

锗、铜、铅和锌在云南大叶种茶树 不同组织中的含量分布

杨婉秋, 肖 涵, 缪德仁*

(昆明学院 化学化工学院, 云南 昆明 650214)

摘要: 查明土壤中锗的形态分布和大叶种茶树各组织中锗含量的分布特征有助于揭示土壤锗的植物有效性和锗在“土壤-茶树”系统中的迁移-转运机制. 结果表明, 茶园土壤中锗的植物有效性极低, 赋存形态主要以残渣态为主 (占 89.61%), 可交换态含量仅占 0.13%. 土壤中具有植物潜在可利用性的锗占比为 3.23%, 且有机结合态锗占比达 2.60%, 说明土壤中具有植物潜在可利用性的锗主要与土壤有机质相结合. 茶树不同组织中锗的含量分析结果显示, 茶树各组织中锗含量由高到低的顺序为: $w(\text{老叶}) > w(\text{嫩叶}) > w(\text{根}) > w(\text{茎}) > w(\text{皮}) > w(\text{花}) = w(\text{果})$, 分布特征表现为上部组织含量高于下部. 迁移系数计算结果表明, 锗在茶树嫩叶中的迁移系数为 0.025 9, 说明在富锗土壤中种植茶树可有效获取天然富锗茶产品.

关键词: 锗; 大叶种茶树; 转移系数; 植物有效性

中图分类号: TS272 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674 - 5639 (2020) 06 - 0030 - 05

DOI: 10.14091/j.cnki.kmxyxb.2020.06.007

Concentration Distribution Characteristics of Germanium, Copper, Lead and Zinc in Different Tissues of Yunnan Large-leaved Tea Plant

YANG Wanqiu, XIAO Han, MIAO Deren*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Kunming University, Kunming, Yunnan, China 650214)

Abstract: Finding out the distribution characteristics of germanium (Ge) in soils and the concentration distributions in different tissues of Yunnan large-leaved tea plant will help to reveal the plant availability of Ge in soil and the mechanism of migration and transportation in the soil-tea plant system. The results showed that, the plant availability of Ge in tea garden soil was very low. The main occurrence form of Ge was residue fraction (89.61%), but the exchangeable fraction was only 0.13%. The proportion of Ge with potential plant availability was 3.23%; however, the fraction of Ge bounded with organic matter was 2.60%, which indicated that Ge with potential plant availability in soil was mainly combined with soil organic matter. The concentration of Ge in different tissues showed that the concentration descending order of Ge was old leaf > tender leaf > root > stem > bark > flower = fruit. The concentration distribution characteristics showed that the concentration of Ge in upper tissue was higher than that in under part. The results of the transfer coefficient of Ge in tender tea leaves was 0.025 9, which indicated that tea plants planted in rich Ge soils could obtain natural rich Ge tea products effectively.

Key words: Germanium; large-leaved tea plant; transfer coefficient; plant availability

锗是典型的稀散元素, 由于其既非动物、植物生长的必需元素, 也非环境中的剧毒元素, 因此鲜

有研究对其重点关注. 近年来, 随着锗“战略资源性”的凸显和有机锗“潜在生物活性”的发

收稿日期: 2020 - 10 - 14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (31960057); 云南省高校食品安全检测技术重点实验室建设项目.

作者简介: 杨婉秋 (1980—), 女, 昆明石林人, 教授, 博士, 主要从事高原特色农业方面的研究.

* 通讯作者: 缪德仁 (1969—), 男, 云南丽江人, 教授, 博士, 主要从事分析化学方面的研究, E-mail: mdr31882@126.com.

现^[1], 对锆资源进行勘查、开发和综合利用等研究引起了国内外学者的高度关注^[2-3]. 而作为云南高原特色农产品之一的大叶种普洱茶, 其营养和安全性已成为关注的重点^[4-5]. 近年来, 有关茶叶营养与饮用安全性已有许多研究^[6-8], 但鲜见有关于茶叶中锆含量方面的研究报道.

实际上, 土壤中锆含量的高低不仅影响农作物的生长, 而且还关系到农产品的质量. 适当含量的锆可促进农作物的生长, 例如: 土壤添加锆盆栽试验研究结果显示, 当 $w(\text{Ge}) < 4 \text{ mg/kg}$ 时, 锆对地上生物量、水稻根、叶绿素 a 含量均有促进作用, 且可整体提高作物抗氧化酶能力^[9]; 而中等含量到高含量的锆则对农作物的生长起到毒害作用^[10]. 此外, 水培试验研究表明, 大于 $20 \text{ }\mu\text{mol/L}$ 的锆可导致大麦植物的坏死和过氧化物酶活性增加^[11], 甚至当营养液中锆质量浓度约为 1 mg/L 时, 也会引起水稻的中毒^[12]. 目前, 土壤中锆对农作物生长的影响总体表现为“低促高抑”, 而农产品中适量的锆对人体健康有益等理念已得到了广泛的认同^[13]. 然而, 土壤中锆的植物有效性较差 (可被植物利用的锆不到锆总含量的 $1/100$), 其植物有效性受土壤的组成和环境条件等诸多因素的影响^[14-15], 换言之, 植体中锆的含量并非取决于土壤中锆的总量, 而是取决于锆在土壤中的形态分布^[16].

遗憾的是, 关于土壤、陆地资源和水生以及生物实体中锆的阈值水平、形态分布和锆随时间的累积特征等信息至今仍严重匮乏, 甚至锆在目标植物组织中的含量分布特征也尚不十分清楚. 而查明锆在植物不同组织中的含量分布特征, 是厘清锆在植物生长过程中作用机制的基础. 基于此, 本文以云南大叶种茶园为研究对象, 采用化学形态连续提取法对茶树根围土壤中锆的赋存形态进行连续提取, 并运用微波消解-ICP-MS 分析法对锆、铜和锌 (植物必需元素) 和铅 (有毒有害元素)^[4] 在大叶种茶树不同组织 (根、茎、皮、花、果、嫩叶和老叶) 中的含量进行分析, 探讨锆、铜、锌和铅在大叶种

茶树不同组织中的含量分布特征及转移系数 (TFs), 旨在为研究锆在“土壤-茶树”体系内的迁移机制提供数据支撑.

1 方法与材料

1.1 样品的采集与制备

以云南省临沧市勐托乡大田河户有村的大叶种茶园 ($99^{\circ}59'31''\text{E}$, $23^{\circ}49'49''\text{N}$) 为研究对象. 对该茶园中具有代表性茶树的根围土壤 (采集深度为 $20 \sim 50 \text{ cm}$), 以及茶树根、茎、皮、花、果、老叶 (十叶以下) 和嫩叶 (一芽二至三叶) 样品进行采集. 将所采集的土壤样品进行风干、研磨并全部通过 100 目尼龙孔筛, 然后存放于密封袋中, 并置于干燥器中, 备用. 茶树各组织样品则在现场采用纯净水清洗、晾晒并转移至室内烘箱杀青 ($100 \text{ }^{\circ}\text{C}$)、研磨至全部过 60 目尼龙孔筛后封装、贴标、备用. 土壤的 pH 值和土壤有机质 (SOM) 采用标准方法进行测定^[17].

1.2 土壤中元素的形态提取方法

本研究将土壤中锆、铜、铅和锌的形态划分为: 可交换态 (F1); 酸可提取态 (F2); 有机结合态 (F3); 非晶型铁锰铝氧化物结合态 (F4); 晶型铁锰铝氧化物结合态 (F5); 残渣态 (F6), 采用化学形态连续提取法对土壤中各重金属元素的赋存形态进行连续提取, 提取操作与 Kurtz 等^[16] 所采用的提取步骤一致.

1.3 测定方法

土壤样品和茶树各组织样品采用微波消解-ICP-MS 法测定, 微波消解参数和步骤与缪德仁等^[7] 所报道的一致. 每一样品均进行 3 次平行和空白试验, 若无特别说明, 本研究所使用的水为超纯水, 试剂均为优级纯.

2 结果与讨论

2.1 土壤理化性质及目标元素形态分布特征

土壤基本理化性质以及锆、铜、铅和锌的含量列于表 1 之中.

表 1 供试土壤基本理化性质及金属元素的含量

pH	SOM/%	全 Fe/%	元素及含量/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)			
			Ge	Cu	Pb	Zn
5.66	3.81	3.54	2.30	23.40	41.80	48.60

分析结果表明, 户有茶园土壤类型为黄壤, 透气性较好, pH 值为 5.66, 属弱酸性土壤, 适宜茶树种植. 土壤有机质质量分数仅为 3.81%, 偏低. 土壤全铁质量分数为 3.54%, 鲜见土壤中夹杂铁/锰矿物, 肉眼可识别硅藻土为主要粘土矿物类型. 土壤中锆含量为 2.3 mg/kg, 属富锆土壤; 铜、铅和锌含量分别为 23.4, 41.8, 48.6 mg/kg, 均未超过我国《土壤环境质量 - 农用地土壤污染风险管控标准》^[18]中所规定的农用地土壤污染风险筛选值的阈值. 采用化学形态连续提取法对土壤中的锆、铜、铅和锌的赋存形态进行提取, 其可交换态 (F1)、酸可提取态 (F2)、有机结合态 (F3)、非晶型铁锰铝氧化物结合态 (F4)、晶型铁锰铝氧化物结合态 (F5) 和残渣态 (F6) 的分布比例如图 1 所示.

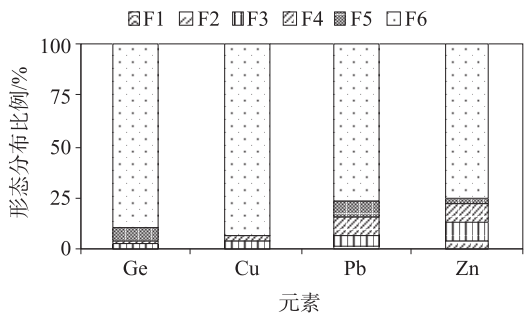


图 1 土壤中锆、铜、铅和锌的形态分布比例

形态分析结果表明, 锆在土壤中主要以残渣态存在, 占比为 89.61%; 可交换态含量极低, 仅占

0.13%. 研究^[1]表明, 土壤中绝大部分锆不能供植物吸收, 能被植物吸收的主要是能被弱酸、氧化剂和弱还原剂所提取的部分, 而这部分锆也仅仅占土壤总量的 1% ~ 4%. 在本研究中, 潜在植物可利用锆 (F1 + F2 + F3) 的占比约为 3.23%, 但有机结合态锆占比达 2.60%, 说明土壤中具有植物潜在可利用性的锆主要与土壤有机质相结合, 这与 Wiche 等^[15]的研究结论基本一致. 锌是植物必需元素, 在本研究中, 尽管其可交换态占比为 0.58%, 但潜在植物可利用 (F1 + F2 + F3) 锌的占比则远高于锆, 达 13.49%. 尽管铜和锌均是植物必需的微量元素, 但与锌相反, 在本研究中, 土壤中可交换态铜的比例仅为 0.36%, 且潜在植物可利用 (F1 + F2 + F3) 铜的占比也仅为 4.10%, 略高于锆, 显然该茶园茶树的生长有可能面临缺铜的风险^[4]. 铅是有毒有害元素, 在本研究中, 虽然土壤中铅的含量未超过农用地土壤污染风险筛选值的阈值, 但潜在植物可利用 (F1 + F2 + F3) 铅的占比则高达 6.76%, 说明该茶园茶产品存在铅超标的可能. 总体而言, 本研究茶园土壤中锆的潜在植物可利用度较低, 各形态由高到低的顺序为: F6 > F5 > F3 > F4 > F2 > F1.

2.2 茶树各组织中目标元素的含量分布特征

使用微波消解-ICP-MS 法对茶树的根、茎、皮、花、果、嫩叶和老叶中的锆、铜、铅和锌含量进行分析, 结果汇总于表 2 之中.

表 2 茶树不同组织中锆、铜、铅和锌的含量

元素	组织及含量/(mg · kg ⁻¹)						
	根	茎	皮	花	果	老叶	嫩叶
Ge	0.001 8	0.001 6	0.001 2	0.000 0	0.000 0	0.221 0	0.059 6
Cu	2.370 0	8.720 0	2.310 0	0.001 8	0.000 6	16.850 0	33.410 0
Pb	2.160 0	1.250 0	6.520 0	0.000 3	0.000 5	0.532 0	0.238 0
Zn	4.130 0	15.380 0	6.450 0	0.002 9	0.001 2	20.350 0	48.660 0

分析结果表明, 将茶树不同组织中的含量由高到低的排序, 则锆为: $w(\text{老叶}) > w(\text{嫩叶}) > w(\text{根}) > w(\text{茎}) > w(\text{皮}) > w(\text{花}) = w(\text{果})$, 铜为: $w(\text{嫩叶}) > w(\text{老叶}) > w(\text{茎}) > w(\text{根}) > w(\text{皮}) > w(\text{花}) > w(\text{果})$, 铅为: $w(\text{皮}) > w(\text{根}) > w(\text{茎}) > w(\text{老叶}) > w(\text{嫩叶}) > w(\text{果}) > w(\text{花})$, 锌为: $w(\text{嫩叶}) > w(\text{老叶}) > w(\text{茎}) > w(\text{皮}) > w(\text{根}) > w(\text{花}) > w(\text{果})$. 有研究^[19]表明, 有益元素铜和锌

在小叶种茶树不同组织中的含量顺序为 $w(\text{嫩叶}) > w(\text{老叶}) > w(\text{茎}) > w(\text{皮}) > w(\text{根})$, 有毒有害元素铅在小叶种茶树不同组织中的含量顺序为: $w(\text{皮}) > w(\text{根}) > w(\text{茎}) > w(\text{老叶}) > w(\text{嫩叶})$. 由此可见, 本研究中的铅、铜和锌在大叶种茶树各组织中的含量分布与小叶种茶树无明显差异. 目前, 虽尚无锆在茶树不同组织中含量分布特征的研究报道, 但有研究^[1]表明, 在双子叶植体中, 锆

在嫩枝中的含量通常与硅的含量呈显著正相关, 且锗在植物茎中的含量通常较低, 这与本研究的结论基本一致. 从老叶和嫩叶中的含量差异来说, 锗与有毒有害元素 (铅) 一致, 均为老叶含量高于嫩叶; 但从茶树各组织的含量分布特征来说, 锗似乎又和有益元素 (铜和锌) 基本一致, 即上部组织含量高于下部. 至于造成锗与铜、铅和锌在茶树不同组织中含量分布差异的原因有待进一步深入研究.

2.3 目标元素在茶树各组织中的转移系数

采用转移系数 (TFs) 可以定量描述元素在“土壤-茶树”系统中的迁移能力, 元素的 TFs 计算采用如下公式:

$$TFs = \frac{\text{植体元素含量}}{\text{土壤元素含量}}.$$

(1)

对锗、铜、铅和锌在茶树根、茎、皮、花、果、嫩叶和老叶中的 TFs 进行计算, 结果见表3.

表3 锗、铜、铅和锌在茶树各组织中的转移系数

元素	茶树组织及转移系数(TFs)						
	根	茎	皮	花	果	老叶	嫩叶
Ge	0.000 8	0.000 7	0.000 5	0.000 0	0.000 0	0.096 1	0.025 9
Cu	0.101 3	0.372 6	0.098 7	0.000 1	0.000 0	0.720 1	1.427 8
Pb	0.051 7	0.029 9	0.156 0	0.000 0	0.000 0	0.012 7	0.005 7
Zn	0.085 0	0.316 5	0.132 7	0.000 1	0.000 0	0.418 7	1.001 2

计算结果表明, 在嫩叶中铜和锌的转移系数均超过1, 而在其余组织中的迁移系数远小于1; 锗、铜、铅和锌在茶树花和果中的迁移系数均接近于0, 说明锗、铜、铅和锌基本不累积于花和果之中. 由于不同研究所得 TFs 之间的可比性不仅取决于土壤的物理化学性质和植物种类, 而且很大程度上取决于用于获取土壤和植体中元素含量的分析方法. 由于目前尚无茶树不同组织中锗含量分布特征的研究报道, 致使本研究所得结论尚无文献可有效提供与之相比较的数据支持. 有研究表明, 在均质土壤基质种植的本本植物中, 锗的 TFs 介于0.001 ~ 0.03 之间^[1], 而草本植物中的 TFs 在0.11 ~ 0.23 之间^[14]. 在本研究中, 锗在茶叶老叶中的 TFs 为0.096 1, 虽低于草本植物, 但高于木本植物. 至于锗在茶树老叶中富集但并未大量转移至嫩叶中的更深层次机理有待进一步深入研究.

3 结论

通过以上研究, 可以得出如下结论:

1) 茶园土壤中锗的植物有效性极低, 赋存形态主要以残渣态为主, 可交换态含量仅占0.13%, 能被弱酸、氧化剂和弱还原剂所提取的部分 ($F1 + F2 + F3$) 占比为3.23%, 有机结合态锗的占比为2.60%, 说明土壤中具有植物潜在可利用性的锗主要与土壤有机质相结合;

2) 在茶树不同组织中, 锗含量由高到低的顺序

为: $w(\text{老叶}) > w(\text{嫩叶}) > w(\text{根}) > w(\text{茎}) > w(\text{皮}) > w(\text{花}) = w(\text{果})$, 从老叶和嫩叶中的含量差异来说, 锗与有毒有害元素 (铅) 一致, 均为老叶含量高于嫩叶; 但从茶树各组织的含量分布特征来说, 锗似乎又和有益元素 (铜和锌) 基本一致, 即上部组织含量高于下部;

3) 锗在茶树的根、茎和皮中的迁移系数均较低, 在花和果中几乎不富集, 但在老叶和嫩叶中的迁移系数则分别为0.096 1和0.025 9, 介于草本和木本植物之间, 说明在富锗土壤中种植茶树可有效获取天然富锗茶产品.

[参考文献]

[1] WICHE O, SZÉKELY B, MOSCHNER C, et al. Germanium in the soil-plant system: a review [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25: 31938 – 31956.

[2] 熊树斌, 李杨浩, 瞿亮, 等. 云南临沧大田河锗煤矿床稀土元素地球化学特征 [J]. 矿物学报, 2018, 38 (3): 313 – 320.

[3] RAO S, WANG D X, LIU Z Q, et al. Selective extraction of zinc, gallium, and germanium from zinc refinery residue using two stage acid and alkaline leaching [J]. Hydrometallurgy, 2019, 183: 38 – 44.

[4] KARAK T, KUTU F R, NATH J R, et al. Micronutrients (B, Co, Cu, Fe, Mn, Mo and Zn) content in made tea (*Camellia sinensis* L.) and tea infusion with health

- prospect: a critical review [J]. Criti Rev Food Sci, 2017, 57 (14): 2996–3034.
- [5] GAO W, YAN M, XIAO Y, et al. Rinsing tea before brewing decreases pesticide residues in tea infusion [J]. J Agr Food Chem, 2019, 67 (19): 5384–5393.
- [6] 肖涵, 杨婉秋, 缪德仁. 云南省不同制茶品种不同产区茶多酚含量分析 [J]. 昆明学院学报, 2016, 38 (6): 43–46.
- [7] 缪德仁, 李晓, 杨婉秋. 云南凤庆茶叶中铜、铅、锌、镉、铬和砷的健康风险评估 [J]. 昆明学院学报, 2019, 41 (3): 56–60.
- [8] 谢佳, 缪德仁, 肖涵. 云南临沧大叶种茶稀土元素与游离氨基酸特征及相关性分析 [J]. 昆明学院学报, 2019, 41 (6): 29–36.
- [9] 林匡飞, 徐小清, 金霞, 等. 锆对水稻的生态毒理效应及临界指标 [J]. 生态学报, 2005, 25 (1): 108–114.
- [10] 林匡飞, 徐小清, 郑利, 等. 土壤锆污染对土壤酶活性的生态毒理效应 [J]. 土壤学报, 2005, 42 (1): 106–110.
- [11] HALPERIN S, BARZILAY A, CARSON M, et al. Germanium accumulation and toxicity in barley [J]. J Plant Nutr, 1995, 18: 1417–1426.
- [12] MA J F, TAMAI K, ICHII M, et al. A rice mutant defective in Si uptake [J]. Plant Physiol, 2002, 130: 2111–2117.
- [13] 李桂珠, 许运新. 锆在水稻-土壤体系内的迁移转化规律研究 [J]. 长春师范学院学报 (自然科学版), 2017, 26 (1): 62–66.
- [14] WICHE O, HEILMEIER H. Germanium (Ge) and rare earth element (REE) accumulation in selected energy crops cultivated on two different soils [J]. Miner Eng, 2016, 92: 208–215.
- [15] WICHE O, ZETANI V, HENTSCHEL W, et al. Germanium and rare earth elements (REEs) in soils and soil grown plants in the area of Freiberg (Saxony, Germany) [J]. J Geochem Explor, 2017, 175: 120–129.
- [16] KURTZ A C, DERRY L A, CHADWICK O A. Germanium-silicon fractionation in the weathering environment [J]. Geochim Cosmochim Acta, 2002, 66: 1525–1537.
- [17] 中国环境监测总站. 土壤元素的近代分析方法 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992.
- [18] 生态环境部. 土壤环境质量标准 农用地土壤污染风险管控标准: GB 15618—2018 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.
- [19] 邱其俊. 福建典型茶园土壤-茶叶中金属元素分布特征及同位素示踪研究 [D]. 泉州: 华侨大学, 2018.

(上接第 15 页)

- [5] 王革, 张中义, 孔华忠, 等. 云南烟叶贮藏期霉变研究 (1): 曲霉 [J]. 云南农业大学学报, 2002, 17 (4): 356–359.
- [6] 张成省, 林建胜, 孔凡玉, 等. 山东储烟片烟表面微生物区系研究 [J]. 中国烟草学报, 2010, 16 (4): 58–62, 66.
- [7] 连宾. 烟叶霉变及防治 [J]. 贵州科学, 1998, 16 (2): 124–127.
- [8] 罗丽琼, 夏玉珍, 张天顺. 储烟霉变原因及其防控技术研究进展 [J]. 贵州农业科学, 2015, 43 (8): 118–121.
- [9] 李小兰. 烟叶仓储管理存在的主要问题与对策初探 [J]. 南方农业学报, 2007, 38 (1): 84–87.
- [10] 黄福新, 周兴华, 朱桂宁, 等. 广西烟仓霉变发生状况调查及主要霉变因素探讨 [J]. 广西农业科学, 2007, 38 (4): 411–414.
- [11] 王雪梅. 初烤烟叶霉变成因及其防治 [J]. 作物研究, 2019, 33 (1): 86–90.
- [12] 孔凡玉, 林建胜, 张成省, 等. 储烟霉变机理与防霉技术研究进展 [J]. 中国烟草学报, 2009, 15 (5): 78–81.
- [13] 罗云, 陈晓伟, 陈斌, 等. 原烟储存中烟垛内部温度与烟叶霉变的关系研究 [J]. 昆明学院学报, 2019, 41 (6): 7–11.
- [14] 费正府, 郭仕平, 何余勇. 初烤烟仓储霉变的原因及防霉措施研究 [J]. 现代农业科技, 2013 (14): 54–55.
- [15] 周子方, 周冀衡. 基于非烟物质控制的储烟防霉技术研究 [J]. 物流工程与管理, 2012, 34 (1): 135–137.