

不同茶园土壤中外源铅的形态转化及其生物有效性

石元值^{1,2}, 韩文炎¹, 马立锋¹, 阮建云¹, 方 丽¹

(1. 中国农业科学院茶叶研究所, 杭州 310008; 2. 污染环境修复与生态健康教育部重点实验室, 浙江大学环境与资源学院, 杭州 310029)

摘 要:为了明确外源铅进入不同茶园土壤后其形态的转化及其生物有效性,采用盆栽试验及连续浸提形态分级方法,研究了外源铅在不同茶园土壤中的形态分布规律及其在茶树体内的累积分布规律。结果表明,不同母质茶园土壤中铅总量及各形态的含量有明显差异,无外源铅污染的情况下,临安凝灰岩与金华红壤母质茶园土壤以残渣态占主导地位,嵊州玄武岩和梅家坞鞍山母质茶园土壤则以铁锰态铅占主导地位,4种土壤的交换态含量均较低,均在总量的10%以内。当受外源铅污染后,4种茶园土壤中各形态铅均有不同程度的增加,转变为以铁锰态为主,碳酸盐态及可交换态含量在总量中所占比例明显增加,但不同母质土壤类型差异较大。在小于 $500\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 土的外源铅污染下,交换态以嵊州玄武岩、临安凝灰岩增幅最大,金华红壤最小;但外源铅达到 $2\ 500\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 土时,金华红壤中的交换态铅急剧增加。低浓度外源铅对金华红壤、梅家坞鞍山斑岩茶园土中的茶树生长发育有促进作用,但对嵊州玄武岩和临安凝灰岩茶园土壤中的茶树生长刺激作用并不明显。高浓度的外源铅则对4种土壤中的茶树生长均产生明显的抑制作用,且碳酸盐态与交换态对茶树生长的抑制作用最大。对新梢中的铅而言,金华红壤茶园土壤以有机态铅对其贡献最大,其余3种母质茶园土壤均以碳酸盐态贡献最大;对老叶与茎秆中的铅而言,嵊州玄武岩母质茶园土壤以有机态贡献最大,其余3种土壤均以铁锰态贡献最大;对须根中的铅而言,梅家坞鞍山斑岩茶园土以有机态贡献最大,其他3种土壤均以铁锰态贡献最大。

关键词:茶园土壤;外源铅;形态分布;生物有效性

中图分类号:X53 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2010)06-1117-08

Influence of Exogenous Lead on Change of Lead Forms and Bioavailability in Different Tea Garden Soils

SHI Yuan-zhi^{1,2}, HAN Wen-yan¹, MA Li-feng¹, RUAN Jian-yun¹, FANG LI¹

(1.Tea Research Institute, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Hangzhou 310008, China; 2.Key Laboratory of Environmental Remediation and Ecological Health, Ministry of Education, College of Natural Resources and Environmental Science, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China)

Abstract: Many studies have showed that the effect of lead (Pb) on soil-plant system is determined by Pb chemical forms, not by total Pb content. Therefore, studying the Pb characteristics in soils could be used to evaluate Pb pollution in tea garden soils. Exogenous Pb was added to study the distribution of Pb forms and their bioavailability to tea plants in four kinds of different parent material tea garden soils using pot experiments and the sequential extraction method. The results showed that, the forms and total lead content in different kinds of tea garden soils varied in different parent material soils. In case of no Pb pollution soil, the residual-Pb was the dominant one in soils with parent materials of quaternary red soil and porphyry. However, the Fe-Mn oxide-Pb was the dominant form in soils with parent materials of basalt and tuff. And the exchangeable-Pb in all those soils was low and accounted for less than 10% of total Pb content. When exogenous Pb was added into those soils, the contents of all Pb forms increased significantly, and the Fe-Mn oxide-Pb became the dominant form. When the added exogenous Pb was less than $500\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ soil, the exchangeable-Pb was the highest in the soils with the parent materials of basalt and tuff, and the lowest in red soil. When the exogenous Pb was added to $2\ 500\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ soil, the exchangeable-Pb in soils derived from basalt and quaternary red soil were the highest. The low concentration of exogenous Pb could improve the biomass of tea plants, but the high concentration of exogenous Pb restrained the growth of tea plants. The carbonate-Pb and exchangeable-Pb had the higher bioavailability but larger negative im-

收稿日期:2009-10-27

基金项目:浙江省自然科学基金项目(Y304473);污染环境修复与生态健康教育部重点实验室开放基金(EREH 0704)

作者简介:石元值(1971—),男,浙江浦江人,在读博士,副研究员,主要从事土壤及茶树营养与生理方面的研究。E-mail:shiyz@mail.tricaas.com

pact on the biomass of tea plants when high amount of Pb added to the soils. The organic-Pb and carbonate-Pb were the greatest contribution form to the tea shoots in the red soil and other three soils, respectively. The greatest contribution form was the organic-Pb to the lead content in the mature leaves and stalks in the basalt soil. It was Fe-Mn oxide-Pb for other three parent material soils. The organic-Pb was the greatest contribution form to the lead content in the absorption roots for porphyry soil, but for other three parent material tea garden soils, it was the Fe-Mn oxide-Pb.

Keywords: tea garden soils; exogenous lead; formation distribution; bioavailability

近几年来,茶叶的卫生质量安全备受人们关注,而茶叶中的铅含量一度成为人们关注的焦点。虽然我国自 2005 年将茶叶中铅含量标准由 $2\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 提高至 $5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 后其超标现象得到了明显好转,但茶叶中的铅含量还是有逐年缓慢升高的趋势^[1]。因此,茶叶中铅的来源及治理成了当前人们需要解决的紧要课题。研究表明,土壤中的铅是茶叶中铅的主要来源^[2-3],铅等重金属元素通过污染土壤进入植物体内,是其危害人体健康的重要途径^[4],而不恰当的施肥、灌溉等农事活动及空气沉降等因素都容易将一些外源铅带入茶园土壤中。

外源铅进入土壤后的化学行为受到很多因素的影响,土壤阴离子的沉淀、土壤有机质的络合及粘土矿物的吸附作用是最主要的因素,土壤外源铅可经沉淀-溶解、络合-解离、吸附-解吸等反应形成不同形态的铅^[5,8]。已有研究表明,土壤中铅等重金属元素的迁移、转化及对植物的影响程度,与其在土壤中的化学形态有着很大的关系^[9]。Tessler 连续提取分级方法在当前是土壤重金属元素化学形态分析最常用的一种方法。该方法根据生物有效性的不同,将土壤中的重金属划分为五种形态,即可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态及残渣态^[9]。土壤铅的形态不同,其稳定性和毒性也不同。铅在土壤中各种赋存形态的数量比例直接影响铅在土壤中的迁移、转化及对植物的毒性^[10-11]。

本文采用 Tessler 连续提取分级方法^[6,12],对浙江分布最广的 4 种不同母质常态茶园土壤和外源铅污染的茶园土壤进行比较研究,探讨了外源铅污染的茶

园土壤中铅的存在形态及生物有效性。为今后茶园土壤的铅污染评价及治理提供科学的依据。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

盆栽试验用茶园土壤分别取自金华兰溪上华茶场、临安青云乡、嵊州崇仁镇、杭州梅家坞的典型茶园,其基本理化性状见表 1。

1.2 盆栽试验方法

4 种盆栽土壤经风干后,压碎过 2 mm 筛,然后分别按预先设定的浓度添加不同量的外源铅,充分混匀,堆放 1 个月(期间翻堆两次)后,进行试验研究。加入盆栽土壤中的铅元素用分析纯的醋酸铅配制。每种土壤均设 100、500、2 500 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 土 3 个外源铅浓度梯度,以未加入外源铅的常态茶园土为对照(CK),每种茶园土壤按每盆 10 kg 装盆,并栽种茶苗 4 株 $\cdot$ 盆⁻¹,每个处理设 4 次重复。所选茶苗为无性系品种龙井 43,树龄为 2 a。2004 年 2 月开始试验,2006 年 10 月试验结束。在盆栽培育期间各盆按茶树生长规律于 5 月份、9 月份及 2005 年 2 月份、5 月份施用了等量氮、磷、钾复合肥。试验结束后,先分别按株全部采下茶树的一芽二叶新梢及老叶样品,将剩余部分整盆连泥一起挖出,分别按株将茶树茎秆、主根、须根样品全部采集并清洗,同时采集土壤样品。

1.3 样品处理方法

土壤样品在室温下自然干燥,充分混匀后取部分风干土壤样品研磨,过 0.2 mm 筛,贮于样品瓶中待分析用。

表 1 供试茶园土壤基本理化性质及元素含量
Table 1 The properties and contents of Pb in the supplied soils

母质	pH(H ₂ O)	CEC/cmol $\cdot$ kg ⁻¹	有机质/ g $\cdot$ kg ⁻¹	无定型氧化锰/ mg $\cdot$ kg ⁻¹	无定型氧化铁/ mg $\cdot$ kg ⁻¹	无定型氧化铝/ mg $\cdot$ kg ⁻¹	粘粒/ g $\cdot$ kg ⁻¹	铅含量/ mg $\cdot$ kg ⁻¹
红壤第四纪红土	4.67	8.32	8.07	586	33.99	531	583	26.91
梅家坞鞍山斑岩	4.06	13.58	15.3	4353	457.7	3322.	328	74.48
嵊州玄武岩	4.33	10.03	9.35	1581	284.2	1786	602	95.57
临安凝灰岩	5.03	6.45	7.66	1515	69.26	2765	319	61.32

茶树新梢样品采下后,先称鲜重,再用自来水、蒸馏水和超纯水各洗涤两次,清洗干净的茶叶样品室温下待叶表面水风干,然后在微波炉中杀青,并在80℃的烘箱中烘干后称干重,粉碎,过0.8 mm筛后备分析用。

茎秆、老叶及根样品分别清洗干净后用吸水纸吸干后称鲜重,再放入80℃的烘箱中烘干后称干重,粉碎,过0.8 mm筛后备分析用。

1.4 连续浸提方法

将土壤中的铅按如下浸提程序分为5种形态^[6,12]:

(1)可交换态铅(简称交换态 Pb):称取1.00 g土壤样品于10 mL离心管中,加入10 mL 1 mol·L⁻¹ MgCl₂于常温下连续振荡45 min,以10 000 r·min⁻¹转速离心30 min,取出上清液5 mL,定容至10 mL,采用ICP-AES法进行测定(下同)。

(2)碳酸盐结合态铅(简称碳酸盐态 Pb):在(1)含有残渣的离心管中,加入10 mL 1 mol·L⁻¹ 醋酸钠(pH=5),常温下振荡4 h,以10 000 r·min⁻¹转速离心30 min,取出上清液5 mL,定容至10 mL,待测。

(3)铁锰氧化物结合态铅(简称有机态 Pb):在(2)含有残渣的离心管中,加入10 mL 1 mol·L⁻¹ NH₂·HCl在95℃下水浴4 h,以10 000 r·min⁻¹转速离心30 min,取出上清液5 mL,定容至10 mL,待测。

(4)有机质结合态铅(简称铁锰态 Pb):在(3)含有残渣的离心管中,加入10 mL 30% H₂O₂+0.02 mol·L⁻¹ HNO₃在(85±3)℃下水浴浸提1 h,以10 000 r·min⁻¹转速离心30 min,取出上清液5 mL,定容至10 mL,待测。

(5)残渣态铅(简称残渣态 Pb):取出(4)残渣,烘干,然后用HNO₃-HClO₄-HF湿法消化-ICP-AES法测定^[7,13-14]。

1.5 分析方法

土壤总铅用HNO₃-HClO₄-HF湿法消化-ICP-

AES法测定;土壤pH值测定采用1:1水土比电位法测定;茶树新梢、成叶、茎秆及根样品全铅含量采用HNO₃微波消化-ICP-OES法测定^[7,13-14]。采用国家一级茶叶标准样GBW 07605(GSV-4)及土壤标准参考样(GBW-07405)作为质控样,重复测定3次。

1.6 测定仪器

梅特勒天平(0.000 1 g,上海产);MarS型微波消煮炉(美国CEM公司);IRIS/AP型端视全谱直读ICP-AES光谱仪(美国TJA公司);WTW型pH计。

1.7 数据分析方法

(1)一元线性回归分析方法,方程模型: $y=a+bx$ 。

(2)多元逐步回归分析方法(用SPSS软件统计分析): $y=b_0+b_1x_i(i=1,2,3,4,5)$ 。

式中: x 为各形态铅含量, y 为茶树不同器官的干物重、各器官吸收的铅含量, i 为形态编号。

2 结果与讨论

2.1 不同母质茶园土壤中铅的形态分布

表2列出了不同母质茶园土壤中不同铅形态的含量。由表2看出,不同母质茶园土壤中铅的含量及存在形态有较大差异。根据各形态铅含量分布:临安凝灰岩与金华第四纪红土母质茶园土壤为残渣态>铁锰态>碳酸盐态>有机态>交换态;嵊州玄武岩母质茶园土壤为铁锰态>有机态>残渣态>碳酸盐态>交换态;梅家坞鞍山斑岩母质茶园土壤为铁锰态>有机态>碳酸盐态>交换态>残渣态。4种茶园土壤中生物活性相对较弱的铁锰态、有机态及残渣态总和均在70%以上(嵊州玄武岩92%、临安凝灰岩84%、金华红壤77%及梅家坞鞍山斑岩72%)。不同母质茶园土壤中铅形态分布的差异可能与土壤性质有关(表1),因为已有研究表明,土壤的pH值与有机质均能显著影响土壤各种铅形态的含量^[15-17],土壤中的无定型氧化锰、无定型氧化铁及粘粒含量也会影响土壤中铅的形态分布^[18-19]。

表2 不同母质茶园土壤中铅的形态含量(mg·kg⁻¹)

Table 2 The contents of various forms of Pb in different of tea garden soils with different parent materials(mg·kg⁻¹)

不同母质茶园土壤	EXE	CA	OX	OM	REX	TOTAL
金华红壤	2.97±0.31	5.30±1.27	7.934±2.503	3.427±1.551	16.16±3.76	35.79±4.55
梅家坞鞍山斑岩	3.94±2.71	17.4±1.8	30.20±5.21	22.58±2.01	1.480±0.332	75.54±6.15
嵊州玄武岩	2.44±0.92	5.50±1.81	42.96±2.44	29.00±2.73	17.16±1.58	97.08±5.89
临安凝灰岩	3.44±0.97	7.28±1.20	23.34±3.05	6.98±2.10	27.85±3.41	68.92±5.15

注:EXE为可交换态铅;CA为碳酸盐结合态铅;OX为铁锰氧化物结合态铅;OM为有机结合态铅;REX为残渣态铅,下同。

Note: EXE: the exchangeable lead; CA: the carbonate lead; OX: the Fe-Mn oxides lead; OM: the organic matter lead; REX: the residual lead. The same below.

2.2 不同母质茶园土壤外源铅的形态分布

表3为不同母质茶园土壤外源铅的形态含量,图1是不同母质茶园土壤不同浓度外源铅各形态比例。由表3可见,外源铅进入茶园土壤后,4种母质茶园土壤中的各铅形态含量都呈明显的上升趋势,并以铁锰态与有机态铅为主要存在形态,这种变化趋势与曹会聪等^[20]在黑土中的试验结果相一致。

图1显示,不同数量的外源铅进入不同母质的茶园土壤后,和组成土壤的各种物质发生了一系列的变化,各土壤中的铅形态占铅总量的比例表现出不同的变化规律。对于金华红壤茶园土壤,当铅加入量为 $100\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 土时,铁锰态、有机态的增加量是四种茶园土壤中最小的,分别增加了9倍和17倍,在总量中的所占比例也明显增加;残渣态、碳酸盐态与交换态的增加量是4种土壤中最小的,分别增加1倍、4倍与3倍,在总量中的所占比例不同程度地减少;当外源铅加入量达到 $2\,500\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,除残渣态只增加了18倍外,其他4种铅形态均增加了100倍以上,是4种土壤中增幅最大的。梅家坞鞍山斑岩茶园土壤在加入外源铅后,以铁锰态的增幅最大,其次碳酸盐态与有机态增幅也较大。当铅加入量小于 $500\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,交换态、碳酸盐态与残渣态在总量中的比例较高;当外源铅加入量达到 $2\,500\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,铁锰态、有机态在总量中的比例最大,残渣态与碳酸盐态比例显著下降。铁锰态铅含量是4种茶园土壤中增幅最大的,

这可能与该茶园土的无定形铁锰等氧化物含量及有机质含量较高有关。对于嵊州玄武岩茶园土壤,当外源铅量为 $100\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,交换态与碳酸盐态分别增加了14倍与13倍,而其他3种形态铅的增加量均不超过4倍。当外源铅量为 $2\,500\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,交换态与碳酸盐态分别增加了127倍与76倍,而其他3种形态铅的增加量均在25倍以内。这可能与该茶园土壤酸度较低且无定形铁锰等氧化物含量及有机质含量也较低有关。临安凝灰岩母质茶园土壤在加入 $100\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 土的外源铅后,交换态与碳酸盐态显著增加,增幅分别达到了9倍与6倍,有机态增加了5倍,但铁锰态与残渣态铅均只增加了1倍;当外源铅达到 $2\,500\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,除残渣态只增加了11倍外,其他四种铅形态均增加了40倍以上,有机态增加了108倍。

由上述结果可见,不同母质的茶园土壤对外源铅的缓冲能力有较大的差异,金华红壤茶园红壤对外源铅的缓冲容量小于其他3种土壤,不同母质的茶园土壤的缓冲能力有较大的差异。该结果与朱江等^[15]的研究结果相一致。

2.3 茶园土壤外源铅对茶树生长发育的影响

表4是不同母质茶园土壤外源铅对茶树生物量的影响。表5是不同母质茶园土壤不同形态铅外源铅对茶树各器官生物量影响的逐步回归分析结果。由表4可见,低浓度($100\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)外源铅对红壤与梅家坞鞍山斑岩茶园土壤茶树的生长有刺激作用,茶树生物

表3 不同母质茶园土壤外源铅的形态含量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

Table 3 The contents of various forms of Pb in different tea garden soils with different parent materials after the extra Pb was put into($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

不同母质茶园土壤	外源铅的量	EXE	CA	OX	OM	REX
金华红壤	0	2.97±0.31	5.30±0.26	7.93±2.50	3.42±0.55	16.16±0.76
	100	10.34±1.81	23.96±1.76	78.75±5.86	59.87±6.18	28.34±4.92
	500	34.62±3.53	50.51±7.67	217.45±9.22	139.78±13.71	81.33±4.87
	2 500	299.12±5.92	639.60±13.77	886.67±14.51	531.42±14.27	298.54±4.24
梅家坞鞍山斑岩	0	3.94±2.71	17.35±3.83	30.20±5.21	22.58±2.01	1.48±0.33
	100	25.22±4.77	71.05±4.71	116.09±5.49	47.16±2.02	67.27±6.06
	500	59.63±2.95	201.67±4.64	200.66±5.82	142.73±7.35	78.18±3.44
	2 500	249.05±6.66	566.85±9.44	1 072.5±94.65	896.92±75.30	106.24±14.42
嵊州玄武岩	0	2.46±0.93	5.50±1.81	42.96±2.44	29.00±2.73	17.16±1.58
	100	36.32±1.79	77.69±5.49	92.99±4.66	65.09±3.26	76.18±7.32
	500	84.22±3.39	104.21±5.84	182.66±8.87	143.88±0.01	189.75±4.88
	2 500	314.31±3.13	423.99±13.23	888.60±15.44	576.70±11.35	435.79±15.70
临安凝灰岩	0	3.46±0.97	7.28±1.20	23.34±1.05	6.98±2.10	27.85±3.41
	100	34.98±1.52	53.59±3.94	43.23±1.92	38.60±6.63	46.66±5.28
	500	85.31±4.01	185.82±6.61	171.93±4.54	164.06±5.38	125.87±7.97
	2 500	259.53±7.11	360.54±8.09	964.17±12.55	761.40±10.39	320.88±13.36

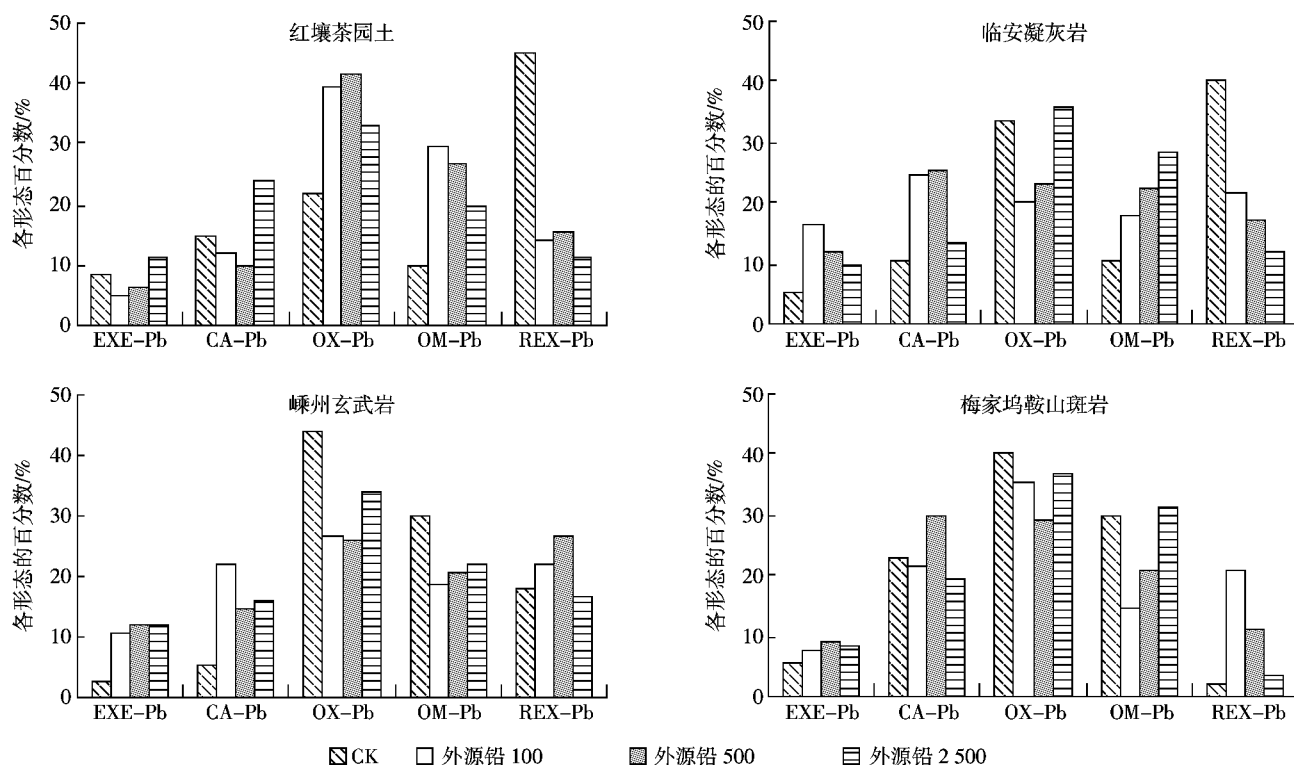


图1 不同母质茶园土壤不同浓度外源铅各形态比例

Figure 1 The percentage of various forms of Pb in different soils of tea gardens with different parent materials after the extra Pb was put in

量显著提高。但嵊州玄武岩和临安凝灰岩茶园土壤,外源铅对茶树生长的刺激作用并不明显,这可能与嵊州玄武岩和临安凝灰岩茶园土壤的交换态铅含量较高有关(表4),超过一定量的交换态铅对茶树的生长呈现出抑制作用。高浓度外源铅($2500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)则对4种土壤的茶树生长均有明显的抑制作用。

根据不同茶园土壤的不同形态外源铅与茶树各器官生物量的逐步回归分析结果(表5),各种形态铅对不同茶树器官的生物量有不同影响。碳酸盐态与交换态铅对茶树各器官的生物量(干重)均有抑制作用,这可能与交换态铅与碳酸盐态铅对茶树的生物有效性较高有关。茶树体内积累的过量铅可对茶树的生理产生破坏作用,导致茶树的生长发育受阻,生物量减少。因此,在茶叶生产中,通过施肥、改土等措施调控茶园土壤的酸度及有机质含量等,促进交换态铅与碳酸盐态铅向铁锰态和残渣态铅等形态转变,将有助于减轻铅对茶树的危害。该结果与刘霞等^[20]在铅对油菜生长影响的研究结果相类似。

2.4 茶园土壤外源铅与茶树铅含量的关系

表6为不同茶园土壤不同形态外源铅与茶树各部位铅累积量的逐步回归分析结果。由表6可见,金

华红壤茶园土壤以有机态对新梢中的铅贡献最大,其余3种母质茶园土壤均以碳酸盐态贡献最大,曹会聪等^[21]在油菜中的地上部的研究结果也表明碳酸盐态对油菜中的铅贡献最大;老叶与茎秆中的铅除嵊州玄武岩母质茶园土壤以有机态贡献最大外,其余3种土壤均以铁锰态贡献最大;须根中的铅除梅家坞鞍山斑岩茶园土以有机态贡献最大外,其他3种土壤均以铁锰态贡献最大。

不同母质茶园土壤中对茶树不同部位贡献作用最大的铅形态不一可能是由于母质所造成的土壤性质不一及茶树根际环境综合作用所造成,由于茶树的喜酸特性造成了土壤的酸性环境,导致了碳酸盐态释放到土壤溶液中,而根际铅的胁迫作用改变了根系有机酸等分泌物的构成与数量,导致了根系土壤的pH、Eh、有机酸含量等的改变,因而也反过来调节铅在茶树根系的化学过程。土壤中水溶性铅与其他形态铅间处于动态平衡之中,水溶性部分的铅一旦被茶树吸收而减少时,主要从粘粒和腐殖质所吸附的部分来补充^[20]。有机态、铁锰态转为茶树可吸收利用的碳酸盐态与交换态的库源。不同母质土壤的性质也影响了这些化学过程。尽管茶树直接吸收的是交换态铅,可能

表 4 不同母质茶园土壤外源铅对茶树不同器官干物质重的影响(g·株⁻¹)

Table 4 The effect of the Pb contents added into different tea garden soils with different parent materials on the dry weight biomass about different organs of tea plants(g·plant⁻¹)

不同母质茶园土壤	茶树不同器官	不同铅处理/mg·kg ⁻¹			
		0	100	500	2 500
金华红壤	须根	10.04±3.53a	25.56±9.68b	22.37±5.44b	2.54±1.57c
	主根	18.64±6.96a	33.28±9.23b	28.33±11.31ab	7.96±2.11c
	茎秆	19.68±7.61a	37.87±10.16b	37.43±10.33b	13.89±4.74a
	叶片	7.63±1.01a	12.63±3.31b	11.26±2.83b	3.45±1.13c
	新梢	3.108±0.363a	4.783±0.982b	3.618±0.505a	1.233±0.625c
梅家坞鞍山斑岩	须根	10.98±1.91a	18.84±3.43b	9.460±2.096a	3.718±2.210c
	主根	18.95±2.62ab	22.38±5.31a	14.77±3.24b	7.570±2.397c
	茎秆	20.04±4.77ab	24.37±5.73b	15.48±3.15ac	10.65±2.91c
	叶片	8.265±1.379a	13.203±3.169b	6.280±2.118a	2.440±0.966c
	新梢	3.458±0.925a	6.210±1.395b	2.958±0.847ac	1.498±0.516c
嵊州玄武岩	须根	11.35±2.37a	10.70±3.23a	8.603±1.695a	1.110±0.613b
	主根	15.21±2.95a	15.57±4.36a	11.96±3.45a	2.760±1.182b
	茎秆	18.84±5.65a	18.28±5.45a	12.21±4.79ab	8.625±2.244b
	叶片	8.308±1.071a	9.013±2.431a	6.903±2.474a	2.438±0.842b
	新梢	4.145±0.804ab	4.470±1.668a	2.788±0.828b	0.803±0.447c
临安凝灰岩	须根	13.54±3.54a	13.75±3.85a	9.840±3.380a	2.605±0.671b
	主根	19.17±3.94a	19.94±4.48a	11.16±2.81b	5.365±2.121c
	茎秆	20.97±7.21a	20.03±1.35a	14.09±3.21ab	9.323±3.938b
	叶片	8.985±1.370a	12.91±4.18b	4.953±1.469c	2.935±1.403c
	新梢	4.330±0.896a	6.308±2.043b	2.468±0.740ac	1.450±0.638c

注:横向数据之间的显著性差异用 *q* 检验,同一行数据后标的字母不同表示处理间有显著差异。
Note: Values in the same row are compared using *q*-test and different letters indicate significant differences among different treatments.

因为交换态与茶树各器官吸收间的相关性不够大而被筛选掉了^[20-21]。

3 结论

(1)不同母质茶园土壤中铅总量及各形态的含量有明显差异,无外源铅污染情况下,临安凝灰岩与金华第四纪红土母质茶园土壤为残渣态铅>铁锰态铅>碳酸盐态铅>有机态铅>交换态铅。嵊州玄武岩母质茶园土壤为铁锰态>有机态>残渣态>碳酸盐态>交换态。梅家坞鞍山斑岩母质茶园土壤为铁锰态>有机态>碳酸盐态>交换态>残渣态。茶园土壤受外源铅污染后,各形态铅均有不同程度的增加,转变为以铁锰态为主,碳酸盐态及可交换态含量在总量中所占比例明显增加,但不同母质土壤类型差异较大。不同母质茶园土壤均对外源铅具有很强的缓冲作用,但外源铅加入量过大时,该缓冲作用显著下降。在小于 500 mg·kg⁻¹ 土的外源铅污染下,各母质茶园土壤中交换态为:嵊州玄武岩、临安凝灰岩>梅家坞鞍山斑岩>金

华红壤;铁锰态则正好相反;碳酸盐态为:梅家坞鞍山斑岩、临安凝灰岩>嵊州玄武岩>金华红壤;有机态为:临安凝灰岩>金华红壤>嵊州玄武岩>梅家坞鞍山斑岩;残渣态为:嵊州玄武岩>梅家坞鞍山斑岩、临安凝灰岩>金华红壤。在 2 500 mg·kg⁻¹ 土的外源铅污染下,各形态均急剧增加,其中交换态为嵊州玄武岩、金华红壤>临安凝灰岩>梅家坞鞍山斑岩;铁锰态则正好相反;碳酸盐态为:金华红壤>梅家坞鞍山斑岩>嵊州玄武岩>临安凝灰岩;有机态为:梅家坞鞍山斑岩>临安凝灰岩>金华红壤、嵊州玄武岩;残渣态为:嵊州玄武岩>临安凝灰岩>金华红壤>梅家坞鞍山斑岩。

(2)低浓度外源铅对金华红壤、梅家坞鞍山斑岩茶园土中的茶树生长发育有促进作用,但对嵊州玄武岩和临安凝灰岩茶园土壤中的茶树生长刺激作用并不明显。高浓度的外源铅则对 4 种土壤中的茶树生长均产生明显的抑制作用,碳酸盐结合态与可交换态对茶树生长的抑制作用最大。

(3)对新梢中的铅而言,金华红壤茶园土壤以有

表 5 不同茶园土壤的不同形态外源铅与
茶树各器官生物量的逐步回归分析结果

Table 5 The results of step regression analysis of the concentrations of the Pb forms in different tea garden soils to the dry weight biomass of different organs of tea plants

不同母质茶园土壤	茶树部位	逐步回归方程	R 值	R ² 值
金华红壤	新梢	$y=3.976-0.009x_1$	0.877	0.769
	老叶	$y=10.76-0.01x_2$	0.837	0.701
	茎秆	$y=20.22-0.07x_2$	0.830	0.689
	主根	$y=27.42-0.03x_2$	0.819	0.671
	须根	$y=10.87-0.03x_2$	0.869	0.755
梅家坞鞍山斑岩	全株	$y=60.37-0.09x_2$	0.879	0.772
	新梢	$y=4.170-0.021x_2$	0.859	0.738
	老叶	$y=10.74-0.015x_2$	0.823	0.677
	茎秆	$y=22.15-0.021x_2$	0.884	0.781
	主根	$y=21.11-0.024x_2$	0.940	0.884
嵊州玄武岩	须根	$y=11.15-0.027x_2$	0.890	0.792
	全株	$y=73.81-0.086x_2$	0.862	0.743
	新梢	$y=4.630-0.009x_2$	0.976	0.952
	老叶	$y=8.997-0.011x_2$	0.982	0.965
	茎秆	$y=19.08-0.026x_2$	0.959	0.919
临安凝灰岩	主根	$y=16.14-0.023x_4$	0.992	0.985
	须根	$y=11.59-0.033x_1$	0.999	0.998
	全株	$y=73.81-0.086x_2$	0.862	0.743
	新梢	$y=5.371-0.011x_2$	0.844	0.712
	老叶	$y=11.05-0.024x_2$	0.849	0.720
	茎秆	$y=21.29-0.034x_2$	0.993	0.987
	主根	$y=20.42-0.043x_2$	0.979	0.958
	须根	$y=14.98-0.039x_2$	0.997	0.993
	全株	$y=16.14-0.023x_2$	0.970	0.942

注: x_1 为交换态铅 the exchangeable-Pb; x_2 为碳酸盐结合态铅 the carbonate-Pb; x_4 为有机结合态铅 the organic-Pb。

机态铅对其贡献最大,其余 3 种母质茶园土壤均以碳酸盐态贡献最大;对老叶与茎秆中的铅而言,嵊州玄武岩母质茶园土壤以有机态贡献最大,其余 3 种土壤均以铁锰态贡献最大;对须根中的铅而言,梅家坞鞍山斑岩茶园土以有机态贡献最大,其他 3 种土壤均以铁锰态贡献最大。

参考文献:

- [1] 石元值, 金李孟, 祝幼松. 茶叶中重金属元素含量现状及累积特点[J]. 中国茶叶, 2007, 12, 17-19.
SHI Yuan-zhi, JIN Li-meng, ZHU You-song. The uptake characteristic and status of heavy metal in tea[J]. *Chinese Tea*, 2007, 12, 17-19.
- [2] Wen-Yan Han, Fang-Jie Zhao, Yuan-Zhi Shi, et al. Scale and causes of Pb contamination in Chinese tea[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 139: 125-132.

表 6 不同母质茶园土壤中不同形态外源铅与茶树各器官铅累积量的逐步回归分析结果

Table 6 The results of step regression analysis of the concentrations of the Pb forms in different tea garden soils to the Pb uptake by different organs of tea plants

不同母质茶园土壤	茶树部位	逐步回归方程	R 值	R ² 值
金华红壤	新梢	$y=1.395+0.013x_4$	0.994	0.988
	老叶	$y=6.185+0.132x_3$	0.998	0.996
	茎秆	$y=31.55+0.253x_3$	0.999	0.999
	主根	$y=4.379+0.086x_2$	0.999	0.998
	须根	$y=25.94+4.15x_3$	0.998	0.996
梅家坞鞍山斑岩	新梢	$y=1.408+0.005x_2$	0.972	0.945
	老叶	$y=7.543+0.064x_3$	0.999	0.998
	茎秆	$y=22.15-0.021x_3$	0.999	0.998
	主根	$y=2.223+0.908x_3$	0.998	0.996
	须根	$y=-45.58+2.918x_4$	0.999	0.998
嵊州玄武岩	新梢	$y=1.808+0.008x_2$	0.967	0.934
	老叶	$y=7.822+0.124x_4$	1.000	0.999
	茎秆	$y=31.10+0.032x_4$	0.999	0.999
	主根	$y=-4.292+0.415x_4$	0.999	0.999
	须根	$y=-181.8+3.24x_3$	0.998	0.996
临安凝灰岩	新梢	$y=1.864+0.007x_2$	0.963	0.927
	老叶	$y=5.260+0.12x_3$	0.999	0.998
	茎秆	$y=30.43+0.232x_3$	0.999	0.999
	主根	$y=10.57+0.278x_4$	0.999	0.999
	须根	$y=-37.15+2.60x_3$	0.999	0.998

注: x_2 为碳酸盐结合态 the carbonate-Pb; x_3 为铁锰氧化物结合态铅 the Fe-Mn oxide-Pb; x_4 为有机结合态铅 the organic-Pb。

- [3] 石元值, 马立峰, 韩文炎, 等. 浙江省茶园中铅元素含量现状研究[J]. 茶叶科学, 2003, 23(2): 163-166.
SHI Yuan-zhi, MA Li-feng, HAN Wen-yan, et al. Study on the status of lead content in tea gardens of Zhejiang Province[J]. *Journal of Tea Science*, 2003, 23(2): 163-166.
- [4] 许嘉琳, 杨居荣. 陆地生态系统中的重金属[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1995: 157-231.
XU Jia-lin, YANG Ju-rong. The heavy metal in the land ecosystem[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1995: 157-231.
- [5] Luo Kunli, Lu Jidong, Chen Lianwu. Pb distribution in Permo-Carboniferous coal from the North China Plate, China[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2005, 27: 31-37.
- [6] Tessler A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Anal Chem*, 1979, 51 (7): 844-851.
- [7] Amacher, M C. Nickel, Cadmium and Pb[M]//Methods of soil analysis, Part 3: Chemical methods, Sparks D L, ed. SSSA Book Series, No.5, SSSA and ASA Madison, WI, 1996: 739-768.
- [8] 莫 争, 王春霞, 陈 琴, 等. 重金属 Cu、Pb、Zn、Cr、Cd 在土壤中的形态分布和转化[J]. 农业环境保护, 2002, 21(1): 9-12.

- MO Zheng, WANG Chun-xiao, CHEN Qin, et al. Form distribution and transformation of heavy metal of Cu, Pb, Zn, Cr and Cd in soil[J]. *Agro-environmental Protection*, 2002, 21(1):9-12.
- [9] Richard J R, Martin A A S. Metal speciation and its role in bioaccessibility and bioavailability[J]. *Rev Mineral Geochem*, 2006, 64:59-113.
- [10] 陈恒宇, 郑文, 唐文洁. 改良剂对 Pb 污染土壤中 Pb 形态及植物有效性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(1):170-173.
- CHEN Heng-yu, ZHENG Wen, TANG Wen-hao. The effectiveness of amendment of Pb form and bioavailability in Pb contaminated soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(1):170-173.
- [11] 朱波, 青长乐, 牟树森. 紫色土外源锌、镉形态的生物有效性[J]. 应用生态学报, 2002, 13(5):555-558.
- ZHU Bo, QING Chang-le, MU Shu-sen. Bioavailability of exotic zinc and cadmium in purple soil[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2002, 13(5):555-558.
- [12] 石元值, 康孟利, 马立锋, 等. 茶园土壤中铅形态的连续浸提测定方法研究[J]. 茶叶科学, 2005, 25(1):276-282.
- SHI Yuan-zhi, KANG Meng-li, MA Li-feng, et al. An analysis method study of sequential extraction and separation of the chemical form of lead in tea garden soil[J]. *Journal of Tea Science*, 2005, 25(1):276-282.
- [13] Hossner L R. Dissolution for total elemental analysis[C]//Sparks D L (ed.). *Methods of soil analysis, part 3:chemical methods*. SSSA and ASA, Madison, Wisconsin, USA. 1996:49-64.
- [14] 皮广洁, 唐书源. 农业环境监测原理与应用[M]. 成都:成都科技大学出版社, 1998.
- PI Guang-jie, TANG Shu-yuan. *Principle and application of agro-environment monitoring* [M]. Chendu:Chengdu Science and Technology University Press, 1998.
- [15] 朱江, 周俊, 费群燕, 等. 外源铅在土壤中的形态、分布及其对土壤养分的影响[J]. 水土保持学报, 2008, 22(1):74-77, 82.
- ZHU Jiang, ZHOU Jun, FEI Qun-yan, et al. Form and distribution of exogenous Pb in soil and its effect on soil nutrition[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2008, 22(1):74-77, 82.
- [16] 许中坚, 刘广深. 酸雨作用下红壤铅的释放特征与规律研究[J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(6):1109-1113.
- XU Zhong-jian, LIU Guang-shen. Characteristics and law of lead release from red soils Under the influence of simulated acid rain[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2005, 24(6):1109-1113.
- [17] 章明奎, 黄昌勇. 公路附近茶园土壤中铅和镉的化学形态[J]. 茶叶科学, 2004, 24(2):109-114.
- ZHANG Ming-kui, HUANG Chang-yong. Chemical forms of lead and cadmium in soils from some tea gardens near highway[J]. *Journal of Tea Science*, 2004, 24(2):109-114.
- [18] M A H Saad, A I Bbltagy, M A Fahmy, et al. Pb speciation in the sediments of the heavily polluted western harbor of Alexandria[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2004, 4:375-384.
- [19] 刘霞, 刘树庆, 王爱胜. 河北主要土壤中 Cd、Pb 的形态分布及影响因素[J]. 土壤学报, 2003, 40(3):393-400.
- LIU Xia, LIU Shu-qing, WANG Ai-sheng. Distribution of cadmium and lead forms and its affecting factors in soils of Hebei Province[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2003, 40(3):393-400.
- [20] 刘霞, 刘树庆, 唐兆宏. 河北主要土壤中 Cd、Pb 形态与油菜有效性的关系[J]. 生态学报, 2002, 22(10):1688-1694.
- LIU Xia, LIU Shu-qing, TANG Zhao-hong. The relationship between Cd and Pb forms and their availability to rape in major soils of Hebei Province[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2002, 22(10):1688-1694.
- [21] 曹会聪, 栾兆擎, 王金达, 等. 黑土中镉、铅的化学形态分布及其植物效应研究[J]. 中国生态农业学报, 2008, 16(2):312-317.
- CAO Hui-cong, LUAN Zhao-qing, WANG Jin-da, et al. Distribution of different forms of Cd and Pb and their collective effect on plants in the black soils of northeast China[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2008, 16(2):312-317.