

# 亚热带红壤丘陵区茶园土壤中 Al 和 F 的分布特征及其影响因素

吴卫红<sup>1</sup>, 谢正苗<sup>1,2</sup>, 徐建明<sup>2</sup>, 刘秀艳<sup>1</sup>, 张志宵<sup>1</sup>

(1. 杭州电子科技大学环境科学与工程系, 杭州 310018; 2. 浙江大学环境与资源学院, 杭州 310029)

**摘要:** 以化学浸提的方法研究了亚热带红壤丘陵区茶园土壤中活性 Al 和 F 的溶出和剖面分布特征。结果表明, 各浸提液对 Al 的浸提能力顺序为: 1mol/L HCl > 1mol/L NH<sub>4</sub>AC (pH4.8) > 1mol/L KCl (pH5.5) > H<sub>2</sub>O (pH6.8)。同样, 在 4 种浸提态 F 中, 1mol/L HCl 所提取 F 的含量最高, 含量范围为 6.62~38.8mg/kg, 1mol/L KCl 与 1mol/L NH<sub>4</sub>AC 所提取 F 含量次之, 分别为 4.57~28.1mg/kg 和 5.76~32.17mg/kg, 水溶性 F 的含量最低, 含量范围为 0.95~4.18mg/kg。各浸提态 Al 和 F 主要集中于 0~3cm 的表层, 土壤剖面分布有上高下低的特征。水溶性 Al 与 F 存在线性回归关系, 其他各浸提态 Al 和相关浸提态 F 之间也为显著的正相关关系。土壤中各浸提态 Al 和 F 含量随植茶年限的增长而增加, 同时也受土壤母质、土壤 pH 值和有机质影响。

**关键词:** Al; F; 化学浸提; 茶园土壤

中图分类号: X144 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)03-0544-06

## Distribution of Aluminum and Fluoride in Subtropical Hilly Red Soils of Tea Plantation and Its Influential Factors

WU Weihong<sup>1</sup>, XIE Zheng-miao<sup>1,2</sup>, XU Jian-ming<sup>2</sup>, LIU Xiuyan<sup>1</sup>, ZHANG Zhixiao<sup>1</sup>

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Hangzhou University of Electronic Technology, Hangzhou 310018, China; 2. College of Environmental Science and Natural Resources, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China)

**Abstract:** The distribution of Al and F extracted by four extracting solutions in red soils of tea plantation from subtropical hilly country was studied. It was indicated that the order for aluminum-extracting capacity of the four extractants was as follows: 1 mol/L HCl > 1 mol/L NH<sub>4</sub>AC (pH4.8) > 1 mol/L KCl (pH5.5) > H<sub>2</sub>O (pH6.8). The fluoride content extracted by 1 mol/L HCl was the highest, ranging from 6.62~38.8 mg/kg; the fluoride content extracted by 1 mol/L KCl and 1 mol/L NH<sub>4</sub>AC was the next, ranging from 4.57~28.1 mg/kg and 5.76~32.17 mg/kg, respectively; and the water-soluble fluoride content was the lowest, ranging from 0.95~4.18 mg/kg. The contents of aluminum and fluoride extracted by four extractants decreased with depth along soil profiles and accumulate 0~3 cm surface soils. The linear regression between fluoride and aluminum extracted by deionised water was established. Aluminum was significantly correlated with fluoride extracted by the other extractants. Marked increase of the content of aluminum and fluoride was noticed with increase ages of tea plantation. Parent material and organic matter also influenced the content of aluminum and fluoride extracted by four extractants.

**Key words:** aluminum; fluoride; chemical extraction; tea plantation soil

茶树被认为是一种富集 F 的植物, 同时也有聚 Al 的遗传特性, 其老叶 Al 和 F 含量可分别高达 5 000 mg/kg 和 900 mg/kg 以上<sup>[1,2]</sup>。而摄入过量的 Al 或 F 均会导致人体的某些疾病(如老年痴呆症和氟骨症)。因此, 研究茶园土壤中活性 Al 和 F 的形态及其行为具有重要意义。茶园-土壤系统中存在 Al 和 F 的生物地球化学循环<sup>[3~6]</sup>。土壤中 Al 的迁移转化及生物可利用性一般不取决于总量, 而与其存在形式或化学形态有关<sup>[7]</sup>。在酸性土壤溶液中, Al 离子(Al<sup>3+</sup>)能与 F<sup>-</sup>络合, 以 AlF<sup>2+</sup>、AlF<sub>2</sub><sup>+</sup>、AlF<sub>3</sub> 的形态存在, 茶树可吸收土壤中的氟铝络合物, 并以此形态向叶部转移<sup>[3]</sup>。本文以浙江省红壤丘陵区不同栽培年限、不同母质的茶园土壤为研究

对象, 应用化学浸提法对茶园土壤中各活性 Al 和 F 的形态及剖面分布特征进行研究, 旨在为植茶条件下红壤中 Al 和 F 的化学行为的研究提供科学依据。

### 1 材料与方法

#### 1.1 茶区环境条件

供试土样采集于浙江省杭州市郊区不同年限的茶园, 采样地在北纬 30°, 气候温和, 活动积温 (>10 °C) 为 5 065.1 °C, 年降雨量为 1 500mm 左右; 茶

收稿日期: 2005-01-05; 修订日期: 2005-03-07

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(G1999011809); 杭州电子科技大学科研基金项目(kys011504005)

作者简介: 吴卫红(1971~), 女, 博士, 主要从事环境化学与污染控制工程方面的研究, E-mail: jchwwh@163.com

树品种为群体种;土壤为典型的亚热带丘陵区红壤。

1.2 土样采集

在每个茶园中,随机取 3 个重复剖面。剖面靠近茶丛,分 3 层: A 层(0~ 3 cm), B 层(3~  $x$  cm,  $x$  介于 15~ 50 cm 之间), C 层( $x$  cm 以下)。茶园土壤基本性质见表 1。A 层土壤受落叶和半分解状态枯枝落叶的影响,有机质含量最高。B 层有较发达的根系,土壤有机质含量次之。A 层和 B 层土壤颜

色为深褐色。C 层土壤有机质含量最低,颜色为黄色。土壤剖面的  $x$  cm 处为耕作层向母质层转化的分界点,有明显的颜色变化,从深褐色转变为黄色。土样经室温风干、剔除植物残体、研磨过 80 目筛后,贮于聚乙烯塑料瓶中备用。

1.3 试剂、仪器及分析方法

所用试剂均为分析纯或优级纯,活性 Al 提取液的配制参照文献[ 8] 提供的方法进行。

表 1 各茶园土壤 (0~ 20cm) 的基本性质

| Table 1 Basic properties of the surface soils (0~ 20cm) from the tea plantation |                   |                         |                 |                   |                |
|---------------------------------------------------------------------------------|-------------------|-------------------------|-----------------|-------------------|----------------|
| 样地代号                                                                            | 成土母质              | 阳离子交换量 CEC              | 机械组成/ %         |                   |                |
|                                                                                 |                   | / cmol•kg <sup>-1</sup> | 砂粒( 1~ 0.01 mm) | 粉粒(0.05~ 0.01 mm) | 粘粒(< 0.001 mm) |
| SS                                                                              | 石英砂页岩             | 11.40                   | 40.1            | 32.0              | 25.6           |
| SQ                                                                              | Q <sub>2</sub> 红土 | 10.77                   | 62.9            | 18.2              | 16.9           |
| SC                                                                              | 石灰岩               | 9.66                    | 25.8            | 17.5              | 50.0           |

活性 Al 与 F 提取与测定方法: 称 1.00 g 土壤(过 100 目)于 100 mL 塑料管中,分别用去离子水(H<sub>2</sub>O)、KCl (1 mol/L, pH5.5)、NH<sub>4</sub>Ac (1 mol/L, pH 4.8)、HCl (1 mol/L) 浸提液浸取。土水比为 1: 50。在振荡器上振荡 30 min(室温),并用离心机(4 000r/min),离心 10min,用中速定量滤纸滤出清液,再用微孔滤膜(0.22 μm)过滤,贮于塑料瓶中。

采用 IRIS/AP 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-OES)测定各浸提液中 Al 的含量。检测条件: 检测器 CID 的低波段(< 265 nm)积分时间: 15 s; 检测器 CID 的高波段(> 265nm)积分时间: 5 s; 进样蠕动泵转速: 100 r/min; 进样雾化器氩气压力: 193 kPa; 冷却气流量: 15 L/min; 辅助气流量: 0.5 L/min; 高频发生器功率: 1 150 W。

各浸提态 F 含量的测定采用标准曲线法<sup>[9]</sup>。土壤 pH 值、有机质、阳离子交换量(CEC)采用文献[ 10] 的方法进行测定(见表 2)。土壤机械分析采用吸管法。数据处理用 SPSS 统计软件包相应程序。

2 结果与讨论

2.1 茶园土壤中 Al 和 F 的溶出特性及剖面分布特征

2.1.1 浸提液对茶园土壤 Al 和 F 的浸出

Al 离子非常牢固地吸附在土壤的交换点或粘土颗粒上,不易被浓度为 1 mol/L 的中性盐溶液所提取。因此本文所采用的浸提剂除去离子水外,其它浸提剂均为酸性,所提取的各种形态 Al 见表 3。土壤溶出的活性 Al 主要是对生物毒性较大的无机单

聚体 Al,如 Al<sup>3+</sup>、Al(OH)<sup>2+</sup>、Al(OH)<sup>+</sup>等,还有相当数量的被胶体牢固吸附的聚合体铝对生物的毒性很小,本文用 0.22μm 的微孔滤膜将胶体吸附的聚合体 Al 除去。

表 2 各茶园和荒地土壤剖面 pH 值及有机质含量的变化

| Table 2 Basic properties of the tested tea plantation soils and uncultivated soils |        |                   |      |                       |         |
|------------------------------------------------------------------------------------|--------|-------------------|------|-----------------------|---------|
| 样地代号                                                                               | 利用方式   | 成土母质              | 采样层次 | pH (H <sub>2</sub> O) | 有机质 / % |
| SS1                                                                                | 10a 茶园 | 石英砂页岩             | A    | 4.48                  | 2.76    |
|                                                                                    |        |                   | B    | 4.41                  | 0.77    |
|                                                                                    |        |                   | C    | 4.67                  | 0.47    |
| SS2                                                                                | 45a 茶园 | 石英砂页岩             | A    | 4.16                  | 4.02    |
|                                                                                    |        |                   | B    | 3.99                  | 1.32    |
|                                                                                    |        |                   | C    | 4.06                  | 0.89    |
| SS3                                                                                | 90a 茶园 | 石英砂页岩             | A    | 4.02                  | 4.25    |
|                                                                                    |        |                   | B    | 3.82                  | 1.02    |
|                                                                                    |        |                   | C    | 4.09                  | 0.92    |
| HS                                                                                 | 荒地     | 石英砂页岩             | A    | 5.18                  | 1.13    |
|                                                                                    |        |                   | B    | 5.20                  | 0.67    |
|                                                                                    |        |                   | C    | 4.99                  | 0.49    |
| SQ                                                                                 | 45a 茶园 | Q <sub>2</sub> 红土 | A    | 3.86                  | 3.81    |
|                                                                                    |        |                   | B    | 3.91                  | 1.89    |
|                                                                                    |        |                   | C    | 4.03                  | 1.50    |
| HQ                                                                                 | 荒地     | Q <sub>2</sub> 红土 | A    | 4.87                  | 1.30    |
|                                                                                    |        |                   | B    | 4.30                  | 0.98    |
|                                                                                    |        |                   | C    | 4.81                  | 0.68    |
| SC                                                                                 | 45a 茶园 | 石灰岩               | A    | 4.22                  | 4.89    |
|                                                                                    |        |                   | B    | 4.87                  | 1.39    |
|                                                                                    |        |                   | C    | 5.37                  | 1.29    |
| HC                                                                                 | 荒地     | 石灰岩               | A    | 6.57                  | 1.13    |
|                                                                                    |        |                   | B    | 5.06                  | 0.87    |
|                                                                                    |        |                   | C    | 4.89                  | 0.56    |

表 3 化学浸提液对土壤活性 Al 的浸出<sup>[13]</sup>

Table 3 The leaching of active aluminum from soil by chemical extraction solutions

| 浸提液                                | 代号 | 溶出形态 <sup>1)</sup>                                                                                            | 主要形态估算                                                              |
|------------------------------------|----|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| 1 mol/L KCl (pH5.5)                | E  | Al <sup>3+</sup>                                                                                              | E= Al <sup>3+</sup>                                                 |
| 1 mol/L NH <sub>4</sub> AC (pH4.8) | F  | Al <sup>3+</sup> , Al(OH) <sup>2+</sup> , Al(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup> , AlFA                             | F-E= Al(OH) <sup>2+</sup> + Al(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup> + AlFA |
| 1 mol/L HCl                        | G  | Al <sup>3+</sup> , Al(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup> , Al(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup> , Al(OH) <sup>2+</sup> | G-F= Al(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup> - AlFA                        |

1) AlFA 为可溶富啡酸 Al

从表 4 中可以看出,水溶性 Al 含量的变化范围为 10.5~ 11.2 mg/kg,而 1 mol/L HCl 浸提态 Al 含量在 1 730~ 3 861 mg/kg 之间变化,两者相差 2 个数量级,表明酸溶无机 Al 含量极高. 4 种浸提液对土壤 Al 的提取能力顺序依次为: 1 mol/L HCl> 1 mol/L NH<sub>4</sub>AC (pH= 4.8)> 1 mol/L KCl (pH= 5.5)> H<sub>2</sub>O (pH= 6.8),按表 3 所列公式对土壤中的 Al 进行形态估算,结果表明:在茶园土壤中,E>

F-E,即三价 Al 离子(或称可交换态 Al,代号 E)的含量均高于单聚体羟基 Al 与可溶性的富啡酸 Al 的含量之和(F-E).表 5 数据表明,1 mol/L HCl 对茶园土壤中 F 的浸提能力同样是最强的,所提取 F 的含量范围为 6.62~ 38.8mg/kg,水溶性 F 的含量范围为 0.95~ 4.18 mg/kg,1 mol/L KCl 与 1 mol/L NH<sub>4</sub>AC 所浸提 F 的含量范围相近,在本研究中分别为 4.57~ 28.1 mg/kg 和 5.76~ 32.17 mg/kg.

表 4 茶园和荒地土壤中不同浸提态 Al 的含量分布<sup>1)</sup>/mg·kg<sup>-1</sup>

Table 4 The distribution of Al extracted by different extractants in soils of tea plantations and uncultivated soil/mg·kg<sup>-1</sup>

| 样地代号 | 采样层次 | H <sub>2</sub> O 浸提态 $\bar{x} \pm S$ | KCl 浸提态 $\bar{x} \pm S$ | NH <sub>4</sub> AC 浸提态 $\bar{x} \pm S$ | HCl 浸提态 $\bar{x} \pm S$ |
|------|------|--------------------------------------|-------------------------|----------------------------------------|-------------------------|
| SS1  | A    | 28.9 a <sup>2)</sup> ±5.6            | 345 a ±12.6             | 538 a ±135                             | 1 933 a ±339            |
|      | B    | 15.2 b ±3.8                          | 325 b ±14.8             | 461 b ±126                             | 1 936 a ±239            |
|      | C    | 12.6 b ±2.7                          | 319 b ±16.0             | 416 c ±112                             | 1 763 c ±242            |
| SS2  | A    | 23.4 a ±3.5                          | 427 a ±15.3             | 762 a ±162                             | 2 227 a ±282            |
|      | B    | 17.9 b ±2.0                          | 409 ab ±14.5            | 750 a ±135                             | 2 145 a ±267            |
|      | C    | 13.6 b ±2.3                          | 405 ab ±12.2            | 522 b ±133                             | 1 840 b ±270            |
| SS3  | A    | 33.0 a ±4.8                          | 449 a ±19.0             | 770 a ±125                             | 2 567 a ±325            |
|      | B    | 12.5 b ±4.1                          | 441 a ±15.2             | 669 b ±113                             | 2 532 a ±237            |
|      | C    | 13.1 b ±3.7                          | 414 b ±18.6             | 553 c ±98                              | 2 140 b ±223            |
| HS   | A    | 24.4 a ±3.2                          | 322 a ±12.7             | 500 a ±130                             | 1 929 b ±240            |
|      | B    | 16.7 b ±3.1                          | 330 a ±13.5             | 430 a ±110                             | 1 832 a ±300            |
|      | C    | 12.6 c ±3.8                          | 240 b ±15.2             | 400 a ±120                             | 1 730 a ±273            |
| SQ   | A    | 24.5 a ±1.2                          | 347 a ±28.9             | 520 a ±134                             | 2 650 b ±283            |
|      | B    | 26.4 a ±2.3                          | 356 a ±16.8             | 532 a ±112                             | 2 733 a ±263            |
|      | C    | 18.6 b ±3.4                          | 300 b ±23.4             | 494 b ±108                             | 2 422 b ±254            |
| HQ   | A    | 15.0 a ±3.5                          | 315 a ±19.0             | 450 a ±122                             | 2 600 a ±230            |
|      | B    | 13.5 a ±2.4                          | 320 a ±18.0             | 445 a ±109                             | 2 540 a ±250            |
|      | C    | 10.5 ab ±3.8                         | 280 b ±13.5             | 415 a ±101                             | 2 409 a ±238            |
| SC   | A    | 37.8 a ±4.2                          | 450 a ±38.2             | 827 a ±150                             | 3 861 a ±315            |
|      | B    | 41.2 a ±3.7                          | 428 a ±30.3             | 732 b ±120                             | 3 137 a ±250            |
|      | C    | 14.2 b ±2.8                          | 381 b ±28.9             | 681 c ±118                             | 2 741 b ±212            |
| HC   | A    | 18.5 a ±3.9                          | 330 a ±22.3             | 652 a ±130                             | 2 700 a ±300            |
|      | B    | 12.1 b ±3.5                          | 333 a ±23.5             | 732 a ±122                             | 2 800 a ±220            |
|      | C    | 10.5 b ±2.3                          | 298 b ±22.0             | 681 a ±123                             | 2 341 b ±300            |

1) 浸提液分别为去离子水 (pH= 6.8), 1 mol/L KCl (pH= 5.5), 1 mol/L NH<sub>4</sub>AC (pH= 4.8), 1 mol/L HCl; 2) 具有相同字母的表示同一剖面各层次之间相同提取剂提取的 Al 含量差异不显著,显著水平:  $p < 0.05$

2.1.2 各茶园土壤中 Al 和 F 的剖面分布特征

表 4 和表 5 表明,除了在 HS 荒地中存在水溶性 Al 的层次差异外,其它荒地各层次土壤中,各浸提态 Al 不存在明显差异.土壤植茶后,不同母质发育的土壤 A 层(0~ 3cm)各浸提态 Al 含量均有所增

高.对于石英砂页岩和石灰岩发育的茶园土壤而言,各浸提态 Al 的含量在土壤剖面分布基本上呈: A 层> B 层> C 层.但 Q<sub>2</sub> 红土发育的茶园土壤中, A 层中各浸提态 Al 的含量与 B 层含量差异不明显, A 层中 HCl 浸提态 Al 的含量甚至低于 B 层含量.

这可能与 Q<sub>2</sub> 红土发育的茶园土壤砂性较强有关(砂粒含量为 62.9%)。活性 Al 更易在土壤剖面中交换移动,从而造成 A 层土壤各浸提态 Al 含量与 B 层含量相近的现象。各浸提态 F 含量在荒地土壤剖面中的分布较均匀,各层次之间无明显差异,而在各茶园土壤剖面中的分布,则基本呈: A 层> B 层> C 层。

将所有茶园土壤 A、B、C 土层中的各浸提态 Al/F 含量进行统计分析(表 6),发现在 A、B、C 3 层土壤中,水溶态 Al 含量分别为(26±7.4) mg/kg、(19±8.5) mg/kg、(13±2.6) mg/kg,水溶态 F 含

量分别为(2.1±0.7) mg/kg、(1.6±0.3) mg/kg、(1.4±0.2) mg/kg.,水溶态 Al 和 F 的含量分布特征均为: A 层> B 层> C 层,其它浸提态 Al 和 F 也呈相同规律。这主要归因于茶树是 Al 和 F 生物积累植物。大量的 Al 和 F 随枯枝落叶进入土壤后,随分解产物残留在土壤表层(A 层),并进一步向土壤中移动和转化,进入土壤溶液及土壤胶体复合体,导致茶园表层土壤 Al 和 F 的累积,并进而导致各浸提态 Al/F 含量在茶园土壤剖面中呈由上往下递减的特征。

表 5 茶园和荒地土壤中各浸提态 F 的含量<sup>1)</sup>/mg·L<sup>-1</sup>  
Table 5 The distribution of F extracted by different extractants in soils of tea plantations and uncultivated soil/mg·kg<sup>-1</sup>

| 茶园代号 | 采样层次 | H <sub>2</sub> O $\bar{x}\pm S$ | KCl $\bar{x}\pm S$ | NH <sub>4</sub> Ac $\bar{x}\pm S$ | HCl $\bar{x}\pm S$ |
|------|------|---------------------------------|--------------------|-----------------------------------|--------------------|
| SS1  | A    | 2.02 a <sup>2)</sup> ±0.28      | 9.68 a±2.24        | 11.69 a±3.52                      | 19.19 a±3.57       |
|      | B    | 1.36 b±0.15                     | 7.62 b±1.98        | 11.11 b±2.85                      | 16.09 b±2.20       |
|      | C    | 1.28 b±0.11                     | 8.28 c±1.68        | 9.12 b±2.12                       | 9.52 c±2.68        |
| SS2  | A    | 1.87 a±0.20                     | 10.68 a±2.50       | 12.11 a±2.89                      | 14.89 a±3.03       |
|      | B    | 1.62 b±0.17                     | 8.25 b±2.13        | 9.52 b±2.56                       | 11.63 b±2.78       |
|      | C    | 0.98 c±0.12                     | 6.27 c±2.18        | 7.34 c±2.60                       | 8.07 c±2.73        |
| SS3  | A    | 1.87 a±0.25                     | 16.33 a±2.49       | 17.02 a±3.10                      | 21.38 a±3.25       |
|      | B    | 1.62 b±0.13                     | 10.63 b±2.33       | 10.54 b±3.01                      | 13.12 b±3.17       |
|      | C    | 1.41 c±0.12                     | 7.08 b±2.28        | 6.86 c±2.58                       | 7.75 c±2.20        |
| HS   | A    | 1.09 a±0.29                     | 6.95 b±2.39        | 8.81 a±2.68                       | 10.72 a±2.88       |
|      | B    | 0.98 a±0.16                     | 8.75 a±2.18        | 7.71 a±2.57                       | 8.13 a±2.78        |
|      | C    | 0.95 a±0.15                     | 8.10 a±1.90        | 5.98 ab±2.60                      | 7.75 ab±2.75       |
| SQ   | A    | 1.28 a±0.12                     | 9.57 a±2.19        | 10.54 a±2.23                      | 12.75 a±2.38       |
|      | B    | 1.05 b±0.11                     | 7.35 a±2.08        | 7.71 b±2.12                       | 8.15 b±2.23        |
|      | C    | 1.61 c±0.09                     | 6.61 b±1.98        | 6.98 b±1.09                       | 7.58 b±2.08        |
| HQ   | A    | 1.08 b±0.11                     | 5.58 a±1.88        | 6.58 a±2.07                       | 7.35 a±2.11        |
|      | B    | 1.23 a±0.13                     | 4.57 a±1.69        | 5.78 a±2.05                       | 6.69 a±2.07        |
|      | C    | 1.20 a±0.18                     | 5.11 a±1.67        | 5.76 a±1.89                       | 6.62 a±1.99        |
| SC   | A    | 4.18 a±0.22                     | 28.10 a±2.38       | 32.17 a±3.78                      | 38.81 a±3.88       |
|      | B    | 3.21 b±0.19                     | 22.65 b±2.27       | 26.06 a±3.53                      | 30.00 a±3.67       |
|      | C    | 2.23 c±0.18                     | 8.27 c±2.07        | 10.69 b±3.55                      | 18.68 b±3.60       |
| HC   | A    | 3.01 a±0.25                     | 10.10 c±2.80       | 20.45 a±3.45                      | 27.28 a±3.57       |
|      | B    | 1.55 b±0.19                     | 12.24 b±2.90       | 16.37 b±3.33                      | 23.14 b±3.42       |
|      | C    | 1.18 b±0.19                     | 16.35 a±2.93       | 20.47 a±3.28                      | 24.52 ab±3.38      |

1) 浸提液分别为去离子水 (pH= 6.8), 1 mol/L KCl (pH= 5.5), 1 mol/L NH<sub>4</sub>AC (pH= 4.8), 1 mol/L HCl; 2) 具有相同字母的表示同一剖面各层次之间相同提取剂提取的 F 含量差异不显著,显著水平:  $p < 0.05$

表 6 4 种浸提态 Al 和 F 在土壤剖面中的含量分布<sup>1)</sup>/mg·kg<sup>-1</sup>  
Table 6 The distribution pattern of Al and F extracted by four extractants in soil profiles(  $n = 24$  )/mg·kg<sup>-1</sup>

| 土壤剖面 | H <sub>2</sub> O (pH= 6.8) |          | 1 mol/L KCl (pH= 5.5) |          | 1 mol/L NH <sub>4</sub> AC (pH= 4.8) |          | 1 mol/L HCl |            |
|------|----------------------------|----------|-----------------------|----------|--------------------------------------|----------|-------------|------------|
|      | Al                         | F        | Al                    | F        | Al                                   | F        | Al          | F          |
| A 层  | 26±7.4a <sup>2)</sup>      | 2.1±0.7a | 373±58.4a             | 12±7.2a  | 627±145a                             | 15±8.3a  | 2558±612a   | 19.1±10.2a |
| B 层  | 19±8.5b                    | 1.6±0.3b | 368±50.1b             | 10±5.5b  | 586±101b                             | 11±6.6b  | 2469±462b   | 14.6±8.2b  |
| C 层  | 13±2.6c                    | 1.4±0.2c | 329±45.2c             | 8.2±3.5c | 511±80c                              | 7.2±4.9c | 2173±367c   | 11.3±6.6c  |

1) 浸提液分别为去离子水 (pH= 6.8), 1 mol/L KCl (pH= 5.5), 1 mol/L NH<sub>4</sub>AC (pH= 4.8), 1 mol/L HCl; 2) 具有相同字母的表示同一剖面各层次之间相同提取剂提取的 Al/F 含量差异不显著,显著水平:  $p < 0.05$

2.1.3 茶园土壤中各浸提态 Al 和 F 的相关关系

各浸提态 Al 和相关浸提态 F 之间均存在极显

著的正相关( $n = 45, p < 0.01$ ), 其回归方程表示如下:

$$H_2O - F = 6.43 H_2O - Al + 10.63$$

$$r = 0.3506, p < 0.01$$

$$KCl - F = 0.03 KCl - Al - 0.49$$

$$r = 0.4129, p < 0.01$$

$$NH_4AC - F = 0.02 NH_4AC - Al - 1.79$$

$$r = 0.4263, p < 0.01$$

$$HCl - F = 0.01 HCl - Al - 0.31$$

$$r = 0.3283, p < 0.01$$

以上方程表明各浸提态 F 和 Al 含量基本存在同步增减的关系, 这也是各浸提态 Al 和 F 有相似的剖面分布特征的原因, 进一步反映了茶园土壤中的 Al 和 F 以氟铝络合物的形态存在<sup>[3]</sup>, 并可被去离子水 (pH= 6.8), KCl (1 mol/L, pH= 5.5),  $NH_4AC$  (1 mol/L, pH= 4.8), HCl (1 mol/L) 4 种浸提液所浸提。

## 2.2 茶树种植年限对土壤各浸提态 Al 和 F 含量变化的影响

SS1 SS2 和 SS3 分别是茶龄为 10 a、45 a 和 90 a 的茶园, 土壤母质为石英砂叶岩。在相应层次土壤中, 1 mol/L KCl 浸提态、1 mol/L  $NH_4AC$  浸提态以及 1 mol/L HCl 浸提态的 Al 和 F 均随着茶园种植年限的增加而增加。在 45 a 茶园 A 层土壤中, 水浸提态 Al 和 F 的含量未遵循上述规律, 相反却高于 10 a 茶园相应 A 层土壤的水溶态 Al 和 F 的含量。出现这种状况, 有可能是水浸提态 Al 和 F 易受其它因素(包括采样原因)的影响。由于水浸提态 Al 和 F 含量低, 对各浸提态 Al 和 F 总含量的贡献低。总体而言, 土壤中各浸提态 Al 和 F 含量的变化受茶树种植年限的影响, 其含量有随植茶年限的增长而增加的趋势。

## 2.3 相同植茶年限下不同母质土壤中各浸提态 Al 和 F 的含量变化

未植茶之前,  $NH_4AC$  浸提态 Al 和 HCl 浸提态 Al 含量最高的是石灰岩发育的土壤。在经过相同年限

(45 a) 的茶树种植后, 石英砂叶岩、 $Q_2$  红土和石灰岩发育的土壤浸提态 Al 的含量均有所变化, 基本上呈增加趋势。但其变化幅度有一定的差异, 在相同年限下, 石灰岩发育的 A 层土壤植茶后 KCl 浸提态 Al 的含量增幅最大,  $Q_2$  红壤发育的土壤增幅最小。

SS2 SQ SC 是土壤母质分别为石英砂叶岩、 $Q_2$  红土和石灰岩的茶园。 $Q_2$  红土发育的土壤全 F 含量最低。石灰岩发育的土壤全 F 含量最高, 荒地 A 层土壤含 F 量为 686 mg/kg, 植茶 45 a 后达 703 mg/kg, 其各层土壤的含 F 量大约是 SQ 茶园相应土层含 F 量的 2 倍。高 F 成因主要是母岩的固有作用。对全国土壤环境背景值调查中已得到证实, 石灰岩正是土壤高 F 成因的主要影响因素<sup>[12]</sup>。植茶 45 a 后, 与对照荒地相比, 石灰岩发育的 A 层土壤 KCl 浸提态 F、 $NH_4AC$  浸提态 F 以及 HCl 浸提态 F 含量的增幅最大。可见相同植茶年限下茶园土壤中的各浸提态 F 和 Al 的含量变化同时受土壤母质的影响。其影响程度还有待在此基础上进一步作广泛而深入的调查研究。

## 2.4 影响各浸提态 F 和 Al 的含量变化的其它因素

对各浸提态 Al 和 F 与土壤理化性质的相关分析结果见表 7。KCl 浸提态 Al 和  $NH_4AC$  浸提态 Al 与 pH 值之间的相关系数分别为 -0.427 2 和 -0.599 9, 呈显著的负相关关系, 意味着土壤中 KCl 浸提态 Al 和  $NH_4AC$  浸提态 Al 含量越高, 酸度越低。这是因为茶园土壤的酸化是与 Al 的积累及盐基淋溶有密切的关系, 茶园土壤的酸度主要受交换性 Al 的影响<sup>[3]</sup>。另有研究表明<sup>[15]</sup>, 水溶态 F 与 pH 值之间呈极显著正相关水平 ( $r = 0.9510, p < 0.01$ ), 但在本研究中, 各浸提态 F 与 pH 值不存在相关关系, 这可能与所研究土壤的 pH 值范围存在显著差异及土壤类型不同有关。前者的 pH 值范围为 5.25~ 8.40, 而本文所研究土壤的 pH 值范围为 3.82~ 6.57。当 pH 值为 4.5~ 5.0 时, 有机质中的腐殖酸能络合大量 Al, 但是, 当酸度进一步增加时, 络合 Al 的可溶性与流动性会降低<sup>[13]</sup>。当土壤

表 7 各浸提态 Al 和 F 与一些土壤性质的相关系数 ( $n = 24$ )  
Table 7 Correlation coefficients of and some soil properties ( $n = 24$ )

| 土壤性质 | H <sub>2</sub> O (pH= 6.8) |                       | 1 mol/L KCl (pH= 5.5)   |                       | 1 mol/L NH <sub>4</sub> AC (pH= 4.8) |                       | 1 mol/L HCl           |                       |
|------|----------------------------|-----------------------|-------------------------|-----------------------|--------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
|      | Al                         | F                     | Al                      | F                     | Al                                   | F                     | Al                    | F                     |
| pH 值 | - 0.166 8                  | 0.193 6               | - 0.427 2 <sup>1)</sup> | - 0.010 8             | - 0.599 9 <sup>2)</sup>              | 0.200 1               | - 0.008 2             | 0.269 1               |
| 有机质  | 0.720 2 <sup>2)</sup>      | 0.507 0 <sup>2)</sup> | 0.554 4 <sup>2)</sup>   | 0.528 3 <sup>2)</sup> | 0.421 8 <sup>1)</sup>                | 0.453 1 <sup>1)</sup> | 0.493 8 <sup>1)</sup> | 0.447 2 <sup>1)</sup> |

1) 显著水平  $p < 0.05$ ; 2)  $p < 0.01$

pH 值低至 4.2 时,土壤中有高溶解速度的羟基 Al 化合物存在,土壤属于 Al 缓冲范围<sup>[14]</sup>. 上述因素导致在不同的土壤 pH 值范围,氟铝络合物含量存在明显差异. 再加上茶园土壤有明显的异于一般土壤的氟铝生物积累特征,导致在本研究中得出与文献[15]不同的结论.

而水溶性 Al 和 KCl 浸提态 Al 与土壤有机质的相关关系分别达 0.720 2 和 0.554 4,水溶性 F 和 KCl 浸提态 F 与土壤有机质的相关关系分别为 0.507 0 和 0.528 3,均呈极显著正相关关系,其他 2 种浸提态 Al 和 F 也与土壤有机质呈显著的正相关. 茶园土壤的有机质主要来源于茶树的枯枝落叶的分解产物. 以上各浸提态 Al 和 F 与土壤有机质的正相关关系意味着,土壤中各浸提态 Al 和 F 相当一部分来源于凋落物释放的氟铝络合物,进一步证实了茶园土壤 Al 和 F 的生物积累特征.

### 3 结论

(1) 4 种浸提液对土壤 Al 的提取能力顺序依次为: 1 mol/L HCl > 1 mol/L NH<sub>4</sub>AC (pH = 4.8) > 1 mol/L KCl (pH = 5.5) > H<sub>2</sub>O (pH = 6.8). 三价 Al 离子(或称可交换态 Al)的含量均高于单聚体羟基 Al 与可溶性的富啡酸 Al 的含量之和. 1 mol/L HCl 对茶园土壤中 F 的浸提能力最强,去离子水对 F 的浸提能力最低,1 mol/L KCl 与 1 mol/L NH<sub>4</sub>AC 浸提 F 的能力相近.

(2) 在茶园土壤剖面各土层土壤中,各浸提态 Al 和 F 的含量分布均呈以下规律: A 层 > B 层 > C 层. 各浸提态 Al 和相关浸提态 F 之间的相关关系均达极显著水平( $p < 0.01$ ),表明各浸提态 Al 和 F 之间存在同步增减的关系.

(3) 土壤中各浸提态 Al 和 F 含量的变化受茶树种植年限和土壤母质的影响,其含量有随植茶年限的增长而增加的趋势;相同植茶年限(植茶 45a 后),石灰岩发育的 A 层土壤植茶后 KCl 浸提态 Al,

KCl 浸提态 F、NH<sub>4</sub>AC 浸提态 F 以及 HCl 浸提态 F 含量增幅最大. KCl 浸提态 Al 和 NH<sub>4</sub>AC 浸提态 Al 与 pH 值之间具有显著的负相关关系,而各浸提态铝氟与土壤有机质之间均呈正相关关系.

### 参考文献:

- [1] Owour P O, Cheruiyot D K A. Effects of Nitrogen fertilizers on the aluminium content of mature tea leaf and extractable aluminium in the soil[J]. *Plant and soil*, 1989, **119**: 342~345.
- [2] 沙济琴,郑达贤. 茶叶中氟的浸出量与人体氟摄入量的关系[J]. *福建茶叶*, 1993, (4): 4~19.
- [3] 丁瑞兴,黄晓. 茶园-土壤系统铝和氟的生物地球化学循环及其对土壤酸化的影响[J]. *土壤学报*, 1991, **28**(3): 229~236.
- [4] 李庆康,丁瑞兴,黄瑞采. 种植茶树对黄棕壤有机铝富集的影响[J]. *南京农业大学学报*, 1992, **15**(2): 61~66.
- [5] 吴海. 红壤茶园土壤活性铝与酸度实质[J]. *福建茶叶*, 1991, (1): 25~27.
- [6] 王效举,陈鸿昭. 茶园-土壤系统的某些生物地球化学特征[J]. *土壤*, 1993, **25**(4): 196~200.
- [7] 黄衍初,曲长菱. 土壤中铝的溶出及形态研究[J]. *环境科学*, 1996, **17**(1): 57~59.
- [8] 庞叔薇,许宁,康得梦. 酸性降水对土壤酸化及铝溶出的影响[J]. *环境化学*, 1987, **6**(1): 41~45.
- [9] 城乡建设环境保护局. 环境监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1986. 312.
- [10] 南京农业大学. 土壤农化分析[M]. 北京: 农业出版社, 1986.
- [11] Xie Z M, Ye Z H, Wong M H. Distribution characteristics of fluoride and aluminum in soil profiles of an abandoned tea plantation and their uptake by six woody species [J]. *Environmental International*, 2001, **26**: 341~346.
- [12] 张家贤. 鄂西地区土壤中氟的分布状况研究[J]. *环境科学与技术*, 1993, **4**: 28~30.
- [13] 庞叔薇,康得梦,王玉保,等. 化学浸提法研究土壤中活性铝的溶出及形态分布[J]. *环境化学*, 1986, **5**(3): 68~76.
- [14] Edward C Krug, Charles R Frink. Acid Rain in Acid Soil: A New Perspective [J]. *Science*, 1983, **221**: 520~525.
- [15] 吴卫红,谢正苗,徐建民,等. 不同土壤中氟赋存形态特征及其影响因素[J]. *环境科学*, 2002, **23**(2): 104~108.