

云南凤庆茶园土壤中重金属元素的形态分布特征

杨婉秋, 王 畅, 肖 涵*
(昆明学院 化学化工学院, 云南 昆明 650214)

摘要: 土壤重金属是茶叶中重金属的主要来源之一, 土壤重金属的植物有效性与赋存形态关系密切. 因此, 采用 Tessier 化学形态连续提取法对凤庆代表性茶园土壤中 6 种重金属的形态进行连续提取, 并分析茶园嫩叶与土壤重金属总量和可交换态含量之间的相关性. 结果表明, 凤庆茶园土壤中 Cu, Pb, Zn, Cd, Cr 和 As 的含量均未超过我国农用地土壤污染风险管控值, 各茶园土壤中各重金属主要以残渣态为主 (74.80% ~ 98.73%), 除彭家社茶园的 Cu 以外 (可交换态 Cu 含量高达 46.27%), 各茶园的重金属元素的交换态含量均较低 (<5%). 茶叶嫩叶中重金属的含量均未超过各级标准的限定值, 茶园表层土壤中 6 种重金属的总量和可交换态含量与茶叶嫩叶含量之间无明显的相关关系.

关键词: 凤庆县; 茶园土壤; 重金属; 化学形态

中图分类号: X131.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674 - 5639 (2019) 03 - 0052 - 04

DOI: 10.14091/j.cnki.kmxyxb.2019.03.011

Speciation Distribution Characteristics of Heavy Metals in Typical Tea Garden Soils in Fengqing County of Yunnan

YANG Wanqiu, WANG Chang, XIAO Han*

(College of Chemistry & Chemical Engineering, Kunming University, Kunming, Yunnan, China 650214)

Abstract: Soil heavy metals are one of the important sources of heavy metals in tea leaves. The plant availability of heavy metals in soil is closely related to their speciation. A sequential extraction method (Tessier method) was adopted for the extractions of heavy metals (Cu, Pb, Zn, Cd, Cr and As) speciation in Fengqing typical tea gardens (Dawotuo, Daliangzi, Pengjiashe, Dasixiang and Luodangxiang). The correlations between the total amount and the exchangeable content of heavy metals in the tea plantation soils and young leaves were analyzed. The results showed that the contents of Cu, Pb, Zn, Cd, Cr and As in the soil of Fengqing tea gardens did not exceed the control value of soil pollution risk in agricultural land in China. The heavy metals in the soil of each tea garden were mainly residuals (74.80%—8.73%). The exchangeable content of each heavy metal elements in each tea garden is relatively low (<5%), except for Cu in Pengjiashe Tea Garden (the content of exchangeable Cu is up to 46.27%). The content of heavy metals in the young leaves of tea did not exceed the limit value of the standard at all levels. There was no significant correlation between the total and exchangeable content of Cu, Pb, Zn, Cd, Cr and As in the surface soil of tea gardens and the content of young tea leaves.

Key words: Fengqing county; tea garden soil; heavy metals; chemical speciation

农药残留和重金属在茶叶中的累积一直是人们关注的两大焦点问题. 基于此, 国内外研究者开展了较多的研究. 如 Liu 等^[1]研究了 16 种邻苯二甲酸脂类在茶叶中的残留规律; Pan 等^[2]研究了乙酰胺磷及其代谢物在茶叶种植、生产及饮用过程中

的残留特征; Wang 等^[3]对茶叶中 9, 10-蒽醌 (AQ) 的来源进行了研究. Ning 等^[4]研究了云南普洱茶中重金属元素的含量特征; Milani 等^[5]研究了巴西茶叶中 12 种金属元素的含量分布特征; 邱其俊^[6]对福建典型茶园土壤 - 茶叶系统中重金属

收稿日期: 2019 - 05 - 06

基金项目: 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, 云南石林人, 副教授, 博士, 主要从事分析检验研究.

*通讯作者: 肖涵 (1981—), 女, 云南大理人, 副教授, 博士, 主要从事环境分析和食品分析研究, E-mail: blackcrossing630@vip.sina.com.

元素的形态分布特征及其来源进行了研究. 诸多关于茶叶农药残留、重金属含量和来源等方面的研究为茶叶的种植、生产和饮用方式提供了较多科学依据. 然而, 与有机农药污染物不同, 重金属元素则具有“累积性”“不可降解性”“主要来源单一性”等特点^[7]. 显然, 茶园土壤中的重金属含量与茶叶中重金属含量之间的关系更为密切^[7]. 通常, 重金属以各种不同的形态赋存于土壤颗粒之中(可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机物结合态和残渣态), 但各形态的环境行为和植物有效性不一^[6]. 重金属元素在土壤中的总量是影响茶树吸收的重要因素之一, 然而, 并非所有的形态均能被茶树所吸收. 因此, 要研究重金属元素在“土壤-茶树”系统中的迁移-转化, 就必须从重金属元素在土壤中的赋存形态入手.

得天独厚的气候条件和地理优势成就了云南诸多极具高原特色的农产品. 其中, 茶叶是云南北极市场竞争力的高原特色农产品之一^[8-10]. 云南省凤庆县地处临沧市的西北部, 是云南茶叶种植面积较广、茶产量较大的产区. 然而, 该产区位于 Pb-Zn-Ag-Cu-S-Hg 矿化带, 土壤中重金属元素背景值较高^[11], 目前鲜见有关于该产区土壤中重金属元素形态分布方面的研究报道. 基于此, 本研究选取凤庆县具有代表性的 5 个茶园(大窝拓、大梁子、彭家社、大寺乡和洛党乡)为研究对象, 对 6 种重金属元素(Cu、Pb、Zn、Cd、Cr 和 As)在土壤中的形态分布特征及其与茶叶嫩叶含量之间的相关关系进行研究, 以期为茶叶的科学种植提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 样品的采集与制备

茶园土壤样品分别采自凤庆县具有代表性的 5 块茶园, 即: 垭口-大窝拓茶园(99°47'31.1"E, 24°40'18.1"N)、大梁子茶园(99°46'35.0"E, 24°41'1.7"N)、彭家社茶园(99°54'49.4"E, 24°39'19.8"N)、大寺乡茶园(99°51'35.1"E, 24°42'8.5"N)和洛党乡茶园(100°01'30.9"E, 24°30'39.9"N). 在每块茶园的东、南、西、北和中 5 个区域分别采集土壤样品(除去表层土壤, 采集深度为 10~20 cm)混匀后去除动植物残体、石子及硬物, 自然风干并研磨至过 60 目筛, 编号备用. 在采集土壤样品的同时, 相应的采摘对应的茶叶嫩叶(一芽二

叶), 经 100℃ 烘干并研磨至过 60 目筛, 编号备用.

1.2 金属元素的测定

土壤中各金属元素的含量均采用微波消解-ICP-MS 测定. 微波消解: 准确称取 0.5 g 处理好的土壤/茶叶样品于消解罐中, 加入 2 mL HF, 5 mL HNO₃, 2 mL HClO₄ 按照标准的消解程序密封消解. 消解液和形态提取液均采用 ICP-MS 测定, 测定条件与郝伟等^[12]所报道的方法一致.

1.3 形态的分级及提取

本研究采用 Tessier^[13]形态提取方法对土壤中的各重金属元素进行连续提取, 提取步骤为: 准确称取 2 g 制备好的土壤样品于 50 mL 离心管中, 分别依次加入 MgCl₂, HAc-NaAc, NH₂OH·HCl-HAc, H₂O₂-HNO₃, HF-HCl-HNO₃-HClO₄ 提取液进行连续提取, 进而依次获得可交换态(F1)、碳酸盐结合态(F2)、铁锰氧化物结合态(F3)、有机结合态(F4)和残渣态(F5). 若非特别说明, 本研究所用试剂均为优级纯或以上级别, 水为超纯水.

2 结果与讨论

2.1 土壤重金属的形态分布特征

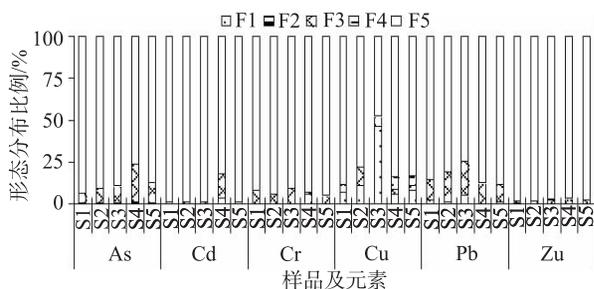
采用微波消解-ICP-MS 测定法对土壤样品中的 Cu, Pb, Zn, Cd, Cr 和 As 的含量进行分析, 结果列于表 1 之中.

表 1 研究区茶园土壤中重金属元素的含量

元素	土壤样品编号及含量/(mg·kg ⁻¹)				
	S1-大窝拓	S2-大梁子	S3-彭家社	S4-大寺乡	S5-洛党乡
As	44.70	89.80	38.70	40.00	57.10
Cd	0.63	1.21	0.58	0.82	0.80
Cr	163.00	168.00	212.00	179.00	228.00
Cu	17.60	14.60	16.40	23.40	19.60
Pb	35.10	28.00	47.90	43.60	45.50
Zn	460.00	514.00	416.00	509.00	516.00

分析结果表明, 研究区茶园土壤中 Cu, Pb, Zn, Cd, Cr 和 As 的含量均高于我国和世界土壤背景值的平均值^[14]. 土壤理化性质测定结果(数据未列出)表明, 研究区各茶园土壤均为黄壤和红壤, pH 值在 5.12~5.44 之间. 按照我国现行土壤环境质量-农用地土壤污染风险管控标准(GB 15618—2018), 当 pH≤5.5 时, Cu, Pb, Zn, Cd, Cr 和 As 的风险筛查阈值分别为: 50 mg/kg, 70 mg/kg, 200 mg/kg, 0.3 mg/kg, 50 mg/kg 和 40 mg/kg^[15]. 显然, 研究区所有茶园土壤中的 Cu

和 Pb 均未超过农用地风险筛查阈值, Cd, Cr 和 Zn 的含量均超过了农用地风险筛查阈值, 而大窝拓、大梁子和洛党乡茶园土壤中的 As 均超过了农用地风险筛查阈值; 但研究区所有茶园土壤中 Cu, Pb, Zn, Cd, Cr 和 As 的含量均未超过农用地土壤污染风险管控阈值. 说明研究区茶园的土壤质量均满足茶树种植之要求, 但部分元素 (Cd, Cr, Zn 和 As) 可能对茶叶的质量安全存在风险, 原则上应采取安全利用措施. 采用 Tessier 化学形态连续提取法对各茶园土壤中的重金属元素形态进行提取, 提取结果如图 1 所示.



注:1)可交换态(F1)、碳酸盐结合态(F2)、铁锰氧化物结合态(F3)、有机结合态(F4)和残渣态(F5);2)S1-大窝拓茶园、S2-大梁子茶园、S3-彭家社茶园、S4-大寺乡茶园、S5-洛党乡茶园.

图1 各茶园土壤中重金属元素的形态分布比例

形态分析结果表明, 各茶园土壤中 As 元素形态以残渣态 (76.61% ~ 93.44%) 和铁锰氧化物结合态 (6.09% ~ 21.99%) 为主, 可交换态 As 含量仅为 0.02% ~ 0.18%. 各茶园土壤中 Cd 元素形态以残渣态 (81.71% ~ 99.00%) 为主, 可交换态 Cd 含量为 0.00% ~ 3.66%, 其中, 大寺乡茶园土壤中可交换态

Cd 含量 (3.66%) 和铁锰氧化物结合态含量所占比例较高 (14.63%). 各茶园土壤中 Cr 元素形态以残渣态 (91.71% ~ 95.02%) 和铁锰氧化物结合态 (4.90% ~ 9.73%) 为主, 可交换态 Cr 含量仅为 0.01%. 各茶园土壤中 Cu 元素形态以残渣态 (47.84% ~ 88.18%)、铁锰氧化物结合态 (2.94% ~ 10.85%) 和可交换态 (5.72% ~ 46.27%) 为主, 其中, 彭家社茶园土壤中可交换态 Cu 含量占 46.27%, 表明该茶园土壤中的 Cu 元素为人为外源添加所致 (如农药或肥料的施用等). 各茶园土壤中 Pb 元素形态以残渣态 (74.80% ~ 88.54%)、铁锰氧化物结合态 (10.07% ~ 19.78%) 和可交换态 (0.12% ~ 4.87%) 为主, 相对较高的可交换态 Pb 有可能导致茶园鲜叶中 Pb 含量的超标. 各茶园土壤中 Zn 元素形态以残渣态 (96.79% ~ 98.22%) 和铁锰氧化物结合态 (1.59% ~ 3.09%) 为主.

总体而言, 彭家社茶园土壤中总 Cu 含量较低 (16.4 mg/kg), 但可交换态 Cu 含量最高, 表明该茶园表层土壤可能受到 Cu 的污染 (如农药的过度施用等). 虽然大寺乡茶园土壤中可交换态 Cd 含量最高, 单鉴于该茶园土壤中总 Cd 含量相对较低 (0.82 mg/kg), 因此该茶园所产鲜叶中 Cd 含量超标的可能性仍较低.

2.2 土壤重金属形态与茶叶嫩叶含量的相关性

采用微波消解 - ICP-MS 测定法对茶叶嫩叶样品中的 Cu, Pb, Zn, Cd, Cr 和 As 的含量进行分析, 结果列于表 2 之中.

表2 研究区茶园茶叶嫩叶中重金属元素的含量

茶叶样品编号	元素及含量/(mg · kg ⁻¹)					
	Cu	Pb	Zn	Cd	Cr	As
T1 - 大窝拓茶园	17.28	0.92	42.68	0.06	1.10	0.52
T2 - 大梁子茶园	15.25	0.91	33.53	0.06	1.04	0.59
T3 - 彭家社茶园	9.76	0.83	28.61	0.08	0.96	0.40
T4 - 大寺乡茶园	11.00	0.29	32.28	0.04	1.08	0.29
T5 - 洛党乡茶园	12.56	0.72	27.24	0.05	1.13	0.40

各茶园茶叶嫩叶中金属元素含量分析结果表明, 各茶叶中 Cu 含量在 9.76 ~ 17.28 mg/kg 之间, 远低于各标准所规定的最高允许限量值 (30 mg/kg); 各茶叶中 Pb 含量在 0.29 ~ 0.92 mg/kg 之间, 远低于各标准所规定的最高允许限量值 (2 ~ 5 mg/kg); 各茶叶中 Cd 含量在 0.04 ~ 0.08 mg/kg 之间, 远低于各标准所规定的最高允许限量值 (1 mg/kg); 各茶

叶中 Cr 含量在 0.96 ~ 1.13 mg/kg 之间, 远低于各标准所规定的最高允许限量值 (5 mg/kg); 各茶叶中 As 含量在 0.29 ~ 0.59 mg/kg 之间, 远低于各标准所规定的最高允许限量值 (2 mg/kg).

由于研究区茶园均远离公路, 周边无工业区, 空气质量较好, 茶园灌溉用水均为山泉水或降雨, 人为污染较小, 因此, 可以认为茶叶嫩叶中的重金

属主要来自于土壤. 研究^[7]表明, 土壤中可交换态重金属的含量与植物有效性之间有明显的相关性. 本研究对茶叶嫩叶与土壤重金属总量和可交换态含量之间的相关性进行了分析, 结果列于表3之中.

表3 茶叶嫩叶中金属元素含量与土壤总量及可交换态含量之间的相关性

形态	元素及相关性系数					
	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn
总量	0.567 7	0.204 3	0.032 9	0.077 2	0.493 2	0.103 7
可交换态含量	0.263 3	0.740 4	0.456 4	0.394 8	0.120 1	0.258 2

分析结果表明, 茶叶嫩叶中重金属含量与土壤重金属总量之间无显著的相关性. 土壤可交换态重金属含量与茶叶嫩叶含量之间的相关性要好于土壤总量, 但仍不具有显著的相关关系. 分析认为, 这主要是由于本研究选取茶园的茶树茶龄较高 (均为50 a以上), 茶树根系扎入土壤较深 (数米以上), 且所采集土壤样品均为表层土壤 (10~20 cm), 表层土壤重金属的植物可给性并不能完全代表该研究区茶园茶树对重金属的吸收能力.

3 结论

通过以上研究, 可以得出如下结论:

1) 尽管凤庆地处 Pb-Zn-Ag-Cu-S-Hg 成矿带, 土壤背景值相对较高, 但茶园土壤中 Cu, Pb, Zn, Cd, Cr 和 As 的含量均未超过我国农用地土壤污染风险管控阈值;

2) Cu, Pb, Zn, Cd, Cr 和 As 在凤庆茶园土壤中的赋存形态主要以残渣态为主, 可交换态含量极低;

3) 凤庆茶园茶叶嫩叶中 Cu, Pb, Zn, Cd, Cr 和 As 的含量均低于各标准所规定的最高允许限值, 质量较好;

4) 该茶园表层土壤中 Cu, Pb, Zn, Cd, Cr 和 As 的总量和可交换态含量与茶叶嫩叶含量之间无明显的相关关系.

[参考文献]

[1] LIU P, CHEN H, GAO G. Occurrence and residue pattern of phthalate esters in fresh tea leaves and during tea manufacturing and brewing [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2016, 64 (46): 8909–8917.

[2] PAN R, CHE H, WANG C, et al. Enantioselective dissipation of acephate and its metabolite, methamidophos, during tea cultivation, manufacturing, and infusion [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2015, 63 (4): 1300–1308.

[3] WANG X, ZHOU L, LUO F J, et al. 9, 10-Anthraquinone deposit in tea plantation might be one of the reasons for contamination in tea [J]. *Food Chemistry*, 2018, 244: 254–259.

[4] NING P, GONG C, ZHANG Y. Lead, cadmium, arsenic, mercury and copper levels in Chinese Yunnan Pu'er tea [J]. *Food Additives and Contaminants: Part B*, 2011, 4 (1): 28–33.

[5] MILANI R F, MORGANO M A, SAROM E S. Trace elements in tea leaves commercialized in Brazil [J]. *Toxicology Letters*, 2013, 221: 120.

[6] 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.

[7] KARAK T, KUTU F R, NATH J R. 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]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2017, 57 (14): 2996–3034.

[8] 咎明丽, 杜明君, 杨婉秋. 做形工艺对云南凤庆红茶主要香气成分的影响 [J]. *昆明学院学报*, 2017, 39 (6): 46–49.

[9] 钱靖, 陈春月, 曹喜念, 等. 不同嫩度滇产茶总游离氨基酸含量分析 [J]. *昆明学院学报*, 2017, 39 (6): 42–45.

[10] 缪德仁, 杨婉秋. 滇西茶产区普洱茶中稀土元素及其氧化物含量分布调查 [J]. *昆明学院学报*, 2018, 40 (6): 33–37.

[11] 杨婉秋, 王亚琴, 肖涵. 云南省凤庆县茶叶中矿质元素含量分析 [J]. *昆明学院学报*, 2015, 37 (6): 39–43.

[12] 郝伟, 何咏, 陈雪, 等. 全自动消解-ICP-MS法检测不同茶叶中的稀土含量 [J]. *昆明学院学报*, 2016, 38 (3): 39–42.

[13] TESSIER A, CAMPELL P G C, BISSON M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metal [J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51 (7): 844–851.

[14] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990: 289–329.

[15] 生态环境部, 国家市场监督管理总局. 土壤环境质量: 农用地土壤污染风险管控标准: GB 15618—2018 [S]. 北京: 标准出版社, 2018.