

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2016.10.2016022304

叶宏萌, 李国平, 郑茂钟, 等. 武夷山茶园土壤中五种重金属的化学形态和生物有效性[J]. 环境化学, 2016, 35(10): 2071-2078
YE Hongmeng, LI Guoping, ZHENG Maozhong, et al. Speciation and bioavailability of five toxic heavy metals in the tea garden soils of Wuyishan [J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(10): 2071-2078

武夷山茶园土壤中五种重金属的化学形态和生物有效性*

叶宏萌^{1,2} 李国平^{1**} 郑茂钟¹ 袁旭音² 常雪花¹

(1. 武夷学院生态与资源工程学院, 武夷山, 354300; 2. 河海大学环境学院, 南京, 210098)

摘 要 测定了武夷山茶园土壤中 5 种有毒重金属(汞、镉、铅、铬和砷)的总量和形态分布,运用风险评价编码法(RAC)评价与比较重金属生物有效性,通过次生相与原生相分布比值(RSP)法解析重金属的自然与人为来源,并利用相关系数分析土壤理化性质对重金属形态组分的影响.结果表明:(1)Cd 以离子交换态为优势形态;Hg 和 Pb 以残渣态为优势形态;Cr 和 As 元素以残渣态为主.(2)RAC 法评价的污染程度大小排序为: Cd>Pb>As>Cr>Hg,其中,Cd 以人为来源为主,Hg 在很大程度上受农业活动的影响,Pb 受人为来源影响不显著,Cr 和 As 以自然来源为主,基本未受人为来源的影响.(3)重金属形态受土壤理化性质的影响与元素属性有关.(4)5 种重金属对比得出,武夷茶区土壤 Cd 富集最显著,生物有效性最高.因此,该茶区应首要关注 Cd 的污染并采取相应防控措施.

关键词 重金属, 毒性元素, 化学形态, 生物有效性, 茶园土壤, 武夷山.

Speciation and bioavailability of five toxic heavy metals
in the tea garden soils of Wuyishan

YE Hongmeng^{1,2} LI Guoping^{1**} ZHENG Maozhong¹ YUAN Xuyin² CHANG Xuehua¹

(1. College of Ecology and Resource Engineering, Wuyi University, Wuyishan, 354300, China;
2. College of the Environmental, Hohai University, Nanjing, 210098, China)

Abstract: Total contents, chemical speciation and bioavailability of five toxic heavy metals (Hg, Cd, Pb, Cr and As) in the tea garden soils of Wuyishan were measured. The bioavailability of toxic heavy metal were evaluated by the method of risk assessment code (RAC). The natural or anthropogenic sources of toxic heavy metal element were determined by the ratio of secondary phase and primary phase (RSP), and the effect of soil physical and chemical properties on heavy metal chemical speciation were investigated by the analysis of correlation coefficient. The results showed that the predominant specie of Cd was the ion exchangeable fraction. The predominant specie of Hg and Pb were residual fractions. And Cr and As were mostly present in the residual state. The contamination levels of RAC assessment decreased in the order of Cd>Pb>As>Cr>Hg. Among them, Cd come mostly from anthropogenic sources. Hg was greatly affected by agriculture activities. Human source has no significant influence on Pb. Cr and As mostly come from natural sources. The influence of soil physical and chemical properties on heavy metal element speciation was dependent on the

2016 年 2 月 23 日收稿 (Received: February 23, 2016).

* 福建省科技厅重点项目 (2014N0030) 和福建省教育厅 A 类科技项目 (JA14311) 资助.

Supported by the Key Technology Program of Fujian Province (2014N0030) and the A Project of Fujian Provincial Department of Education (JA14311).

* * 通讯联系人, Tel: 13859361917, E-mail: ptlqp@126.com

Corresponding author, Tel: 13859361917, E-mail: ptlqp@126.com

element attribute. The comparison of the accumulation and bioavailability of the five elements indicated that Cd was significantly enriched in the tea garden soil as a result of intensive anthropogenic activities. Therefore, we should pay more attention to Cd and take the corresponding prevention measures to control the toxic heavy metal pollution in the tea garden soils of Wuyishan.

Keywords: heavy metal, toxic elements, chemical speciation, bioavailability, tea garden soil, Wuyishan.

重金属化学形态是近年来土壤化学、植物营养和环境科学研究领域的一个热点和难点,元素形态不同,其在环境中的活性、生物有效性和毒性等生态环境效应就截然不同^[1].利用重金属的化学形态分布和含量变化来评价重金属的生物有效性,有利于全面研究重金属的危害性和治理重金属污染的土壤^[2].

茶是世界上消费最大的非酒精饮料之一.近年来,有关茶叶重金属超标的报道屡见不鲜.经研究证实,茶园土壤是茶叶中重金属的决定性来源,且土壤中能被茶树吸收利用的是土壤中具有活性部分的重金属^[3],其活性组分对茶树生长代谢、产量和品质等方面具有十分重要的作用^[4-5].因此,对茶园土壤重金属元素含量的研究不仅要关注其总量,更要分析其形态,特别是生物有效性.当前,我国的茶叶产地环境技术条件的规定主要针对重金属中剧毒的 Hg、Cd、Pb、Cr 和 As.然而,国内外对茶园土壤中这 5 种元素化学形态的同步调查与分析还较少,尤其对 Hg、As 的形态研究鲜见报道.

武夷山产茶历史悠久,是中国乌龙茶、红茶发源地.迄今为止,对该茶区土壤重金属的生态效应评价都是用元素全量的高低来衡量^[4-6].这仅能了解到重金属的整体污染程度,难以区分其自然来源和人为来源,也难以反映其化学活性和生物有效性,更无法有效地评价迁移特性或预测潜在生态危害^[1,7].

文中针对 Hg、Cd、Pb、Cr、As 等 5 种重金属的全量和形态组分分布特征以及生物有效性进行分析与比较,并研究其来源特征以及土壤理化性质对形态组分的影响,对土壤重金属污染防治、茶园生态环境保护以及茶叶品质保证具有重要意义.

1 实验部分(Experimental section)

1.1 研究区域概况

武夷山市位于福建省西北部,地理坐标为:北纬 27°27'31"—28°04'49",东经 117°37'22"—118°19'44",属中亚热带季风湿润气候.全境东西宽 70 km,南北长 72.5 km,总面积为 2798 km².武夷山茶区是著名的乌龙茶生产基地,产茶历史悠久,当前茶叶已发展成众多品种.截至 2014 年,该茶区的面积超过 0.92×10⁴ hm²,且茶园面积仍呈上升趋势.茶叶已成为当地经济的重要支柱产业,是茶农主要的收入来源.

1.2 样品采集和分析

2015 年 5 月初,于武夷山主要产茶区域的 19 个大型茶园进行土壤样品采集.在每个茶园样地按 S 形布设 5 个土壤取样点(混合成 1 个样点),在各点处取 0—20 cm 的表层土壤 1—2 kg.采样点分布详见图 1.土壤样品带回室内,拣去石砾、植物根系和碎屑,在室内通风处风干,并按四分法进行缩分、碾磨过 20 目尼龙筛,备用.

目前,形态分析的技术有多种,其中应用最为广泛的是顺序提取法中的 Tessier 的 5 种形态划分方法^[8]和欧共体标准物质局提出的三步提取法(BCR 法)^[9].本文按照中国地质调查局地质调查技术标准——生态地球化学评价样品分析技术要求(DD2005-03)进行,将形态划分为 7 种,水溶态、离子交换态、碳酸盐态、弱有机态、铁锰氧化物结合态、强有机态和残渣态^[10].土壤重金属全量和形态组分的测试分析工作由安徽省地质实验研究所实验测试中心承担.元素 Cd、Pb、Cr 采用 IRIS Advantage 等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测定,元素 Hg 和 As 采用 XGY1011 型原子荧光光谱仪(AFS)测定,该法的检出限、精密度、准确度能够满足生态地球化学土壤样品的评价要求^[11].

本次检测的 Cd、Pb、Cr、Hg 和 As 的标准样品分别为经 600 °C 灼烧过的光谱纯 CdO、经处理过的高纯铅片、经 105 °C 烘干 2h 的基准 K₂Cr₂O₇、空气干燥的高纯 HgCl₂和经 105 °C 烘干 2 h 的高纯 As₂O₃,并控制加标回收率的范围为 90%—110%,各形态加和总量不应低于与元素全量的 80%,不得高于 105%,

满足形态分析要求.另,pH 值的测定采用酸度计(固:水=1:50);有机质(TOC)采用重铬酸钾容量法测定.

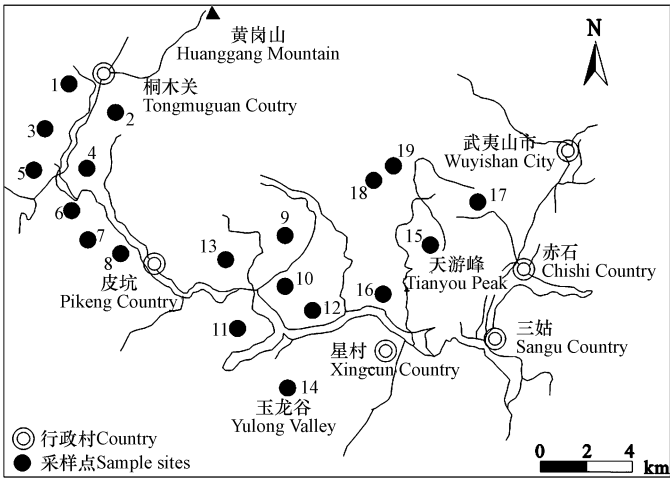


图 1 武夷山市茶园土壤采样点分布
Fig.1 Distribution of tea garden soil sampling sites in Wuyishan City

1.3 评价方法

由于重金属各形态组分在环境中的活性、生物有效性和毒性等生态环境效应的差异,运用形态学的评价方法分析元素生物有效性更为科学合理.文中采取应用较为广泛的风险评价编码法(RAC, Risk assessment code)^[12]和次生相与原生相比值法(RSP, Ratio of secondary phase and primary phase)^[7]进行元素生物有效性评价.

1.4 数据处理

金属元素的描述性统计分析和相关关系采用统计软件 SPSS20.0 进行,制图采用 Origin9.0 软件完成.

2 结果与讨论(Result and discussion)

2.1 茶园土壤金属含量分布特征

2.1.1 茶园土壤金属全量的描述性统计

武夷茶区土壤 pH 值范围为 4.21—5.78,呈酸性,有机质范围为 28.69—65.10 mg·kg⁻¹,属于土壤肥力较高的类型.重金属描述性统计见表 1,从变异系数来看,各元素皆属于中等变异(10%—100%),说明土壤重金属含量分布具有一定的空间变异性.Hg、Cd、Pb、Cr、As 的平均值依次为 0.214、0.193、76.54、67.46、6.13 mg·kg⁻¹,分别是福建省土壤背景值^[13]的 2.6、3.6、2.2、1.6 和 1.1 倍.可见,元素中 Cd 富集最显著,Hg 和 Pb 存在一定程度的富集、Cr 和 As 富集程度较弱.参照茶园土壤环境的有关标准,As 全部满足有机茶产地环境条件(NY/T5199—2002)^[14]的相应限值;Pb 全部满足茶叶产地环境技术条件(NY/T 853—2004)^[15]的规定;但 Hg、Cd 和 Cr 元素全量在少数茶园超出茶叶产地环境条件,应引起重视.

2.1.2 茶园土壤金属形态组分的分布特征

图 2 统计了武夷茶区土壤 5 种毒性元素的形态比值.其中,Hg 各形态组分占总量的平均百分值大小排序基本为:残渣态(42.51%)>强有机态(31.08%)>弱有机态(23.15%)>铁锰氧化态(2.23%)>水溶态(0.69%)>离子交换态(0.31%)>碳酸盐态(0.03%).可见,Hg 在武夷茶区以残渣态和有机态为优势形态.

Cd 的形态分布为:离子交换态(25.43%)>残渣态(19.60%)>铁锰氧化态(16.45%)>弱有机态(13.45%)>碳酸盐态(11.25%)>强有机态(9.95%)>水溶态(3.87%).因此,武夷茶区 Cd 元素以离子交换态为优势形态,很容易被茶树吸收.据李张伟报道,粤东凤凰山茶区土壤 Cd 以残渣态(40.39%)和碳

酸盐结合态(29.62%)为优势形态^[16],与武夷茶区差异极大.

表 1 武夷山茶园土壤 5 种重金属的总浓度(mg·kg⁻¹)

项目 (Item)	Hg	Cd	Pb	Cr	As
最大值 (Max.)	0.457	0.668	236.99	172.90	11.50
最小值 (Min.)	0.105	0.058	33.57	16.34	3.14
平均值 (Mean)	0.214	0.193	76.54	67.46	6.13
标准差 (SD)	0.084	0.147	48.73	50.20	2.29
CV/%	39.32	76.10	63.67	74.42	37.45
福建省土壤背景值 ^[13] (Background value of Fujian soil)	0.081	0.054	34.9	41.3	5.78
茶叶产地环境条件 (Environmental and technical conditions for tea production area) (pH≤6.5) ^[15]	0.3	0.3	250	150	40
有机茶产地环境条件 (Environmental condition for organic tea production area) (pH≤6.5) ^[14]	0.15	0.2	50	90	40

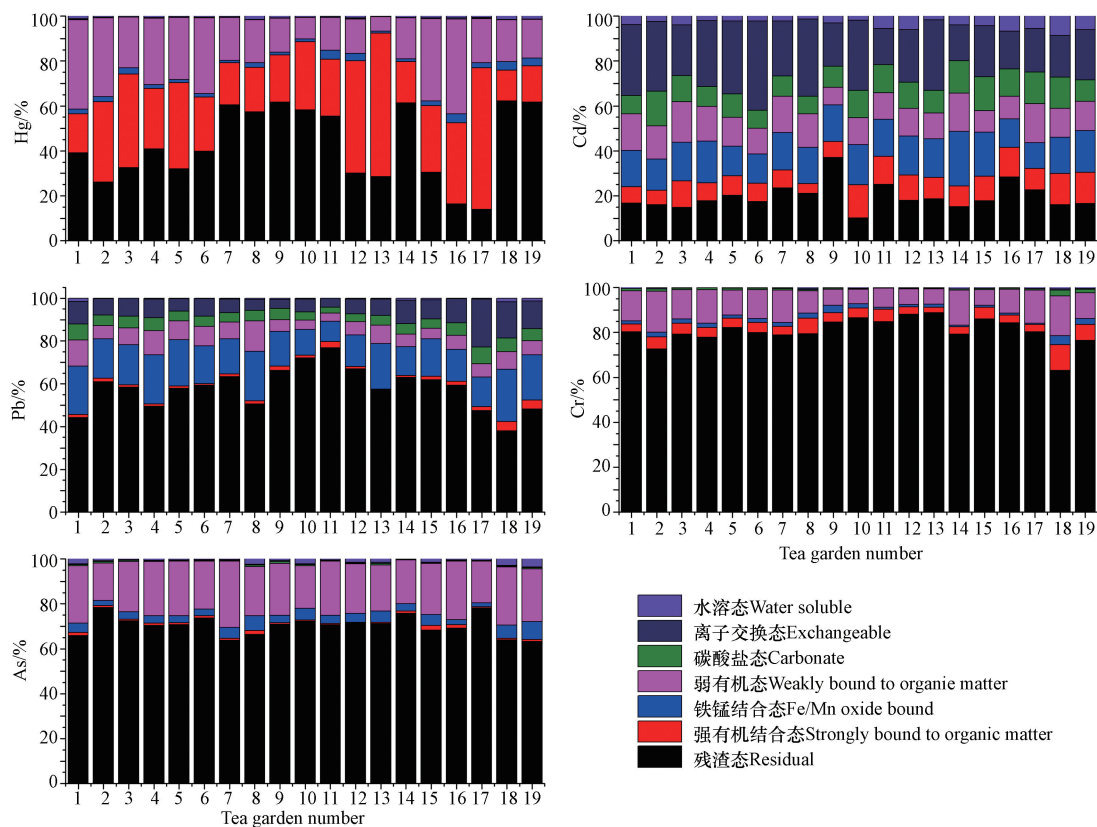


图 2 武夷山茶园土壤五种重金属形态含量分布

Fig.2 The content of various chemical fractions of 5 toxic heavy metals in Wuyishan tea garden soil

Pb 的形态排序为:残渣态 (57.93%)>铁锰氧化态 (17.98%)>离子交换态 (9.09%)>弱有机态 (7.55%)>碳酸盐态 (5.16%)>强有机态 (1.69%)>水溶态 (0.60%).可见,武夷茶区的 Pb 以残渣态为优势形态,但残渣态所占总量份额明显小于粤东凤凰山茶区 (86.40%)^[17],但远大于皖南茶园土壤的残渣态份额 (12.10%)^[3].

Cr 的形态分布为:残渣态 (80.63%)>弱有机态 (11.61%)>强有机态 (4.83%)>铁锰氧化态 (1.68%)>碳酸盐态 (0.78%)>水溶态 (0.27%)>离子交换态 (0.20%).与粤东凤凰山茶区土壤 Cr 以残渣态为主 (81.27%)^[18]的分布相一致,且占总量比值极为接近.

As 的形态分布为:残渣态 (70.35%)>弱有机态 (22.65%)>铁锰氧化态 (4.10%)>水溶态 (1.22%)>

强有机态(0.93%)>碳酸盐态(0.43%)>离子交换态(0.32%).可见,武夷茶区的 As 元素以残渣态为主.

总之,Hg、Cd、Pb、Cr 和 As 元素的形态分布差异显著,不同重金属的优势组分不同;在武夷茶区,相同重金属形态组分的百分比值在数值上存在一定的差异,但比值的大小排序基本相同.然而,不同地域的茶区土壤中同一重金属的优势形态具有较大差异,说明茶园土壤中重金属的形态组分具有局部地域特征.

2.2 茶园土壤重金属生物有效性评价

2.2.1 风险评价编码法

风险评价编码法(RAC)主要分析重金属存在于环境中的活性形态^[12].RAC=元素活性形态(水溶态+离子交换态+碳酸盐态)含量/各形态含量之和(即元素总量),其比例越高,则重金属对环境的风险越大^[19].表 2 显示了 RAC 风险评价的划分等级限值与对应污染程度,以及研究区 19 个茶园中土壤样品不同元素 RAC 值的等级分布统计.由表 2 可见,武夷茶区土壤不同元素 RAC 风险评价的污染程度大小排序为: Cd>Pb>As>Cr>Hg.

Cd 元素的 RAC 值皆介于 30%—50%之间,重度污染的土壤样品达到 100%.这与上文分析的元素 Cd 在该茶区富集最显著,并以离子交换态为优势形态的研究一致.由于 Cd 从土壤表层往土壤深层渗透移动的能力较弱,因此能在表层土中长期保留,具有较高的有效性^[16].考虑到 Cd 元素全量在部分茶园超标(超出茶叶产地环境条件),且以活性态为优势,RAC 值达到重度污染.已有研究也表明了该地区茶园土壤 Cd 污染的严重性^[4-6],因此,该茶区应加强对 Cd 元素来源的调查并采取相应的防控措施.

Pd 全部达到茶叶产地环境技术条件的限值,且以残渣态为优势形态,但其活性组分比值也较大(占 14.85%),RAC 风险评价得出的中度及以上程度污染的土壤样品达到 95%.可见,Pd 元素在研究区土壤的生物有效性较大,不仅要注重其全量控制,还应调控土壤物理、化学和生物指标等影响因素,有效防治土壤活性态组分迁移至茶树并进一步影响茶叶品质.

此外,Hg 在研究区土壤存在一定程度的富集,且在少数茶园有超标现象,但其活性组分比值较小(占 1.03%),RAC 风险评价得出超过一半的土壤样品无污染现象,其他样品轻度污染.元素 Cr 和 As 的 RAC 评价结果也全部在轻度污染或者无污染.可见,重金属的生态环境效应评价要结合其总量和形态组分,以得出更为全面、科学的结论.

表 2 武夷山茶园土壤 5 种重金属 RAC 值与污染程度评价

Table 2 RAC values and pollution degrees assessment of 5 toxic heavy metals in Wuyishan tea garden soil										
项目 Item	RAC<1%		1%—10%		10%—30%		30%—50%		≥50%	
	数量 Number	比例 Rate/%	数量 Number	比例 Rate/%	数量 Number	比例 Rate/%	数量 Number	比例 Rate/%	数量 Number	比例 Rate/%
Hg	10	53	9	47	0	0	0	0	0	0
Cd	0	0	0	0	0	0	19	100	0	0
Pb	0	0	1	5	17	90	1	5	0	0
Cr	8	42	11	58	0	0	0	0	0	0
As	4	21	15	79	0	0	0	0	0	0
污染程度	无		轻度		中度		重度		极严重	

2.2.2 次生相与原生相分布比值法

次生相(除残渣态以外的其他形态)与原生相(残渣态)分布比值法(RSP)一般用来区分重金属的来源,主要是自然来源和人为来源,并且反映重金属的化学活性和生物有效性^[7,20].重金属元素 RSP=次生相含量/原生相含量.在未受污染的条件下,大部分重金属分布于矿物晶格中和存在于作为颗粒物包裹膜的铁、锰氧化物中,以残渣态为主;而在污染条件下,人为来源的重金属主要以被吸附的形态存在于颗粒物表面或与颗粒物中的有机质结合,存在于各种弱结合相(碳酸盐相、有机质相等)中^[21].在较小区域范围,该比值可表示土壤中外源重金属的富集程度^[7].RSP 越大,说明其外源重金属的富集程度就越大.

由表 3 可知,Cd 元素为重度污染的样品占近 90%,说明其来源以人为来源为主,生物有效性大,这与上文 RAC 法评价的结果一致.Hg 为中、重度污染的样品共占 42%,说明在很大程度上受人为活动的

影响,与茶园化肥和农药的施用等农业活动有关^[6].虽然活性形态比值(RAC)相对较低,但潜在的生态风险较高,且 Hg 具有毒性强、易迁移、高生物富集等特点^[22],应加以关注.Pb 受轻度污染的样品占 26%,其他未受污染,表明武夷茶区土壤 Pb 受人为来源影响不显著.Pb 的主要人为来源为交通排放,反映了武夷山虽为旅游城市,较发达的交通对茶区土壤影响还较弱,这与茶园建设用地的选址关系密切(交通排放的 Pb 影响最远达到道路两侧 320 m 以内的范围,且最大值出现在道路两侧 5—20 m^[23]).土壤样品中 Cr 和 As 的 RSP 全部小于 1,反映了这两种金属在研究区以自然来源为主,基本未受人为来源的影响.这与上文 Cr 和 As 富集程度较弱,并以残渣态为主的分析一致.尽管如此,Cr 在少数茶园超出茶叶产地环境条件,这恰好说明了武夷山土壤 Cr 的自然含量(背景值)本身就较高(例如,当地生态蔬菜基地中 Cr 平均含量也达到 154.42 mg·kg⁻¹^[24]),但元素生态有效性差,对茶树危害不大.

表 3 武夷山茶园土壤 5 种重金属 RSP 值与污染程度评价

Table 3 RSP values and pollution degrees assessment of 5 toxic heavy metals in Wuyishan tea garden soil								
项目 Item	RSP<1		1—2		2—3		≥3	
	数量	比例	数量	比例	数量	比例	数量	比例
	Number	Rate/%	Number	Rate/%	Number	Rate/%	Number	Rate/%
Hg	8	42	3	16	6	32	2	10
Cd	0	0	1	5	1	5	17	90
Pb	14	74	5	26	0	0	0	0
Cr	19	100	0	0	0	0	0	0
As	19	100	0	0	0	0	0	0
污染程度 ^[20]	无		轻度		中度		重度	

2.3 土壤物理化学性质对金属形态的影响

已有文献报道,影响土壤重金属化学形态的最主要因素是重金属总量,其次为有机质(TOC)和 pH 值^[22].如表 4 所示.

表 4 5 种重金属各形态与土壤理化性质的相关系数

Table 4 The correlation coefficient between the speciation of 5 toxic heavy metals and soil physical and chemical properties							
项目 Item	水溶态 Water soluble	离子交换态 Exchangeable	碳酸盐态 Carbonate	弱有机态 Weakly bound to organic matter	铁锰结合态 Fe/Mn oxide bound	强有机态 Strongly bound to organic matter	残渣态 Residual
Hg	0.232	0.742 **	-0.004	0.728 **	0.329	0.456 *	0.819 **
TOC	-0.147	0.692 **	-0.334	0.585 **	0.090	0.442	0.247
pH	0.353	-0.263	0.186	-0.22	0.148	0.338	0.259
Cd	0.500 *	0.981 **	0.925 **	0.960 **	0.980 **	0.839 **	0.904 **
TOC	0.198	0.457 *	0.487 *	0.468 *	0.340	0.568 *	0.326
pH	0.205	0.351	0.339	0.334	0.441 *	0.273	0.460 *
Pb	0.675 **	0.587 **	0.927 **	0.910 **	0.949 **	0.690 **	0.950 **
TOC	-0.294	-0.136	0.012	0.110	0.064	-0.332	-0.014
pH	-0.303	-0.422 *	0.630 **	0.517 *	0.557 *	0.674 **	0.808 **
Cr	0.553 *	0.202	0.897 **	0.784 **	0.736 **	0.766 **	0.977 **
TOC	-0.436	-0.284	-0.198	-0.209	-0.188	-0.270	-0.294
pH	-0.408 *	-0.387	0.543 *	0.726 *	0.727 *	0.666 *	0.438
As	-0.088	0.237	0.315	0.932 **	0.461 *	0.631 **	0.984 **
TOC	-0.574 *	-0.184	0.275	-0.128	-0.542 *	-0.133	-0.175
pH	-0.018	-2.410	0.192	-0.463 *	0.117	-0.246	0.339

注:“*”表示在 0.05 水平(双侧)上显著相关;“**”在 0.01 水平(双侧)上显著相关.
Note:“*” Correlation is significant at the 0.05 level; “**” Correlation is significant at the 0.01 level.

Hg 的全量与离子交换态、弱有机态和残渣态在 0.01 水平上极显著正相关,与强有机态在 0.05 水平

上显著正相关.其中,离子交换态、弱有机态和有机质呈极显著正相关,相关系数在 0.01 水平上分别达到 0.692 和 0.585.但 Hg 的各形态受 pH 值影响不显著.Cd 的全量与各形态呈显著或极显著正相关,其离子交换态、碳酸盐态、有机结合态和有机质呈显著正相关,铁锰氧化物结合态和残渣态随 pH 值的升高而增加.说明随着土壤酸度的降低,Cd 的生物有效性增加;反之,pH 值的升高有利于促进 Cd 的稳定性^[16].Pb 的全量与各形态呈极显著正相关,各形态与有机质相关性较弱,除水溶态和离子交换态以外的形态也随 pH 值的升高而增加.有关研究表明,土壤酸化会促进土壤中 Pb 的其他形态向可交换态转化^[17].Cr 的全量与各形态(除离子交换态)显著或极显著正相关,各形态与有机质相关性较弱,随着土壤酸度增加,有利于水溶态和可交换态的增加.As 的全量与非活性形态显著或极显著正相关,水溶态、铁锰氧化物结合态与有机质显著负相关,弱有机态与 pH 值呈显著负相关.

上述分析可知,元素各形态基本随元素全量的增加而增加,尤其是元素优势形态的增加更为显著.例如,As 以残渣态为优势,活性组分占全量的比值少,其非活性态与全量的相关性显著,而活性态与全量的相关性较弱.有机质和 pH 值对不同元素化学形态影响的差异较大,说明元素形态受土壤理化性质的影响与元素属性有关.

3 结论(Conclusion)

(1)武夷山茶园土壤 pH 值范围为 4.21—5.78,呈酸性,有机质范围为 28.69—65.10 mg·kg⁻¹,属于土壤肥力较高的类型.5 种重金属 Hg、Cd、Pb、Cr、As 的平均值依次为 0.214、0.193、76.54、67.46、6.13 mg·kg⁻¹.其中 Hg、Cd 和 Cr 元素全量在少数茶园超出茶叶产地环境条件,应引起重视.

(2)5 种重金属的形态分布差异显著,不同元素的优势组分不同;在武夷茶区,相同元素形态组分的百分比值在数值上存在一定的差异,但比值的大小排序基本相同.武夷茶区土壤 Cd 以离子交换态为优势形态;Hg 和 Pb 以残渣态为优势形态;Cr 和 As 元素以残渣态为主.比较不同地区的形态分布得出,不同地域的茶区土壤元素的优势形态具有较大差异,说明茶园土壤中元素的形态组分具有局部地域特征.

(3)生态风险评价中,风险评价编码法(RAC)得出,武夷茶区 5 种重金属污染程度大小排序为: Cd>Pb>As>Cr>Hg.次生相与原生相分布比值法(RSP)得出,Cd 以人为来源为主, Hg 在很大程度上受农业活动的影响,Pb 受人为来源影响不显著,Cr 和 As 以自然来源为主,基本未受人为来源的影响.

(4)重金属形态分布与土壤理化性质的相关性研究表明,重金属各形态基本随元素总量的增加而增加,尤其是重金属优势形态的增加更为显著.有机质和 pH 值对不同重金属化学形态的影响差异较大,说明重金属形态受土壤理化性质的影响且与重金属属性有关.

(5)武夷山茶园土壤 5 种重金属对比得出,Cd 富集最显著,并以离子交换态为优势形态,生态有效性最高,且以人为来源为主.由于 Cd 对茶树是一种有害元素,严重影响植物的生长发育,因此,该茶区应首要关注五毒元素中 Cd 的污染,加强人为来源的调查与监控,并采取相应的土壤修复措施.

致谢: 安徽地质实验测试中心冯永明高级工程师等工作人员完成了测试分析工作,谨此致谢.

参考文献(References)

- [1] 陈岩,季宏兵,朱先芳,等.北京市得田沟金矿和崎峰茶金矿周边土壤重金属形态分析和潜在风险评价[J].农业环境科学学报,2012,31(11):2142-2151.
CHEN Y, JI H B, ZHU X F, et al. Fraction distribution and risk assessment of heavy metals in soils around the gold mine of Detiangou-Qifengcha, Beijing City, China [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2012, 31(11): 2142-2151 (in Chinese).
- [2] 雷鸣,廖柏寒,秦普丰.土壤重金属化学形态的生物可利用性评价[J].生态环境,2007,16(5):1551-1556.
LEI M, LIAO B H, QIN P F. Assessment of bioavailability of heavy metal in contaminated soils with chemical fractionation[J]. Ecology and Environment, 2007, 16(5): 1551-1556 (in Chinese).
- [3] 林跃胜,方风满,魏晓飞.皖南茶园土壤重金属化学形态及其生物有效性[J].水土保持通报,2014,34(6):59-63.
LIN Y S, FANG F M, WEI X F. Chemical speciation and bioavailability of heavy metals in tea garden soils in south Anhui Province[J]. Bulletin of Soil and Water Conservation, 2014, 34(6): 59-63 (in Chinese).
- [4] 叶宏萌,李国平,郑茂钟,等.茶园土壤重金属空间分异及风险评价[J].森林与环境学报,2016,36(2):209-215.
YE H M, LI G P, ZHENG M Z, et al. Spatial variation and risk assessment of heavy metals in the tea garden soils[J]. Journal of Forest

- and Environment. 2016, 36(2): 209-215(in Chinese).
- [5] 陈玉真, 王峰, 吴志明, 等. 武夷山市 5 种类型茶园土壤重金属剖面分布特征[J]. 茶叶学报, 2015, 56(3): 159-164.
CHEN Y Z, WANG F, WU Z M. Vertical distribution of heavy metals in five types of soils from tea plantations at Wuyishan[J]. Acta Tea Sinica, 2015, 56(3): 159-164(in Chinese).
- [6] 叶宏萌, 李国平, 郑茂钟, 等. 武夷山茶园土壤重金属环境风险等级评价及溯源分析[J]. 福建农业学报, 2016, 31(4): 395-400.
YE H M, LI G P, ZHENG M Z, et al. Risk evaluation and source tracing on heavy metal contaminations in soil at tea plantations in Wuyishan[J]. Fujian Journal of Agricultural Sciences, 2016, 31(4): 395-400(in Chinese).
- [7] 霍文毅, 黄风茹, 陈静生, 等. 河流颗粒物重金属污染评价方法比较研究[J]. 地理科学, 1997, 17(1): 81-86.
HUO W Y, HUANG F G, CHEN J S, et al. Comparative study of assessment method for river particulate heavy metal pollution[J]. Scientia Geographica Sinica, 1997, 17(1): 81-86(in Chinese).
- [8] ESSIER A, CAMPBELL P G C, BLOSSON M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. Anal Chem, 1979, 51(7): 844-850.
- [9] EWA D Z, KELLY M, Chen H, et al. Evaluation of capillary electrophoresis combined with a BCR sequential extraction for determining distribution of Fe, Zn, Cu, Mn, and Cd in airborne particulate matter[J]. Analytica Chimica Acta, 2003, 498: 175-187.
- [10] LUO Q. Proceedings of the 2009 international conference on environmental science and information application technology [M]. Washington: IEEE Computer Society, 2009: 70-72.
- [11] 刘文长, 马玲, 刘洪青, 等. 生态地球化学土壤样品元素形态分析方法研究[J]. 岩矿测试, 2005, 24(3): 181-188.
LIU W Z, MA L, LIU H Q, et al. Research on speciation analysis of chemical elements in soil samples for ecosystem geochemistry study [J]. Rock and Mineral Analysis, 2005, 24(3): 181-188(in Chinese).
- [12] JAIN C K. Metal fractionation study on bed sediments of river Yamuna, India[J]. Water Research, 2004, 38(3): 569-578.
- [13] 陈振全, 陈春秀, 刘用清, 等. 福建省土壤元素背景值及其特征[J]. 中国环境监测, 1992, 8(3): 107-110.
CHEN Z Q, CHEN C X, LIU Y Q, et al. Element background values and its characteristics in Fujian soil [J]. Environmental Monitoring in China, 1992, 8(3): 107-110(in Chinese).
- [14] NY/T 5199—2002, 有机茶产地环境条件[S]. 中华人民共和国农业部, 2002
NY/T 5199—2002, Environmental condition for organic tea production area[S]. Standardization Administration of the People's Republic of China. 2002(in Chinese).
- [15] NY/T 853—2004, 茶叶产地环境技术条件[S]. 中华人民共和国农业部, 2004.
NY/T 853—2004, Environmental condition for tea production area[S]. Standardization Administration of the People's Republic of China, 2004(in Chinese).
- [16] 李张伟. 粤东凤凰山茶区土壤镉赋存形态特征及茶叶有效性[J]. 水土保持通报, 2013, 33(4): 237-241.
LI Z W. Distribution characteristics and tea leaf bioavailability of Cd in tea garden soil from Fenghuang mountain of East Guangdong Province[J]. Bulletin of Soil and Water Conservation, 2013, 33(4): 237-241(in Chinese).
- [17] 李张伟, 易本梁, 刘翔翔. 粤东凤凰山茶区土壤不同形态铅含量及其影响因素[J]. 水土保持学报, 2011, 25(4): 149-153.
LI Z W, YI B L, LIU Z X. Distribution characteristics of lead and its affecting factors in the tea garden soils of Fenghuang Mountain, East of Guangdong Province[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2011, 25(4): 149-153(in Chinese).
- [18] 李张伟, 庄东红. 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[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(7): 1314-1320.
LI Z W, ZHUANG D H. Distribution characteristics and tea bioactivity of Cu, Cr in soils of 12 tea gardens of Fenghuang Mountain, East of Guangdong Province, China [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2011, 30(7): 1314-1320(in Chinese).
- [19] 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 H Z, JIN M G, LI R M, et al. Fractionations and bioavailability of Cu, Cd and Zn in cultivated land[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2010, 19(1): 92-96 (in Chinese).
- [20] 林承奇, 胡恭任, 于瑞莲. 九龙江和厦门西港近岸表层沉积物中汞的赋存形态及生态风险评价[J]. 环境化学, 2016, 35(4): 749-756.
LIN C Q, HU G R, YU R L. Speciation and ecological risk of mercury in the nearshore surface sediments from Jiulong River and Western Xiamen Bay[J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(4): 749-756 (in Chinese).
- [21] 陈静生, 董林, 邓宝山, 等. 铜在沉积物各相中分配的实验模拟与数值模拟研究——以鄱阳湖为例[J]. 环境科学学报, 1987, 7(2): 140-149.
CHEN J S, DONG L, DENG B S, et al. Modeling study on copper partitioning in sediments, a case study of Poyang lake[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 1987, 7(2): 140-149 (in Chinese).
- [22] 钱翌, 张伟, 冉德超. 青岛城市土壤重金属的形态分布及影响因素分析[J]. 环境化学, 2011, 30(3): 652-657.
QIAN Y, ZHANG W, RAN D C. The chemical speciation and influencing factors of heavy metals in Qingdao Urban soils [J]. Environmental Chemistry, 2011, 30(3): 652-657(in Chinese).
- [23] VIARD, PIHAN, PROMEYRAT, et al. Integrated assessment of heavy metal (Pb, Zn, Cd) highway pollution: Bioaccumulation in soil, Gramineae and land snails[J]. Chemosphere, 2004, 55(10): 1349-1359.
- [24] 李灵, 唐辉, 张玉, 等. 武夷山上梅乡生态蔬菜基地土壤重金属含量及形态分布特征[J]. 武夷学院学报, 2015, 34(12): 1-6.
LI L, TANG H, ZHANG Y, et al. Content and chemical speciation of heavy metals in vegetable soils in Shangmei Town Wuyishan City[J]. Journal of Wuyi University, 2015, 34(12): 1-6(in Chinese).