

# 皖南茶园土壤重金属化学形态及其生物有效性

林跃胜<sup>1</sup>, 方凤满<sup>1,2</sup>, 魏晓飞<sup>2</sup>

(1. 安徽师范大学 生命科学学院, 安徽 芜湖 241003; 2. 安徽师范大学 国土资源与旅游学院, 安徽 芜湖 241003)

**摘要:** 以皖南茶园为研究对象, 通过 Tessier 连续提取分级法对茶园土壤重金属(Zn, Cu, Pb, Ni) 全量及其化学形态进行了分析, 利用活性态重金属占全量之比来评价其生物有效性。结果表明, 皖南茶园土壤中 Zn, Cu, Pb, Ni 含量均未超过国家标准; 除 Zn 外, 其他元素均高出背景值, 存在较明显的富集现象; 土壤中 4 种重金属在 5 种形态上表现出不同的分布规律, Zn, Cu, Ni 以残渣态为主, 分别占总量的 72.55%, 90.00% 和 81.79%, 而 Pb 以铁锰氧化物结合态为主, 占总量的 70.09%; Zn, Cu, Pb, Ni 的活性态部分占全量比例分别为 5.04%, 1.51%, 0.97% 和 0.23%, 土壤重金属活性态部分与茶叶中重金属含量之间呈现正相关关系, 且皖南茶区的茶叶重金属含量在限量值的安全范围内。

**关键词:** 重金属; 化学形态; 生物有效性; 皖南茶园土壤

文献标识码: A

文章编号: 1000-288X(2014)06-0059-05

中图分类号: X53

DOI: 10.13961/j.cnki.stbctb.2014.06.018

## Chemical Speciation and Bioavailability of Heavy Metals in Tea Garden Soils in South Anhui Province

LIN Yue-sheng<sup>1</sup>, FANG Feng-man<sup>1,2</sup>, WEI Xiao-fei<sup>2</sup>

(1. College of Live Sciences, Anhui Normal University, Wuhu, Anhui 241003, China;

2. College of Territorial Resources and Tourism, Anhui Normal University, Wuhu, Anhui 241003, China)

**Abstract:** Concentration and chemical speciation of heavy metals(Zn, Cu, Pb, Ni) in soil and tea collected from tea garden in South Anhui Province were analyzed by Tessier's sequential extraction method. Bioavailability of heavy metals were assessed by the ratio of active state to total amount. Results showed that concentrations of Zn, Cu, Pb and Ni in the tea garden soils were lower than that of the national secondary standard. Cu, Pb, Ni concentrations exceed soil background value of South Anhui Province, which indicated there were obvious enrichment phenomenon. Zn, Cu, Ni mainly existed as residual speciation, accounted for 72.55%, 90.00%, 81.79% of the total respectively; Pb existed in iron and manganese oxides, accounted for 70.09%; The active speciation(bioavailability) ratio of Zn, Cu, Pb, Ni were 5.04%, 1.51%, 0.97%, 0.23%, respectively. Active speciation of heavy metal in soil showed significantly positive correlation with the concentration of heavy metal in tea. Concentration of heavy metals is in the range of limited value and is safe in tea of South Anhui Province.

**Keywords:** heavy metals; chemical speciation; bioavailability; tea garden soils in South Anhui Province

近年来, 重金属污染呈现加重的趋势, 受到各界越来越多的关注<sup>[1-3]</sup>。重金属可通过食物、水等媒介对人体健康造成直接或间接的危害。茶是世界三大无酒精饮料之一, 而近几年关于茶叶重金属超标的报道引起了越来越多人对茶叶重金属污染关注。茶叶中重金属的主要来源为土壤, 而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。已有研

究<sup>[4]</sup>表明, 土壤中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很大的关系。近年来对于茶园土壤重金属的化学形态及生物有效性的研究取得了一定的成果<sup>[5-12]</sup>。李张伟等<sup>[6]</sup>报道粤东凤凰山茶园土壤中 Zn, Mn 的形态分布规律为: 残渣态 > 铁锰氧化物结合态 > 有机结合态 > 可交换态 > 碳酸盐结合态, 土壤有机质含量及 pH 值对重金

收稿日期: 2013-11-08

修回日期: 2013-12-13

资助项目: 安徽省自然科学基金项目“皖南山区土壤—茶树系统重金属迁移转化规律与健康风险分析”(11040606M30); 安徽自然灾害过程与防控研究实验室基金项目

作者简介: 林跃胜(1987—), 男(汉族), 安徽省池州市人, 博士研究生, 研究方向为环境生态学。E-mail: lys1213@sina.com。

通信作者: 方凤满(1974—), 女(汉族), 安徽省池州市人, 教授, 博士生导师, 主要从事区域环境评价与规划。E-mail: ffm1974@mail.ahnu.edu.cn。

属形态分布有着重要影响。章明奎等<sup>[8]</sup>研究表明土壤酸化会促进土壤中其他形态 Pb 向可交换态 Pb 转化,增加土壤中 Pb 的水溶性和生物有效性。谢忠雷等<sup>[11]</sup>报道茶园土壤中 Ni 的形态分布规律为:残渣态 > 可交换态 > 铁锰氧化物结合态 > 有机结合态 > 碳酸盐结合态,其分布主要受土壤有机质含量、pH 值、阳离子交换量以及土壤黏粒含量等的影响。本研究选取了 Pb, Zn, Ni, Cu 这 4 种元素对茶园土壤重金属污染进行研究,研究区域则选择皖南茶区,该地区是我国十大名茶的毛峰及猴魁产地,但目前对于该地区的土壤重金属含量、化学形态、生物有效性以及茶叶中重金属含量报道较少。通过 Tessier 连续提取分级法对皖南茶园土壤重金属形态进行提取,分析其分布特征,并利用活性态重金属占全量之比来评价其生物有效性,以期对皖南地区茶园重金属污染评价及其治理提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 样品采集及处理

根据实地调查及资料收集选择采集地,选择的茶园主要分布于黄山区太平湖镇、新明乡、桃源乡、龙门乡、焦村镇。采用梅花布点法采集土壤样品 44 个。土壤样品采集后进行前处理、风干,用玛瑙研钵研磨全部样品过 10 目尼龙网筛,由于测定有效磷,然后用四分法将样品分成 3 份,一部分过 20 目筛用于测定 pH 值,一部分用过 60 目尼龙网筛用于碱解氮的测定,同样取一部分样品用玛瑙研钵研磨过 100 目尼龙网筛用于有机质、重金属全量及其形态测定。

### 1.2 样品测定

土壤基本理化性质根据鲁如坤主编的《土壤农业化学分析方法》来测定,土壤有机质采用高温外热重铬酸钾氧化—容量法测定<sup>[13]</sup>; pH 值测定:水土比为 2.5 : 1,利用 pH 电极法测定<sup>[13]</sup>; 碱解氮采用碱解扩散法测定; 有效磷采用盐酸—氟化铵法测定。重金属全量采用 HF—HNO<sub>3</sub>—HClO<sub>4</sub> 三酸消解定容<sup>[13]</sup>。

重金属形态的测定根据 Tessier<sup>[14]</sup>提出的方法,并在此基础改进后的形态提取法<sup>[4]</sup>,其连续提取具体的操作步骤为:(1) 可交换态的测定。称取土壤样品 1.000 0 g 于离心管中,加入 1 mol/L MgCl<sub>2</sub> 溶液 8 ml (pH=7.0),在 20 °C 恒温振荡器中振荡 1 h,然后进行离心沉淀分离,提取上清液,将分离出的溶液定容,过滤保存待测重金属,沉淀物留在离心管中;(2) 碳酸盐结合态的测定。在原离心管中加入 1.0 mol/L NaAc 溶液 8 ml (用 HAc 调 pH=5),在 20 °C 恒温振荡器中振荡 6 h,用与上述相同的方法离

心分离,清液待测,沉淀留在原离心管中;(3) 铁锰氧化物结合态的测定。在原离心管中加入 0.04 mol/L NH<sub>2</sub>OH·HCl 的 HAc(4.5 mol/L) 溶液 20 ml,在 96 °C 的水浴恒温器中保持 6 h,用前述的方法离心分离,清液待测,沉淀留在离心管中;(4) 有机物结合态的测定。在原离心管中加入 0.02 mol/L HNO<sub>3</sub> 溶液 3 ml,再加入 30% 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液 5 ml (HNO<sub>3</sub> 调 pH=2),在 83 °C 的水浴恒温器中保持 2 h; 然后再加入 30% 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液 3 ml,继续在 83 °C 的水浴恒温器中保持 2 h; 取出冷却到室温后加入 3.2 mol/L NH<sub>4</sub> Ac 溶液 3 ml,放入 20 °C 水浴恒温振荡器中震荡 30 min。用前述的方法离心分离,清液待测;(5) 残渣态的测定。将离心管中的残渣转移至聚四氟乙烯坩埚中,利用 HF—HNO<sub>3</sub>—HClO<sub>4</sub> 三酸消解,定容并过滤转入塑料瓶中待测。

茶叶重金属采用 HNO<sub>3</sub>—HClO<sub>4</sub> 双酸消解定容<sup>[13]</sup>,称取样品 1.000 g 于 100 ml 三角瓶中,加 15 ml 混合酸(HNO<sub>3</sub> : HClO<sub>4</sub> = 4 : 1) 在电热板上消解,待样品消解后用 2% 的 HNO<sub>3</sub> 定容待测。

所有样品重金属含量均采用 ICP—AES 测定。

### 1.3 分析质量控制

所用试剂均为优级纯。洗涤和溶液配制所用水均为二次蒸馏水。玻璃等器皿在 10% 硝酸溶液中浸泡过夜洗净后备用。每批实验均做相应的试剂空白,平行样的测定达到 20%,且相对偏差均小于 20%,为保证分析结果可靠性,土壤重金属含量分析过程中插入国家标准土壤样品 GBW07403 进行质量控制,结果显示标准物质的回收率在 90%~110% 之间。所有样品重金属各形态之和与全量比值范围为 81%~117%。

## 2 结果与讨论

### 2.1 土壤重金属全量分布特征

皖南茶园土壤基本理化性质详见表 1。由表 1 可知,该区土壤属酸性土壤,且空间差异性较小,土壤有机质含量偏低,同时有机质、有效磷、碱解氮含量的空间差异较大,这可能与皖南山区地形有关,部分采样地坡度较大,这可能导致了土壤中有有机质等养分随地表径流等流失。土壤中 Zn, Cu, Pb, Ni 的平均含量分别为 86.55, 39.09, 35.38, 21.31 mg/kg (表 2)。根据国家土壤环境质量标准 (GB15618—1995) 中的二级标准 (pH < 6.5), 茶园土壤中重金属平均含量均未超标。对照皖南山区区域背景值<sup>[15]</sup>, 除 Zn 外, Cu, Ni, Pb 平均含量均存在不同程度的超标,其中以 Cu 的含量变化最大,超过了区域背景值的 3 倍,其次

为 Ni 超背景值近 2 倍;44 个样品中,Zn,Cu,Pb,Ni 的超标率分别为 38.64%,100%,47.73% 和 90.91%,Cu 及 Ni 超标最严重,表明皖南茶园土壤重金属存在较明显的富集现象。皖南茶园土壤重金属含量的空间变异系数大小顺序为:Pb(45%)>Zn(44%)=Ni(44%)>Cu(38%),根据变异系数的分级规律<sup>[16-17]</sup>,变异系数小于 10%为弱变异性;变异系数在 10%~100%属于中等变异性;变异系数大于 100%为强变异性,4 种重金属含量的空间变异均属于中等变异,表明其空间分布相对较均匀,同时反映了皖南茶园土壤重金属含量受到一定程度的人类活动干扰。茶农对茶园施肥、喷洒农药等活动不同程度上影响了土壤重金属含量,使得其含量较背景值有了

不同程度的增加,茶园管理方式以及地形环境等因素的差异也导致了皖南茶园土壤重金属含量空间上存在较大差异。与国内同类研究相比<sup>[6-7]</sup>,皖南茶园土壤重金属含量明显低于粤东凤凰山茶区土壤中 Pb 及 Zn 含量,这可能由区域背景值以及茶园管理模式不同造成的。

表 1 供试土壤的主要理化性状

项目	有机质/ (g·kg <sup>-1</sup> )	碱解氮/ (mg·kg <sup>-1</sup> )	有效磷/ (mg·kg <sup>-1</sup> )	pH 值
含量范围	1.53~17.80	79.10~591.50	0.58~399.88	3.91~6.16
平均值	6.77	217.16	80.53	4.61
标准差	5.10	104.95	113.65	0.41
变异系数	0.75	0.48	1.41	0.09

表 2 皖南茶园土壤重金属含量

项目	Zn	Cu	Pb	Ni
含量范围/(mg·kg <sup>-1</sup> )	29.51~194.96	15.10~72.55	14.15~91.32	4.98~53.47
平均值/(mg·kg <sup>-1</sup> )	86.55	39.09	35.38	21.31
标准差/(mg·kg <sup>-1</sup> )	37.94	25.48	15.90	8.92
区域背景值/(mg·kg <sup>-1</sup> )	86.93	11.65	23.65	10.79
GB15618—1995(二级)/(mg·kg <sup>-1</sup> )	200	150	250	40
变异系数	0.44	0.38	0.45	0.44

## 2.2 土壤重金属化学形态分析

2.2.1 土壤重金属化学形态分布规律 由表 3 可以看出,Zn 的各形态含量总体分布规律为:残渣态>铁锰氧化物结合态>有机结合态>可交换态>碳酸盐结合态,且各形态 Zn 含量差异较大。土壤中 Zn 主要以残渣态存在,这与谢忠雷等<sup>[10]</sup>及 Lena 等<sup>[17]</sup>研究结果一致。非残渣态的平均含量占总量的近 30%,在非残渣态中铁锰氧化物结合态明显高于其他形态,土壤中 Zn 易与土壤中铁锰氧化物结合,因此铁锰氧化物结合态 Zn 含量仅次于残渣态含量。Cu 的各形态含量总体分布规律为:残渣态>铁锰氧化物结合态>有机结合态>可交换态>碳酸盐结合态。其中可交换态与碳酸盐结合态含量较接近,而铁锰氧化物结合态与有机结合态含量较接近,残渣态平均含量占总量 90%。土壤中可交换态和碳酸盐结合态 Cu 含量较低,这可能是由于土壤胶体对 Cu 离子的有着较强的专性吸附,导致土壤中可交换态 Cu 含量降低。Pb 的各形态含量总体分布规律为:铁锰氧化物结合态>有机结合态>残渣态>可交换态>碳酸盐结合态,土壤中 Pb 以铁锰氧化物结合态为主,而李张伟<sup>[7]</sup>对凤凰山茶园的研究结果显示,土壤中以残渣态为主,其次为铁锰氧化物结合态,而含量最少的形态与本研究结果一致,均为碳酸盐结合态。本研究与李张伟等<sup>[7]</sup>及

杜兵兵等<sup>[5]</sup>的研究结果差异主要可能与地理环境以及土壤质地的差异性有关。Ni 的各形态含量总体分布规律为:残渣态>铁锰氧化物结合态>有机结合态>可交换态>碳酸盐结合态,土壤中其余 4 种形态 Ni 含量与残渣态含量差异较显著。可交换态以及碳酸盐结合态 Ni 含量较其他 3 种重金属含量明显偏低,这可能与土壤中 Ni 背景值较低,土壤中 Ni 主要来源为自然源有关。皖南茶园土壤中 Ni 形态分布规律除可交换态 Ni 外,其他形态分布规律与谢忠雷<sup>[11]</sup>所研究的结果基本一致,其差异可能与土壤的生态环境及采样时间有关,皖南山区土壤 Ni 背景值明显低于谢忠雷所研究的区域。

### 2.2.2 土壤中重金属不同形态分布规律的原因分析

由表 4 可知,土壤有机质含量与土壤中 Zn,Cu,Pb,Ni 的碳酸盐结合态之间均呈现负相关关系;而与有机结合态之间则呈现出显著正相关关系,这主要是土壤有机质含量增加会导致可以增加土壤胶体表面负电荷的数量,使有机质吸附住土壤中可交换态重金属,从而导致土壤中有机结合态重金属含量随有机质含量的增加而呈现增加的趋势;土壤中有机质含量对其他形态重金属含量影响较弱,之间相关性不显著。pH 值是影响土壤中重金属形态之间的转化的重要元素,通过相关性分析发现(表 4),土壤 pH 值与可交换

态 Pb, Zn, Cu, Ni 之间呈现负相关关系, 表明随着土壤 pH 值的降低, 土壤中可交换态重金属含量会增加, 尤其是元素 Pb, 这主要是因为土壤酸化会促进土壤中其他形态 Pb 向可交换态 Pb 转化<sup>[7]</sup>, pH 值与土壤

中碳酸盐结合态 Zn, Pb, Ni 之间的相关性也表明了这一点; 从表 4 可知, 土壤 pH 值的变化对土壤中铁锰氧化物结合态、有机结合态以及残渣态重金属含量的分布特征影响不大。

表 3 茶园土壤 5 种形态重金属含量

mg/kg

重金属	项目	可交换态	碳酸盐结合态	铁锰氧化物结合态	有机结合态	残渣态
Zn	含量范围	0.02~10.82	0.01~8.26	0.31~61.42	0.005~23.84	6.98~150.62
	平均值	2.73	1.49	16.86	4.50	62.79
	标准差	2.70	1.86	14.32	5.21	30.66
	百分比/%	3.15	1.72	19.48	5.22	72.55
Cu	含量范围	0.002~2.07	0.002~0.45	0.09~9.27	0.57~14.37	10.35~56.50
	平均值	0.23	0.13	3.44	4.68	35.18
	标准差	0.09	0.11	2.34	3.11	12.29
	百分比/%	0.57	0.33	8.61	11.70	90.00
Pb	含量范围	0.000 2~1.40	0.002~1.77	8.77~81.32	0.003~10.63	0.000 1~31.11
	平均值	0.33	0.16	24.38	4.65	4.28
	标准差	0.64	0.54	14.84	3.27	4.39
	百分比/%	0.99	0.48	73.10	13.95	12.10
Ni	含量范围	0.000 2~0.89	0.000 6~0.60	0.02~11.28	0.004~4.47	3.17~45.46
	平均值	0.02	0.01	2.07	1.21	17.97
	标准差	0.09	0.04	2.03	0.96	8.16
	百分比/%	0.09	0.05	9.40	5.49	81.79

表 4 重金属各形态与全量及理化性质的相关系数

重金属	项目	可交换态	碳酸盐结合态	铁锰氧化物结合态	有机结合态	残渣态
Zn	有机质	0.126	-0.303*	0.194*	0.169*	-0.007
	pH 值	-0.169*	0.246*	0.109	0.062	-0.078
Cu	有机质	0.004	-0.123	-0.190*	0.170*	-0.222*
	pH 值	-0.304*	-0.047	0.241*	0.109	0.061
Pb	有机质	0.001	-0.208*	0.109	0.196*	-0.031
	pH 值	-0.430**	0.534**	0.124	0.025	0.156
Ni	有机质	-0.088	-0.173*	-0.012	0.241*	-0.118
	pH 值	-0.011	0.341**	0.148	0.136	0.204*

注: \* 表示在  $p < 0.05$  水平显著相关; \*\* 表示在  $p < 0.01$  水平显著相关。下同。

### 2.3 重金属生物有效性分析

重金属的生物有效性指重金属能被生物吸收或对生物产生毒性的性状, 可由间接的毒性数据或生物体浓度数据评价<sup>[18]</sup>。重金属各形态的环境行为和生态效应影响着其生物有效性, 土壤中重金属的可交换态及碳酸盐结合态一般可被植物直接或间接吸收利用, 铁锰氧化物结合态及有机结合态一般不易被直接吸收, 但其可在一定的氧化还原条件下向可交换态及碳酸盐结合态转化, 而土壤中残渣态重金属则相对稳定, 一般不具有生物有效性。在国外研究中, 通常将可交换态与碳酸盐结合态之和作为“非稳定形态

(labile fraction)”<sup>[19]</sup>, 以此来评价重金属活性。

通过计算可交换态和碳酸盐结合态之和占全量比例分析皖南茶园土壤中重金属的生物活性(表 5)。由表 5 可知, 元素 Zn, Cu 的活性态占全量之比最高超过了 10%, 但从整体来看, 大部分样点的重金属非稳定形态占全量比例均低于 10%。就每个元素的非稳定态含量而言, 其中 Zn 的活性最大, 表明土壤中 Zn 能被植物吸收利用的部分较多, 而其他 3 种元素活性则明显偏低。茶园土壤中重金属的活性变化可能受到土壤理化性质的影响, 茶园酸性土壤会使可交换态重金属含量增加<sup>[7]</sup>, 导致土壤中活性态重金属含量增多。

表 5 土壤中重金属活性态占全量比例

重金属	Zn	Cu	Pb	Ni
范围/%	0.07~12.81	0.01~10.05	0.01~6.03	0.01~4.77
平均值/%	5.04	0.97	1.51	0.23

### 2.4 茶叶中重金属与土壤中重金属含量之间关系

通过对皖南茶园茶叶(鲜叶)中重金属的测定, 发现茶叶中 Zn, Cu, Pb, Ni 含量范围分别为: 83.80~150.80 mg/kg, 10.80~36.00 mg/kg, 0.05~1.60 mg/kg, 3.65~19.15 mg/kg, 其平均含量分别为 109.76, 15.51, 0.59 和 9.50 mg/kg, 根据国家相关标

准(GB9679—1988, NY659—2003),皖南茶园茶叶中 Pb, Cu 均未超过国家 Pb(2 mg/kg), Cu(60 mg/kg) 的限量值, 处在一个安全范围内。对茶叶重金属与土壤重金属形态及土壤化学性质相关性分析(表 6), 发现茶叶中重金属与其对应土壤中重金属可交换态、碳酸盐结合态均呈正相关关系, 表明茶叶中重金属含量直接受到土壤中活性态(可交换态+碳酸盐结合态)重金属含量的影响; 茶叶中 Cu, Ni 与土壤中 Cu, Ni 的铁锰氧化物结合态、有机结合态呈负相关, 而 Zn, Pb 则呈正相关; 土壤中铁锰氧化物结合态 Zn 与茶叶中 Zn 含量之间呈现极显著相关, 这可能与土壤中铁锰氧化物结合态 Zn 含量较高有关, 同时该形态 Zn 与土壤有机质有着显著正相关, 这也可能导致了茶叶中 Zn 与其呈现正相关。由表 6 可知, 茶叶中重金属含量受土壤中可交换态重金属影响最为明显, 而其他 4 种化学形态的重金属对茶叶中重金属含量影响较低, 尤其是残渣态和有机结合态。

表 6 茶叶中重金属与土壤中重金属化学形态相关系数

重金属	可交换态	碳酸盐结合态	铁锰氧化物结合态	有机结合态
Cu	0.310*	0.184	-0.173	-0.077
Zn	0.511**	0.323*	0.475**	0.096
Pb	0.352*	0.234	0.274	0.288
Ni	0.100	0.057	-0.074	-0.027

### 3 结论

(1) 皖南茶园土壤中 Zn, Cu, Pb, Ni 含量除 Ni 有一个样点超过标准(GB15618—1995)外, 其他均未超标。Cu, Pb, Ni 平均含量均高出区域土壤背景值, 存在明显富集现象, 尤其是 Cu 含量超过了背景值的 3 倍以上。

(2) 皖南茶园土壤重金属形态分布规律存在差异, Zn, Cu, Ni 以残渣态为主, 分别占总量的 72.55%, 90.00% 和 81.79%, 而 Pb 以铁锰氧化物结合态为主, 占总量的 70.09%。重金属 Zn, Cu, Pb, Ni 的化学形态分布特征受到了土壤有机质及 pH 值的影响。

(3) 皖南茶园土壤中 4 种重金属活性态部分占全量的比例分别为 5.04%, 1.51%, 0.97% 和 0.23%, 总体上皖南茶园土壤重金属的活性态含量较低, 土壤重金属活性态部分与茶叶中重金属含量之间呈现正相关关系。

#### [ 参 考 文 献 ]

[1] 王新, 梁仁禄. 土壤—水稻系统中重金属复合污染物交互作用及生态效应的研究[J]. 生态学杂志, 2000, 19(4):

38-42.

- [2] Misra V, Tiwari A, Shukla B, et al. Effects of soil amendments on the bioavailability of heavy metals from zinc mine tailings [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2009, 155(1/4): 467-475.
- [3] 徐慧全, 王立, 冯宜明, 等. 重金属在不同温度和光照下对骆驼蓬种子萌发特征的影响[J]. *水土保持通报*, 2012, 32(1): 33-37.
- [4] 王昌全, 代天飞, 李冰, 等. 稻麦轮作下水稻土重金属形态特征及其生物有效性[J]. *生态学报*, 2007, 27(3): 889-897.
- [5] 杜兵兵, 罗盛旭, 贾振亚, 等. 苦丁茶树土壤铅的形态分布及生物有效性研究[J]. *环境科学与技术*, 2011, 34(7): 31-34.
- [6] 李张伟, 张敏, 徐桂崧. 粤东凤凰山茶区土壤锰、锌赋存形态特征及对茶叶的有效性[J]. *生态与农村环境学报*, 2011, 27(5): 7-12.
- [7] 李张伟, 易本梁, 刘知翔. 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.
- [8] 章明奎, 方利平, 张履勤. 酸化和有机质积累对茶园土壤铅生物有效性的影响[J]. *茶叶科学*, 2005, 25(3): 159-164.
- [9] 王援高, 陆景冈, 潘洪明. 茶园土壤砷的形态研究[J]. *浙江农业大学学报*, 1999, 25(1): 10-12.
- [10] 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(S1): 32-36.
- [11] 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.
- [12] 王学, 张祖陆, 王茂香, 等. 日照市茶树种植区表层土壤重金属环境质量评价[J]. *水土保持通报*, 2011, 31(3): 219-224.
- [13] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000.
- [14] Tessier A, Campbell P G C, Bisso M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7): 844-851.
- [15] 孙海, 张东威. 黄山风景区土壤环境背景值基本特征及其影响因素分析[J]. *中国环境监测*, 1992, 8(5): 53-54.
- [16] 陈署晔, 马兴旺, 许咏梅, 等. 乌鲁木齐县蔬菜地土壤养分空间变异研究[J]. *新疆农业科学*, 2006, 43(1): 50-52.
- [17] Lena Q M, Gade N R. Chemical fractionation of cadmium, copper, nickel, and zinc in contaminated soils[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1997, 26(1): 259-264.
- [18] 柳云龙, 章立佳, 韩晓非. 上海城市样带土壤重金属空间变异特征及污染评价[J]. *环境科学*, 2012, 32(2): 599-605.
- [19] Lee P K, Yu Y H, Yun S T, et al. Metal contamination and solid phase partitioning of metals in urban roadside sediments[J]. *Chemosphere*, 2005, 60(5): 672-689.