<sup>[12,23-24]</sup>.

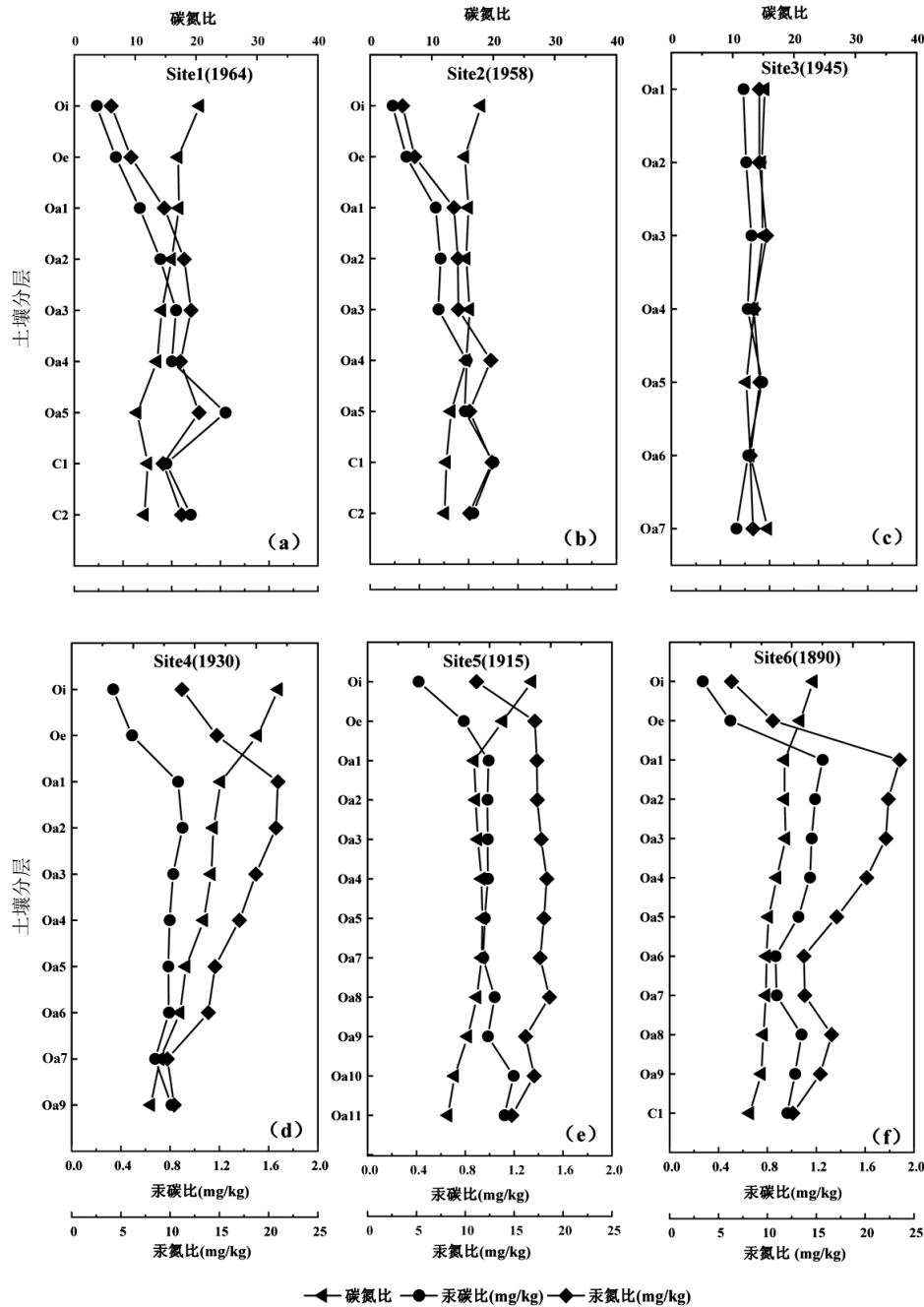


图3 海螺沟冰川退缩区中 C/N、Hg/C、Hg/N 随有机层(Oi、Oe 和 Oa)土壤深度的变化

Fig.3 Variations of C/N, Hg/C and Hg/N Ratio with soil depth in organic layer (Oi, Oe, and Oa) in glacial retreat area

2.2 不同植被类型下有机质慢速降解矿化过程中汞的积累

冰川退缩区所有的有机层土壤 Hg 和 C、N 含量之间均呈现显著正相关的关系(图 4a 与 4b),但不同样

地之间 Hg 与 C、N 的相关关系处于动态的变化中.这是因为有机物慢速降解矿化过程(10 年至百年尺度)主要与木质素等难降解的组分有关,而不同林分因凋落物输入特征差异,导致 Oa 层土壤有机质分解模式

可能不同,进一步对土壤汞的积累过程造成影响<sup>[18]</sup>.

对于阔叶林,其土壤有机质后续降解矿化过程中碳、氮含量及其化学计量比的变化趋势与前期快速降解阶段基本一致.阔叶林(Site1-2)Oa层碳、氮含量仍随土壤深度的增加保持较快的下降速度(图 2),从而使得 Hg/C、Hg/N 不断增加(图 3),Hg/C 和 C/N 呈显著负相关(图 4, $P<0.05$ ).值得注意的是,此阶段中汞的“浓缩效应”仍然存在,这主要是因为以下两

点:一是降解过程中汞、碳、氮三者之间流失速度的差异仍然存在;二是分解过程中汞对不同的亲水性组分有机质或分子量不同的有机物组分表现出不同的选择性,进而使得汞在相对“较老”的有机碳中累积<sup>[25]</sup>.不过由于 Oa 层中可能存在较强的微生物还原、光致还原、有机质的暗还原过程,以及地下渗流和地表径流等过程,从而导致汞质量流失明显<sup>[26]</sup>,使其汞的含量呈现降低的趋势(图 2).

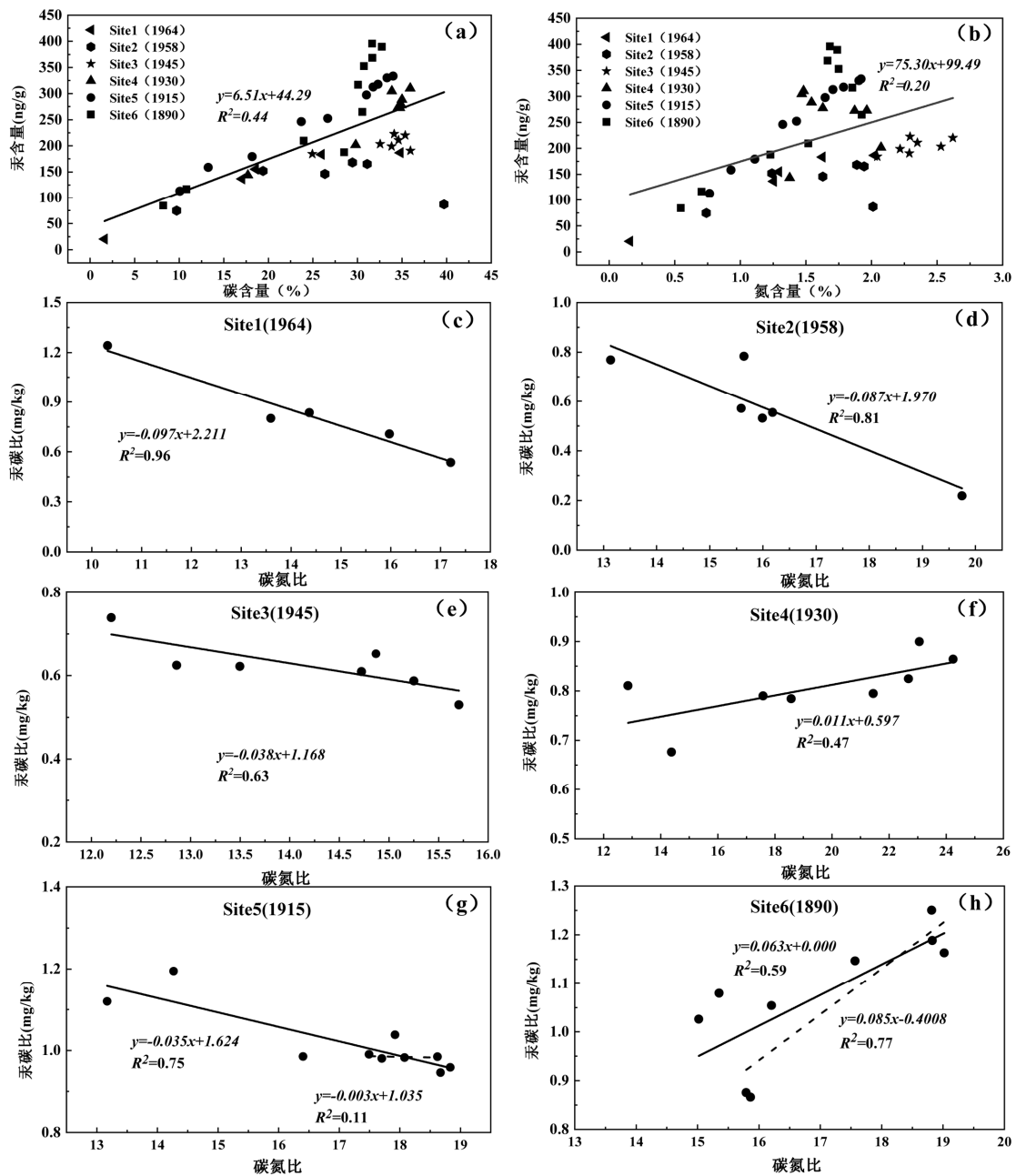


图 4 有机层土壤中(Site 1~6)Hg 浓度与 C、N 浓度以及 Hg/C 比和 C/N 比之间的线性关系

Fig.4 Linear relationship between Hg and C, N concentration and Hg/C and C/N ratio for all organic soil samples (Site1-6)

(a)、(b)为 Hg 浓度与 C、N 浓度的线性关系;(c)-(h)为 Hg/C 比和 C/N 比的线性关系.其中实线表示该样地所有数据的线性关系,(g)、(h)图中虚线表示受针叶凋落物影响较大的土壤层中的线性关系

植被演替后期(约退缩 70a 后),针叶树种逐渐成为优势树种<sup>[27]</sup>,这对有机土壤中汞、碳、氮的输入及汞的积累过程带来了显著不同的影响作用.由表 1 可知,针叶林(Site-v6)叶片及凋落物中汞浓度显著高于阔叶林的值( $P<0.05$ ,ANOVA),而其叶片氮浓度显著低于阔叶林的值( $P<0.05$ ,ANOVA),这使得针叶林叶片及凋落物中 Hg/C、Hg/N 的值显著高于阔叶林中的值( $P<0.05$ ,ANOVA).对于 Oa 层土壤,针叶林样地汞浓度是演替前期阔叶林样地值的 2 倍(表 2),

其相关原因,可总结为以下 3 点.第一,针叶林叶片及凋落物汞浓度均显著大于落叶林中的浓度(表 1);第二,针叶林样地的凋落物量和粗木质残体量均显著大于演替前期阔叶林样地<sup>[27]</sup>,加之针叶林凋落物汞浓度高,从而使得针叶林中凋落物汞沉降通量明显高于阔叶林的通量.第三,针叶林较高的群落郁闭度有利于苔藓、石松等地被植物的生长<sup>[27-28,40]</sup>,地被植被能吸收大气汞,随后凋亡进入土壤中,从而使得土壤汞累积水平可能升高<sup>[29-30]</sup>.

表 1 海螺沟冰川退缩区内叶片和 Oi 中汞、碳和氮的浓度和化学计量比值

Table 1 Concentrations and stoichiometric ratios of Hg, C and N in foliage and Oi at Hailuoguo glacial retreated area

类型	采样地	冰川退缩时间(a)	pH 值 <sup>[27]</sup>	汞含量 Hg(ng/g)	碳含量 C(%)	氮含量 N(%)	汞碳比 Hg/C(mg/kg)	汞氮比 Hg/N(mg/kg)	碳氮比 C/N
叶片	Sites-v1	11		14.41±2.46 <sup>a</sup>	44.95±1.09 <sup>a</sup>	2.26±0.55 <sup>a</sup>	0.03±0.00 <sup>a</sup>	0.67±0.30 <sup>a</sup>	20.75±6.56 <sup>a</sup>
	Sites-v2	15	7.8	18.84±4.57 <sup>a</sup>	44.40±0.76 <sup>a</sup>	2.48±1.24 <sup>ab</sup>	0.04±0.01 <sup>a</sup>	0.87±0.01 <sup>a</sup>	21.20±10.16 <sup>a</sup>
	Sites-v3	42	6.8	19.76±5.10 <sup>ab</sup>	45.08±0.55 <sup>a</sup>	1.94±0.69 <sup>abc</sup>	0.05±0.01 <sup>a</sup>	1.02±0.26 <sup>ab</sup>	24.48±4.89 <sup>a</sup>
	Sites-v4	57	5.4	29.00±15.91 <sup>ab</sup>	48.44±1.88 <sup>b</sup>	1.57±0.20 <sup>bc</sup>	0.07±0.04 <sup>ab</sup>	2.15±1.26 <sup>abc</sup>	41.12±4.69 <sup>ab</sup>
	Sites-v5	70		44.90±18.68 <sup>bc</sup>	49.24±1.10 <sup>b</sup>	1.22±0.24 <sup>bc</sup>	0.09±0.04 <sup>ab</sup>	4.55±2.20 <sup>bc</sup>	44.71±8.47 <sup>bc</sup>
	Sites-v6	125	5.2	54.94±15.19 <sup>c</sup>	48.81±1.47 <sup>b</sup>	1.45±0.11 <sup>c</sup>	0.11±0.04 <sup>c</sup>	4.26±1.96 <sup>c</sup>	46.30±4.88 <sup>c</sup>
新鲜凋落物 Oi	Sites-v1	11		23.67±9.52 <sup>a</sup>	37.22±11.23 <sup>a</sup>	1.26±0.31 <sup>a</sup>	0.06±0.01 <sup>a</sup>	1.91±0.72 <sup>a</sup>	31.39±15.18 <sup>a</sup>
	Sites-v2	15	7.8						
	Sites-v3	42	6.8	72.51±9.12 <sup>b</sup>	46.51±1.12 <sup>ab</sup>	2.10±0.12 <sup>b</sup>	0.16±0.02 <sup>b</sup>	3.44±0.25 <sup>a</sup>	22.14±0.88 <sup>a</sup>
	Sites-v4	57	5.4	86.55±10.67 <sup>b</sup>	47.44±1.05 <sup>ab</sup>	2.64±0.10 <sup>c</sup>	0.18±0.03 <sup>b</sup>	3.27±0.28 <sup>a</sup>	18.00±1.06 <sup>a</sup>
	Sites-v5	70			46.84±2.44 <sup>ab</sup>	1.47±0.41 <sup>a</sup>			34.05±11.92 <sup>a</sup>
	Sites-v6	125	5.2	133.56±16.42 <sup>c</sup>	49.44±0.51 <sup>c</sup>	2.11±0.20 <sup>b</sup>	0.27±0.04 <sup>c</sup>	6.38±1.32 <sup>b</sup>	23.48±1.96 <sup>a</sup>

注:不同小写字母表示同一指标下不同退缩年龄样地间差异显著( $P<0.05$ ),下同;pH值的数据引用自Yang等<sup>[27]</sup>.

表 2 海螺沟冰川退缩区有机层土壤汞、碳和氮的浓度和化学计量比值

Table 2 Concentrations and stoichiometric ratios of Hg, C and N in organic soils at Hailuoguo glacial retreat area

采样地	冰川退缩时间 (a)	汞含量 Hg (ng/g)	碳含量 C (%)	氮含量 N (%)	汞碳比 Hg/C(mg/kg)	汞氮比 Hg/N(mg/kg)	碳氮比 C/N
Sites-1	11	136.46±68.17 <sup>a</sup>	19.61±12.27 <sup>a</sup>	1.27±0.69 <sup>a</sup>	0.82±0.26 <sup>c</sup>	11.24±1.34 <sup>a</sup>	14.29±2.63 <sup>a</sup>
Sites-2	15	141.21±38.28 <sup>a</sup>	23.2±8.76 <sup>ab</sup>	1.49±0.50 <sup>a</sup>	0.64±0.12 <sup>ab</sup>	9.74±1.52 <sup>a</sup>	15.31±1.24 <sup>a</sup>
Sites-3	42	204.23±14.38 <sup>ab</sup>	33.05±3.74 <sup>b</sup>	2.34±0.19 <sup>b</sup>	0.62±0.06 <sup>a</sup>	8.77±0.56 <sup>a</sup>	14.16±1.31 <sup>a</sup>
Sites-4	57	258.89±57.25 <sup>b</sup>	32.06±6.09 <sup>b</sup>	1.68±0.26 <sup>a</sup>	0.81±0.07 <sup>bc</sup>	15.76±4.34 <sup>b</sup>	19.35±4.20 <sup>b</sup>
Sites-5	70	253.93±78.97 <sup>b</sup>	25.43±8.79 <sup>ab</sup>	1.45±0.41 <sup>a</sup>	1.02±0.08 <sup>d</sup>	17.3±1.13 <sup>b</sup>	17.12±1.94 <sup>ab</sup>
Sites-6	125	277.54±117.19 <sup>b</sup>	25.6±9.48 <sup>ab</sup>	1.49±0.50 <sup>a</sup>	1.07±0.13 <sup>d</sup>	18.31±3.8 <sup>b</sup>	16.94±1.62 <sup>ab</sup>

考虑到针叶林是由阔叶林及针阔混交林演替而来,针叶样地中不同深度的 Oa 层土壤是由不同类型的凋落物腐化形成,所以针叶林 Oa 层土壤深度汞的变化趋势是由不同林分下有机质后续降解矿化过程中汞的积累过程控制的.由图 2 及图 3 可知,样地 3~6 中汞、碳、氮浓度和各化学计量比在土壤 Oa 表层一定深度内(样地 3 为 Oa<sub>1-3cm</sub>、样地 4、5 为 Oa<sub>1-5cm</sub>,样地 6 为 Oa<sub>1-6cm</sub>)保持相对稳定 ( $P>0.05$ ,独

立样本  $t$ -检验);当土壤大于该深度时,汞、碳、氮含量和 C/N 显著降低,而 Hg/C、Hg/N 逐渐上升或出现显著波动.有较多针叶凋落物输入的样地(Site 4~6)中 Hg/C 和 C/N 的相关关系会发生显著变化(图 4):Site 4、6 中 Hg/C 和 C/N 呈显著正相关关系(图 4f、4h, $P>0.05$ ,双尾  $t$  检验),而 Site5 样地 Oa 层 0~6cm 中(图 4g 虚线)两者无明显相关性.

对于针、阔叶林 Oa 层土壤中汞的积累过程明

显不同的原因,可归纳总结为以下几点.首先,针叶凋落物较低的氮输入和较高的 C/N 值(表 1)可能导致土壤中有机的分解速率较为缓慢.前人研究表明,云冷杉等针叶树种的氮回流作用较充分<sup>[31-32]</sup>,即云冷杉老叶在凋落之前可能会将氮素等营养元素转移到相邻的干、枝中.氮作为微生物必须的营养元素,针叶凋落物中较低的氮含量不利于土壤微生物的降解作用<sup>[33]</sup>.再者,针叶凋落物硬度较高,且其难分解的物质(如胡敏素、木质素)更多<sup>[16]</sup>,分解速率较慢.罗辑等<sup>[34]</sup>测定贡嘎山森林生态系统中凋落物分解动态的研究表明,阔叶凋落物的分解速率远大于针叶凋落物的速率.最后,不同演替时期中物种的养分利用策略也呈现不同的规律<sup>[32]</sup>.针叶林分需维持其较高的生物量 and 生产力,其物种更趋于将养分储存在体内,从而减小向土壤输送量;故而,针叶林分下碳氮等元素在土壤中周转速率较慢,且周转时间长.土壤中汞的生物地球化学循环与碳、氮等生源要素的地球化学过程密切相关,因此在针叶林分中土壤汞、碳、氮含量以及 Hg/C、C/N 变化关系与阔叶林样地的特征均不一致(图 4).

由于针叶林样地 Oa 层底部的有机土壤层主要是由演替早期的阔叶凋落物降解发育而来,故而其 Oa 层底部中汞的积累模式与阔叶林的类似.即,碳、氮含量随 Oa 层土壤深度仍不断降低.值得注意的是,Site6 中在碳、氮含量保持稳定的情况下,汞含量和 Hg/C 仍呈现出随土壤深度而下降的趋势(图 2f、图 3f).造成上述的原因可归纳为两个方面.一是,由表 1 可知,Site6 有机层土壤中 pH 值为 5.2,这可能是由于针叶中含有大量单宁、木质素等物质,这些物质在分解过程中会导致土壤有机层酸性增强<sup>[35-36]</sup>;酸性条件下汞的有效态含量可能增加<sup>[37-38]</sup>,从而使得汞随 DOM 发生的径流迁移作用加强.二是,前人研究表明退缩时间越久,有机土壤汞的还原程度更高,汞含量因还原流失而迅速降低<sup>[15]</sup>.

本研究建议利用汞、碳、氮化学计量比探讨土壤汞的积累过程时需要考虑植被格局动态变化过程中的影响作用.

### 3 结论

3.1 有机质快速降解阶段,无论是在阔叶还是针叶林分中,汞的积累规律相似.即由于碳氮快速流失及

汞络合位点增加导致汞含量迅速升高.

3.2 在后续慢速降解阶段,植被类型显著影响土壤汞的累积过程,特别是凋落物氮含量的差异会导致不同林分土壤有机质降解过程和土壤汞积累模式明显不同.针叶凋落物因其低氮特征,使其凋落物降解速率降低,有机层土壤中汞、碳、氮含量及其比值基本保持相对稳定,Hg/C 和 C/N 与阔叶林样地的负相关关系不一致.

#### 参考文献:

- [1] Obrist D, Kirk J L, Zhang L, et al. A review of global environmental mercury processes in response to human and natural perturbations: Changes of emissions, climate, and land use [J]. *Ambio*, 2018,47(2): 116-140.
- [2] Grigal D F. Inputs and outputs of mercury from terrestrial watersheds: a review [J]. *Environmental Reviews*, 2002,10(1):1-39.
- [3] Steve L, Russell B, Ralf E, et al. A synthesis of progress and uncertainties in attributing the sources of mercury in deposition [J]. *AMBIO: A Journal of the Human Environment*, 2007,36(1):19-33.
- [4] Wang X, Bao Z, Lin C J, et al. Assessment of global mercury deposition through litterfall [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016,50(16):8548-8557.
- [5] Grigal D F. Mercury sequestration in forests and peatlands [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2003,32(2):393-405.
- [6] Zhou J, Wu Y, Prietzel J, et al. Changes of soil phosphorus speciation along a 120-year soil chronosequence in the Hailuoguo Glacier retreat area (Gongga Mountain, SW China) [J]. *Geoderma*, 2013,195-196: 251-259.
- [7] Åkerblom S, Meili M, Bringmark L, et al. Partitioning of hg between solid and dissolved organic matter in the humus layer of boreal forests [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2007,189(1-4):239-252.
- [8] 江 韬,卢 松,王齐磊,等.三峡库区内陆腹地典型水库型湖泊中 DOM 吸收光谱特征 [J]. *环境科学*, 2016,37(6):2073-2081. Jiang T, Lu S, Wang Q L, et al. Spectral characteristics of DOM absorption in typical reservoir-type lakes in the inland hinterland of the Three Gorges reservoir area. *Environmental Science*, 2016,37(6): 2073-2081.
- [9] Obrist D, Johnson D W, Edmonds R L. Effects of vegetation type on mercury concentrations and pools in two adjacent coniferous and deciduous forests [J]. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 2012,175(1):68-77.
- [10] Richardson J B, Friedland A J. Mercury in coniferous and deciduous upland forests in northern New England, USA: implications of climate change [J]. *Biogeosciences*, 2015,12(22):6737-6749.
- [11] Navrátil T, Shanley J B, Rohovec J, et al. Soil mercury distribution in adjacent coniferous and deciduous stands highly impacted by acid rain in the Ore Mountains, Czech Republic [J]. *Applied Geochemistry*, 2016,75:63-75.
- [12] Demers J D, Yavitt J B, Driscoll C T, et al. Legacy mercury and stoichiometry with C, N, and S in soil, pore water, and stream water across the upland-wetland interface: The influence of hydrogeologic setting [J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2013, 118(2):825-841.
- [13] 罗 辑,李 伟,余 佳,等.贡嘎山海螺沟冰川退缩区植被演替过程



- 的碳动态 [J]. 山地学报, 2017,35(5):629-635.
- Luo J, Li W, She J et al. Carbon dynamics of vegetation succession in the glacial retreat area of Gongga Mountain [J]. Journal of Mountain Science, 2017,35(5):629-635.
- [14] Sun S Q, Wu Y H, Wang G X, et al. Bryophyte species richness and composition along an altitudinal gradient in Gongga Mountain, China [J]. PLoS One, 2013,8(3):e58131.
- [15] Wang X, Luo J, Yuan W, et al. Global warming accelerates uptake of atmospheric mercury in regions experiencing glacier retreat [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2020,117(4):2049-2055.
- [16] Berg B. Decomposition patterns for foliar litter – A theory for influencing factors [J]. Soil Biology and Biochemistry, 2014,78:222-232.
- [17] Moore T R, Trofymow J A, Taylor B, et al. Litter decomposition rates in Canadian forests [J]. Global Change Biology, 1999,5(1):75-82.
- [18] 史学军,潘剑君,陈锦盈,等.不同类型凋落物对土壤有机碳矿化的影响 [J]. 环境科学, 2009,30(6):1832-1837.
- Shi X J, Pan J J, Chen J Y et al. Effects of different types of litter on soil organic carbon mineralization [J]. Environmental Science, 2009, 30(6):1832-1837.
- [19] Smolander A, Lojonen J, Suominen K, et al. Organic matter characteristics and C and N transformations in the humus layer under two tree species, *Betula pendula* and *Picea abies* [J]. Soil Biology and Biochemistry, 2005,37(7):1309-1318.
- [20] Wang X, Lin C J, Lu Z Y, et al. Enhanced accumulation and storage of mercury on subtropical evergreen forest floor: Implications on mercury budget in global forest ecosystems [J]. Journal of Geophysical Research–Biogeosciences, 2016,121(8):2096-2109.
- [21] Obrist D, Johnson D W, Lindberg S E. Mercury concentrations and pools in four Sierra Nevada forest sites, and relationships to organic carbon and nitrogen [J]. Biogeosciences, 2009,6(5):765-777.
- [22] Demers J D, Driscoll C T, Fahey T J, et al. Mercury cycling in litter and soil in different forest types in the Adirondack region, New York, USA [J]. Ecological Applications, 2007,17(5):1341-1351.
- [23] Obrist D, Johnson D W, Lindberg S E, et al. Mercury distribution across 14 U.S. Forests. Part I: spatial patterns of concentrations in biomass, litter, and soils [J]. Environmental Science & Technology, 2011,45(9):3974-3981.
- [24] Navratil T, Shanley J, Rohovec J, et al. Distribution and pools of mercury in Czech forest soils [J]. Water Air and Soil Pollution, 2014, 225(3):1.
- [25] Haitzer M, Aiken G R, Ryan J N. Binding of mercury(II) to dissolved organic matter: the role of the mercury-to-DOM concentration ratio [J]. Environmental Science & Technology, 2002,36(16):3564-3570.
- [26] Jiskra M, Wiederhold J G, Skjellberg U, et al. Source tracing of natural organic matter bound mercury in boreal forest runoff with mercury stable isotopes [J]. Environmental Sciences: Processes and Impacts, 2017,19(10):1235-1248.
- [27] 杨丹丹,罗辑,余佳,等.贡嘎山海螺沟冰川退缩区原生演替序列植被生物量动态 [J]. 生态环境学报, 2015,24(11):1843-1850.
- Yang D D, Luo J, She J et al. Vegetation biomass dynamics of the native succession sequence in the Hailuoguo glacial retreat area of Gongga Mountain. [J]. Journal of Ecology and Environment, 2015, 24(11):1843-1850.
- [28] Millhollen A G, Gustin M S, Obrist D. Foliar mercury accumulation and exchange for three tree species [J]. Environmental Science & Technology, 2006,40(19):6001-6006.
- [29] Wang X, Yuan W, Feng X B, et al. Moss facilitating mercury, lead and cadmium enhanced accumulation in organic soils over glacial erratic at Mt. Gongga, China [J]. Environmental Pollution, 2019,254:112974.
- [30] 张来,张显强,孙敏.贵州万山汞矿区苔藓植物对汞的吸附和富集特征 [J]. 环境科学, 2011,32(6):1734-1739.
- Zhang L, Zhang X Q, Sun M. Adsorption and enrichment characteristics of bryophytes in WanShan mercury mining area of Guizhou [J]. Environmental Science, 2011,32(6):1734-1739.
- [31] 罗辑,程根伟,宋孟强,等.贡嘎山峨眉冷杉林凋落物的特征 [J]. 植物生态学报, 2003,(1):59-65.
- Luo J, Cheng G W, Song M Q, et al. Characteristics of litter in coniferous forest in Gongga Mountain [J]. 2003,(1):59-65.
- [32] 任亮晶,商宏莉,罗辑,等.海螺沟冰川退缩区原生演替序列植被碳氮储量动态 [J]. 水土保持研究, 2020,27(5):32-37,44.
- Ren L J, Shang H L, Luo J, et al. Dynamics of carbon and nitrogen storage in vegetation in the native succession sequence of the Hailuoguo glacial retreat area. Journal of Soil and Water Conservation, 2020,27(5):32-37,44.
- [33] 陈高起,傅瓦利,罗亚晨,等.氮添加对生长季寒温带针叶林土壤有效氮和酸化的影响 [J]. 环境科学, 2014,35(12):4686-4694.
- Chen G Q, Fu W L, Luo Y C, et al. Effects of nitrogen addition on soil availability and acidification in coniferous forests in cold temperate growing season. Environmental Science, 2014,35(12):4686-4694.
- [34] 罗辑,杨丹荔,李伟,等.亚高山暗针叶林凋落物的分解过程 [J]. 四川林业科技, 2019,40(3):1-5.
- Luo J, Yang D L, Li W, et al. Decomposition process of litter in subalpine dark coniferous forests [J]. Sichuan Forestry Science and Technology, 2019,40(3):1-5.
- [35] McLaugherty C A, Pastor J, Aber J D, et al. Forest litter decomposition in relation to soil nitrogen dynamics and litter quality [J]. Ecology, 1985,66:266-275.
- [36] Moore T R, Trofymow J A, Taylor B, et al. Litter decomposition rates in Canadian forests [J]. Global Change Bioenergy, 1999,5:75-82.
- [37] 窦伟强,安毅,秦莉,等.土壤 pH 对汞迁移转化的影响研究进展 [J]. 农业资源与环境学报, 2019,36(1):1-8.
- Dou W Q, An Y, Qin L, et al. Research progress on the influence of soil pH on mercury migration and transformation [J]. Journal of Agricultural Resources and Environment, 2019,36(1):1-8.
- [38] 王斐,王敏,唐景春,等.Hg 在玲珑金矿区典型农田土壤中的吸附特征研究 [J]. 环境科学, 2011,32(9):2669-2675.
- Wang F, Wang M, Tang J C, et al. The study on adsorption characteristics of Hg in typical farmland soil in Linglong gold mining area [J]. Environmental Science, 2011,32(9):2669-2675.
- [39] 陈霏嘉,王训,王定勇.典型冰川退缩区铅的来源、累积及历史沉降——以青藏高原海螺沟冰川退缩区为例 [J]. 中国环境科学, 2021,41(8):3704-3713.
- Chen P J, Wang X, Wang D Y. Lead sources, accumulation and historical deposition in typical glacial retreat area: A case study of Hailuoguo glacial retreat area, Qinghai-Tibet Plateau [J]. China Environmental Science, 2021,41(8):3704-3713.
- [40] 李鑫,常顺利,王训,等.全球主要森林系统中植被汞分布特征及其影响因素 [J]. 中国环境科学, 2022,42(4):1884-1891.
- Li X, Chang S L, Wang X, et al. Distribution and influencing factors of vegetation mercury in major forest systems across the globe. [J]. China Environmental Science, 2022,42(4):1884-1891.

作者简介: 杨路寒(1999-),女,重庆永川,西南大学硕士研究生,主要研究方向为环境污染化学,yangluhan6666@163.com.