

董照锋,赵宇,李俊,等.商洛市茶园产地环境及茶叶重金属污染风险评价及修复[J].江苏农业科学,2019,47(3):227-232.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2019.03.054

商洛市茶园产地环境及茶叶重金属污染风险评价及修复

董照锋,赵宇,李俊,李娟

(陕西省商洛市农产品质量安全检验检测中心,陕西商洛 726000)

摘要:以陕西省商洛市茶园土壤、灌溉水和茶叶为研究对象,采集了 100 个土壤样品、33 个灌溉水、122 个茶叶样品,采用原子吸收分光光度计和原子荧光光度计测定铅(Pb)、镉(Cd)、铬(Cr)、汞(Hg)、砷(As)的含量,并利用单因子指数法和综合指数法分析重金属污染现状,同时对潜在风险进行评价。结果表明:(1)茶园土壤 Pb、Cd、Cr、Hg、As 平均含量分别为 19.665 0、0.108 1、56.452 7、0.019 6、3.760 4 mg/kg,单因子污染指数均在安全等级范围内,Cd、Pb、As、Hg 综合污染指数处于安全水平,Cr 达到警戒线;(2)茶区灌溉水 Pb、Cd、Cr、Hg 平均含量分别为 0.002 1、0.000 5、0.007 9、0 mg/kg,实测值均未超出限值,As 未检出,5 种元素单因子污染指数和综合污染指数都较低,污染等级均为 1 级,污染水平为清洁;(3)茶叶 Pb、Cd、Cr、As 平均含量分别为 0.164 9、0.012 6、0.745 9、0.002 2 mg/kg,实测值均未超出限值,Hg 未检出,单因子污染指数均小于 0.6,污染等级均为 1 级;(4)石灰对土壤 Cd 污染修复效果较好,有机肥和钙镁磷肥混合使用对土壤 Cr 污染修复效果明显。

关键词:茶园;产地环境;茶叶;重金属;污染评价;修复

中图分类号: X503.231 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2019)03-0227-05

陕西省商洛市地处秦岭南麓,境内气候温和、四季分明、生态环境优越,茶叶历史悠久,可追溯到“商於古道”时期,是中国最北端茶区^[1]。近年来商洛市凭借得天独厚的地理优势和自然生态条件,大力发展生态茶叶,茶叶种植面积、产量得到了快速发展,茶叶品牌效益凸显。据农业行业部门统计,商洛市茶叶产区主要分布在商南、山阳、镇安 3 个县(区),2017 年茶园面积达 2.97 万 hm^2 ,可采摘面积达到 2.21 万 hm^2 ,茶叶总产量 5 020 t^[2]。商洛市矿产资源丰富,陕西省储量表的矿种有 46 种 108 处,大型矿藏 35 个,矿区对茶叶产地环境重金属的影响如何,茶叶重金属污染程度是否严重?何念武等用 2 组试验各测定 8 个样品分析了商洛市不同产地和采收季节铅、镉、锰、铜、锌、汞的含量^[3]。盛团等测定分析了商洛市 22 个茶叶及土壤样品砷、铅、铜、铁、铬的含量^[4-5]。王宪生等测定了商洛市茶叶锰含量^[6],张娟测定了陕南绿茶铅含量^[7]。关于商洛市茶区重金属的研究较少,有的研究样品采集以点带面,有的仅是单因素测定,而商洛茶园生产环境及茶叶重金属污染分布特征与风险评价的系统研究尚未开展。为此,本试验以商洛市茶园土壤、灌溉水及茶叶为材料,采用原子吸收分光光度计法和原子荧光光度计法对样品中铅(Pb)、镉(Cd)、铬(Cr)、汞(Hg)、砷(As)等 5 种重金属含量进行定量分析,利用单因子污染指数法和综合污染指数法对茶园生产环境和茶叶重金属污染状况进行评价,以期对产业发展规划、茶园重金属污染防治修复和政府决策提供科学

依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 样品采集与处理

1.1.1.1 土壤样品采集与预处理 依据 NY/T 395—2012《农田土壤环境质量监测技术规范》于 2015—2016 年对陕西省山阳县(法官镇、漫川镇、南宽坪镇、延坪镇)、商南县(试马镇、清油河镇、富水镇)、镇安县达仁镇(象园村、枫坪村、丽光村)的茶园进行茶园土壤的采集,共采集 48 个茶叶基地、100 个土样。土样经实验室自然晾干、去杂、粗磨(过 20 目筛)、细磨(过 100 目筛)处理备用。

1.1.1.2 灌溉水采集与预处理 依据 NY/T 396—2000《农用水源环境质量监测技术规范》于 2016—2018 年对山阳县、商南县、镇安县的茶园灌溉水进行采样,共采集 21 个茶叶基地、33 个水样(商洛市大部分茶园无灌溉条件)。pH 值现场测定,测定汞、镉、砷、铅含量的水样加硝酸调至 pH 值 < 2 条件保存,测定铬含量的水样加入氢氧化钠调至 pH 值在 8~9 保存备用。

1.1.1.3 茶叶样品的采集与预处理 依据 GB/T 8302—2013《茶 取样》于 2016—2017 年月山阳县、商南县、镇安县 40 个茶叶公司的毛尖、炒青茶叶进行取样,共采集样品 122 个。依据 GB/T 8303—2013《茶 磨碎试样的制备及其干物质含量测定》制备,将茶叶粉碎过 600~1 000 nm 筛保存备用。

1.1.2 主要仪器 AA-7000 原子吸收分光光度计[岛津企业管理(中国)有限公司]、北京海光 AFS-9700 原子荧光光度计(北京海光仪器公司)、EthosA 微波消解仪[意大利迈尔

收稿日期:2018-06-25

基金项目:陕西农业科技示范推广项目(编号:KJ CX-2015-02)。

作者简介:董照锋(1977—),男,陕西洛南人,硕士,研究员,研究方向为农产品质量安全与农业品牌。E-mail:516220829@qq.com。

斯通(Milestone)公司]、密理博 MING-CHE D24 UV 纯水/超纯水系统(默克密理博公司)、赶酸仪(北京莱伯泰科仪器股份有限公司)、FE20-Kplus 酸度计[梅特勒-托利多国际贸易(上海)有限公司]、电热鼓风干燥箱等。

1.1.3 主要试剂 优级纯(GR):浓硝酸、重铬酸钾、硫脲、抗坏血酸、高锰酸钾、盐酸、氢氟酸、硼氢化钾。分析纯(AR):氢氧化钠、过氧化氢。超纯水。

1.2 分析方法

1.2.1 光谱仪工作条件 原子吸收分光光度法工作条件见

表 2 原子荧光光度计工作条件

元素	总灯电流 (mA)	辅阴极灯电流 (mA)	光电倍增管负高压 (V)	原子化器高度 (mm)	载气流量 (mL/min)	屏蔽气流量 (mL/min)
Hg	30	0	260	10	400	1 000
As	60	30	260	10	400	1 000

表 3 石墨炉工作条件

元素	步骤	温度 (℃)	时间 (s)	加热方式	气体流量 (L/min)	气体类型
Pb	干燥	120	20	RAMP	0.10	Ar
	灰化	700	10	STEP	1.00	Ar
	原子化	2 000	3	STEP	0.00	Ar
	清除	2 500	2	STEP	1.00	Ar
Cd	干燥	120	20	RAMP	0.10	Ar
	灰化	500	10	STEP	1.00	Ar
	原子化	2 000	3	STEP	0.00	Ar
	清除	2 400	2	STEP	1.00	Ar
Cr	干燥	120	20	RAMP	0.10	Ar
	灰化	800	10	STEP	1.00	Ar
	原子化	2 300	3	STEP	0.00	Ar
	清除	2 500	2	STEP	1.00	Ar

1.2.3 标准溶液的制备 Pb、Cd、Cr、Hg、As 标准溶液依据 GB 5009.12—2017《食品安全国家标准食品中铅的测定》、GB 5009.15—2014、GB 5009.123—2014《食品安全国家标准 食品中镉的测定》、GB 5009.17—2014《食品安全国家标准 食品中总汞及有机汞的测定》、GB 5009.11—2014《食品安全国家标准 食品中总砷及无机砷的测定》配制,汞和砷介质溶液、还原剂溶液、载流溶液依据仪器厂商推荐方法配制。

1.2.4 样品制备

1.2.4.1 茶园土壤制备 pH 值依据 NY/T 1377—2007《土壤 pH 的测定》标准进行测定,Cr、Cd、Pb、As、Hg 含量测定试验步骤为:称取固体试样 0.100 g 于微波消解罐中,加入 6 mL 硝酸和 2 mL 氢氟酸,密封静置过夜。按表 4 的条件微波消解试样,冷却后取出消解罐。将消解管放在赶酸仪上 120 ℃赶酸至 1 mL 左右。消解罐冷却后将消化液转移至 10 mL 容量瓶中,用 1.0% HNO₃ 溶液冲洗消解罐 2~3 次,洗涤液合并于容量瓶并用 1.0% HNO₃ 溶液定容至刻度,混匀备用。上机测定。

1.2.4.2 茶园灌溉水制备 采用酸度计测定茶园灌溉水 pH 值:称取试样 10 mL 于微波消解罐中,加入 2 mL 硝酸和 0.4 mL 双氧水,密封静置过夜。按表 5 的条件微波消解试样,冷却后取出消解罐。在赶酸仪上 120 ℃赶酸至 1 mL 左右。消解罐冷却后将消化液转移至 10 mL 容量瓶中,用 1.0% HNO₃ 溶液冲洗消解罐 2~3 次,洗涤液合并于容量瓶

表 1,原子荧光光度计工作条件见表 2。

1.2.2 石墨炉工作条件 石墨炉工作条件见表 3。

表 1 原子吸收分光光度计工作条件

元素	波长 (nm)	灯电流 (mA)	狭缝宽 (nm)	点灯方式	进样体积 (μL)
Pb	283.3	10	0.7	BGC-D2	20
Cd	228.8	8	0.7	BGC-D2	20
Cr	357.9	10	0.7	BGC-D2	20

注:塞曼扣背景。

表 4 土壤样品的微波消解仪条件

步骤	升温时间 (min)	恒温时间 (min)	最大功率 (W)	设定温度 (℃)
1	10	5	1 200	120
2	20	0	1 500	160
3	20	30	1 500	190

表 5 水样品的消解条件

步骤	升温时间 (min)	恒温时间 (min)	最大功率 (W)	设定温度 (℃)
1	10	0	1 200	120
2	15	0	1 500	150
3	20	20	1 500	180

并用 1.0% HNO₃ 溶液定容至刻度,混匀备用。上机测定。

1.2.4.3 茶叶制备 称取固体试样 0.100 g 于微波消解罐中,加入 6 mL 硝酸和 2 mL 双氧水,密封静置过夜。按表 6 的条件微波消解试样,冷却后取出消解罐。在赶酸仪上 120 ℃赶酸至 1 mL 左右。消解罐冷却后将消化液转移至 10 mL 容量瓶中,用 1.0% HNO₃ 溶液冲洗消解罐 2~3 次,洗涤液合并于容量瓶并用 1.0% HNO₃ 溶液定容至刻度,混匀备用。上机测定。

表 6 茶叶样品微波消解的条件

步骤	升温时间 (min)	恒温时间 (min)	最大功率 (W)	设定温度 (℃)
1	10	5	1 200	120
2	30	20	1 500	180

1.3 方法学试验^[8]

1.3.1 精密度试验 精密度是表示测量的重现性,反映受控条件下重复分析测定均一样品所得测定值之间的一致性程度,用相对标准差(relative standard deviation,简称 RSD)衡量。本试验取陕西省商南县某一茶园土壤样品进行重复性试验,重复测定 12 次。

1.3.2 回收率试验 回收率可以反映测试结果的准确度,本试验采用加标回收和空白回收 2 种方法测定。选取商南某一茶园土壤样品,加标回收和空白回收分别做 3 个平行样,计算回收率。根据 GB/T 27404—2008《实验室质量控制规范 食品理化检测》^[9]判定分析试验准确性(表 7)。

表 7 回收率范围标准

被测组分含量 (mg/kg)	回收率 (%)
>100	95 ~ 105
>1 ~ 100	90 ~ 110
>0.1 ~ 1	80 ~ 110
≤0.1	60 ~ 120

1.4 污染评价

1.4.1 评价方法 采用单因子污染指数法和综合污染指数法相结合的方法进行污染评价,以综合污染指数判定土壤中 Cr、Cd、As、Hg、Pb 的污染程度。单因子污染指数评价法计算公式^[10]如下:

$$P_i = C_i / S_i。$$

式中: P_i 为土壤中污染物 i 的污染指数,当 $P_i \leq 1$ 时,表明土壤未受污染;当 $P_i > 1$ 时,表示土壤已经受污染, P_i 值越小表明土壤污染越轻。 C_i 为第 i 种污染物在土壤中的浓度, S_i 为第 i 种污染物在土壤中的限值。单因子污染指数主要表示污染物的超标倍数。

综合(内梅罗)污染指数法计算公式^[11]如下:

$$P_{综} = [(P_{max}^2 + P_{ave}^2) / 2]^{1/2}。$$

式中: $P_{综}$ 为某地区的综合污染指数; P_{max} 为评价污染物中单因子污染指数最大值; P_{ave} 为评价污染物中单因子污染指数的平均值。综合污染指数兼顾了单因子污染指数平均值和最高值,主要突出较重的污染物的影响,是当前国内外相关研究的常用方法。

1.4.2 评价标准 茶园土壤污染评价根据土壤无机污染物的环境质量第 2 级标准值作为限量值^[12](表 8),茶园土壤重金属污染评价分级标准如表 9^[13]所示。

表 8 土壤无机污染物环境质量第 2 级标准值(旱地)

污染物	不同 pH 值下的污染物含量(mg/kg)			
	pH 值 ≤5.5	5.5 < pH 值 ≤6.5	6.5 < pH 值 ≤7.5	pH 值 >7.5
总镉	0.25	0.30	0.45	0.80
总汞	0.25	0.35	0.70	1.50
总砷	45	40	30	25
总铅	80	80	80	80
总铬	120	150	200	250

表 9 土壤污染分级标准等级

等级规定	综合污染指数	污染等级	污染水平
1	$P \leq 0.7$	安全	清洁
2	$0.7 < P \leq 1.0$	禁戒线	尚清洁
3	$1.0 < P \leq 2.0$	轻污染	轻度污染
4	$2.0 < P \leq 3.0$	中污染	污染明显
5	$P > 3.0$	重污染	污染严重

茶园灌溉水污染评价采用无公害农产品种植业产地环境条件灌溉水基本指标作为限量指标^[14](表 10),茶园灌溉水重金属污染情况评价指标如表 11^[15-16]所示。

表 10 种植业灌溉水基本指标

项目	总汞	总镉	总砷	六价铬	总铅
限量指标(旱地)	≤0.001	≤0.01	≤0.1	≤0.1	≤0.2

表 11 灌溉水质分级标准

等级划分	综合污染指数	污染等级	污染水平
1	$P_{综} \leq 0.5$	清洁	清洁
2	$0.5 < P_{综} < 1.0$	尚清洁	标准限量内
3	$P_{综} \geq 1.0$	污染	超出警戒水平

茶叶污染评价根据食品安全国家标准中 Pb 限量标准^[17]和无公害茶叶 Cr、Cd、Hg、As 限量标准作为评价标准^[18](表 12),采用茶叶质量分级标准对茶叶进行污染评价(表 13)。

表 12 茶叶重金属含量评价标准

项目	总镉	总铬	总砷	总铅	总汞
限量	≤1.0	≤5.0	≤2.0	≤5.0	≤0.3

表 13 茶叶质量评价标准

等级	单项污染指数	污染水平
1	<0.6	有污染物残留产品,污染物含量接近背景值
2	0.6 ~ 1.0	污染物残留较多的产品
3	>1.0	污染产品,污染物含量超过食品卫生标准

1.5 土壤重金属污染修复

2016 年 3 月在镇安县达仁镇 A 茶园和商南县试马镇 B 茶园分别开展了土壤 Cd 和 Cr 修复试验,2017 年 4 月和 2018 年 3 月分别对修复效果进行测定。

土壤 Cd 修复试验设计:设 3 个处理,每个处理 3 个重复。小区间留 2 行茶树间隔,周边留 1 行以上茶树作为保护行。处理 1,有机肥 9 000 kg/hm²;处理 2,石灰 375 kg/hm² + 农家肥 7 500 kg/hm²;处理 3,空白对照。方法是将有机肥或石灰尽可能均匀地撒在茶树根部,翻地使其与土壤混匀。处理后 1 年采集土壤和土壤采集点周围茶树 2 叶 1 心或 3 叶 1 心嫩叶带回实验室定量测定。样品采集和定量检测方法按照国标或农推标准执行。抑制率 = $(C_{处理} - C_{CK}) / C_{CK} \times 100\%$ 。其中: $C_{处理}$ 为该处理茶叶重金属含量, C_{CK} 为空白处理茶叶重金属含量。

土壤 Cr 修复试验设计:试验设 3 个处理,每个处理 3 个重复。小区间留 2 行茶树间隔,周边留 1 行以上茶树作为保护行。处理 1,有机肥 9 000 kg/hm² + 钙镁磷肥 1 200 kg/hm²;处理 2,石灰 375 kg/hm² + 农家肥 7 500 kg/hm²;处理 3,空白对照,方法与 Cd 修复试验相同。试验用有机肥和钙镁磷肥由陕西信邦肥业有限公司生产,石灰在市场上采购,农家肥以腐熟猪粪为主。

2 结果与分析

2.1 方法学试验结果

2.1.1 标准曲线回归方程及相关系数 由表 14、表 15 可知,在茶叶、土壤、灌溉水重金属检测中所选定的标准系列浓度范围内,各元素线性关系较好。

表 14 茶叶检测标准曲线回归方程及相关系数

元素	线性方程	相关系数
Pb	$y = 0.004\ 018\ 1x - 0.000\ 216\ 84$	0.999 1
Cd	$y = 0.087\ 117x + 0.005\ 177\ 1$	0.998 2
Cr	$y = 0.006\ 602\ 6x + 0.003\ 731\ 6$	0.999 2
Hg	$y = 566.657x + 32.310$	0.999 4
As	$y = 170.422x + 40.131$	0.999 7

表 15 土壤、灌溉水检测标准曲线回归方程及相关系数

元素	线性方程	相关系数
Pb	$y = 0.004\ 090\ 0x + 0.004\ 000$	0.999 7
Cd	$y = 0.112\ 59x - 0.000\ 888\ 57$	0.999 4
Cr	$y = 0.008\ 121\ 1x + 0.007\ 719\ 3$	0.999 3
Hg	$y = 506.612x - 70.063$	0.999 8
As	$y = 112.501x + 47.646$	0.999 9

2.1.2 精密度试验结果 由表 16 可知,Pb、Cd、Cr、As、Hg 5 种元素 *RSD* 值($n=12$) 在 1.466% ~ 3.515% 这个范围之内,说明试验精密度较好。

表 16 精密度检测结果

编号	各重金属含量(mg/kg)				
	Pb	Cd	Cr	As	Hg
1	20.419 3	0.681 5	41.794 1	10.426 1	0.017 4
2	20.806 6	0.707 9	41.915 8	10.427 7	0.017 4
3	21.557 0	0.714 9	43.379 2	10.223 0	0.016 9
4	21.436 0	0.723 7	40.818 8	10.212 5	0.017 4
5	20.927 6	0.726 4	39.478 2	9.730 8	0.016 1
6	18.749 0	0.702 6	40.575 2	9.836 5	0.016 3
7	19.523 3	0.713 2	41.227 0	11.013 1	0.016 8
8	19.034 3	0.722 1	35.440 0	10.949 8	0.016 7
9	19.572 0	0.729 9	41.794 1	10.310 2	0.017 0
10	18.773 2	0.671 8	40.946 0	10.789 6	0.017 0
11	20.032 0	0.692 0	41.915 8	10.308 0	0.016 0
12	20.153 0	0.691 1	40.453 5	10.960 3	0.016 7
平均值	20.078 5	0.706 4	40.811 0	10.432 3	0.016 8
<i>RSD</i> (%)	2.445 0	2.210 0	3.515 0	1.466 0	1.170 0

注: $RSD = s/D \times 100\%$,其中 s 为标准差,由样品多次测定值求出, D 为平均吸光度。

2.1.3 回收率试验结果 回收率试验结果如表 17 所示,按照表 7 判定说明回收率高,检验准确性好。

2.2 土壤重金属污染评价

100 个土样重金属测定值由于篇幅所限不列出,从单个

表 17 回收率试验结果

元素	样品含量 (mg/kg)	加入量 (mg/kg)	加标后测定值 (mg/kg)	平均回收率 (%)
Pb 空白加标	0.000 0	20.0	22.359 8	105.51
Pb 样品加标	20.507 3	20.0	39.119 8	95.02
Cd 空白加标	0.000 0	1.0	0.938 8	93.88
Cd 样品加标	0.747 7	1.0	1.681 2	93.35
Cr 空白加标	0.000 0	6.0	6.343 5	99.76
Cr 样品加标	4.255 0	6.0	10.101 0	97.43
As 空白加标	0.000 0	7.0	6.884 6	98.35
As 样品加标	10.518 3	7.0	17.616 5	101.40
Hg 空白加标	0.000 0	1.2	0.988 3	82.36
Hg 样品加标	0.169 5	1.2	1.245 0	91.63

注:回收率 = (加标样品测定值 - 样品测定值)/标准加入量 $\times 100\%$ 。

测定指标看镇安县有 8 个样品 Cd 含量超出限值,商南县有 3 个土样 Cr 含量超出限值。笔者所在课题组对重金属超标茶园进行实地调查,从分布特征上看镇安县和商南县超标土样都集中分布在同一矿山坡地,土壤沙石较多。镇安县 Cd 超标土样涉及 2 个茶园、面积 7.33 hm² 左右,商南县 Cr 超标土样来自同一茶叶基地、面积约 5.33 hm²,土壤重金属超标茶园总面积不足 13.33 hm²,占商洛市茶园面积 0.04%。由表 18 可知,5 种元素单因子指数污染程度依次为 Cr > Cd > Pb > As > Hg;总体来看,单因子污染指数平均值均小于 1,表明茶园土壤未受到 5 种重金属污染。从综合污染指数分析,5 种重金属对土壤的污染程度依次是 Cr > Cd > Pb > As > Hg,Cd、Pb、As、Hg 的综合污染指数均小于 0.7,表明土壤处于安全水平,Cr 已经达到警戒线上限值,接近轻度污染等级。

2.3 茶园灌溉水重金属污染评价

如表 19 所示,33 个灌溉水样中未检出 As、Pb、Cd、Cr、Hg 检测最大值分别为 0.008 5、0.001 4、0.004 7、0.000 2 mg/kg,均未超出限值。单因子污染指数和综合污染指数都比较低,各元素污染等级均为 1 级,污染水平为清洁。

表 18 茶园土壤污染评价结果

元素	实测范围 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)	最大污染指数	单因子污染指数平均值	综合污染指数	污染等级	污染水平
Pb	8.496 4 ~ 36.844 8	19.665 0	0.46	0.249 0	0.37	安全	清洁
Cd	0.000 0 ~ 0.794 1	0.108 1	0.79	0.429 7	0.64	安全	清洁
Cr	25.958 5 ~ 160.376 7	56.452 7	1.34	0.468 0	1.00	警戒线	尚清洁
Hg	0.013 7 ~ 0.035 9	0.019 6	0.16	0.078 0	0.14	安全	清洁
As	0.000 0 ~ 16.932 9	3.760 4	0.38	0.085 0	0.28	安全	清洁

表 19 灌溉水污染指数评价结果

元素	实测范围 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)	最大污染指数	单因子污染指数平均值	综合污染指数	污染等级	污染水平
Pb	0 ~ 0.008 5	0.002 1	0.042 5	0.010 4	0.031 6	1	清洁
Cd	0 ~ 0.001 4	0.000 5	0.140 0	0.041 0	0.103 0	1	清洁
Cr	0 ~ 0.004 7	0.007 9	0.047 0	0.007 9	0.033 2	1	清洁
Hg	0 ~ 0.000 2	0.000 0	0.200 0	0.047 6	0.145 3	1	清洁
As	0.000 0	0.000 0	0.000 0	0.000 0	0.000 0	1	清洁

2.4 茶叶重金属污染评价

如表 20 所示,122 个茶叶样品未检出 Hg、Pb、Cd、Cr、As

实测值均未超出限值,单因子污染指数均小于 0.6,污染等级均为 1 级,有污染物残留。从单因子污染指数分析,5 种重金

表 20 茶叶污染指数评价结果

元素	实测范围 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)	最大污染指数	单因子污染指数平均值	综合污染指数	污染等级	污染水平
Pb	0.000 0~1.669 9	0.164 9	0.334 0	0.033 0	0.259 6	1	有污染残留
Cd	0.000 0~0.085 2	0.012 6	0.085 2	0.012 6	0.060 8	1	有污染残留
Cr	0.025 2~3.142 1	0.745 9	0.628 4	0.149 2	0.456 7	1	有污染残留
Hg	0	0	0	0	0	1	未检出
As	0.000 0~0.198 3	0.002 2	0.099 1	0.001 1	0.070 0	1	有污染残留

属污染程度依次是 Cr>Pb>Cd>As>Hg;与表 18 茶园土壤污染评价结果相比,除 Pb、Cd 顺序略有差异外,总体上污染程度一致。从综合污染指数分析,5 种重金属污染程度依次是 Cr>Pb>As>Cd>Hg,与单因子污染指数既有一致性也有差异性,主要是 As 和 Pb 的差异。实际上在 122 个茶叶样品中仅有 2 个检出 As、120 个检出 Pb,其中 As 最大单因子污染指数为 0.099 1,大于 Pb 的最大污染指数 0.085 2,综合污染

指数突出了高浓度土壤环境质量的影响。

2.5 Cd、Cr 修复试验结果

由表 21 可知,石灰+农家肥比有机肥修复土壤 Cd 污染效果好;施用石灰 375 kg/hm²+农家肥 7 500 kg/hm²,2 年后抑制率达到 25.97%;有机肥+钙镁磷肥比石灰+农家肥对土壤 Cr 的污染修复效果好,施用有机肥 9 000 kg/hm²+钙镁磷肥 1 200 kg/hm²,2 年后抑制率达到 27.39%。

表 21 Cd、Cr 修复试验结果

元素	CK		处理 1				处理 2			
	茶叶测定值(mg/kg)		茶叶测定值(mg/kg)		抑制率(%)		茶叶测定值(mg/kg)		抑制率(%)	
	1 年	2 年	1 年	2 年	1 年	2 年	1 年	2 年	1 年	2 年
Cd	0.511 2	0.454 0	0.438 1	0.372 2	14.30	18.02	0.401 6	0.336 1	21.44	25.97
Cr	3.757 2	3.666 3	2.861 1	2.728 1	24.12	27.39	2.954 0	2.812 1	19.43	23.30

注:以上茶叶测定值为 3 个重复的平均值。

3 结论与讨论

3.1 结论

本试验通过方法学试验表明,Pb、Cd、Cr、Hg、As 5 种元素标准曲线线性关系较好,验准确度高,精密度良好。商洛市茶园土壤 Pb、Cd、Cr、Hg、As 平均含量分别为 19.665 0、0.108 1、56.452 7、0.019 6、3.760 4 mg/kg,平均含量均未超出限值。Cd、Cr 超标土样集中分布在 3 个矿山坡地茶园,面积不足 13.33 hm²。整个茶区土壤中 5 种重金属元素单因子污染指数均在安全等级范围内,未受到污染。通过综合污染指数分析,茶区土壤 Cd、Pb、As、Hg 等 4 种元素污染处于安全水平,Cr 达到警戒线上限值,接近轻度污染等级,是主要的风险元素。对于 Cd、Cr 超标的 3 个茶园应开展土壤改良和修复。商洛市茶区灌溉水 Pb、Cd、Cr、Hg 平均含量分别为 0.002 1、0.000 5、0.007 9、0 mg/kg,实测值均未超出限值,As 未检出。单因子污染指数和综合污染指数都比较低,各元素污染等级均为 1 级,污染水平为清洁。商洛市茶叶中 Hg 未检出,Pb、Cd、Cr、As 平均含量分别为 0.164 9、0.012 6、0.745 9、0.002 2 mg/kg,实测值均未超出限值;单因子污染指数均小于 0.6,污染等级均为 1 级,比较安全。从综合污染指数分析,5 种重金属污染程度与单因子污染指数基本一致但也有差异性。施用石灰 375 kg/hm²+农家肥 7 500 kg/hm²,2 年后 Cd 抑制率达到 25.97%。施用有机肥 9 000 kg/hm²+钙镁磷肥 1 200 kg/hm²,2 年后 Cr 抑制率达到 27.39%。

3.2 讨论

综合污染指数是国内外评价土壤重金属污染比较通用的方法,突出了高浓度土壤环境质量的影响。在本试验中 122 个茶叶样品只有 2 个检出 As,有 120 个检出 Pb,但 As 最大单因子污染指数比 Pb 大,致使 As 污染程度比 Pb 严重。就本试

验来说,茶叶中 As 的检出率很低,危害应该比 Pb 小。特别是检测结果中土壤 Cr 污染等级达到警戒线,实际上只有 3 个土样超出限值,涉及茶园面积 5.33 hm²,但其最大检测值较高,最终导致综合污染指数较大。

本试验土壤样品采集与茶叶样品采集并未完全对应,在样品采集时只确保了茶叶样品与土壤样品来源于同一基地或企业而未对应地块,所以不能有效计算茶叶对重金属的富集系数。

本试验测定了 Cd、Cr 超标区域的茶叶富集系数,分别为 0.021~0.155、0.054~0.252;而该区域土壤 pH 值平均为 4.29、4.17,属于强酸性土。因此,土壤修复主要采取调节土壤 pH 值来降低重金属的活性,而在茶园土壤重金属修复过程中应根据不同情况选择最佳的修复方案。

参考文献:

[1]董照锋. 基于钻石理论模型的商洛茶业竞争力研究[J]. 茶叶学报,2017(2):85-90.
[2]董照峰. 茶树修剪技术对北方茶园病虫害控制的效应[J]. 茶叶学报,2017(4):207-209.
[3]何念武,夏禄琼,王新军. 不同产地和采收季节的商洛茶叶中重金属含量分析[J]. 陕西农业科学,2015(2):34-37,44.
[4]盛 团,樊明涛. 商洛茶叶和产地土壤重金属元素含量及分布特征研究[J]. 天津农业科学,2013(12):53-58.
[5]盛 团. 影响商洛茶叶饮用安全潜在因素的分析研究[D]. 杨凌:西北农林科技大学,2013.
[6]王宪生,石启英,刘 萍. 商洛茶叶中痕量锰催化光度法测定[J]. 商洛学院学报,2006,20(4):45-47.
[7]张 娟. 陕南绿茶铅含量污染的分布初探[J]. 食品安全导刊,2012(9):75-77.
[8]程贤利,苏晨曦,陈文强. 陕西汉中茶园土壤中重金属含量的测

郭 豪, 刘文祥, 王超然, 等. Matlab 和神经网络法对土壤水分特征曲线 VG 模型的拟合比较[J]. 江苏农业科学, 2019, 47(3): 232–235.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2019.03.055

Matlab 和神经网络法对土壤水分特征曲线 VG 模型的拟合比较

郭 豪¹, 刘文祥², 王超然¹, 黄智刚¹

(1. 广西大学农学院, 广西南宁 530004; 2. 中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所, 北京 100081)

摘要:以山东荣成地区棕壤、风沙土为对象, 测定分析土壤剖面不同层次的容重、质地、有机质含量、水势和含水量等状况; 运用 Matlab 软件和神经网络法对土壤水分特征曲线 van – Genuchten(简称 VG) 模型进行拟合, 将 2 种拟合结果与实测数据进行对比分析。结果表明, 研究土壤不同土层含水量均随着水吸力的增加呈“快速下降 – 缓慢下降 – 基本平稳”的变化趋势; 由于受到土壤颗粒组成、容重等物理因素和有机质含量差异的影响, 棕壤和风沙土不同土层的饱和含水量和残留含水量差异较大, 其中棕壤 60 ~ 70 cm 和风沙土 10 ~ 20 cm 的土壤残留含水量最大; Matlab 软件拟合的残差平方和比神经网络预测方法低几个数量级, 说明采用 Matlab 对水分特征曲线 VG 模型拟合精度高, 拟合效果较好。

关键词:土壤水分特征曲线; VG 模型; Matlab; 神经网络预测

中图分类号: S152.7 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2019)03-0232-04

土壤水分特征曲线表示土壤水能量与土壤含水量之间的关系, 是研究水分保持和运动的基本特征曲线^[1]。土壤水分特征曲线测定方法主要有张力计法、离心机法和压力膜法等直接测定法^[2]。但由于影响土壤水分特征曲线的因素复杂, 通过这些实测数据还难以从理论上获得土壤水吸力与土壤含水量的关系式。因此, 科研人员基于大量试验研究, 提出了一些经验公式来拟合实测数据^[3], 其中, 常见的有 Brooks – Corey 模型^[4]、Gardner 模型^[5]、Campbell 模型^[6]、van – Genuchten 模型^[7]和 Gardner – Russo 模型^[8]等。van – Genuchten(简称 VG) 模型由于适用土壤质地范围广、模拟线型与实测曲线吻合程度高而被广泛应用^[9]。

朱蔚利等通过 VG 模型和土壤水分特征曲线单一参数模型拟合了土壤水分特征曲线, 认为 VG 模型拟合的精度比单一参数模型高一个数量级^[10]。刘洪波等比较了 RETC 软件和 Matlab 软件对土壤水分特征曲线 VG 模型拟合效果, 表明 Matlab 软件拟合效果更好^[11]。相关研究表明, 采用 Matlab 对 VG 求参既快捷又准确, 是切实可行的方法^[12]。

前人已经做了大量关于土壤含水量与土壤水吸力拟合的研究, 特别是不同经验模型之间的比较。针对同一经验模型采用不同拟合方法的研究报道较少。本研究以棕壤和风沙土为研究对象, 采用离心机法测定土壤剖面不同深度土壤的水势和对应含水量, 运用 Matlab 软件对土壤水分特征曲线 VG 模型参数进行拟合计算, 同时基于土壤物理性质参数采用神经网络预测方法对 VG 模型求参, 然后将 2 种拟合值与实测数据进行对比, 分析 2 种方法拟合效果差异, 确定拟合研究区域土壤水分特征曲线 VG 模型的合适方法, 以期为该区域的放射性核素在土壤中迁移数值模拟研究提供基础数据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

本研究选择山东省荣成市石岛湾核电厂周边为研究区

收稿日期: 2017-10-30

基金项目: 国家科技重大专项(编号: 2013ZX06002001); 广西自然科学基金(编号: 2016JJA130212); 广西农业科学院基本科研业务费专项(编号: 桂农科 2015YM40)。

作者简介: 郭 豪(1992—), 男, 河南郸城人, 博士研究生, 主要从事土壤学、水土保持学研究。E-mail: 18269003212@163.com。

通信作者: 黄智刚, 博士, 副教授, 主要从事土壤质量空间变异等研究。E-mail: hzg@gxu.edu.cn。

定分析[J]. 江苏农业科学, 2015, 43(5): 324–327.

[9] 中国合格评定国家认可中心, 中华人民共和国浙江出入境检验检疫局. 实验室质量控制规范食品理化检测: GB/T 27404—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.

[10] 张丽娜, 魏成熙. 贵州北部土壤与灌溉水重金属含量及评价[J]. 耕作与栽培, 2007(6): 32–34, 58.

[11] 邱孝煊, 黄东方, 蔡顺香, 等. 福州蔬菜污染及污染源调查和治理研究[J]. 福建农业学报, 2000(1): 16–21.

[12] 国家环境保护局南京环境科学. 土壤环境质量标准: GB 15618—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.

[13] 农田土壤环境质量监测技术规范: NY/T 395—2000[S]. 北京: 中华人民共和国农业部, 2000.

[14] 无公害农产品 种植业产地环境条件: NY/T 5010—2016[S].

[15] 张胜楠, 王 晶. 喀什农田灌溉水重金属污染特征分析[J]. 西安文理学院学报(自然科学版), 2015(3): 90–93.

[16] 段改莲. 北京市昌平区农田土壤环境质量现状与评价[D]. 北京: 中国农业科学院, 2011.

[17] 食品安全国家标准食品中污染物限量: GB 2762—2012[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.

[18] 茶叶中铬、镉、汞、砷及氟化物限量: NY 659—2003[S].