

# 连续 5 年配施有机肥茶园土壤活性铝含量变化状况<sup>①</sup>

吴志丹<sup>1,2</sup>, 江福英<sup>1,2</sup>, 尤志明<sup>1,2\*</sup>, 李刚<sup>3</sup>, 翁伯琦<sup>2</sup>

(1 福建省农业科学院茶叶研究所, 福建福安 355015; 2 福建省红壤山地农业生态过程重点实验室, 福州 350013;

3 中国科学院城市环境研究所, 福建厦门 306021)

**摘要:** 通过 5 a(2009—2013 年)田间定位试验, 研究配施不同比例有机肥(养猪场发酵床垫料)对茶园土壤交换性  $\text{Al}^{3+}$  (Ex-Al)、单聚体羟基铝( $\text{Al}(\text{OH})^{2+}\text{Al}(\text{OH})_2^+$ , Hy-Al)、酸溶无机铝( $\text{Al}(\text{OH})_3^0$ , Col-Al)和腐殖酸铝(HA-Al)分布特征及茶叶铝含量的影响, 探讨配施有机肥改良茶园酸化土壤及降低茶叶铝含量的可行性。试验设置有机肥替代化肥比例 0(CK)、25%、50%、75% 和 100% 5 个处理。结果表明: 连续 5 a 配施有机肥处理茶园 0~20 cm 土层土壤 pH 提高 0.27~1.05 个单位, 有机质含量提高 8.64%~30.71%; 20~40 cm 土层土壤 pH 提高 0.16~0.50 个单位, 有机质含量提高 0.94%~14.84%, 提高幅度均随着有机肥施用比例的增加而增大。茶园土壤活性铝总量( $\Sigma\text{Al}$ )随着有机肥料配施比例的增加呈下降趋势; 土壤 Ex-Al、Al-HA 含量及其占  $\Sigma\text{Al}$  的比例随着有机肥料配施比例的增加呈下降趋势, 而 Hy-Al 含量及其占  $\Sigma\text{Al}$  的比例则呈现上升趋势; Col-Al 含量随有机肥配施比例的变化不显著, 而其占  $\Sigma\text{Al}$  的比例则随有机肥施用比例的升高而升高。各处理茶叶铝含量为 820.04~940.27 mg/kg, 配施有机肥处理对茶叶铝含量的影响不显著。配施有机肥条件下, 土壤 pH 和有机质含量升高, 促进土壤 Ex-Al 向 Hy-Al 转化, 而对茶叶铝含量的影响不显著, 通过配施有机肥改良土壤酸度来降低茶叶铝含量的可行性需要进一步探讨。

**关键词:** 有机肥; 茶; 土壤; 铝; pH; 有机质

中图分类号: S151.9 文献标识码: A

茶树喜生于酸性富铝(Al)化的土壤中, 是一种富铝作物, 广泛种植于中国南方的丘陵红壤区, 其适宜生长的土壤 pH 范围在 4.5~6.0<sup>[1]</sup>。近几十年来, 由于酸沉降、大量生理酸性化学肥料的施用、根系阴阳离子吸收的不平衡, 以及自然成土过程等的影响, 土壤酸化加剧。我国重庆市约 80% 的茶园处于非最佳的茶树生长土壤 pH 范围<sup>[2]</sup>, 江苏省约有 45% 的典型茶园土壤 pH 低于茶树适宜生长 pH 条件<sup>[3]</sup>, 福建省约有 86.9% 的茶园耕层土壤 pH 在 4.5 以下<sup>[4]</sup>, 并有向深层次发展趋势<sup>[5]</sup>。土壤酸化, 使原固定于晶格中的铝逐渐解离, 以可溶性状释放到土壤溶液中, 供植物吸收, 进而加大了其进入生物系统的速度和总量, 给动植物和人类带来危害<sup>[6-7]</sup>, 形成重要的环境问题。

土壤溶液中的铝主要来自土壤固相部分, 铝通常以对植物没有毒害的难溶性铝硅酸盐或氧化铝形式存在于土壤固相中。低 pH 下土壤氧化铝的溶解液增加了

土壤溶液中可溶性铝的浓度, 特别是土壤 pH<5 时, 难溶性铝转变成具有生物毒性的交换性铝(主要是  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$  和  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ), 并呈指数增加<sup>[8-9]</sup>; 另外, 土壤中的有机和无机络合剂也能增加铝的溶解量, 特别是土壤中的低分子量有机酸通过与铝形成可溶性络合物使铝的溶解度增加<sup>[10]</sup>。目前我国南方大部分茶园的土壤呈酸化趋势, 土壤中可溶性铝含量增加, 对茶树生长、茶叶铝安全及其品质的影响受到关注。有机肥替代化肥是阻控茶园土壤酸化及改良茶园酸化土壤的有效措施, 研究表明长期配施有机肥可以有效改良茶园土壤酸度, 降低茶园土壤交换性酸( $\text{Al}^{3+}$ )含量, 提高土壤盐基离子含量及盐基饱和度<sup>[11-12]</sup>。活性铝是对酸性土壤影响极其重要的一部分, 影响铝在土壤中的迁移转化、可利用性和生物毒性<sup>[13-15]</sup>。化肥有机替代改良土壤酸度, 如何改变土壤活性铝的形态与分布, 能否降低铝的生物毒性尚不明确。据此, 本研究依托化肥有机替代长期定位试验

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFD0200900)、国家农业产业技术体系项目(CARS-23)、中央引导地方科技发展专项(2016L3004)、福建省科技重大专项(2017NZ0002)、福建省公益类科研院所专项(2014R1012-7, 2016R1011-4)、福建省自然科学基金项目(2015J01150)和福建省农业科学院科技创新团队项目(STIT2017-1-3)资助。

\* 通讯作者(youzm@faas.cn)

作者简介: 吴志丹(1983—), 男, 福建安溪人, 硕士, 副研究员, 主要从事茶园土壤肥料管理研究。E-mail:1269182@qq.com

基地,探讨配施有机肥改良茶园酸化土壤后茶园土壤活性铝形态分布特征及其对茶叶铝含量的影响,以期对茶园有机肥管理提供理论依据。

## 1 材料与方 法

### 1.1 试验地概况

试验地位于福建省寿宁县武曲镇国营龙虎山茶

场,地理位置 119°34' E, 27°14' N, 海拔 163 m, 属中亚热带季风气候, 年均降雨量 1 646 mm, 年均无霜期 285 d, 年平均温度 19.3℃; 土壤系花岗岩风化的红壤, 试验前(2008 年 11 月)土壤基础理化性状见表 1。茶树定植于 2006 年冬季, 品种为紫牡丹 (*Camellia sinensis* (L.) O. Kuntze cv. Zimudan), 种植密度为行距 1.5 m, 株距 0.3 m。

表 1 供试茶园土壤基础理化性状  
Table 1 Basic properties of tested soils

土层(cm)	pH	有机质(g/kg)	全氮(g/kg)	碱解氮(mg/kg)	有效磷(mg/kg)	速效钾(mg/kg)
0~20	4.15	24.25	1.04	112.70	18.43	132.10
20~40	4.05	21.92	0.98	81.16	12.45	76.89

### 1.2 试验设计

试验采用各处理等氮量投入, 2009—2010 年(茶树幼龄期)每年施氮 150 kg/hm<sup>2</sup>, 2011—2013 年(茶树开采期)每年施氮 300 kg/hm<sup>2</sup>。设计有机肥和化肥不同配施比例, 共 5 个处理, 分别为: CK, 不施有机肥 + 100% 化肥(全量施用化肥), 磷肥(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)每年用量 150 kg/hm<sup>2</sup>, 钾肥(K<sub>2</sub>O)150 kg/hm<sup>2</sup>; M1, 25% 有机肥 + 75% 化肥, 有机肥替代 25% 化肥(以氮投入量计, 未考虑磷钾平衡, 下同), 化肥用量为 CK 的 75%; M2: 50% 有机肥 + 50% 化肥, 有机肥替代 50% 化肥, 化肥用量为 CK 的 50%; M3, 75% 有机肥 + 25% 化肥, 有机肥替代 75% 化肥, 化肥用量为 CK 的 25%; M4, 100% 有机肥 + 不施化肥, 有机肥完全替代化肥, 有机肥施用量与 CK 氮肥施用量相同。小区面积 30 m<sup>2</sup>, 随机区组排列, 3 次重复。试验开始于 2008 年 11 月(即 2009 年度基肥)。

有机肥料种类为养猪场微生物发酵床垫料, 肥料有机质含量(干基, 下同)688 g/kg, 全氮 13.3 g/kg, 全磷(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)12.1 g/kg, 全钾(K<sub>2</sub>O)10.1 g/kg; 化肥种类为尿素、硫酸钾和过磷酸钙。各处理中, 有机肥和磷肥均在每年 11 月下旬作为基肥一次性施用, 化学氮肥和钾肥分基肥(占年化肥施用总量的 40%, 11 月下旬)、催芽肥(30%, 3 月上旬)、秋茶追肥(30%, 8 月中下旬)的比例结合茶树生长与营养特征在距离茶行 20 cm 处开宽约 10 cm 深 5~10 cm 浅沟施用。茶园其他管理措施一致。

### 1.3 取样与测定

土壤取样时间为 2013 年 11 月(全年茶季结束后, 基肥施用前), 采用土壤重金属分析采样器(不锈钢采样管内置 PVC 衬片)分 0~20、20~40 cm 2 个土层采集土壤样品。每个土壤样品由 6 个样点组成, 6 个样点在小区内随机分布, 每个样点取 4 个钻, 分布于

茶树株间、茶行间距离茶树基部 20、40、60 cm 处, 同小区同土层土壤样品混匀、风干、过筛用于测定分析。于 2013 年 10 月(秋茶采摘季)采摘当季茶叶样品, 按照乌龙茶采摘标准(小至中开面的对夹二、三叶和一芽三、四叶嫩梢)在试验小区内随机采摘茶叶样品约 250 g, 采摘鲜叶于 120℃ 一次性烘干、粉碎<sup>[16]</sup>。

土壤 pH 按  $m_{\pm}:V_{水}=1:2.5$  搅拌均匀, 电位法测定<sup>[17]</sup>; 土壤有机质(SOM)采用重铬酸钾氧化-容量外加热法测定<sup>[14]</sup>。土壤各形态活性铝的浸提方法参照庞叔薇等<sup>[18]</sup>方法并加以改进, 采用 KCl(1 mol/L, pH 5.5)、NH<sub>4</sub>Ac(1 mol/L, pH 4.8)、HCl(1 mol/L)、NaOH(0.5 mol/L)4 种化学浸提剂提取土壤中不同形态的活性铝。具体为: 称取风干土(过 60 目筛)4 份各 2.50 g 放入 50 ml 离心管中, 分别加入 25 ml 4 种浸提剂, 在恒温(25℃)摇床上震荡 30 min, 然后以 5 000 r/min 离心 10 min, 用中速定量滤纸滤出上清液, 再用 0.45 μm 微孔滤膜过滤。采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, PerKin Elmer Optima 8300)测定土壤滤液中铝含量<sup>[19]</sup>, 用差减法<sup>[20]</sup>计算土壤中各形态铝含量(表 2)。茶叶样品中铝含量采用 HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub>( $v/v=87:13$ )微波消解法消解<sup>[19]</sup>, 同样采用电感耦合等离子体发射光谱仪测定<sup>[19]</sup>。

### 1.4 数据处理

所有数据处理均采用 Excel 2010 和 DPS 6.85 进行方差分析和相关性分析, 以 LSD 多重比较法进行差异显著性检验, 差异显著水平为  $P<0.05$ ; 图表中的数据均采用平均值±标准差(M±SD)表示, 绘图采用 Microsoft Excel 2010 软件。

## 2 结果与分析

### 2.1 配施有机肥对土壤 pH 和有机质含量的影响

连续 5 a 配施有机肥各处理土壤 pH 和有机质

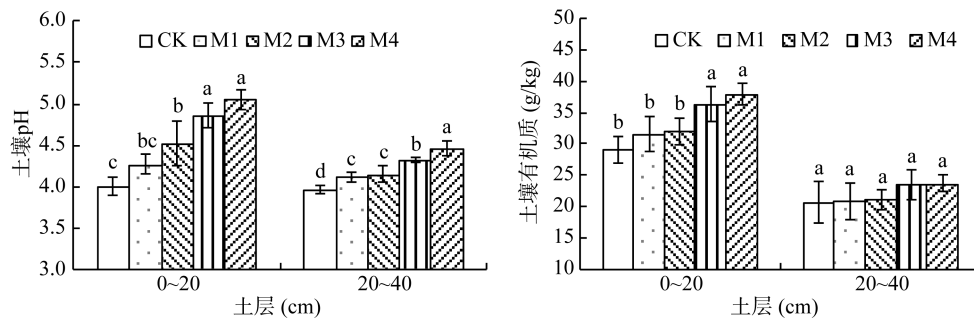
表 2 不同浸提液对土壤活性铝的浸出<sup>[18,20]</sup>  
Table 2 Active aluminum forms extracted from soil by four chemical reagents

浸提液(代码)	溶出形态	主要形态估计
1 mol/L KCl(A)	Al <sup>3+</sup>	Ex-Al = A = Al <sup>3+</sup>
1 mol/L NH <sub>4</sub> Ac(B)	Al <sup>3+</sup> , Al(OH) <sup>2+</sup> , Al(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup> , FA-Al	Hy-Al = B-A = Al(OH) <sup>2+</sup> , Al(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>
1 mol/L HCl(C)	Al <sup>3+</sup> , Al(OH) <sup>2+</sup> , Al(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup> , Al(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup>	Col-Al = C-B = Al(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup>
0.5 mol/L NaOH(D)	HA-Al, Al <sup>3+</sup> , Al(OH) <sup>2+</sup> , Al(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup> , Al(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup>	HA-Al = D-C

注: Ex-Al 为交换性 Al<sup>3+</sup>; Hy-Al 为单聚体羟基铝; Col-Al 为酸溶无机铝; HA-Al 为腐殖酸铝; FA-Al 为富里酸铝, 暂不计算, HA-Al 中包含 FA-Al, 下同。

(SOM)含量变化趋势如图 1 所示, 0 ~ 20 cm 土层土壤 pH 范围为 4.00 ~ 5.05, 配施有机肥处理比单施化肥处理(CK)提高 0.27 ~ 1.05 个单位; 20 ~ 40 cm 土层 pH 范围为 3.96 ~ 4.46, 配施有机肥处理比 CK 提高 0.16 ~ 0.50 个单位。0 ~ 20 cm 土层土壤有机质含量为

29.04 ~ 37.96 g/kg, 配施有机肥处理比 CK 提高 8.64% ~ 30.71%; 20 ~ 40 cm 土层有机质含量范围为 20.58 ~ 23.64 g/kg 配施有机肥处理比 CK 提高 0.94% ~ 14.84%。配施有机肥处理对土壤 pH 和有机质的提升幅度均随着有机肥配施比例的增加而增大。



(CK 为 100% 化肥; M1 为 25% 有机肥 + 75% 化肥; M2 为 50% 有机肥 + 50% 化肥; M3 为 75% 有机肥 + 25% 化肥; M4 为 100% 有机肥, 下同; 图中不同小写字母表示同一土层不同处理间差异在  $P < 0.05$  水平显著; 下同)

图 1 配施有机肥对茶园土壤 pH 及有机质含量的影响

Fig. 1 Effects of application of chemical fertilizer with organic manure on soil pH and organic matter in tea garden soils

## 2.2 配施有机肥对茶园土壤活性铝含量及形态分布的影响

土壤中的铝主要以层状铝硅酸盐矿物和氧化物等形态存在于土壤固相部分, 分为活性铝和惰性铝两部分, 其中活性铝是对酸性土壤影响极其重要的一部分, 影响铝在土壤中的迁移转化、可利用性和生物毒性<sup>[13-15]</sup>。连续 5 a 配施有机肥处理茶园土壤 0 ~ 20 cm 土层土壤活性铝含量( $\Sigma$ Al)为 2 572.83 ~ 3 660.17 mg/kg, 20 ~ 40 cm 土层为 3 436.50 ~ 3 850.50 mg/kg, 均随着有机肥配施比例的增加而下降, 其中 0 ~ 20 cm 土层下降 3.02% ~ 29.71%, 20 ~ 40 cm 土层下降 1.74% ~ 10.75%, 当有机肥配施比例达到 50% 及以上时, 与 CK 差异显著(表 3)。这和张宏伟等<sup>[21]</sup>研究结论一致, 其采用腐植酸共聚物改良酸性赤红壤, 表明随着土壤 pH 的提高, 活性铝总量下降。

**2.2.1 Ex-Al** Ex-Al 是指土壤黏粒表面以静电引力吸附又能被中性盐(如 KCl 或 BaCl<sub>2</sub>)提取的铝, 尽管土壤 Ex-Al 占活性铝比例较低, 但其是酸性土壤区

限制作物生长的最重要的因素之一<sup>[22]</sup>, 具有直接的生物毒性, 其含量高低直接决定了土壤中可供植物吸收的量<sup>[23]</sup>。Ex-Al 也是土壤中各种铝转化的重要环节, 所以引起人们的特别关注。配施有机肥处理茶园 Ex-Al 含量随着有机肥配施比例的增加呈下降趋势, 其中 0 ~ 20 cm 土层下降 21.05% ~ 91.31%, 20 ~ 40 cm 土层下降 3.94% ~ 41.35%, 在有机肥配施比例达到 50% 及以上时, 与 CK 差异显著(表 3)。0 ~ 20 cm 土层, 各处理土壤 Ex-Al 占  $\Sigma$ Al 的比例为 0.86% ~ 6.71%, 随着有机肥施用比例的增加呈现下降, 当有机肥配施比例达到 50% 及以上时, 与 CK 差异显著; 20 ~ 40 cm 土层占 4.75% ~ 7.23%, 具有和上层土壤一样的变化趋势, 当有机肥配施比例达到 75% 及以上时, 与 CK 差异显著(表 4)。同时, 0 ~ 20 cm 土层土壤 Ex-Al 含量及其占  $\Sigma$ Al 比例均低于 20 ~ 40 cm 土层。

**2.2.2 Hy-Al** 在本研究中, 土壤 Hy-Al 含量及占  $\Sigma$ Al 比例随着有机肥配施比例呈现增加趋势, 其中 0 ~ 20 cm 土层土壤 Hy-Al 含量为 41.88 ~ 98.22 mg/kg,

占  $\Sigma\text{Al}$  的比例为 1.15%~3.81%，全量施用有机肥处理(M4)表现为显著提高，并与 CK 差异达到显著水平；20~40 cm 土层土壤 Hy-Al 含量为 15.38~83.48 mg/kg，占比为 0.40%~2.43%，当有机肥配施比例达到 75% 及以上时，与 CK 差异显著(表 3 和表 4)。0~20 cm 土层土壤 Hy-Al 含量及占  $\Sigma\text{Al}$  含量的比例均高于 20~40 cm 土层。根据铝溶解理论，土壤中铝的形态受 pH 控制，当  $\text{pH}<4.5$  时，主要以  $\text{Al}^{3+}$  形态存在；当  $\text{pH} 4.6\sim 5.9$  时，主要以 Hy-Al 形态存在<sup>[24]</sup>。在本研究中，配施有机肥处理显著提高了土壤 pH(图 1)，促进了 Ex-Al 向 Hy-Al 形态转化。

**2.2.3 Col-Al** Col-Al 是介于沉淀铝和可溶铝之间的特殊形态，是活性铝中所占比重较大的一种形态。在本研究中，各处理 0~20 cm 土层土壤 Col-Al 含量在 1 303.48~1 373.72 mg/kg，20~40 cm 土层含量 994.75~1 057.82 mg/kg，配施有机肥处理对茶园土壤 Col-Al 含量影响不显著(表 3)。0~20 cm 土层土壤 Col-Al 占  $\Sigma\text{Al}$  的比例为 37.51%~50.87%，20~40 cm 土层占 27.48%~29.13%；由于配施有机肥处理，茶

园土壤  $\Sigma\text{Al}$  含量降低，土壤 Col-Al 占  $\Sigma\text{Al}$  的比例随着有机肥配施比例的增加呈现增加的趋势(表 4)。

**2.2.4 HA-Al** Ex-Al 和 Hy-Al 都能与土壤中有有机配体配合形成有机络合态铝，由此形成的 HA-Al 是土壤中铝形态转化中尤为重要的一种形态<sup>[25]</sup>。在本研究中，0~20 cm 土层土壤 HA-Al 含量 1 144.42~1 999.75 mg/kg，20~40 cm 土层含量为 2 195.08~2 499.08 mg/kg，均随着有机肥配施比例的增加呈下降趋势，其中 0~20 cm 土层土壤 HA-Al 含量下降 0.38%~42.77%，当有机肥配施比例达到 50% 及以上时，与 CK 差异显著；20~40 cm 土层下降 1.68%~12.16%，当有机肥配施比例达到 75% 及以上时，与 CK 差异显著(表 3)。

HA-Al 是茶园土壤中活性铝的主要形态之一。在本研究中，0~20 cm 土层土壤 HA-Al 占  $\Sigma\text{Al}$  的比例为 44.45%~54.63%，20~40 cm 土层占 63.86%~65.37%，这和谢忠雷等<sup>[26]</sup>、秦樊鑫等<sup>[27]</sup>研究结果一致。HA-Al 占  $\Sigma\text{Al}$  的比例随着有机肥配施比例的增加呈现降低的趋势，0~20 cm 土层下降幅度大于 20~40 cm 土层(表 4)。

表 3 配施有机肥对茶园土壤不同形态铝含量的影响

Table 3 Effects of application of chemical fertilizer with organic manure on contents of different forms of active aluminum in tea garden soils

土层(cm)	处理	不同形态活性铝含量 (mg/kg)				
		Ex-Al	Hy-Al	Col-Al	Al-HA	$\Sigma\text{Al}$
0~20	CK	245.42 ± 54.95 a	41.88 ± 13.87 b	1 373.12 ± 35.40 a	1 999.75 ± 79.90 a	3 660.17 ± 49.54 a
	M1	193.75 ± 21.11 a	60.18 ± 5.12 ab	1 303.48 ± 150.93 a	1 992.08 ± 228.84 a	3 549.50 ± 154.16 a
	M2	124.95 ± 40.64 b	65.78 ± 12.57 ab	1 317.68 ± 107.74 a	1 685.75 ± 322.44 b	3 194.17 ± 241.14 b
	M3	47.22 ± 20.18 c	93.95 ± 37.85 ab	1 320.58 ± 37.31 a	1 298.75 ± 112.95 c	2 793.83 ± 176.81 c
	M4	21.32 ± 26.80 c	98.22 ± 9.50 a	1 308.88 ± 66.57 a	1 144.42 ± 83.20 c	2 572.83 ± 121.38 d
20~40	CK	278.22 ± 17.09 a	15.38 ± 10.19 c	1 057.82 ± 36.27 a	2 499.08 ± 121.76 a	3 850.50 ± 133.13 a
	M1	267.25 ± 36.84 ab	40.08 ± 22.01 bc	1 019.08 ± 123.64 a	2 457.08 ± 234.62 ab	3 783.50 ± 113.96 ab
	M2	218.85 ± 24.47 bc	45.88 ± 16.22 bc	996.35 ± 50.76 a	2 382.75 ± 123.38 abc	3 643.83 ± 90.52 bc
	M3	169.42 ± 40.29 cd	55.88 ± 23.39 ab	1 019.78 ± 73.47 a	2 253.75 ± 93.95 bc	3 498.83 ± 146.87 cd
	M4	163.18 ± 15.31 d	83.48 ± 20.22 a	994.75 ± 206.15 a	2 195.08 ± 213.64 c	3 436.50 ± 35.54 d

注：同列不同小写字母表示同一土层不同处理间差异显著( $P<0.05$ )，下同。

表 4 配施有机肥对茶园土壤活性铝形态分布的影响

Table 4 Effects of application of chemical fertilizer with organic manure on percentages of different forms of active aluminum in tea garden soils

土层(cm)	处理	占 $\Sigma\text{Al}$ 比例(%)				
		Ex-Al	Hy-Al	Col-Al	Al-HA	$\Sigma\text{Al}$
0~20	CK	6.71 ± 1.54 a	1.15 ± 0.39 c	37.51 ± 0.48 b	54.63 ± 1.93 a	100
	M1	5.47 ± 0.66 ab	1.70 ± 0.12 c	36.77 ± 4.67 b	56.07 ± 5.21 a	100
	M2	3.86 ± 1.01 b	2.09 ± 0.57 bc	41.59 ± 6.77 b	52.46 ± 6.39 a	100
	M3	1.72 ± 0.84 c	3.32 ± 1.22 ab	47.39 ± 3.06 a	47.57 ± 2.94 b	100
	M4	0.86 ± 1.11 c	3.81 ± 0.19 a	50.87 ± 1.00 a	44.45 ± 1.52 b	100
20~40	CK	7.23 ± 0.49 a	0.40 ± 0.25 c	27.48 ± 0.96 a	64.89 ± 1.59 a	100
	M1	7.08 ± 1.08 a	1.05 ± 0.56 bc	27.00 ± 3.86 a	64.87 ± 4.40 a	100
	M2	6.00 ± 0.57 ab	1.26 ± 0.47 bc	27.37 ± 1.92 a	65.37 ± 1.94 a	100
	M3	4.87 ± 1.34 b	1.58 ± 0.60 ab	29.13 ± 1.18 a	64.41 ± 0.03 a	100
	M4	4.75 ± 0.48 b	2.43 ± 0.58 a	28.96 ± 6.13 a	63.86 ± 5.95 a	100

### 2.3 配施有机肥对茶叶铝含量的影响

茶树是一种典型的富铝作物,有研究认为 pH 对土壤铝的溶出具有显著的影响,并决定茶树对铝的吸收累积<sup>[28]</sup>。本研究通过连续 5 a 定位配施有机肥,将茶园酸化土壤调节至不同 pH 梯度考察土壤酸化改良对茶叶铝累积的影响。从图 2 可以看出,各处理茶叶铝含量变化范围为 820.04 ~ 940.27 mg/kg,连续 5 a 配施有机肥对茶叶铝含量的影响不显著。

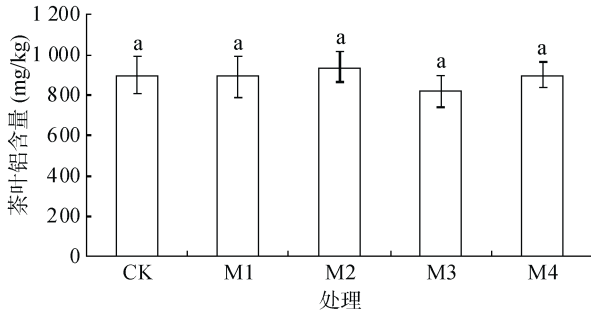


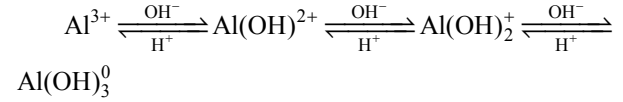
图 2 配施有机肥对茶叶铝含量的影响

Fig. 2 Effects of application of chemical fertilizer with organic manure on Al concentrations in tea leaves under different treatments

### 3 讨论

铝是一种植物非必需营养元素,土壤溶液中的某些铝形态会对大多数植物产生直接或间接的生理障碍作用。Ex-Al 含量小但它却是土壤中活性铝的主要组成部分并控制着土壤溶液中铝的浓度,在酸性土壤中(pH<5.5),从土壤中释放的  $Al^{3+}$ ,会溶解到土壤溶液中,对植物产生强烈的毒害作用。Hy-Al 是活性铝中含量较少但生物毒性较强的一种形态。Col-Al 溶解

度低,不会对作物产生直接毒害,但在低 pH 强酸性土壤条件下,Col-Al 会向 Hy-Al 方向溶解,形成具有生物毒性的活性铝形态<sup>[24]</sup>。土壤水溶液中 Ex-Al、Hy-Al 及 Col-Al 所含羟基数不同,其随 pH 的变化关系为:



pH 低的土壤中铝硅酸盐矿物的风化程度较高,在酸性环境中可形成易溶化合物,使 Ex-Al 的含量增加;但随着 pH 上升,土壤中铝易形成易于聚合的羟基铝  $Al(OH)^{2+}$ 、 $Al(OH)_2^+$ ,聚合铝的形成使 Ex-Al 释放减弱<sup>[18,20,29]</sup>。连续 5 a 配施有机肥处理茶园土壤 pH 升高,平衡式向右边反应进行,Ex-Al 含量降低,与土壤 pH 呈显著负相关关系;Hy-Al 含量升高,与土壤 pH 呈显著正相关关系,同时土壤 Ex-Al 和 Hy-Al 含量呈显著负相关关系(表 5),说明 pH 是影响有毒性活性铝( $Al^{3+}$ 、 $Al(OH)^{2+}$ 和  $Al(OH)_2^+$ )溶解平衡的重要因素,随着 pH 的提高,土壤 Ex-Al 向 Hy-Al 转化。在本研究中,配施有机肥处理土壤 Col-Al 含量的变化不显著,但  $\Sigma Al$  含量降低,Col-Al 占  $\Sigma Al$  的比例增加,因此,应该警惕在 pH 变化条件下,Col-Al 向有毒性铝形态的转化( $Al^{3+}$ 、 $Al(OH)^{2+}$ 和  $Al(OH)_2^+$ )的风险。

但是 pH 不是土壤中铝溶解度的唯一影响因子。在本研究中,土壤有机质(SOM)含量与土壤 Ex-Al 含量呈显著的负相关关系,与 Hy-Al 含量呈显著的正相关关系(表 5),说明土壤有机质对 Ex-Al、Hy-Al 形态

表 5 土壤中各形态活性铝与土壤 pH、有机质的相关性

Table 5 Correlation coefficients between contents of active aluminum forms with soil pH and organic matter

土层(cm)	项目	SOM	Ex-Al	Hy-Al	Col-Al	Al-HA	Al
0 ~ 20	pH	0.86**	-0.93**	0.76**	-0.02	-0.94**	-0.96**
	SOM		-0.78**	0.83**	0.17	-0.87**	-0.83**
	Ex-Al			-0.80**	0.12	0.84**	0.90**
	Hy-Al				-0.04	-0.68**	-0.70**
	Col-Al					-0.13	0.09
	HA-Al						0.97**
20 ~ 40	pH	0.54*	-0.79**	0.72**	-0.07	-0.64**	-0.78**
	SOM		-0.49*	0.51*	0.05	-0.34	-0.38
	Ex-Al			-0.82**	0.26	0.4	0.70**
	Hy-Al				-0.44	-0.23	-0.54*
	Col-Al					-0.44	0.11
	HA-Al						0.83**

注: \*表示相关性显著( $P<0.05$ ); \*\*表示相关性极显著( $P<0.01$ ); 下同。

的转化具有显著影响。通常认为,羟基铝  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$   $\text{Al}(\text{OH})_2^+$  是位于膨胀性层状矿物的层间或以胶膜形式存在与矿物的外表面和边缘,可与有机酸起复合作用<sup>[30-31]</sup>。在本试验中,外源添加有机肥的分解形成有机酸被土壤吸附后,可与表面晶格中的  $\text{Al}^{3+}$  形成络合物,进而促进 Hy-Al 含量的增加。王娅娅等<sup>[32]</sup>在研究不同退耕年限对湿地土壤活性铝含量的影响中,也观测到土壤 Hy-Al 含量随土壤有机质含量增加呈现增加的趋势。林云琴等<sup>[33]</sup>采用造纸污泥堆肥对农用酸化土壤改良的试验也表明,随着堆肥施用量的增加,土壤 pH 及有机质含量升高,但总单核铝含量也呈现增加的趋势,并指出其可能存在铝毒效应。

茶树是一种典型的富铝植物,茶叶中铝含量 224 ~ 2 633 mg/kg<sup>[34]</sup>。铝为人体非必需营养元素,过量的铝可能对人体造成伤害,因此,茶叶铝的吸收累积机制及降铝技术成为当前的研究热点。影响茶叶铝吸收累积的土壤因素尚不明确<sup>[7]</sup>。对土壤性质、茶树铝含量及其他矿质元素有影响的土壤铝主要是铝中的“活性部分”<sup>[35]</sup>,土壤 pH 对土壤矿物中植物可吸收元素的

释放有强烈的影响<sup>[36]</sup>,对土壤活性铝形态含量及分布具有显著影响。土壤活性铝是个复杂的多相体系,在多数研究中,均未找到茶叶铝含量与土壤中某种或某些铝含量的可信的相关关系<sup>[35]</sup>,仅 Dong 等<sup>[28]</sup>及谢忠雷等<sup>[37]</sup>的研究结果显示茶叶中铝与土壤 pH 存在显著的负相关关系,并推测茶树主要吸收  $\text{Al}^{3+}$ 。水培试验表明, $\text{Al}^{3+}$  对植物根系的铝毒作用会随着溶液质子浓度的增加而减少<sup>[38]</sup>;可以推测,土壤 pH 降低,土壤溶液中质子含量增加,降低了茶树根系表面质子交换能力,因此降低茶树根系铝的吸收能力<sup>[38]</sup>。但土壤 pH 降低时,土壤溶液  $\text{Al}^{3+}$  含量增加,但由于溶液质子含量的增多,降低了根系对  $\text{Al}^{3+}$  的吸收,两种相反的效果相抵消,造成 pH 及土壤溶液  $\text{Al}^{3+}$  含量与茶叶铝含量相关关系不显著。在本研究中,茶叶铝含量仅与 0 ~ 20 cm 土层 Col-Al 含量呈显著负相关关系,与土壤 pH、有机质、Ex-Al、Hy-Al、HA-Al 及  $\Sigma\text{Al}$  含量相关关系均未达显著水平(表 6),Silva 等<sup>[7]</sup>在肯尼亚茶园的调查及土壤改良试验也得到相似的结果,说明采用配施有机肥改良酸化土壤无法降低茶树对铝的累积作用。

表 6 茶叶铝含量与土壤因素的相关系数

Table 6 Correlation coefficients between Al concentration in tea leaves and pH value, contents of SOM and active aluminum forms of soils

土层 (cm)	pH	SOM	Ex-Al	Hy-Al	Col-Al	Al-HA	$\Sigma\text{Al}$
0 ~ 20	-0.29	-0.44	0.20	-0.34	-0.55*	0.33	0.21
20 ~ 40	-0.16	-0.25	0.16	-0.11	-0.03	0.30	0.30

## 4 结论

1)连续 5 a 配施有机肥处理茶园 0 ~ 20 cm 土层土壤 pH 提高 0.27 ~ 1.05 个单位,有机质含量提高 8.64% ~ 30.71%;20 ~ 40 cm 土层土壤 pH 提高 0.16 ~ 0.50 个单位,有机质含量提高 0.94% ~ 14.84%,提高幅度均随着有机肥施用比例的增加而增大。

2)连续 5 a 配施有机肥处理茶园土壤活性铝总量( $\Sigma\text{Al}$ )随着有机肥料配施比例的增加呈下降趋势。土壤 Ex-Al、HA-Al 含量及其占  $\Sigma\text{Al}$  的比例随着有机肥料配施比例的增加呈下降趋势,而 Hy-Al 含量及其占  $\Sigma\text{Al}$  的比例则呈现上升趋势;Col-Al 含量随有机肥配施比例的变化不显著,而其占  $\Sigma\text{Al}$  的比例则随有机肥施用比例的升高而升高。0 ~ 20 cm 土层土壤  $\Sigma\text{Al}$  含量变化幅度大于 20 ~ 40 cm 土层。

3)相关分析表明,土壤 Ex-Al 含量与 pH 和有机质含量呈显著的负相关关系;Hy-Al 含量与 pH 和有机质含量均呈显著的正相关关系。配施有机肥条件下,土壤 pH 和有机质的提升,促进 Ex-Al 向 Hy-Al 转化。

4)在本试验条件下各处理茶叶铝含量为 820.04 ~ 940.27 mg/kg,配施有机肥对茶叶铝含量的影响不显著;配施有机肥条件下,土壤 pH 和有机质含量升高,促进 Ex-Al 向 Hy-Al 转化,而对茶叶铝含量的影响不显著,通过配施有机肥改良土壤酸度来降低茶叶铝含量的可行性需要进一步探讨。

## 参考文献:

- [1] 杨亚军. 中国茶树栽培学[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2005
- [2] 张祖光, 吴云, 谢德体. 重庆茶园土壤酸化特征研究[J]. 西南农业大学学报(自然科学版), 2004, 26(1): 15-17
- [3] 宗良纲, 周俊, 罗敏, 等. 江苏茶园土壤环境质量现状分析[J]. 中国生态农业学报, 2006, 14(4): 61-64
- [4] 杨冬雪, 钟珍梅, 陈剑侠, 等. 福建省茶园土壤养分状况评价[J]. 海峡科学, 2010(6): 129-134
- [5] 吴志丹, 江福英, 尤志明, 等. 亚热带茶园土壤酸度特征研究——以福建省武夷山市为例[J]. 中国环境科学, 2016, 36(1): 181-189
- [6] 田仁生, 刘厚田. 酸化性土壤中铝及其植物毒性[J]. 环境科学, 1990, 11(6): 41-46
- [7] Silva J D, Tuwei G, Zhao F J. Environmental factors influencing aluminium accumulation in tea (*Camellia sinensis* L.)[J]. Plant and Soil, 2016, 400(1/2): 223-230

- [8] 吴道铭, 傅友强, 于智卫, 等. 我国南方红壤酸化和铝毒现状及防治[J]. 土壤, 2013, 45(4): 577-584
- [9] 徐仁扣, 季国亮. pH 对酸性土壤中铝的溶出和铝离子形态分布的影响[J]. 土壤学报, 1998, 35(2): 162-171
- [10] Li J Y, Xu R K, Ji G L. Dissolution of aluminum in variably charged soils as affected by low-molecular-weight organic acids[J]. *Pedosphere*, 2005, 15: 484-490
- [11] 吴志丹, 尤志明, 江福英, 等. 配施有机肥对茶园土壤性状及茶叶产质量的影响[J]. 土壤, 2015, 47(5): 874-879
- [12] 吴志丹, 江福英, 尤志明, 等. 配施生物基质肥料对茶园土壤酸度的改良效应[J]. 茶叶科学, 2015, 35(2): 196-202
- [13] 仝雅娜, 丁贵杰. 1, 2 代马尾松林土壤不同形态铝含量[J]. 林业科学, 2012, 48(6): 8-11
- [14] 邵宗臣, 何群, 王维君. 红壤中铝的形态[J]. 土壤学报, 1998, 35(1): 38-48
- [15] 肖厚军, 王正银, 何桂芳, 等. 贵州黄壤铝形态及其影响因素研究[J]. 土壤通报, 2009, 40(5): 1044-1048
- [16] 陈亮, 杨亚军, 虞富莲, 等. 茶树种植资源描述规范和数据标准[M]. 北京: 中国农业出版社, 2005: 70-73
- [17] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 3 版. 北京: 中国农业科技出版社, 2000: 12-14, 106-108
- [18] 庞叔薇, 康德梦, 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): 58-66
- [19] Zhao F, McGrath S P, Crosland A R. Comparison of three wet digestion methods for the determination of plant sulphur by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy(ICP-AES)[J]. *Communication of Soil Science and Plant Analysis* 1994, 25: 407-418
- [20] 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
- [21] 张宏伟, 唐爱民, 陈港, 等. 腐植酸共聚物对赤红壤中活性铝的影响[J]. 华南农业大学学报(自然科学版), 2003, 24(2): 93-94
- [22] 赵天龙, 解光宁, 张晓霞, 等. 酸性土壤上植物应对铝胁迫的过程与机制[J]. 应用生态学报, 2013, 24(10): 3003-3011
- [23] Matus P. Evaluation of separation and determination of phytoavailable and phytotoxic aluminium species fractions in soil, sediment and water samples by five different methods[J]. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2007, 101(9): 1214-1223
- [24] 苏有健, 廖万有, 王焯军, 等. 皖南茶园土壤活性铝形态分布与土壤 pH 和植茶年限的关系[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(4): 721-728
- [25] 李刚, 尤江峰, 吴东辉, 等. 人参栽培对白浆型土壤酸化与铝形态分布的影响[J]. 吉林农业大学学报, 2009, 31(1): 55-61
- [26] 谢忠雷, 王胜天, 董德明, 等. 茶园土壤中铝的化学形态及其影响因素[J]. 吉林大学自然科学学报, 1999(3): 93-98
- [27] 秦樊鑫, 魏朝贵, 黄先飞, 等. 黔西北茶园土壤活性铝的形态分布及影响因素[J]. 环境科学研究, 2015, 28(6): 943-950
- [28] Dong D M, Xie Z L, Du Y G. The bioavailability of Al in soils to tea plants[J]. *Appl. Geochem.*, 2001, 16: 1413-1418
- [29] 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
- [30] 苏有健, 廖万有, 王焯军, 等. 单宁酸对不同 pH 茶园土壤中活性铝形态分布的影响[J]. 中国生态农业学报, 2014, 22(1): 22-30
- [31] 吕焕哲, 王凯荣, 谢小立. 土地利用方式与坡位土壤活性铝形态特征分析[J]. 水土保持学报, 2007, 21(1): 172-175
- [32] 王娅娅, 杨艳芳, 李云飞, 等. 不同退耕年限下菜子湖湿地土壤活性铝形态特征[J]. 长江流域资源与环境, 2016, 25(2): 307-314
- [33] 林云琴, 王德汉, 林炼锋, 等. 造纸污泥堆肥对酸性土壤铝污染的影响[J]. 农业工程学报, 2009, 25(6): 235-240
- [34] Hajiboland R, Bahrami-Rad S, Bastani S, et al. Boron re-translocation in tea (*Camellia sinensis* (L.) O. Kuntze) plants[J]. *Acta Physiologiae Plantarum*, 2013, 35(8): 2373-2381
- [35] 郑达贤, 沙济琴. 中国茶园土壤和茶树中的矿质元素[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2012: 135-174
- [36] Kubota J. Soils and plants and the geochemical environment[C]//Thornton. *Applied environmental geochemistry*. London: Academic Press, 1983: 103-122
- [37] 谢忠雷, 董德明, 杜尧国, 等. 茶叶铝含量与茶园土壤 pH 的关系[J]. 吉林大学自然科学学报, 1998(4): 89-92
- [38] Kinraide T B, Ryan P R, Kochian L V. Interactive effects of  $Al^{3+}$ ,  $H^+$ , and other cations on root elongation considered in terms of cell-surface electrical potential[J]. *Plant Physiology*, 1992, 99: 1461-1468

## Variation of Active Aluminum Content in Tea Garden Soil with Manure Applied for 5 Years

WU Zhidan<sup>1,2</sup>, JIANG Fuying<sup>1,2</sup>, YOU Zhiming<sup>1,2\*</sup>, LI Gang<sup>3</sup>, WENG Boqi<sup>2</sup>

(1 Tea Research Institute, Fujian Academy of Agricultural Sciences, Fuan, Fujian 355015, China; 2 Fujian Province Key Laboratory of Agro-Ecological Processes in Hilly Red Soil, Fuzhou 350013, China; 3 Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen, Fujian 316021, China)

**Abstract:** A 5a (2009—2013) experiment was carried out to study the effects of different proportions of manure (litters in the microbial fermentation bed in pig farm) and chemical fertilizer on the distribution of active aluminum forms (exchangeable aluminum ( $\text{Al}^{3+}$ , Ex-Al), unimer hydroxyl aluminum ( $\text{Al}(\text{OH})_2^+$  and  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ , Hy-Al), acid-soluble aluminum ( $\text{Al}(\text{OH})_3^0$ , Col-Al), humic acid aluminum (HA-Al)) in tea garden soil and aluminum concentration in tea, and then the feasibility of applying manure to improve acidified soil in tea garden and reduce Al concentration in tea was also discussed. Five treatments were designed: total chemical fertilizer without manure (CK), 25% of chemical fertilizer replaced by manure, 50% of chemical fertilizer replaced by manure, 75% of chemical fertilizer replaced by manure, and total manure. The results showed that, compared with CK, pH and organic carbon increased by 0.27–1.05 units and 8.64%–30.71% in 0–20 cm soils and by 0.16–0.50 units and 0.94%–14.84% in 20–40 cm soils in the treatments with organic manure, respectively. With the increase of manure proportion, the contents of total active aluminum ( $\Sigma\text{Al}$ ) in tea garden soil showed a decreasing trend, the contents of Ex-Al, HA-Al and their ratios in active  $\Sigma\text{Al}$  were decreased, the contents of Hy-Al and its ratio in active  $\Sigma\text{Al}$  were increased, and the content of Col-Al remained stable but its ratio in active  $\Sigma\text{Al}$  was enhanced. Al concentration in tea was ranged from 820.04 to 940.27 mg/kg in all treatments, but no significant difference was found in Al concentration in tea between different fertilization treatments. In conclusion, the application of organic fertilizer can increase soil pH and organic matter, thus promote the transformation of exchangeable  $\text{Al}^{3+}$  (Ex-Al) to hydroxyl aluminum (Hy-Al), but have no significant effect on Al concentration in tea. So, the feasibility needs further study to reduce Al concentration in tea by improving soil acidity with the application of organic manure.

**Key words:** Organic manure; Tea; Soils; Al; pH; Organic matter