安溪铁观音茶园土壤重金属 赋存形态及生态风险评价

江嵩鹤¹, 胡恭任^{12,*}, 于瑞莲¹, 卞 凯¹, 黄小双¹

(1. 华侨大学 环境科学与工程系,厦门 361021; 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,贵阳 550002)

摘 要:用改进的 BCR 连续提取法提取安溪铁观音茶园土壤中重金属元素(Li、Fe、Zn、Ba、Sr、Ti、Co、Cr、Cd、Mn、Ni、Pb、V、Mg、 Cu)的赋存形态 /分析其生物有效性并作出生态风险评价。重金属赋存形态研究结果表明 ,Cd 的形态总体分布为弱酸溶态> 残渣态>可还原态>可氧化态 ,Pb 的形态总体分布为可还原态>可氧化态>弱酸溶态>残渣态 ,Cu 的形态总体分布为可还原态> 可氧化态>残渣态>弱酸溶态 ,其余重金属皆以残渣态为主。生物有效性分析结果表明 ,Pb、Cd、Cu、Mn、Ni、Sr 等重金属的潜在 生物可利用性较高 ,其所占百分比分别为 90.4%、73.0%、36.6%、32.8%、23.8%、22.9%。对茶园土壤中的重金属作生态风险 评价 ,地累积指数法和潜在生态危害指数法结果均表明 ,大部分土壤样品是清洁安全的 ,部分土壤受到 Cd 元素污染 ,污染程 度达到中度污染级别。

关键词: 土壤; 重金属; 赋存形态; 生态风险评价

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 1672-9250(2016) 03-0359-11 doi: 10.14050/j.cnki.1672-9250.2016.03.011

土壤中的重金属元素除了通过迁移等途径运输至周边大气、水环境而间接影响人体健康,还可通过"土壤-植物-人体"的途径进入人体内^[1],对人体健康产生潜在威胁^[2-3]。重金属总量虽然能反映出土壤受污染状况,但很难反映重金属的迁移转化特性以及潜在生态危害。因此,需要分析重金属的形态才能更有效地反映土壤中重金属的迁移转化能力和潜在生态风险^[4]。在众多的形态分析方法中,改进的BCR连续提取法稳定性及重现性好、提取精度高、且不同研究结果间具有可比性,受到了 广泛欢迎^[5-6],因此本研究选择该法来提取重金属的赋存形态。

茶叶中的重金属元素除了施肥、大气沉降和生产加工等来源外,还有一个最重要的来源——土壤。土壤中的有效态重金属易被植物吸收而进入植物体内,有效态含量与重金属累积量之间有正相关关系^[7],因此提取并测定出土壤中重金属的形态可评价其潜在生态危害。安溪是我国的乌龙茶主

产区,名茶"铁观音"享誉海内外^[8]。本论文以安溪 铁观音茶园土壤为研究对象,提取测定重金属的赋 存形态并进行生态风险评价。

目前已有对铁观音茶园土壤中重金属的研究, 但多是监测土壤中的重金属含量和评价茶园土壤 的质量状况,少量关于重金属形态方面的文献研究 也仅限 Cu、Zn 等金属^[8]。目前仍缺乏多种重金属 的全面数据和分析。本论文提取并测定茶园土壤 中 Li、Fe、Zn、Ba、Sr、Ti、Co、Cr、Cd、Mn、Ni、Pb、V、Mg 和 Cu 等十余种金属元素的赋存形态,分析其分布 特征,并对茶园土壤进行生态风险评价。

1 材料和方法

1.1 样品采集及预处理

研究区域选取泉州市安溪县主要产茶区(西坪 镇、湖头镇、感德镇、长坑乡等地),具体布点如图1 所示。采样时间为2014年6月(采集S32-S39样 品)和10月(采集S1-S8和S9-S31样品)。每个采

收稿日期: 2015-07-24; 改回日期: 2015-09-29

基金项目:国家自然科学基金项目(21177043);华侨大学2015年校级大学生创新创业训练计划项目(21)。

第一作者简介: 江嵩鹤(1992-) 用 硕士研究生 研究方向为环境检测与评价。E-mail: 674634205@qq.com.

^{*} 通讯作者: 胡恭任(1966-) ,男 ,博导,研究方向为环境地球化学。E-mail: grhu@hqu.edu.cn.

样点均采集表层土壤(0~20 m)和深层土壤(20~40 m)样品。样品采集时先铲除表面1 cm 左右的 表土,用竹勺多点采样,充分混合之后按四分法取 500 g左右装入洁净的聚乙烯塑料袋中,封装运回 实验室。剔除石子、动植物残体等异物后,自然风 干。过10目尼龙筛。取部分样品用玛瑙研钵研磨, 过200目尼龙筛,装袋保存。





1.2 样品分析

实验样品为过 200 目尼龙筛后的土壤样品。重 金属赋存形态的提取方法用改进的 BCR 四步连续 提取法^[9] ,其中残渣态的提取是往 0.15 g 样品中添 加2 mL HF(AR)、2 mL HCL(GR) 和6 mL HNO₃ (GR) 后 ,在 XT-9900A 型微波消解仪中消解 ,加热 赶酸后定容待测。提取液用 AAS(测 Fe、Mn 元素) 和 ICP-OES(测其余金属元素) 测定。

土壤标准样品 GSS-5 和 GSS-7 进行全程质量控制。土壤标准样品的各元素四态之和与标准含量 值对比计算出回收率。除 GSS-5 的 Zn(61.28%) 和 GSS-7 的 Pb(70.07%) 外,其余元素的回收率均在 80%~120%之间。

数据处理分别用 AreGIS 10.2 作采样布点图和 Origin 8 作数据分析图。

2 结果与讨论

2.1 茶园土壤重金属的赋存形态分布特征

BCR 连续提取法提取的重金属形态^{10]} 有:弱 酸溶态(F1),主要包括可交换态及碳酸盐结合态; 可还原态(F2),即铁锰氧化物结合态;可氧化态 (F3),包括有机物及硫化物结合态;残渣态(F4)。 其中前三态 F1、F2、F3 统称为可提取态,反映人类 近期排污情况对重金属赋存形态的影响以及生物 有效性^[11-12]。安溪茶园表层土壤和深层土壤重金 属赋存形态分布特征分别见图2和图3。

总体来看,表层土壤中Li、Fe、Zn、Ti、Cr、Mg的 形态分布为残渣态>可氧化态>可还原态>弱酸溶 态,Ba、Co、V的形态分布为残渣态>可还原态>可氧 化态>弱酸溶态,Sr、Ni的形态分布为残渣态>弱酸 溶态>可还原态>可氧化态,Cd的形态分布为弱酸 溶态>残渣态>可还原态>可氧化态,Mn的形态分布 为残渣态>可还原态>可氧化态,Mn的形态分布 为残渣态>可还原态>可氧化态,Sr、Mi的形态分布 为残渣态>可还原态>可氧化态,An的形态分布 为残渣态>可还原态>可氧化态,Sig酸溶态>残渣态, Cu的形态分布为可还原态>可氧化态>对酸溶态>弱 酸溶态。除 Cd、Pb、Cu 外,其余金属皆以残渣态含 量为主。

2.1.1 Li、Fe、Zn、Ti、Cr和Mg

Li 和 Ti 的残渣态含量高,分别达 93.59% 和 99.18%,主要存在于土壤硅酸盐、原生和次生矿物 等晶格中,只有很少量的元素能够迁移转化,这与 其它研究结果相近^[13]。

Fe 和 Mg 的残渣态含量为 85.10%和 77.37%。 虽然其非残渣态含量不高,但因土壤中 Fe、Mn 全含 量较高,且茶园酸性土壤较低的 pH 会增加金属的 生物活性,更有利于 Fe、Mn 元素的迁移,因此茶树 实际吸收利用的 Fe、Mn 含量相比其它元素并不低。

Zn 的形态分布中可氧化态(11.77%)、可还原 态(10.94%)、弱酸溶态(7.32%)含量比较相近,非 残渣态百分含量与谢忠雷^[14]和郝汉舟^[15]等的结果 相近。而谢的研究结果中交换态和碳酸盐结合态 的百分含量比本研究的弱酸溶态含量稍高,这主要 是形态提取方法和研究区域的差异所致。Zn 元素 在 pH<7.7 时主要以 Zn²⁺存在^[14],而茶园土壤为酸 性,酸性越强,交换态锌含量便越高,因此 Zn 元素 有着较高的迁移率^[15-16]。

Cr 主要存在于残渣态(73.79%)和可氧化态 (20.81%)中,可以在较强的酸性介质以及强氧化 条件下释放出来,具有潜在的生物有效性^[17]。

2.1.2 Ba、Co、V

这三种元素也主要存在于残渣态中,其残渣态 占总量的百分比分别为75.87%、79.31%、80.58%, 而在可还原态也有着稍高的比例,分别有15.34%、 13.60%、9.67%,这表明在强酸介质和强还原性条





件下容易释放。以 Co 为例 在氧化条件下 ,Co 易共 沉淀或被水合氧化铁吸附 ,在还原条件下 Co 则活 化而易迁移转化^[6]。 2.1.3 Sr.Ni

Sr 主要存在于残渣态(70.91%)中,弱酸溶态 (12.56%)和可还原态(10.33%)含量也较高。有



研究结果表明 Sr 与铁锰氧化物即可还原态的结合 量低于交换态和碳酸盐结合态^[6],本研究也证明了 这一点。 Ni除了主要存于残渣态(66.03%)外,其余三 态含量也不低,弱酸溶态、可还原态和可氧化态分 别有12.66%、11.15%、10.16%。本研究中 Ni 的含 量分布与其它研究结果相近^[18]。有研究表明,碳酸 盐结合态、残渣态和铁锰氧化物结合态镍含量随土 壤 pH 升高呈显著增加趋势,而交换态镍则随土壤 pH 升高呈减少趋势^[18],茶园土壤均为酸性,且 pH 值随种植年限而降低,因此 Ni 也具有较强的迁移 能力^[12]。

2.1.4 Cd

Cd 主要存在于弱酸溶态(65.72%)中,而残渣 态中的含量较低(10.53%),这与其它的研究结果 相似^[12,15]。Cd 在土壤溶液中只能以+2 价简单离子 或简单配位离子的形式存在,与有机配体形成配合 物的能力很弱,也很难与铁锰氧化物结合,所以这 两种形态含量较低^[19]。Cd 的化学形态在交换态和 碳酸盐结合态之间转移,具有很高的迁移性^[15]。Cd 的非残渣态含量很高,仅次于 Pb,但其主要形态是 更易迁移转化的弱酸溶态,因此其潜在危害比 Pb 更大。值得注意的是,不同采样点的 Cd 形态变化 较大,有些采样点的 Cd 几乎只以弱酸溶态形式存 在,而有些采样点如 S10、S16 和 S18 等未检测出 Cd 含量,需要对弱酸溶态 Cd 含量高的地点重点关注。

2.1.5 Mn

Mn 主要以残渣态(61.59%)和可还原态 (25.73%)存在^[13],其弱酸溶态含量(7.08%)也不 低。当土壤 pH 值低于 6 特别是 5 以下时,土壤 pH 是影响锰存在形态的主要因素^[20],锰的生物有效性 则随 pH 值升高而降低^[21]。Mn 的非残渣态含量不 低,土壤中 Mn 全含量也较高,茶树又是富 Mn 植物, 因此 Mn 元素易被茶树吸收。

2.1.6 Pb

本研究中 Pb 主要以可还原态(87.39%) 即铁 锰氧化态存在,这是因为 Pb 易与铁锰氧化态形成 稳定络合物^[6]。大多土壤中 Pb 主要以残渣态形式 存在^[6,22-23],但因土壤母质差异也有茶园土壤中 Pb 以铁锰氧化态含量为主^[24],这表明不同母质和地域 的土壤 Pb 形态分布差异较大^[25]。值得注意的是, 大部分土壤样品均未检出残渣态,且土壤样品的形 态分布有着相似性,这表明 Pb 主要受到非点源的 人为源污染^[26]。Pb 的非残渣态含量在所有测定的 元素中含量最高,在还原条件下易大量释放,而高 浓度的 Pb 对茶树生长有着抑制作用^[24],因此需特 别关注。 **2.1.7** Cu

本研究中 Cu 在可还原态、可氧化态和残渣态 中的含量相近,分别为 34. 79%、32. 81%和 30. 56%。 之前有大量研究表明,土壤中 Cu 的可氧化态含量 较高,酸溶态含量低,这与其它研究结果相 似^[15,19,23]。这是因为铜与天然有机物质腐殖质等 有着强亲和力而络合的结果^[6]。随着土壤酸度的 增加,Cu 的迁移性增强^[16,27],在氧化条件下 Cu 会 大量释放。

深层土壤中,Ba、Co的形态分布为残渣态>可还 原态>弱酸溶态>可氧化态,Ni和 Cu的形态分布为 残渣态>可还原态>可氧化态>弱酸溶态,其余元素 的形态分布与表层土壤一致。

对比表层土壤与深层土壤的各形态含量,可得 出结论: 深层土壤中 Li、Fe、Zn、Sr、Ti、Ni、V、Mg、Cu 等元素的含量在残渣态中较表层土壤高,这是因为 随着深度的增加受外界人为扰动的影响减小,具有 较强迁移能力的金属元素含量变少,而本底背景的 矿物晶格成分增多。Ba、Co、Cd、Mn 等元素有着相 反的结果,这是由于元素淋溶至深层所致^[21]。

值得注意的是,不同元素在同一采样点中的形态分布不同,同一元素在不同采样点中的形态分布 也有所不同。例如深层土壤 Cd 和 Zn 图中 S6 和 S8,Ni 图中 S27 和 S37,Sr 图中的 S2,均具有独特 性,表层土壤也与之相似。相比较而言,S3、S20、 S26 和 S38 的金属活性较高,Zn、Cr、Co、Mn、Ni 等金 属的非残渣态比率大于或接近 50%。这除了受到 土壤母质、pH 和有机质的影响外,还与土壤的历史 用途有关,有些土壤曾长期用于种植水稻,含水率 和有机质含量均较高,因此金属活性较高些。

2.2 土壤重金属生物有效性分析

重金属的生物有效性是指重金属能被生物吸收或对生物产生毒性的性状,由间接的毒性数据或 生物体浓度数据评价,反映了土壤中不同形态重金 属被生物利用,对环境构成潜在危害的能力。本研 究中的生物可利用性系数用 *MF*(mobility factor)来 描述,用易利用形态含量(弱酸溶态、可还原态含量 之和)与总量的比值来表示:

$$MF = \frac{F1 + F2}{F1 + F2 + F3 + F4}$$

式中 *MF* 为重金属的生物可利用系数; *F*1 为弱酸 溶态含量(%); *F*2 为可还原态含量(%); *F*3 为可 氧态含量(%); *F*4 为残渣态含量(%)。

根据生物可利用性系数 MF 的计算公式,得到

安溪铁观音茶园土壤重金属的生物可利用性,见表 1 和表 2。

由表1可知,表层土壤中重金属的*MF*平均值 大小顺序为: Pb(90.4%) > Cd(73.0%) > Cu (36.6%) >Mn(32.8%) >Ni(23.8%) >Sr(22.9%) > Ba(19.7%) > Zn(18.3%) > Co(16.4%) > Mg (10.9%) >V(9.79%) >Fe(7.37%) >Cr(5.40%) >Li (0.93%) >Ti(0.04%) 。深层土壤中重金属的*MF* 平均值大小顺序为: Pb(90.5%) >Cd(67.6%) >Mn (39.0%) >Cu(33.5%) >Ba(23.7%) >Co(23.0%) > Sr(18.3%) >Ni(17.4%) >Zn(12.7%) >Mg(9.97%) >V(8.86%) >Fe(5.86%) >Cr(3.74%) >Li(1.13%) >Ti(0.05%) 。表层土壤中金属的生物可利用性大 多会比深层土壤高,这是因为表层土壤聚集更多的 人为源金属 具有较高的迁移性。

土壤中金属的有效性不但与其储量有关,还受 土壤许多因素的制约如土壤的物理化学性质、水分 条件,其中尤其以成土母质类型、土壤有机质含量、 土壤水分、土壤 pH 等因素的影响突出^[8]。土壤中 大多金属的有效态含量和与土壤 pH 呈明显的负相 关。以 Cu 为例,在强酸性条件下,氧化铝的吸附及 淋溶作用都很强,因此当 pH 值小于 5.5 时,随 pH 的下降土壤有效铜的含量减少;当大于 6 时,铜的 溶解度随 pH 的增加而降低,有效铜的含量就随之 减少;有效铜的含量以 pH 值为 5.5~6.5 的范围内 最高^[28]。

2.3 土壤重金属生态风险评价

地累积指数法能够反映出重金属分布的自然 变化特征和人为活动的影响,潜在生态危害指数评 价法体现了生物有效性和相对贡献比例以及地理 空间差异等特点,能综合反映土壤中重金属对生态 的影响潜力^[13]。本研究以这两种方法对茶园土壤 重金属生态风险进行评价。重金属元素背景值参 考福建省土壤元素背景值^[29],其值分别为: Li, 20.0 mg/kg; Fe,4.27%; Zn,82.7 mg/kg; Ba, 300 mg/kg; Sr,34.0 mg/kg; Ti,0.42%; Co, 7.41 mg/kg; Cr,41.3 mg/kg; Cd,0.054 mg/kg; Mn 280 mg/kg; Ni,13.5 mg/kg; Pb,34.9 mg/kg; V,78.3 mg/kg; Mg 0.24%; Cu 21.6 mg/kg。

2.3.1 地累积指数法

地累积指数(*I*_{geo})法计算方法参考文献[13], 其中 *k* 取值 1.5。计算结果如表 3 和表 4 所示。

表 1 表层土壤重金属生物可利用系数 Table 1 Bioavailable coefficient for heavy metals in surface soils

%

| 位点 | Li | Fe | Zn | Ba | Sr | Ti | Co | Cr | Cd | Mn | Ni | Pb | V | Mg | Cu |
|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| S1 | 3.10 | 4.66 | 20.8 | 38.8 | 16.1 | 0.17 | 26.2 | 4.84 | 100 | 36.3 | 30.4 | 92.3 | 5.31 | 22.8 | 60.7 |
| S3 | 0.93 | 1.66 | 37.3 | 51.9 | 88.7 | 0.09 | 41.7 | 2.76 | 100 | 70.2 | 25.9 | 74.0 | 4.68 | 33.5 | 31.9 |
| S5 | 0.55 | 8.71 | 7.76 | 7.75 | 28.9 | 0.08 | 3.01 | 4.50 | 0.00 | 13.7 | 3.92 | 81.2 | 12.1 | 19.3 | 32.9 |
| S7 | 0.78 | 10.0 | 35.2 | 30.4 | 26.5 | 0.13 | 18.3 | 11.3 | 0.00 | 40.4 | 10.3 | 89.4 | 18.5 | 26.3 | 59.5 |
| S10 | 1.46 | 3.70 | 6.55 | 11.6 | 12.0 | 0.05 | 18.3 | 2.78 | 0.00 | 46.6 | 100 | 86.5 | 5.41 | 6.96 | 20.0 |
| S12 | 0.99 | 20.9 | 8.78 | 15.0 | 8.35 | 0.04 | 6.65 | 10.1 | 100 | 22.7 | 0.39 | 88.8 | 23.2 | 14.4 | 16.4 |
| S14 | 0.85 | 11.0 | 16.3 | 11.4 | 9.47 | 0.05 | 2.93 | 5.22 | 100 | 22.2 | 4.17 | 92.0 | 12.1 | 9.92 | 56.7 |
| S16 | 1.10 | 15.3 | 11.5 | 7.00 | 11.6 | 0.05 | 3.34 | 10.6 | 0.00 | 24.9 | 1.74 | 90.9 | 18.4 | 12.7 | 52.7 |
| S18 | 1.36 | 3.36 | 7.61 | 24.8 | 16.4 | 0.05 | 16.1 | 2.76 | 0.00 | 27.8 | 1.19 | 92.1 | 7.57 | 9.28 | 57.8 |
| S20 | 1.06 | 16.7 | 64.7 | 13.3 | 6.22 | 0.01 | 0.83 | 4.82 | 100 | 4.15 | 16.5 | 92.6 | 18.8 | 4.72 | 100 |
| S22 | 0.53 | 1.13 | 2.56 | 2.38 | 8.56 | 0.00 | 5.88 | 1.20 | 100 | 10.8 | 4.13 | 100 | 1.25 | 1.94 | 0.92 |
| S24 | 0.55 | 3.16 | 4.02 | 41.9 | 43.5 | 0.01 | 3.39 | 1.17 | 100 | 5.12 | 18.8 | 92.4 | 3.82 | 8.02 | 7.94 |
| S26 | 1.21 | 3.87 | 37.0 | 18.2 | 46.1 | 0.04 | 61.2 | 21.3 | 87.3 | 72.2 | 78.3 | 91.8 | 5.97 | 5.56 | 73.9 |
| S28 | 0.42 | 2.45 | 6.34 | 11.1 | 3.34 | 0.01 | 39.2 | 1.42 | 100 | 59.9 | 2.72 | 96.4 | 4.31 | 2.67 | 6.43 |
| S30 | 0.47 | 0.63 | 1.68 | 5.13 | 5.13 | 0.00 | 1.75 | 0.32 | 100 | 5.32 | 3.08 | 88.9 | 1.02 | 2.70 | 2.64 |
| S32 | 0.47 | 11.3 | 11.3 | 15.4 | 10.5 | 0.02 | 10.5 | 5.72 | 100 | 45.4 | 16.5 | 89.6 | 13.1 | 3.57 | 20.4 |
| S34 | 0.19 | 1.44 | 6.03 | 1.45 | 3.47 | 0.00 | 0.78 | 1.20 | 100 | 6.42 | 7.85 | 100 | 0.94 | 2.64 | 11.6 |
| S36 | 0.86 | 5.98 | 12.6 | 20.1 | 21.2 | 0.01 | 40.8 | 5.76 | 100 | 55.9 | 100 | 88.6 | 11.3 | 4.24 | 44.3 |
| S38 | 0.72 | 14.1 | 48.9 | 46.1 | 69.1 | 0.01 | 10.6 | 4.75 | 100 | 53.5 | 26.6 | 90.6 | 18.3 | 15.0 | 39.1 |
| 均值 | 0.93 | 7.37 | 18.3 | 19.7 | 22.9 | 0.04 | 16.4 | 5.40 | 73.0 | 32.8 | 23.8 | 90.4 | 9.79 | 10.9 | 36.6 |

| | Table 2 Bioavailable coefficient for heavy metals in deep soils | | | | | | | | | | | | | | % |
|-----------|-----------------------------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 位点 | Li | Fe | Zn | Ba | Sr | Ti | Co | Cr | Cd | Mn | Ni | Pb | V | Mg | Cu |
| S2 | 7.32 | 12.7 | 42.3 | 73.0 | 27.3 | 0.52 | 46.7 | 11.8 | 100 | 63.0 | 21.9 | 90.5 | 15.8 | 26.0 | 60.8 |
| S4 | 0.49 | 1.04 | 6.61 | 42.1 | 85.0 | 0.07 | 36.7 | 1.05 | 0.00 | 58.9 | 8.44 | 75.6 | 5.26 | 25.5 | 14.5 |
| S6 | 0.68 | 10.4 | 28.3 | 10.5 | 10.9 | 0.06 | 14.5 | 6.06 | 5.68 | 49.4 | 8.46 | 78.0 | 12.7 | 17.1 | 9.50 |
| S8 | 0.57 | 12.1 | 47.6 | 24.2 | 22.9 | 0.10 | 9.25 | 7.60 | 0.00 | 27.8 | 6.69 | 87.6 | 17.7 | 19.1 | 62.6 |
| S11 | 1.99 | 2.88 | 5.83 | 26.0 | 23.3 | 0.07 | 31.6 | 2.40 | 0.00 | 63.3 | 9.07 | 86.8 | 6.44 | 11.8 | 44.2 |
| S13 | 0.87 | 15.8 | 10.2 | 21.0 | 10.6 | 0.02 | 15.7 | 3.98 | 100 | 50.4 | 2.36 | 89.3 | 13.7 | 11.4 | 59.3 |
| S15 | 0.79 | 7.12 | 13.5 | 17.1 | 10.6 | 0.03 | 2.41 | 3.20 | 100 | 20.8 | 3.18 | 86.8 | 10.5 | 8.96 | 59.8 |
| S17 | 1.86 | 9.05 | 15.1 | 47.5 | 29.3 | 0.02 | 28.6 | 4.81 | 0.00 | 59.3 | 3.61 | 89.3 | 11.0 | 31.5 | 50.7 |
| S19 | 2.10 | 1.82 | 6.30 | 26.8 | 18.2 | 0.07 | 46.5 | 1.32 | 0.00 | 50.5 | 2.88 | 92.2 | 6.94 | 8.97 | 17.2 |
| S21 | 0.36 | 3.01 | 8.05 | 19.0 | 6.35 | 0.00 | 3.05 | 1.45 | 100 | 19.7 | 4.27 | 95.2 | 4.15 | 2.22 | 4.01 |
| S23 | 0.39 | 1.16 | 2.60 | 1.23 | 4.76 | 0.00 | 4.98 | 1.09 | 100 | 8.86 | 4.88 | 100 | 1.34 | 1.43 | 2.99 |
| S25 | 0.64 | 1.21 | 2.14 | 2.63 | 11.2 | 0.00 | 4.43 | 0.93 | 100 | 5.40 | 25.1 | 94.0 | 0.93 | 1.24 | 1.72 |
| S27 | 0.77 | 2.01 | 9.57 | 31.9 | 29.5 | 0.02 | 69.4 | 9.03 | 100 | 67.2 | 100 | 100 | 5.37 | 3.00 | 5.54 |
| S29 | 0.47 | 2.02 | 6.70 | 19.0 | 2.90 | 0.02 | 47.2 | 1.03 | 100 | 60.7 | 1.42 | 93.0 | 6.18 | 1.79 | 8.01 |
| S31 | 0.37 | 0.49 | 1.52 | 3.11 | 2.51 | 0.00 | 2.83 | 0.31 | 100 | 4.80 | 2.93 | 89.8 | 1.39 | 1.51 | 2.91 |
| S33 | 0.72 | 16.8 | 3.01 | 30.3 | 2.74 | 0.02 | 1.91 | 6.56 | 100 | 11.2 | 4.00 | 93.7 | 25.1 | 1.98 | 100 |
| S35 | 0.13 | 1.35 | 1.56 | 0.56 | 3.10 | 0.00 | 0.55 | 0.86 | 79.4 | 7.75 | 3.17 | 100 | 0.52 | 1.64 | 0.00 |
| S37 | 0.47 | 3.06 | 7.91 | 34.4 | 27.3 | 0.01 | 56.4 | 4.23 | 100 | 44.3 | 80.9 | 92.0 | 8.27 | 3.71 | 64.1 |
| S39 | 0.46 | 7.48 | 22.6 | 18.9 | 18.4 | 0.01 | 15.2 | 3.32 | 100 | 67.4 | 37.7 | 85.4 | 15.2 | 10.6 | 68.5 |
| 均值 | 1.13 | 5.86 | 12.7 | 23.7 | 18.3 | 0.05 | 23.0 | 3.74 | 67.6 | 39.0 | 17.4 | 90.5 | 8.86 | 9.97 | 33.5 |

表 2 深层土壤重金属生物可利用系数

表 3 表层土壤中重金属的地累积指数

| 位点 | Li | Fe | Zn | Ba | Sr | Ti | Со | Cr | Cd | Mn | Ni | Pb | V | Mg | Cu |
|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| S1 | 0.09 | -0.57 | 0.04 | -0.04 | 0.79 | -1.42 | 0.67 | -2.18 | 1.30 | 2.02 | -2.87 | -0.87 | -0.54 | -0.80 | -3.23 |
| S3 | -0.59 | -0.48 | -1.29 | -1.91 | -1.21 | -2.16 | 0.55 | -2.08 | -0.28 | 0.59 | -3.08 | -0.45 | -0.37 | -1.14 | -1.52 |
| S5 | -0.24 | -1.87 | -1.83 | -1.49 | -2.21 | -1.84 | -0.25 | -1.91 | 2.71 | -1.06 | -2.24 | -0.06 | -1.27 | -1.95 | -3.47 |
| S7 | -0.38 | -2.04 | -3.27 | -1.66 | -1.95 | -2.09 | -0.60 | -2.65 | 2.83 | -0.27 | -3.20 | -0.20 | -1.93 | -2.45 | -2.32 |
| S10 | 0.36 | -0.80 | 0.01 | -0.26 | -0.98 | -1.71 | -0.06 | -2.39 | 0.00 | 0.63 | -9.53 | -1.69 | -0.56 | -0.11 | -3.69 |
| S12 | 0.11 | -1.86 | -0.47 | 0.25 | -0.14 | -0.87 | -0.08 | -2.09 | -2.97 | -0.32 | -0.25 | -0.74 | -1.01 | -1.22 | -1.53 |
| S14 | 0.13 | -2.47 | -1.20 | -0.58 | -0.46 | -0.71 | 0.08 | -0.66 | -0.47 | -0.65 | -1.14 | -1.23 | -1.02 | -1.21 | -2.23 |
| S16 | -0.65 | -1.82 | -1.99 | -0.60 | -0.48 | -0.80 | -0.19 | -1.41 | 0.00 | -0.84 | -2.64 | -1.14 | -1.08 | -1.44 | -2.41 |
| S18 | -0.38 | -1.19 | -1.65 | -1.83 | -1.37 | -0.35 | 0.41 | -0.85 | 0.00 | -0.04 | -1.40 | -1.67 | -0.49 | -0.95 | -2.98 |
| S20 | -1.24 | -3.12 | -4.46 | -1.95 | -1.94 | -1.20 | -0.80 | -1.67 | -0.58 | -1.27 | -3.58 | -1.76 | -2.15 | -2.94 | -4.75 |
| S22 | -0.25 | -0.96 | -0.44 | -1.72 | -0.86 | -0.58 | -1.23 | -2.00 | -3.00 | -1.01 | -2.84 | -2.96 | -0.66 | -0.96 | -1.68 |
| S24 | -1.23 | -1.45 | 0.20 | -5.55 | -3.10 | -0.69 | -1.11 | -2.21 | -3.36 | -0.08 | -1.82 | -1.36 | -1.43 | -2.81 | -0.55 |
| S26 | -0.70 | -1.70 | 0.01 | 0.28 | 0.35 | -1.37 | -1.31 | -3.18 | 0.94 | 0.99 | -3.87 | 0.14 | -1.95 | -0.39 | -1.62 |
| S28 | 0.86 | -0.98 | 0.32 | -0.67 | -0.98 | -0.41 | 0.59 | -1.78 | -2.14 | 0.90 | -1.62 | -1.41 | -0.32 | -0.53 | -0.93 |
| S30 | 0.11 | -0.70 | -0.88 | -2.61 | -2.59 | -0.40 | -0.63 | -1.64 | -3.72 | -0.21 | -2.48 | -2.41 | 0.00 | -1.75 | -2.87 |
| S32 | -0.38 | -1.86 | -0.43 | -1.79 | -1.87 | -1.32 | -1.48 | -1.96 | -1.95 | -0.43 | -2.84 | -0.89 | -1.69 | -1.74 | -3.41 |
| S34 | 0.13 | -1.15 | -1.07 | -2.51 | -2.69 | -0.93 | -2.78 | -0.58 | -1.26 | -2.47 | -2.15 | -3.23 | -0.80 | -1.95 | -4.99 |
| S36 | 0.15 | -1.05 | 0.58 | -0.69 | -0.76 | -0.62 | -0.29 | -3.08 | 0.18 | 1.36 | -7.31 | -0.24 | -0.70 | -0.76 | -3.06 |
| S38 | -1.01 | -2.52 | -1.76 | -2.95 | -2.98 | -0.92 | -1.19 | -2.56 | 1.27 | -0.35 | -2.66 | -0.45 | -2.01 | -3.90 | -2.57 |
| 均值 | -0.27 | -1.50 | -1.03 | -1.49 | -1.34 | -1.07 | -0.51 | -1.94 | -0.55 | -0.13 | -3.03 | -1.19 | -1.05 | -1.53 | -2.62 |

| | radie 4 Geo-accumulation index for neavy metals in deep soils | | | | | | | | | | | | | | |
|------------|---------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 位点 | Li | Fe | Zn | Ba | Sr | Ti | Со | Cr | Cd | Mn | Ni | Pb | V | Mg | Cu |
| S2 | -1.40 | -2.10 | -1.38 | -1.03 | -0.08 | -3.13 | -0.35 | -3.20 | 1.04 | 1.17 | -3.35 | -0.80 | -2.06 | -1.23 | -3.80 |
| S4 | -0.61 | -0.61 | -1.85 | -2.12 | -2.00 | -1.37 | 0.42 | -2.05 | 0.00 | -0.12 | -3.13 | -0.80 | -0.61 | -1.50 | -1.89 |
| S6 | -0.54 | -2.01 | -3.70 | -0.51 | -0.79 | -1.78 | -0.20 | -1.97 | 3.15 | -0.12 | -2.18 | 0.11 | -1.67 | -1.97 | -1.66 |
| S 8 | -0.05 | -1.69 | -3.49 | -1.41 | -1.78 | -1.95 | -0.61 | -1.77 | 2.63 | -0.83 | -2.07 | -0.47 | -1.57 | -2.16 | -2.22 |
| S11 | 0.09 | -0.66 | 0.08 | -0.91 | -2.03 | -1.63 | 0.27 | -2.37 | 0.00 | 1.12 | -5.73 | -1.64 | -0.53 | -1.05 | -4.85 |
| S13 | 0.34 | -1.34 | -0.43 | 0.40 | -0.16 | -0.71 | 0.17 | -1.51 | -1.03 | 0.45 | -0.38 | -0.75 | -0.95 | -1.06 | -3.57 |
| S15 | 0.35 | -1.82 | -1.41 | -0.43 | -0.37 | -0.35 | 0.19 | -0.23 | -0.50 | -0.36 | -0.70 | -1.69 | -0.66 | -1.29 | -2.39 |
| S17 | -1.24 | -1.16 | -2.07 | -1.79 | -1.60 | -0.48 | 0.47 | -0.85 | 0.00 | 1.14 | -1.61 | -1.20 | -0.70 | -3.03 | -2.83 |
| S19 | -0.64 | -0.93 | -1.61 | -2.24 | -1.92 | -0.31 | 1.05 | -0.47 | 0.00 | 0.74 | -0.95 | -1.15 | -0.36 | -1.48 | -2.45 |
| S21 | -0.09 | -1.07 | -1.76 | -1.34 | -1.55 | -0.30 | -1.17 | -0.49 | -1.73 | -0.70 | -1.00 | -2.03 | -0.98 | -1.77 | -0.28 |
| S23 | -0.27 | -0.94 | -0.62 | -1.40 | -0.92 | -0.46 | -1.18 | -1.96 | -3.58 | -1.12 | -3.21 | -3.19 | -0.66 | -1.07 | -3.64 |
| S25 | -0.76 | -1.13 | 0.08 | -2.46 | -1.98 | -0.72 | -0.84 | -2.26 | -1.23 | -0.64 | -4.42 | -2.55 | -1.04 | -1.38 | -2.08 |
| S27 | -1.21 | -1.90 | -0.77 | 0.26 | -0.85 | -1.40 | -1.33 | -5.03 | -1.07 | 0.48 | -6.86 | -1.51 | -2.23 | -1.11 | -0.23 |
| S29 | 0.73 | -0.99 | -0.11 | -0.56 | -1.03 | -0.44 | 0.57 | -2.12 | -2.83 | 0.75 | -1.76 | -1.56 | -0.36 | -0.66 | -1.31 |
| S31 | 0.37 | -0.62 | 0.04 | -2.32 | -1.96 | -0.32 | -0.32 | -1.59 | -1.89 | 0.22 | -2.62 | -2.19 | 0.01 | -1.23 | -3.10 |
| S33 | -0.29 | -2.38 | -1.28 | -1.48 | -1.99 | -0.67 | -0.98 | -1.85 | -5.37 | -1.03 | -3.11 | -0.89 | -1.68 | -2.05 | -6.77 |
| S35 | 0.26 | -1.05 | -0.82 | -2.31 | -2.00 | -0.87 | -2.78 | -0.43 | -2.98 | -2.15 | -2.31 | -3.93 | -0.73 | -1.47 | 0.00 |
| S37 | 0.58 | -0.63 | 0.93 | -0.66 | -1.29 | -0.60 | 0.24 | -3.02 | 0.09 | 1.31 | -6.49 | -1.05 | -0.43 | -0.84 | -5.22 |
| S39 | -0.29 | -1.84 | -0.22 | -0.13 | -0.39 | -0.78 | -1.04 | -2.31 | 1.65 | 1.47 | -1.14 | -0.74 | -1.76 | -1.49 | -1.52 |
| 均值 | -0.25 | -1.31 | -1.07 | -1.18 | -1.30 | -0.96 | -0.39 | -1.87 | -0.72 | 0.09 | -2.79 | -1.48 | -1.00 | -1.46 | -2.62 |

表 4 深层土壤中重金属的地累积指数

由表3可知 表层土壤中大多数重金属元素的 地累积指数 I_m小于 0 或小于 1,分别表示无污染和 无污染到中度污染; 只有 S1、S38 的 Cd 和 S36 的 Mn 地累积指数 $1 < I_{seo} < 2$,表示中度污染; S5、S7 的 Cd 和 S1 的 Mn 地累积指数 2<I " <3 ,表示中度污染 到强污染。所有元素的平均地累积指数 I_{geo均}<0 ,表 示总体水平无污染。

由表4可知 深层土壤中大多数重金属元素的 地累积指数 I_{eot} 小于 0 或小于 1,分别表示无污染 和无污染到中度污染;另有 S19 的 Co 和 S2、S39 的 Cd 以及 S2、S11、S17、S37、S39 的 Mn 地累积指数 1< I....<2 表示中度污染; S8 的 Cd 地累积指数 2<I....< 3 ,表示中度污染到强污染; S6 的 Cd 地累积指数 3< $I_{geo} < 4$ 表示强污染。所有元素除 Mn 外平均地累积 指数 I_{geo均}<0 表示无污染。

总体来看 大多数土壤均未受到重金属元素污 染或污染程度较轻,而位于官桥的采样点 S1-S8 和 长坑的 S38-S39 受到了 Cd 和 Mn 元素不同程度的 富集 甚至 S6 的 Cd 达到强污染程度。相比较表层 和深层土壤、深层土壤的重金属地累积指数 I要更 高些 表示其受到了更大的富集。但另一方面,也

有些地点如湖头的 S16-S19 采样点未检出 Cd 浓度, 说明 Cd 元素的分布因地域而有着较大的差异。

2.3.2 潜在生态危害指数法

潜在生态危害指数(E) 法计算方法参考文献 [10] 其中毒性系数 $T_{\rm r}$ 取值分别为 Ti=Mn=Zn=1, Cr=V=2 Co=Cu=Ni=Pb=5 Cd=30^[30-31]。计算结 果如表5和表6所示。

由表 5 可知 ,表层土壤中重金属 Cd 的潜在生 态危害系数 $40 \leq E_r^i = 59.5 \leq 80$,属于中度污染;其 余元素 $E_r^i \leq 40$,属于轻度污染。其中 S1、S26、S38 采样点的 Cd 潜在生态危害系数 $80 \le E_r^i \le 160$ 属于 强程度的污染;S5、S7 采样点的 Cd 潜在生态危害 系数 $160 \leq E_{i}^{i} \leq 320$ 属于很强程度的污染。

由表 6 可知 ,深层土壤中重金属 Cd 的潜在生 态危害系数 $40 \leq E_r^i = 57.7 \leq 80$,属于中度污染;其 余元素 $E_r^i \leq 40$,属于轻度污染。其中 S2、S39 采样 点的 Cd 潜在生态危害系数 $80 \leq E_r^1 \leq 160$ 属于强程 度的污染; S8 采样点的 Cd 潜在生态危害系数 160 $\leq E_r^i \leq 320$ 属于很强程度的污染; S6 采样点的 Cd 潜在生态危害系数 $320 \leq E^{\dagger}$ 属于极强程度的污染。

| | metals in surface soils |
|-------------|-----------------------------------------|
| Table 5 Por | tential ecological risk index for heavy |
| 表 5 表层 1 | 上壤重金属元素的潜在生态危害指数 |

| 位点 | Zn | Ti | Co | Cr | Cd | Mn | Ni | Pb | V | Cu |
|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| S1 | 1.54 | 0.56 | 12.0 | 0.66 | 111 | 6.08 | 1.03 | 4.10 | 2.06 | 0.80 |
| S3 | 0.61 | 0.34 | 11.0 | 0.71 | 37.1 | 2.26 | 0.89 | 5.51 | 2.31 | 2.61 |
| S5 | 0.42 | 0.42 | 6.31 | 0.80 | 295 | 0.72 | 1.58 | 7.20 | 1.25 | 0.68 |
| S7 | 0.16 | 0.35 | 4.94 | 0.48 | 320 | 1.25 | 0.81 | 6.54 | 0.79 | 1.50 |
| S10 | 1.51 | 0.46 | 7.18 | 0.57 | 0.00 | 2.32 | 0.01 | 2.32 | 2.03 | 0.58 |
| S12 | 1.08 | 0.82 | 7.11 | 0.71 | 5.76 | 1.20 | 6.32 | 4.50 | 1.49 | 2.59 |
| S14 | 0.65 | 0.92 | 7.95 | 1.89 | 32.5 | 0.96 | 3.41 | 3.20 | 1.47 | 1.60 |
| S16 | 0.38 | 0.86 | 6.58 | 1.13 | 0.00 | 0.84 | 1.20 | 3.39 | 1.42 | 1.41 |
| S18 | 0.48 | 1.18 | 9.96 | 1.66 | 0.00 | 1.46 | 2.85 | 2.36 | 2.13 | 0.95 |
| S20 | 0.07 | 0.65 | 4.32 | 0.94 | 30.2 | 0.62 | 0.63 | 2.22 | 0.67 | 0.28 |
| S22 | 1.10 | 1.01 | 3.21 | 0.75 | 5.64 | 0.74 | 1.05 | 0.96 | 1.89 | 2.34 |
| S24 | 1.73 | 0.93 | 3.48 | 0.65 | 4.39 | 1.42 | 2.12 | 2.93 | 1.11 | 5.13 |
| S26 | 1.51 | 0.58 | 3.03 | 0.33 | 86.3 | 2.98 | 0.51 | 8.25 | 0.78 | 2.44 |
| S28 | 1.88 | 1.13 | 11.3 | 0.87 | 10.2 | 2.80 | 2.44 | 2.82 | 2.41 | 3.93 |
| S30 | 0.81 | 1.14 | 4.84 | 0.96 | 3.42 | 1.30 | 1.34 | 1.41 | 3.00 | 1.02 |
| S32 | 1.11 | 0.60 | 2.70 | 0.77 | 11.7 | 1.11 | 1.05 | 4.05 | 0.93 | 0.71 |
| S34 | 0.72 | 0.79 | 1.09 | 2.01 | 18.8 | 0.27 | 1.70 | 0.80 | 1.72 | 0.24 |
| S36 | 2.24 | 0.98 | 6.13 | 0.36 | 50.9 | 3.85 | 0.05 | 6.36 | 1.84 | 0.90 |
| S38 | 0.44 | 0.79 | 3.30 | 0.51 | 109 | 1.18 | 1.19 | 5.49 | 0.74 | 1.26 |
| 均值 | 0.97 | 0.76 | 6.13 | 0.88 | 59.5 | 1.76 | 1.59 | 3.92 | 1.58 | 1.63 |

总体来看,与地累积指数法的结果相似,大多数土壤均为最轻污染级别,而位于官桥的采样点 S1-S8 和长坑的S38-S39 受到了Cd元素不同程度的 污染,其中S6 采样点的Cd甚至达到极强污染 程度。

特别值得注意的是,虽然潜在生态危害指数法 结果表明土壤 Cd 元素达到中度污染程度,但其结 论是样品数据平均所得。而数据反映的客观事实 是,与地累积指数法的结果相似,土壤 Cd 元素的潜 在生态危害系数因地域而有极大的差别,S1-S8 和 S38-S39 受到 Cd 元素不同程度污染,但大部分土壤 样品的 *E*ⁱ,≤40 属于最低污染级别。

本研究于泉州市安溪县茶园采样,其未有大型 化工企业,也未有矿业采挖。因此,茶园土壤中的 Cd 潜在来源主要有大气降尘(汽车尾气和垃圾焚烧 等)、农药和化肥^[32]等。受污染程度较高的地点主 要是在官桥的 S1-S8 和长坑的 S38-S39 采样点,其 中官桥的 S1-S8 采样点均位于有机茶园,茶园附近 有养殖场且以前常在茶园内放养山羊,而喂食山羊 的饲料添加剂中含有一定量的重金属^[32]。养殖场

表 6 深层土壤重金属的潜在生态危害系数 Table 6 Potential ecological risk index for heavy metals in deep soils

| 位点 | Zn | Ti | Co | Cr | Cd | Mn | Ni | Pb | V | Cu |
|------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| S2 | 0.58 | 0.17 | 5.87 | 0.33 | 92.8 | 3.38 | 0.73 | 4.30 | 0.72 | 0.54 |
| S4 | 0.42 | 0.58 | 10.0 | 0.73 | 0.00 | 1.38 | 0.86 | 4.30 | 1.96 | 2.02 |
| S6 | 0.12 | 0.44 | 6.54 | 0.76 | 398 | 1.38 | 1.65 | 8.11 | 0.94 | 2.37 |
| S 8 | 0.13 | 0.39 | 4.93 | 0.88 | 278 | 0.85 | 1.79 | 5.41 | 1.01 | 1.61 |
| S11 | 1.59 | 0.48 | 9.07 | 0.58 | 0.00 | 3.25 | 0.14 | 2.40 | 2.08 | 0.26 |
| S13 | 1.11 | 0.92 | 8.42 | 1.05 | 22.1 | 2.05 | 5.75 | 4.45 | 1.55 | 0.63 |
| S15 | 0.57 | 1.17 | 8.56 | 2.56 | 31.9 | 1.17 | 4.63 | 2.32 | 1.90 | 1.43 |
| S17 | 0.36 | 1.07 | 10.4 | 1.67 | 0.00 | 3.30 | 2.45 | 3.27 | 1.85 | 1.06 |
| S19 | 0.49 | 1.21 | 15.5 | 2.16 | 0.00 | 2.51 | 3.89 | 3.37 | 2.34 | 1.37 |
| S21 | 0.44 | 1.22 | 3.34 | 2.14 | 13.6 | 0.93 | 3.75 | 1.84 | 1.52 | 6.17 |
| S23 | 0.98 | 1.09 | 3.31 | 0.77 | 3.76 | 0.69 | 0.81 | 0.82 | 1.90 | 0.60 |
| S25 | 1.59 | 0.91 | 4.19 | 0.63 | 19.1 | 0.96 | 0.35 | 1.28 | 1.46 | 1.78 |
| S27 | 0.88 | 0.57 | 2.98 | 0.09 | 21.4 | 2.09 | 0.06 | 2.63 | 0.64 | 6.37 |
| S29 | 1.39 | 1.11 | 11.1 | 0.69 | 6.35 | 2.53 | 2.22 | 2.54 | 2.34 | 3.01 |
| S31 | 1.54 | 1.20 | 6.01 | 1.00 | 12.1 | 1.74 | 1.22 | 1.64 | 3.03 | 0.88 |
| S33 | 0.62 | 0.95 | 3.79 | 0.83 | 1.09 | 0.73 | 0.87 | 4.04 | 0.94 | 0.07 |
| S35 | 0.85 | 0.82 | 1.09 | 2.23 | 5.71 | 0.34 | 1.52 | 0.49 | 1.81 | 0.00 |
| S37 | 2.85 | 0.99 | 8.87 | 0.37 | 47.7 | 3.73 | 0.08 | 3.62 | 2.23 | 0.20 |
| S39 | 1.29 | 0.87 | 3.64 | 0.61 | 141 | 4.16 | 3.40 | 4.49 | 0.89 | 2.61 |
| 均值 | 0.94 | 0.85 | 6.72 | 1.06 | 57.7 | 1.96 | 1.90 | 3.23 | 1.64 | 1.74 |

的废物排放以及山羊的粪便是造成该土壤位点 Cd 含量较高的原因之一。另外,S7-8 和 S38-S39 采样 点为水稻田改种土壤,其受到人为历史活动影响较 大,也是土壤 Cd 含量较高的原因。除此之外,还有 农药、化肥(磷肥)和汽车尾气等对土壤 Cd 有贡献。 各种来源的作用大小还需进一步分析探讨。

3 结 论

1) 用改进的 BCR 连续提取法提取重金属赋存 形态并测定含量 结果表明:表层土壤中 Li、Fe、Zn、 Ti、Cr、Mg 的形态分布为残渣态>可氧化态>可还原 态>弱酸溶态 ,Ba、Co、V 的形态分布为残渣态>可还原 态>可氧化态>弱酸溶态 ,Sr、Ni 的形态分布为残 渣态>弱酸溶态>可还原态>可氧化态 ,Cd 的形态分 布为弱酸溶态>残渣态>可还原态>可氧化态 ,Mn 的 形态分布为残渣态>可还原态>可氧化态 ,Mn 的 形态分布为残渣态>可还原态>可氧化态 >弱酸溶 态>对氧化 态 ,Pb 的形态分布为可还原态>可氧化态>弱酸溶 态>残渣态 ,Cu 的形态分布为可还原态>可氧化态> 残渣态>可还原态>弱酸溶态>可氧化态 的形态分布为残渣态>可还原态>可氧化态>弱酸溶态。其余元素的形态分布与表层土壤一致。

2) 表层土壤中重金属的生物可利用性系数平 均值大小顺序为: Pb(90.4%) >Cd(73.0%) >Cu (36.6%) >Mn(32.8%) >Ni(23.8%) >Sr(22.9%) > Ba(19.7%) > Zn(18.3%) > Co(16.4%) > Mg (10.9%) >V(9.79%) >Fe(7.37%) >Cr(5.40%) >Li (0.93%) >Ti(0.04%) 。深层土壤中重金属的生物 可利用性系数平均值大小顺序为: Pb(90.5%) >Cd (67.6%) >Mn(39.0%) >Cu(33.5%) >Ba(23.7%) > Co(23.0%) >Sr(18.3%) >Ni(17.4%) >Zn(12.7%) >Mg (9.97%) > V (8.86%) > Fe (5.86%) > Cr (3.74%) >Li(1.13%) >Ti(0.05%) 。

3) 用地累积指数法评价茶园土壤,结果表明大 多数重金属元素均未受到污染或无污染到中度污 染,而位于官桥 S1-58 和长坑的 S38-S39 采样点受 到了 Cd 和 Mn 元素不同程度的富集;用潜在生态 危害系数法评价茶园土壤,结果表明大部分土壤为 最低污染级别,部分土壤受到 Cd 元素污染。两种 方法的评价结果相近。

参考文献

- [1] Hao X Z , Zhou D M , Huang D Q , et al. Heavy metal transfer from soil to vegetable in Southern Jiangsu Province , China [J]. Pedosphere , 2009 , 19(3): 305-311.
- [2] Sharma R K, Agrawal M, Marshall F M. Heavy metals in vegetables collected from production and market sites of a tropical urban area of India [J]. Food and Chemical Toxicology, 2009, 47(3):583-591.
- [3] 王翔,汪琳琳,方凤满,等.芜湖市三山区菜地土壤重金属污染特征分析[J].城市环境与城市生态,2011,24(1):31-33,37.
- [4] 黄涓,刘昭兵,谢运河,等.土壤中Cd形态及生物有效性研究进展[J].湖南农业科学,2013 (17):56-61.
- [5] Mossop K, Davidson C. Comparison of original and modified BCR sequential extraction procedures for the fractionation of copper, iron, lead, manganese and zinc in soils and sediments [J]. Analytica Chimica Acta, 2003, 478(1):111–118.
- [6] Gao X , Chen C T A , Wang G , et al. Environmental status of Daya Bay surface sediments inferred from a sequential extraction technique [J]. Estuarine , Coastal and Shelf Science , 2010 , 86(3) : 369–378.
- [7] 李云. 茶叶中重金属的残留和累积过程研究[D]. 重庆: 西南大学, 2008.
- [8] 许璐璐. 福建铁观音茶园铜锌营养状况研究[D]. 福州: 福建农林大学, 2011.
- [9] Yu R, Hu G, Wang L. Speciation and ecological risk of heavy metals in intertidal sediments of Quanzhou Bay, China [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2010, 163(1-4): 241-252.
- [10] 于瑞莲,余伟河,胡恭任,等.九龙江河口上游表层沉积物中重金属赋存形态及生态风险[J].环境化学,2013,32(12):2321-2328.
- [11] 卢少勇,焦伟,金相灿,等. 滇池内湖滨带沉积物中重金属形态分析[J]. 中国环境科学,2010,30(4):487-492.
- [12] 张晨晨,胡恭任,于瑞莲,等.晋江感潮河段沉积物重金属的赋存形态与生物有效性[J].环境化学,2015,34(3):505-513.
- [13] 林燕萍,胡恭任,于瑞莲,等.泉州城市表层土壤重金属的赋存形态及污染评价[J].矿物岩石,2011,31(2):115-120.
- [14] 谢忠雷,杨佰玲,包国章,等.茶园土壤锌的形态分布及其影响因素[J].农业环境科学学报,2006,25(增刊):32-36.
- [15] 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.
- [16] Kumar M, Furumai H, Kurisu F, et al. Potential mobility of heavy metals through coupled application of sequential extraction and isotopic exchange: Comparison of leaching tests applied to soil and soakaway sediment [J]. Chemosphere, 2013, 90(2): 796-804.
- [17] 李如忠,姜艳敏,潘成荣,等.典型有色金属矿山城市小河流沉积物重金属形态分布及风险评估[J].环境科学,2013,34(3):1067 -1075.
- [18] 谢忠雷,杨佰玲,包国章,等.茶园土壤不同形态镍的含量及其影响因素[J].吉林大学学报(地球科学版),2006,36(4):599-604.
- [19] 王慧萍,王志楼,柳建设.铜尾矿库重金属元素的形态分布及生物有效性[J]. 安徽农业科学,2010,38(29):16293-16295.
- [20] 谢忠雷,郭平,刘鹏,等.茶园土壤锰的形态分布及其影响因素[J].农业环境科学学报,2007,26(2):645-650.
- [21] 李莎莎. 名山不同植茶年限茶园土壤锰的形态及有效性影响研究[D]. 成都: 四川农业大学, 2013.
- [22] Elless M P , Bray C A , Blaylock M J. Chemical behavior of residential lead in urban yards in the United States [J]. Environmental pollution , 2007 , 148(1): 291–300.
- [23] Lu Y, Gong Z, Zhang G, et al. Concentrations and chemical speciations of Cu, Zn, Pb and Cr of urban soils in Nanjing, China [J]. Geoderma, 2003, 115(1):101–111.
- [24] 石元值,韩文炎,马立锋,等.不同茶园土壤中外源铅的形态转化及其生物有效性[J].农业环境科学学报,2010,29(6):1117-1124.
- [25] 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.
- [26] Teutsch N, Erel Y, Halicz L, et al. Distribution of natural and anthropogenic lead in Mediterranean soils [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta,

2001,65(17):2853-2864.

- [27] 李文庆,张民,柬怀瑞,等.酸度对土壤溶液中铜形态的影响及其与黑麦草生长关系的研究[J].水土保持学报,2006,20(6):171 -174.
- [28] 余崇祥,廖文奎.湖南土壤有效铜的含量与分布[J].湖南农业科学,1994(5):40-41.
- [29] 陈振金,陈春秀,刘用清,等.福建省土壤环境背景值研究[J].环境科学,1992,13(4):70-75.
- [30] 徐争启,倪师军,庹先国,等.潜在生态危害指数法评价中重金属毒性系数计算[J].环境科学与技术,2008,31(2):112-115.
- [31] 张兆永,吉力力•阿不都外力,姜逢清.天山山地表层土壤重金属的污染评价及生态风险分析[J].地球科学进展,2014,29(5):608 -616.
- [32] 卢红玲,肖光辉,刘青山,等.土壤镉污染现状及其治理措施研究进展[J].南方农业学报,2014,45(11):1986-1993.

Speciation and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Soil from Anxi Tieguanyin Tea Garden

JIANG Songhe¹, HU Gongren^{1,2}, YU Ruilian¹, BIAN Kai¹, HUANG Xiaoshuang¹

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021 China; 2. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081 China)

Abstract: Modified BCR sequential extraction procedure was applied to extract the speciation of heavy metals (Li, Fe, Zn, Ba, Sr, Ti, Co, Cr, Cd, Mn, Mg, Cu, Ni, Pb, and V) in soil from Anxi Tieguanyin Tea Garden. The bioavailability and ecological risk of heavy metals were evaluated. Results of extraction test show that the speciation of Cd decreases in the order of acid soluble>residual>reducible>oxidizable; the speciation of Pb decreases in the order of reducible>oxidizable>acid soluble>residual; the speciation of Cu decreases in the order of reducible>oxidizable>residual>acid soluble; and the other heavy metals are mainly residual state. Bioavailability analysis results show that the potential bioavailability of Pb, Cd, Cu, Mn, Ni, and Sr is higher, with percentage compositions of 90. 4%, 73. 0%, 36. 6%, 32. 8%, 36. 6% and 22. 9%, respectively. Both the geo-accumulation index and potential ecological risk assessment for heavy metals in garden soil show that majority soil are clean and safe but some garden soil have suffered the pollution of Cd, reaching moderate pollution level.

Key words: soil; heavy metal; speciation; ecological risk assessment