

粤东凤凰山茶区土壤铜、铬化学形态分布及茶叶有效性研究

李张伟¹, 庄东红²

(1.韩山师范学院化学系, 广东 潮州 521041; 2.韩山师范学院生物系, 广东 潮州 521041)

摘 要: 采用连续化学提取法对粤东凤凰山茶区 12 个大型茶园共 60 份土壤样品中 Cu 和 Cr 的 5 种化学形态分布和茶叶有效性进行研究。结果发现,土壤中 Cu 的 5 种化学形态的分布规律为残渣态>有机束缚态>铁锰氧化态>碳酸盐态>交换态,而 Cr 的化学形态分布为残渣态>有机束缚态>交换态>碳酸盐态>铁锰氧化态。可交换态 Cu 和有机束缚态 Cu 含量与土壤有机质呈显著正相关,而土壤 pH 值与土壤可交换态 Cu 呈极显著负相关,与碳酸盐态 Cu 呈极显著正相关,与有机束缚态 Cu 和铁锰氧化态 Cu 呈显著正相关。可交换态 Cr 含量与土壤有机质呈显著正相关,而土壤 pH 值与土壤可交换态 Cr 呈极显著负相关,与碳酸盐态 Cr 呈极显著正相关。凤凰山茶叶 Cu 含量的范围在 41.20~118.93 mg·kg⁻¹ 之间,平均为 52.92 mg·kg⁻¹。茶叶中 Cu 含量与土壤可交换态 Cu、有机束缚态 Cu、有机质都有显著的正相关性,而与土壤 pH 值有显著的负相关性。茶叶 Cr 含量的范围在 2.73~6.29 mg·kg⁻¹ 之间,平均为 4.13 mg·kg⁻¹。茶叶 Cr 含量与土壤有机质和 pH 值分布呈显著正相关和显著负相关。

关键词: Cu, Cr; 化学形态; 茶园; 土壤理化性质

中图分类号: X833 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2011)07-1314-07

Distribution Characteristics and Tea Bioactivity of Cu, Cr in Soils of 12 Tea Gardens of Fenghuang Mountain, East of Guangdong Province, China

LI Zhang-wei¹, ZHUANG Dong-hong²

(1.Department of Chemistry, Hanshan Normal University, Chaozhou 521041, China; 2.Department of Biology, Hanshan Normal University, Chaozhou 521041, China)

Abstract: The fractionation of Cu, Cr and the relationships between Cu, Cr fractions and soil properties were studied by collecting soils from 12 tea gardens of Fenghuang mountain in east of Guangdong Province and using sequential extraction procedure for the speciation of Cu and Cr in the soils, i.e. carbonate (Carb-Cu and Carb-Cr), exchangeable (Ex-Cu and Ex-Cr), Fe/Mn oxides (Fe/Mn-Cu and Fe/Mn-Cr), organic matter (Or-Cu and Or-Cr), and residual (Residual-Cu and Residual-Cr). What's more, the distribution of Cu and Cr content in tea leaves, correlated with the fractionation of Cu and Cr in soils was discussed in this paper. The results showed that the contents of different Cu forms were decreased in the order: Residual-Cu>Or-Cu>Fe/Mn-Cu>Carb-Cu>Ex-Cu. As the contents of different Cr forms were decreased in the order: Residual-Cr>Or-Cr>Ex-Cr>Carb-Cr>Fe/Mn-Cr. Correlation analyses indicated that the soil properties, pH and organic matter affected the fractionation of Cu and Cr in tea garden soils differently. As to the tea leaves, results showed that the Cu content in tea leaves was between 41.20~118.93 mg·kg⁻¹, 52.92 mg·kg⁻¹ in average. In addition, the high positive correlation was found between the Cu content in tea leaves and Ex-Cu, Or-Cu and soil organic matter, but negative correlated with soil pH. The Cr content in tea leaves was between 2.73~6.29 mg·kg⁻¹, 4.13 mg·kg⁻¹ in average. The Cr content in tea leaves was high positive correlated with soil organic matter and high negative correlated with soil pH.

Keywords: Cu, Cr; chemical forms; tea garden; physical and chemical properties of soils

茶叶饮品是人们所喜闻乐见的食品, 被称为 21

世纪消费量最大的饮料。我国是茶叶的主要生产国之一, 2009 年茶叶生产量达 136 万 t, 居世界第一位。但近年来, 由于工业的发展, 加上化肥、农药的大量使用, 使茶园土壤环境质量受到一定的影响, 表现为土壤重金属含量超标、农药残留量过量及其他有害物质

收稿日期: 2011-01-03

基金项目: 广东省科技计划资助项目(2007B020705001); 韩山师范学院青年科研基金项目(413814)

作者简介: 李张伟(1980—), 男, 广东潮州人, 硕士, 讲师, 主要研究方向为农业环境化学。Email: stuedu@hstc.edu.cn

的污染等。茶园土壤重金属元素超标会对茶树的生长发育产生不良的影响,并造成茶叶中重金属元素的富集,对人类的健康构成一定的威胁。Cu 和 Cr 是土壤环境中常见的重金属元素,也是人类所需的必要元素。但长期摄入过多的 Cu 和 Cr 会使人出现中毒现象,表现为肝脏、肾脏的损伤、胃肠消化道功能紊乱等。因此,茶园土壤环境中过多的 Cu 和 Cr 元素会影响到茶叶的质量,并且最终影响人体的健康。因此,有机茶产地环境条件(NY 5199—2002)对茶园土壤中所含的 Cu、Cr 元素总量进行了限定^[1],而茶园土壤环境中 Cu 和 Cr 的化学形态分布和茶叶累积 Cu 和 Cr 的规律至今未见相关报道。研究茶园土壤环境中 Cu 和 Cr 的化学形态分布特征,以及茶树吸收土壤中 Cu 和 Cr 的规律,对于优化茶园环境质量,提高茶叶生产水平具有重要的作用。粤东凤凰山区是中国乌龙名茶之乡,生产的茶叶品种,如凤凰单枞茶、凤凰水仙、肉桂等享誉海外,具有很高的知名度。但该茶区茶叶中 Cu 和 Cr 含量与茶区土壤 Cu 和 Cr 的化学形态分布特征及其与土壤理化性质的关系至今尚无相关报道,这对于提高茶叶品质,优化茶园环境质量是很不利的。本文以粤东凤凰山区茶园为例,通过对茶区 12 个大型茶园的土壤 Cu 和 Cr 的化学形态分布及土壤理化性质相关性进行研究,探讨茶叶从土壤中吸收 Cu 和 Cr 的规律,旨在为综合防治土壤 Cu 和 Cr 污染提供科学依据,也为生产适合人体饮用的绿色健康茶叶提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 材料

土壤样品于 2009 年 3 月采自粤东潮安县凤凰山茶区 12 个茶园,在每个茶园设立 5 个采样点,共获得 60 个土壤样品。每个取样点按 5 点取样法混合土样,取样时分点挖取表层 0~20 cm 土样,剔除大的根系和砾石等杂物,充分混合后用四分法反复取舍,最后保留 1 kg 左右土样作为该取样点混合样品装入干净布袋。经室内风干、木棍碾碎、去渣、过 20 目筛,用于分析测试。同时在土壤取样点相应茶园摘取成熟新鲜茶叶,60℃烘箱干燥 24 h。

1.2 方法

1.2.1 土壤中总 Cu、总 Cr 的前处理及测定方法

按照土壤环境质量标准^[2](GB 15618—1995)提供的测定各种重金属元素的前处理方法进行土样的前处理,总 Cr、总 Cu 均采用盐酸-硝酸-高氯酸法进行

消解,随后采用原子吸收分光光度计法测定(TAS-990AFG 型原子吸收分光光度计,北京普析分析仪器有限公司)。

1.2.2 土壤中 5 种化学形态 Cu、Cr 的提取和测定

采用 Tessier 五步连续萃取法萃取土壤中不同形态的重金属^[3],原子吸收分光光度计法测定^[2]。

用精密电子天平精确称取 2.500 0 g 样品,然后按下列步骤进行 Cu、Cr 五步连续萃取操作:

(1) 12 mL 1 mol·L⁻¹ MgCl₂ (pH7) 室温下振荡 1 h,离心分离,上清液为可交换态。

(2) 取(1)中离心分离后残渣加 1 mol·L⁻¹ NaAc 12 mL 持续搅动振荡 5 h,离心分离,上清液为碳酸盐结合态。

(3) 取(2)中离心分离后残渣加入 20 mL 0.04 mol·L⁻¹ 氢氧化羟氨 (NH₂OH-HCl) (溶剂为 25% 的 HAc),在 96℃ 的水浴锅中煮 6 h,偶尔振荡。离心分离,上清液为 Fe-Mn 氧化物结合态。

(4) 取(3)中离心分离后残渣加入 3 mL 0.02 mol·L⁻¹ HNO₃ 和 5 mL 的 30% H₂O₂,在 85℃ 水浴锅中煮 2 h,并且不断振荡,然后再加入 3 mL 的 30% H₂O₂,在 85℃ 水浴中煮 3 h,偶尔振荡。冷却后,加入 5 mL 的 3.2 mol·L⁻¹ 醋酸胺溶液 (溶剂为 20% 的 HNO₃),稀释到 20 mL,连续搅拌 30 min。离心分离,上清液为有机结合态,残渣为残留态。

(5) 残渣态采用盐酸-硝酸-高氯酸联合消解法消解。

1.2.3 土壤样品 pH 和有机质测定方法^[4]

土壤 pH 测定采用离子选择电极法。土壤有机质测定采用重铬酸钾容量法。

1.2.4 土壤中重金属的生物有效性评价^[5-6]

土壤中重金属的生物有效性用系数 K 描述:

$$K = \frac{\text{可交换态} + \text{碳酸盐结合态}}{\text{5种形态含量的加和}} = \frac{F1 + F2}{F1 + F2 + F3 + F4 + F5}$$

土壤中重金属的迁移能力用迁移系数 M 描述:

$$M = \frac{\text{可交换态}}{\text{5种形态含量的加和}} = \frac{F1}{F1 + F2 + F3 + F4 + F5}$$

1.2.5 茶叶样品中 Cu、Cr 含量的测定^[7-8]

茶叶样品采用硝酸-高氯酸法进行消解,后采用原子吸收分光光度计法测定。

2 结果与讨论

2.1 粤东凤凰山茶园土壤的基本理化性质

根据土壤类型的成土母质及土壤发育类型进行分析,凤凰山茶区的主要土壤类型有褐土类、灰褐土、

黄棕壤、黄壤、赤红壤等(表 1)。pH 值在 4.21~6.30 范围内,平均 pH 值为 5.09,呈酸性;有机质含量在 1.47%~4.99%之间,平均 3.41%,属于土壤肥力较高的类型。土壤总 Cu 含量在 21.68~47.75 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,平均值为 29.01 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;土壤总 Cr 含量在 28.19~54.70 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,平均值为 41.59 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。土壤总 Cu、总 Cr 的平均含量均低于有机茶产地环境条件(NY 5199—2002)的限量值^[2]。

2.2 茶园土壤各化学形态 Cu、Cr 含量的分布

2.2.1 可交换态 Cu、Cr 含量

可交换态金属元素是靠静电引力被吸附在土壤胶体表面,很容易通过离子交换从土壤中萃取出来,在环境中可移动性和生物有效性较强^[9]。由表 2~表 4 可以看到,凤凰山茶区 12 个茶园 60 个土壤样品可交换态 Cu 含量在 0.98~1.43 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,波动的范围较小,平均含量为 1.19 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均占总 Cu 含量的 4.23%。土壤可交换态 Cu 含量最高的为上春茶园,为 1.39 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;最低的为黄竹洋茶园,为 1.11 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。可交换态 Cr 含量在 1.89~3.71 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,平均为 2.46 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,占总 Cr 含量的 6.15%。土壤可交换态 Cr 含量最高的为叫水坑茶园,为 2.85 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;最低的为中段茶园,为 2.05 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

2.2.2 碳酸盐结合态 Cu、Cr 含量

碳酸盐结合态通常指与碳酸盐共沉淀存在的那部分重金属,当土壤 pH 值较低时,容易发生迁移转化^[9]。由表 2 可以看到,凤凰山茶区 12 个茶园 60 个土壤样品碳酸盐态 Cu 含量范围在 1.09~1.70 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,平均为 1.29 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均占总 Cu 含量的 4.59%。土壤碳酸盐结合态 Cu 含量最高的为南溪茶园,为

1.37 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;最低的为大庵茶园,为 1.27 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,12 个茶园土壤中碳酸盐结合态 Cu 含量比较接近。表 3 显示碳酸盐结合态 Cr 含量在 0.88~1.69 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,平均为 1.33 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均占总 Cr 含量的 3.28%。土壤碳酸盐结合态 Cr 含量最高的为大庵和南溪茶园,为 1.51 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;最低的为中段和三平标茶园,为 1.19 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

2.2.3 铁锰氧化物结合态 Cu、Cr 含量

铁锰氧化物结合态是金属元素与铁锰氧化物结合包裹于铁锰结核表面,它们属于较强的离子键结合的化学形态,当环境中的氧化-还原电位降低或缺氧时,就可能通过氧化-还原游离出来,成为游离态的金属离子^[9]。由表 2 可以看到,凤凰山茶区土壤样品氧化物结合态 Cu 的含量在 1.34~3.53 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,平均含量为 1.64 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均占总 Cu 含量的 5.72%。土壤氧化物结合态 Cu 含量最高的为上春茶园,为 2.32 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;最低的为凤溪茶园,为 1.38 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。氧化物结合态 Cr 含量在 0.56~2.52 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,波动幅度较大,平均含量为 1.02 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均占总 Cr 含量的 2.67%。土壤氧化物结合态 Cr 含量最高的为叫水坑茶园,为 1.48 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;最低的为黄竹洋茶园,为 0.51 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

2.2.4 有机束缚态 Cu、Cr 含量

有机结合态主要是被土壤中有有机质络合或螯合的那部分金属元素,当有机质分解时会逐渐释放^[9]。由表 2 可以看到,凤凰山茶区土壤样品氧化物结合态 Cu 含量在 3.32~13.87 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,平均含量为 6.46 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,占总 Cu 含量 11.64%~42.19%,平均值为 22.11%。土壤中有有机束缚态 Cu 占总 Cu 比例比其他

表 1 粤东凤凰山茶区土壤的基本理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of soils in Fenghuang tea gardens

茶园名称	<i>n</i>	土壤类型	pH	有机质含量/%	土壤总 Cu 含量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	土壤总 Cr 含量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
黄竹洋	5	褐土类	5.19±0.43	3.51±0.37	26.89±2.32	41.28±4.57
中段	5	灰褐土	5.10±0.69	3.66±0.72	24.49±2.43	39.44±11.32
凤溪	5	灰褐土	5.49±1.01	3.77±1.07	25.33±3.43	36.91±8.24
凤新	5	黄棕壤	5.09±0.75	2.84±0.74	29.06±3.49	37.90±10.87
乌崇	5	褐土类	4.72±0.29	4.03±0.52	28.32±3.79	46.31±4.14
三平标	5	黄棕壤	5.11±0.36	2.98±0.64	25.59±1.91	39.19±5.64
欧坑	5	赤红壤	4.90±0.44	3.59±0.52	45.21±3.51	45.64±8.10
凤湖	5	黄棕壤	4.56±0.34	2.48±1.02	23.69±1.90	39.12±6.81
叫水坑	5	褐土类	4.92±0.49	3.40±0.42	33.69±4.88	43.43±11.78
上春	5	灰褐土	5.13±0.43	3.82±0.20	31.96±6.95	43.67±5.68
大庵	5	黄壤	5.21±0.94	3.32±0.31	28.97±3.38	41.35±8.27
南溪	5	灰褐土	5.77±0.48	3.48±0.53	24.88±1.01	44.85±8.29

种类的重金属元素要高,本研究结果与其他报道一致。有机态 Cu 在土壤中具有重要的意义,研究表明,植物缺 Cu 现象和土壤表层 Cu 的富集等都与有机态 Cu 的形成有关^[10]。土壤氧化物结合态 Cu 含量最高的为上春茶园,为 $10.89 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;最低的为凤湖茶园,为 $4.48 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。氧化物结合态 Cr 含量在 $1.84\sim 3.20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,平均含量为 $2.69 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均占总 Cr 含量的 6.61%。土壤氧化物结合态 Cr 含量最高的为叫水坑茶园,为 $3.01 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;最低的为凤新茶园,为 $2.27 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

2.2.5 残渣态 Cu、Cr 含量

残渣态金属是指移动性和生物有效性最差的金形态,这部分金属通常以原生或次生矿物形态存在。一般情况下,残渣态重金属元素稳定,对土壤中重金属的迁移和生物可利用性贡献不大,对环境比较安

全。但是当它遇到强酸、强碱或螯合剂时,这些金属还是会部分地进入到环境中来,对生态系统构成威胁^[9]。本研究中的残渣态 Cu、Cr 为总 Cu、Cr 和其他 4 种 Cu、Cr 化学形态之和的差值。从表 2 中可以看到,残余态 Cu 的含量在 $12.61\sim 36.07 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,平均为 $18.43 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均占全 Cu 含量 63.31%;残余态 Cr 的含量在 $19.73\sim 47.33 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,平均为 $34.08 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均占全 Cr 含量 81.27%。

如表 4 中所示,凤凰山茶园土壤中 Cu 化学形态分布含量顺序为残渣态>有机束缚态>铁锰氧化态>碳酸盐态>交换态;Cr 化学形态分布顺序为残渣态>有机束缚态>交换态>碳酸盐态>铁锰氧化态。

2.3 Cu、Cr 的化学形态分布与土壤理化性质的相关性

pH 是土壤中溶解-沉淀、吸附-释放等反应的重要影响因子,是土壤重金属溶解度和滞留度最主要的

表 2 粤东凤凰山各茶园土壤中 5 种化学形态 Cu 含量分布($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

Table 2 Contents of various forms of Cu in the soils of Fenghuang tea gardens($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

茶园名称	可交换态	碳酸盐结合态	铁锰结合态	有机束缚态	残余态
黄竹洋	1.11±0.11	1.23±0.12	1.59±0.07	6.24±1.13	16.72±3.27
中段	1.19±0.17	1.28±0.12	1.49±0.14	6.15±1.10	14.37±1.64
凤溪	1.15±0.09	1.27±0.13	1.38±0.14	6.41±3.13	15.09±2.01
凤新	1.21±0.21	1.28±0.17	1.58±0.18	4.84±1.50	20.13±2.86
乌崇	1.15±0.14	1.30±0.18	1.67±0.28	5.20±1.75	19.00±2.18
三平标	1.19±0.15	1.28±0.15	1.54±0.13	5.44±1.36	16.15±1.03
欧坑	1.21±0.13	1.29±0.08	1.93±0.24	9.18±4.06	31.60±4.03
凤湖	1.21±0.16	1.28±0.18	1.48±0.04	4.48±1.99	15.25±1.19
叫水坑	1.14±0.12	1.23±0.08	1.78±0.55	7.69±3.11	21.87±5.61
上春	1.39±0.07	1.36±0.06	2.32±1.07	10.89±5.10	15.98±1.32
大庵	1.17±0.14	1.27±0.09	1.44±0.07	5.21±2.14	19.87±3.74
南溪	1.15±0.12	1.37±0.30	1.46±0.10	5.77±1.14	15.13±0.88

表 3 粤东凤凰山各茶园土壤中 5 种化学形态 Cr 含量分布($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

Table 3 Contents of various forms of Cr in the soils of Fenghuang tea gardens($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

茶园名称	可交换态	碳酸盐结合态	铁锰结合态	有机束缚态	残余态
黄竹洋	2.07±0.16	1.24±0.07	0.51±0.32	2.76±0.53	34.70±5.54
中段	2.05±0.08	1.19±0.09	1.23±1.12	2.74±0.25	32.23±12.21
凤溪	2.18±0.13	1.29±0.06	0.98±0.56	2.96±0.27	29.51±8.89
凤新	2.18±0.09	1.26±0.13	0.84±0.46	2.27±0.19	31.36±11.12
乌崇	2.57±0.71	1.23±0.06	0.83±0.08	2.62±0.28	39.05±4.92
三平标	2.73±0.79	1.19±0.28	1.24±0.62	2.68±0.46	31.35±6.38
欧坑	2.60±0.53	1.29±0.08	1.21±0.76	2.69±0.14	37.84±8.75
凤湖	2.64±0.50	1.29±0.10	0.82±0.12	2.64±0.29	31.73±7.04
叫水坑	2.85±0.75	1.44±0.06	1.48±0.86	3.01±1.27	34.64±11.82
上春	2.63±0.27	1.49±0.21	0.99±0.55	2.42±0.63	36.14±5.63
大庵	2.49±0.30	1.51±0.19	0.99±0.39	2.62±0.49	33.73±8.21
南溪	2.49±0.21	1.51±0.09	1.17±0.58	2.90±0.41	36.78±7.68

表 4 粤东凤凰山茶区各茶园土壤中 5 种化学形态 Cu、Cr 含量分布占总 Cu、总 Cr 含量百分比
Table 4 Percentages of total Cu,Cr of various forms of fluorides in the soils of Fenghuang tea gardens

重金属	项目	可交换态/%	碳酸盐结合态/%	铁锰结合态/%	有机束缚态/%	残余态/%
Cu	范围	2.87~5.53	2.88~6.58	4.19~8.94	11.64~42.19	50.99~75.81
	平均值	4.23	4.59	5.72	22.11	63.31
Cr	范围	4.12~11.13	2.45~4.97	1.03~8.74	4.74~11.39	69.91~87.09
	平均值	6.15	3.28	2.67	6.61	81.27

影响因子。从表 5 和表 6 中可以看到,Cu、Cr 的可交换态含量与土壤 pH 成极显著正相关。这是因为,茶园的土壤是呈酸性的(本研究中茶区土壤 pH 值平均为 5.09),在 pH 值低的土壤中,Cu、Cr 等金属元素的硅酸盐矿物的风化程度较高,在酸性环境中可溶解形成易溶化合物或者金属离子,容易从土壤中释放出来,从而被土壤胶体所吸附,因而使交换态含量增高。当土壤 pH 升高时,土壤中 Cu、Cr 易形成聚合的羟基金属化合物,如 $\text{Cu}(\text{OH})^+$ 、 $\text{Cr}(\text{OH})^+$ 等^[11],羟基化合物的形成使交换态 Cu、Cr 向碳酸盐态、铁锰氧化物结合态、残渣态转化,从而含量降低,因此茶园土壤中 Cu、Cr 含量与土壤 pH 值呈极显著负相关。碳酸盐态 Cu、Cr 是与土壤中的 HCO_3^- 结合而形成的化学形态,主要与土壤的 pH 有关,并随着 pH 升高显著增加,呈极显著正相关^[12-13]。此外,有机束缚态 Cu 是指土壤中与难溶性有机物结合的 Cu,在酸性土壤条件下,有机束缚态 Cu 除了可以分解后作为交换态 Cu 的来源外,在分解过程中所造成的还原条件也有利于铁锰氧化态 Cu 的还原,从而导致可交换态 Cu 含量的增加,因此有机束缚态 Cu 和铁锰氧化物结合态 Cu 含量都与土壤 pH 值呈显著正相关。土壤有机质可以通过静电吸附、配合或螯合作用与 Cu、Cr 结合,土壤中有机质含量增多,可以增加有机质中的 -OH、-COOH 等基团对 Cu、Cr 的交换吸附作用,从而使 Cu、Cr 的交换态含量增加^[12],因而 Cu、Cr 可交换态与土壤有机质呈显著正相关。Cu 与有机质各成分结合的能力较强,特别是与土壤中的富里酸易形成难溶性有机束缚态 Cu。因此有机束缚态 Cu 与土壤有机质呈极显著正相关,这也可以解释 Cu 的有机束缚态占总 Cu 含量较其他金属元素高的原因^[11,14]。而土壤有机质含量的增加,可以使土壤氧化趋势增强,从而使土壤氧化物结合态 Cr 的含量增加,因此土壤氧化物结合态 Cr 与土壤有机物呈显著正相关。

2.4 土壤中 Cu、Cr 的生物有效性和迁移性

土壤金属元素的生物有效性是指生物能直接或较直接利用的土壤中重金属含量的比值,而生物直接

表 5 Cu 的化学形态与土壤理化性质的相关系数
Table 5 Correlation coefficients of various forms of

Cu and soil properties					
项目	可交换态	碳酸盐态	铁锰氧化物结合态	有机束缚态	残渣态
有机质	0.325*	0.228	0.297	0.400**	-0.030
pH 值	-0.463**	0.526**	0.376*	0.345*	-0.257

注:* 显著水平 $P<0.05$,** 极显著水平 $P<0.01$, $n=60$ 。

表 6 Cr 的化学形态与土壤理化性质的相关系数
Table 6 Correlation coefficients of various forms of

Cr and soil properties					
	可交换态	碳酸盐态	铁锰氧化物结合态	有机束缚态	残渣态
有机质	0.375*	0.161	0.352*	0.174	-0.287
pH 值	-0.421**	0.429**	0.074	-0.146	-0.005

注:* 显著水平 $P<0.05$,** 极显著水平 $P<0.01$, $n=60$ 。

或者较直接利用的重金属形态主要有可交换态和碳酸盐态。从图 1 中可以看到,茶区 12 个茶园土壤 Cu 的生物有效性系数 K 值范围为 0.053~0.113,平均值为 0.088。而 Cr 的生物有效性系数 K 值范围为 0.065~0.156,平均值为 0.094。结果显示,Cu、Cr 的生物有效性相近,具有相似的生物有效率。土壤金属元素的生物迁移性是指能在土壤环境中进行迁移的化学形态在土壤中重金属含量的比值。而土壤中进行迁移的化学形态主要是可交换态。从图 2 中可以看到,茶区 12 个茶园中 Cu 可迁移性系数 M 值范围为 0.025~0.053,平均值为 0.042。而 Cr 的可迁移性系数 M 值范围为 0.041~0.113,平均值为 0.059。结果显示,Cr 的迁移性系数要比 Cu 高,迁移能力要比 Cu 强。

2.5 凤凰山茶区茶园茶叶 Cu、Cr 含量与土壤 Cu、Cr 化学形态分布和土壤理化性质的相关性

为了进一步了解茶区茶叶的 Cu、Cr 含量与土壤 Cu、Cr 化学形态分布和土壤理化性质的相关性,笔者测定了茶区 12 个茶园 60 个成熟茶叶样品的 Cu、Cr 含量,由表 7 中可以看到,凤凰山茶叶 Cu 含量的范围在 41.20~118.93 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,平均为 52.92 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。12 个茶园中茶叶 Cu 含量最高的是凤溪茶园,为

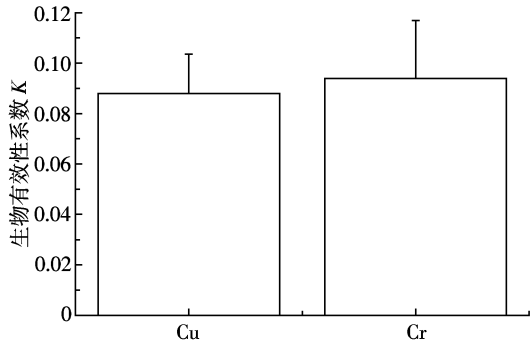


图 1 茶园土壤中 Cu、Cr 的生物有效性
Figure 1 Bioavailability characteristic of Cu and Cr

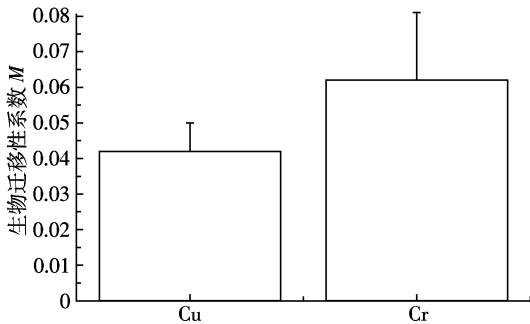


图 2 茶园土壤中 Cu、Cr 的迁移性
Figure 2 Mobility characteristic of Cu and Cr

95.27 mg·kg⁻¹,最低是南溪茶园,为 43.71 mg·kg⁻¹。而茶叶 Cr 含量的范围在 2.73~6.29 mg·kg⁻¹ 之间,平均为 4.13 mg·kg⁻¹。12 个茶园中茶叶 Cr 含量最高的是凤湖茶园,为 5.44 mg·kg⁻¹,最低是叫水坑茶园,为 2.73 mg·kg⁻¹。

从表 8 中可以看出,茶叶中 Cu 的含量与土壤可交换态 Cu、有机束缚态 Cu、有机质都有显著的正相关性,而与土壤 pH 值有显著的负相关性。分析认为,可交换态 Cu 主要为溶解于土壤水溶液中的 Cu 离子和被土壤胶体所吸附易被交换的 Cu 离子,它们以离子的状态在土壤中存在,可以通过迁移和扩散,直接到达茶树根部被吸收,并通过茎部导管运送到茶树叶片中,在茶叶中积累。而茶树对有机束缚态 Cu 有较强的吸收作用,由于茶园土壤因茶树本身的生理特点

表 7 粤东凤凰山茶区各茶园中茶叶的 Cu、Cr 含量(mg·kg⁻¹)
Table 7 The content of Cu, Cr in tea leaves in Fenghuang tea gardens(mg·kg⁻¹)

茶园名称	Cu		Cr	
	含量范围	平均值	含量范围	平均值
黄竹洋	43.20~47.13	44.71±2.12	4.24~4.98	4.59±0.37
中段	51.10~53.33	52.26±1.12	3.47~4.16	3.70±0.39
凤溪	64.40~102.47	95.27±27.97	2.87~3.11	2.96±0.13
凤新	41.20~49.13	43.89±4.54	2.96~3.51	3.28±0.29
乌崇	45.07~49.40	46.96±2.22	4.44~6.29	5.16±0.99
三平标	43.00~47.60	44.76±2.49	4.42~5.42	4.92±0.50
欧坑	45.67~48.00	46.76±1.17	3.84~4.47	4.21±0.33
凤湖	44.07~45.13	44.56±0.54	5.44~5.49	5.47±0.03
叫水坑	59.40~66.27	63.49±3.62	2.73~3.20	2.95±0.24
上春	53.30~65.60	61.47±7.07	3.20~3.36	3.30±0.09
大庵	45.07~50.93	47.20±3.24	3.64~3.89	3.78±0.12
南溪	42.80~45.53	43.71±1.58	4.78~5.47	5.21±0.37

而呈酸性,有机束缚态 Cu 在酸性条件下容易通过溶解、交换等形式释放 Cu 离子进入土壤环境而被茶树所吸收;另外,茶园土壤中的有机束缚态 Cu 占总 Cu 含量的比例也较其他植物土壤高,这也是茶叶中 Cu 含量与有机束缚态 Cu 呈显著正相关的原因之一。高有机质和低 pH 值能促使土壤中其他形态的 Cu 向可交换态 Cu 转化,从而使土壤中可交换态 Cu 含量增高,也使茶树对 Cu 的吸收量增大。因此茶叶 Cu 的含量分别与土壤有机态含量呈显著正相关,而与 pH 值呈负相关。

茶叶中 Cr 的含量并不与土壤中的可交换态 Cr 呈显著正相关,分析认为,茶树吸收土壤中的 Cr 富集在根部,而在茶叶中富集量较低。因为 Cr 在植物体内的迁移力较弱,茶树吸收的 Cr 大部分以残留态形式在根部富集,只有小部分向茎和叶片转运,所以茶叶中的 Cr 含量较低,并且与土壤中的几种化学形态 Cr 没有显著相关性^[15]。但是与茶叶 Cu 含量相似,茶叶 Cr 含量与土壤有机质和 pH 值分布呈显著正相关和显著负相关,这说明土壤有机质和 pH 值对茶叶中的 Cr 含量有显著的影响。

表 8 茶叶各 Cu、Cr 含量与土壤各 Cu、Cr 化学形态分布、有机质、pH 值的相关性
Table 8 Correlation coefficients of Cu, Cr in tea leaves and various forms of Cu, Cr, pH values and organic matter

重金属	可交换态	碳酸盐结合态	氧化物结合态	有机束缚态	残渣态	有机质	pH 值
Cu	0.330*	-0.152	-0.039	0.397*	-0.249	0.357*	-0.351*
Cr	0.008	-0.029	-0.057	-0.014	0.101	0.394*	-0.384*

注: * 显著水平 $P<0.05$, ** 极显著水平 $P<0.01$, $n=60$ 。

3 结论

(1) 凤凰山茶区土壤总 Cu 含量在 21.68~47.75 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间, 平均值为 29.01 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; 可交换态 Cu 的含量在 0.98~1.43 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间, 平均占总 Cu 含量的 4.23%; 凤凰山茶园土壤中 Cu 化学形态含量分布顺序为残渣态>有机束缚态>铁锰氧化态>碳酸盐态>交换态。凤凰山茶区土壤总 Cr 含量在 28.19~54.70 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间, 平均值为 41.59 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 可交换态 Cr 的含量在 1.89~3.71 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间, 平均占总 Cr 含量的 6.15%; 凤凰山茶园土壤中 Cr 化学形态分布顺序为残渣态>有机束缚态>交换态>碳酸盐态>铁锰氧化态。

(2) 可交换态 Cu 和有机束缚态 Cu 含量与土壤有机质呈显著正相关, 而土壤 pH 值与土壤可交换态 Cu 呈极显著负相关, 与碳酸盐态呈极显著正相关, 与有机束缚态和铁锰氧化态呈显著正相关。可交换态 Cr 含量与土壤有机质呈显著正相关, 而土壤 pH 值与土壤可交换态 Cr 呈极显著负相关, 与碳酸盐态呈极显著正相关。

(3) 茶区 12 个茶园土壤 Cu 的生物有效性系数 K 值范围为 0.053~0.113, 平均值为 0.088。而 Cr 的生物有效性系数 K 值范围为 0.065~0.156, 平均值为 0.094。Cu、Cr 的生物有效性相近。茶区 12 个茶园中 Cu 可迁移性系数 M 值范围为 0.025~0.053, 平均值为 0.042。而 Cr 的可迁移性系数 M 值范围为 0.041~0.113, 平均值为 0.059。Cr 的迁移性系数比 Cu 高, 迁移能力比 Cu 强。

(4) 凤凰山茶叶 Cu 含量的范围在 41.20~118.93 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间, 平均为 52.92 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。茶叶中的 Cu 含量与土壤可交换态 Cu、有机束缚态 Cu、有机质都有显著的正相关性, 而与土壤 pH 值有显著的负相关性。茶叶 Cr 含量的范围在 2.73~6.29 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间, 平均为 4.13 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。茶叶 Cr 含量分别与土壤有机质和 pH 值分布呈显著正相关和显著负相关。

参考文献:

- [1] NY/T 5199—2002. 有机茶产地环境条件[S].
NY/T 5199—2002. Environmental condition for organic tea production area[S].
- [2] GB 15618—1995. 土壤环境质量标准[S].
GB 15618—1995. Environmental quality standard for soils[S].
- [3] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Anal Chem*, 1979, 51: 844–851.
- [4] 中国土壤学会农业化学专业委员会. 土壤农业化学常规分析方法[M]. 北京: 科学出版社, 1984: 27, 68.
The Agriculture Chemical Specialty Committee of Chinese Soil Academy. The conventional analytical method of soil agriculture chemistry[M]. Beijing: Science Publishing Company, 1984: 27, 68.
- [5] Adriano D C. Trace elements in terrestrial environments: Biogeochemistry, bioavailability and risks of metals[M]. 2nd Edn. Springer, New York, 2001: 61–90.
- [6] Maiz I, Arambarri I, Garcia R, et al. Evaluation of heavy metal availability in polluted soils by two sequential extraction procedures using factor analysis[J]. *Environ Pollut*, 2000, 110: 3–9.
- [7] NY 659—2003. 茶叶中铬、镉、汞、砷及氟化物限量[S].
NY 659—2003. The limitation of Cr, Cd, Hg, As and F for Tea[S].
- [8] GB/T 5009.57—1996. 茶叶卫生标准的分析方法[S].
GB/T 5009.57—1996. Method for analysis of hygienic standard of tea [S].
- [9] 王云, 魏复盛, 杨国志, 等. 土壤环境元素化学[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1995: 92–93.
WANG Yun, WEI Fu-sheng, YANG Guo-zhi, et al. Chemical elements in soil environment[M]. Beijing: Chinese Environmental Science Publishing Company, 1995: 92–93.
- [10] Hsh J H, Lo S L. Characterization of copper, manganese and zinc in swine manure composts[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2000, 29 (1): 447–453.
- [11] 张辉. 土壤环境学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 107–108, 126–129.
ZHANG Hui. Soil environmental science[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 107–108, 126–129.
- [12] 郝汉舟, 靳孟贵, 李瑞敏, 等. 耕地土壤铜、镉、锌形态及生物有效性研究[J]. 生态环境学报, 2010, 19(1): 92–96.
HAO Han-zhou, JIN Meng-gui, LI Rui-min, et al. Fractionations and bioavailability of Cu, Cd and Zn in cultivated land[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2010, 19(1): 92–96.
- [13] 赵兴敏, 董德明, 花修艺, 等. 污染源附近农田土壤中铅镉铬砷的分布特征和生物有效性研究[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(8): 1573–1577.
ZHAO Xing-min, DONG De-ming, HUA Xiu-yi, et al. Distribution characters and bioactivity of lead, cadmium, chromium and arsenic in farmland soils near pollution sources[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(8): 1573–1577.
- [14] 黄昌勇. 土壤学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2001: 41–46, 209–211.
HUANG Chang-yong. Soil science[M]. Beijing: Agricultural Press of China, 2001: 41–46, 209–211.
- [15] 戴宇, 杨重法, 郑袁明. 土壤-植物系统中铬的环境行为及其毒性评价[J]. 环境科学, 2009, 30(11): 3432–3440.
DAI Yu, YANG Zhong-fa, ZHENG Yuan-ming. A review on the environmental behaviors and toxicity assessment of chromium in soil-plant systems[J]. *Environmental Science*, 2009, 30(11): 3432–3440.