贵州云雾茶园土壤高含量重金属和砷在茶叶中的积累与浸出特征

张清海[1,2]，龙章波[3]，林绍霞[1]，朱　平[1]，谭　红[1]，林昌虎[3]
(1.贵州省理化测试分析研究中心，贵州 贵阳　550002；2.北京理工大学生命学院，北京　100081；
3.贵州科学院，贵州 贵阳　550001)

摘　要：为了研究土壤高含量重金属和砷在茶叶中的积累与浸出行为，选择贵州省云雾土壤高含量重金属和砷茶园，采集了土壤和茶叶样品各46个，对土壤-茶叶-茶汤系统重金属和砷进行分析。结果表明：云雾茶园土壤重金属Cd、Hg和As均有部分超出土壤二级标准限量值，超标率分别为80.4%、69.6%和8.7%，该茶园土壤存在严重的Cd和Hg污染。但是，茶叶和茶汤的重金属和砷并未超标，茶叶对不同土壤重金属和砷的富集能力为Cu＞Cd＞Hg＞Pb＞Cr＞As，茶叶-茶汤系统重金属和砷浸出率最高的元素为Hg，不同重金属和砷的浸出率为Hg＞As＞Cu＞Pb＞Cd＞Cr，Hg和Cu在土壤-茶叶-茶汤系统具有较大富集系数和浸出率。

关键词：贵州；茶园；土壤；重金属；砷；富集；浸出率

Distribution of Heavy Metals in Soil and Tea from Yunwu Tea Area in Guizhou Province and Diffusion Characteristics of Heavy Metals in Tea Infusion

ZHANG Qing-hai[1,2]，LONG Zhang-bo[3]，LIN Shao-xia[1]，ZHU Ping[1]，TAN Hong[1]，LIN Chang-hu[3]
(1. Guizhou Research Center of Physical Test and Chemical Analysis, Guiyang　550002, China；2. School of Life Science, Beijing Institute of Technology, Beijing　100081, China；3. Guizhou Academy of Sciences, Guiyang　550001, China)

Abstract：In order to investigate the distribution characteristics of heavy metals in tea, samples of tea and soil were collected in Yunwu tea garden in Guizhou Province. Concentrations of heavy metal in soil, tea and tea liquor were detected. Results showed the heavy contaminations of Cd, Hg and As in soils in Yunwu tea garden, the exceed rates were 80.4%, 69.6% and 8.7% over the national standard of China, respectively. However, contents of heavy metals in tea and tea liquor did not exceed the national standard. The accumulation ability of different heavy metals in tea was Cu ＞ Cd ＞ Hg ＞ Pb ＞ Cr ＞ As. Hg was shown to have the highest diffusion rate in tea infusion followed by As, Cu, Pb, Cd and Cr. Moreover, Hg and Cu had high accumulation abilities in tea and high diffusion rates in tea infusion.

Key words：Guizhou；tea garden；soil；heavy metal；As；accumulation；diffusion rate
中图分类号：X503.235　　文献标志码：A　　文章编号：1002-6630(2013)08-0212-04

贵州是茶叶种植大省，由于海拔、气候等多方面原因，贵州在茶叶生产要素方面有独特的优势。相关数据表明[1]，2010年，贵州茶叶总产量突破5万余吨，茶园面积突破300万亩，贵州茶叶产值突破35亿元，遵义、铜仁、黔南、黔东南等地均已形成较为成熟的茶叶产业布局。近年来，茶叶种植得到迅猛发展的同时，土壤、茶叶质量问题也越来越受到关注。

土壤是茶叶生长的基础，土壤质量与茶叶品质息息相关[3-5]。贵州部分茶园具有较高的土壤重金属和砷含量[6]，在这种特殊条件下重金属和砷在茶叶中的迁移特征也倍受关注。茶叶中重金属和砷的含量与其对土壤重金属和砷的吸收有着重要的关系，重金属和砷的迁移会影响茶叶品质，导致茶叶质量安全问题[7]。而人们在饮茶时饮用的是茶汤[8]，茶汤中重金属和砷含量与茶叶中重金属和砷的浸出率相关。因此，本实验以土壤-茶叶-茶汤为系统，研究贵州土壤重金属和砷高含量条件下重金属和砷在茶叶中的积累与浸出特征，并对比相关国家标准，对该条件下茶叶重金属和砷的安全性进行评价。

收稿日期：2012-03-35
基金项目：贵州省科学技术基金项目(黔科合J字[2010]2127号)；贵州省农业攻关重点项目(黔科合NY字[2009]3021号)；贵州省农业攻关项目(黔科合NY字[2008]3024号)；贵州省社法攻关项目(黔科合SY字[2010]3022号)
作者简介：张清海(1982—)，男，副研究员，博士研究生，主要从事环境分析技术研究。E-mail：zhqh8@163.com

1 材料与方法

1.1 研究区域概况

研究区域选定具有较高土壤重金属和砷含量的黔南云雾茶产区。云雾茶产区位于云贵高原东部的黔中山原中部，属黔南布依族苗族自治州，地跨东经106°59′～107°21′，北纬26°05′～26°45′，东西宽约38km，南北长约76km，为长江水系和珠江水系的分水岭。茶产区海拔在1200～1400m，属中亚热带湿润气候，在高海拔、低纬度等地理条件和季风因素的共同影响下，形成四季分明、水热同季、多云雾照、温差不大的气候特点。研究区域冬无严寒，夏无酷暑，雨量充沛，年平均降水量为1143mm，年平均气温15℃，≥10℃积温4573℃，平均相对湿度80%，平均无霜期为287d，雾日数182d，常年晴间多云天气，阳光散射，漫射光多，主要生产绿茶。

1.2 样品采集与处理

根据研究需要，在春季(清明节前)采集土壤和茶叶样品。主要采集茶园耕作层土壤(0～40cm)，每个样品按约10个样点混合而成，质量约2kg，共采集土壤样品46个。土壤样品用洁净聚乙烯塑料袋封装运回实验室，在室内风干，挑出石块和植物残枝，混匀，用玛瑙研钵研细过20目和100目筛备用。

采集土壤样品的同时，在每个混合土壤样品采集区域采集对应的茶叶样品。主要采集绿茶叶芽，采样量约为0.25kg鲜茶，共采集茶叶样品46个，装入洁净的聚乙烯塑料袋。在实验室将样品在80℃杀青15min，在60℃烘24h，烘干后粉碎，过60目尼龙筛，样品保存待测。

1.3 样品分析方法

土壤样品采用美国国家环保局标准(USEPA-3050B) HNO_3-H_2O_2法，于(95±5)℃消煮后，定容待测。茶叶样品采用HNO_3高压密封罐消解后，定容待测。相关研究表明[9]，浸泡30min后茶汤As、Hg浸出率减缓。本研究称取1.0g过60目筛的茶叶，用100mL沸去离子水泡制60min后，取滤液待测。

表1 ICP-MS仪器的操作和数据采集参数

Table 1 Instrumental operating conditions and data acquisition parameters of ICP-MS

项目	载气流速/(L/min)	辅助气流速/(L/min)	采样深度/mm	蠕动泵采样转速/(r/s)	积分时间/s	重复次数
工作条件	1.17	0	8.0	0.1	2	3

土壤、茶叶和茶汤样品均采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS，Agilent 7500a)测定，条件参数见表1。分析过程中加入国家标准土壤样品(GSS-2、GSS-5)、茶叶标准物质(GBW07065)进行质量控制，平行样品重复数10%～15%，平行测定误差＜5%。所用水均为二次去离子水(Milli-Q50超纯水系统)，试剂均采用优级纯。

2 结果与分析

2.1 云雾茶园土壤重金属和砷特征

测定了云雾茶园土壤中6种重金属和砷含量，其结果见表2。

表2 云雾茶园土壤重金属和砷含量

Table 2 Contents of heavy metals in soil in Yunwu tea garden

mg/kg

采样地区	样本数	项目	pH	Cd	Hg	As	Pb	Cr	Cu
云雾某茶园	46	最大值	5.58	0.970	0.658	45.4	163	141	45.3
		最小值	4.02	0.084	0.113	7.70	20.9	22.9	10.2
		平均值	5.09	0.466	0.387	22.8	67.1	77.9	26.1
		标准差	0.380	0.220	0.111	9.89	26.2	28.4	10.2
		变异系数	0.213	0.471	0.286	0.433	0.390	0.364	0.392
		超标率%	—	80.4	69.6	8.7	0.0	0.0	0.0
土壤二级标准值	—	旱地	＜6.5	0.30	0.30	40	250	150	50
			6.5～7.5	0.30	0.50	30	300	200	100
			＞7.5	0.60	1.0	25	350	250	100

从表2可知，贵州云雾茶园土壤重金属和砷含量较高。土壤Cd和Hg的平均含量均超过土壤二级标准限量值，Cd最大值超过土壤二级标准限量值的3倍，Hg的最大值也在土壤二级标准值的2倍以上。从超标率来看，该茶园土壤Cd的超标率达到80.4%，Hg的超标率也达到69.6%。表明该茶园存在严重的土壤Cd和Hg污染。因该茶园远离公路和工业污染，可以认为该区域具有较高的土壤Cd和Hg背景值。该茶园土壤As平均含量未超出土壤二级标准值，土壤As含量区域差异性较大，有部分区域仍由As超标的现象，超标率为8.7%。

云雾茶园土壤重金属Pb、Cr、Cu和砷均未超过土壤二级标准限量值，但部分区域仍有较高的土壤Cr含量，接近土壤二级标准限量值，Pb和Cu的含量均远小于限量值。

2.2 重金属和砷在茶叶中的积累与浸出

2.2.1 云雾茶叶、茶汤重金属和砷含量特征

对采集的茶叶及相应的茶汤进行检测，并与国家现行标准进行对比，结果见表3。

目前涉及茶叶污染限量的国家标准GB 2762—2005中规定了重金属Pb的限量(Pb≤5mg/kg)，茶汤可以参考GB 19296—2003的污染限量值来评价茶汤的重金属水平。从表3可以看出，云雾茶园茶叶Pb含量的最大值和平均值为均小于GB 2762—2005中规定的Pb的限量要求。重金属Cd、Hg、Cr、Cu和As的含量无法用现行国家标准来评价，但有的元素如Cd最低含量甚至低于GB 2762—2005中直接食用的蔬菜的限量值要求(蔬菜Cd≤0.05mg/kg)。因此，该茶园土壤重金属和砷虽有较高的含量，但茶叶重金属和砷含量并未超标，这可能和土壤理化性状以及与茶叶品种对重金属和砷的富集能力等因素有关。

表3 云雾茶叶和茶汤中重金属和砷含量

Table 3 Contents of heavy metals in Yunwu tea and tea infusion

项目	检测值	Cd	Hg	As	Pb	Cr	Cu
茶叶中含量	最大值/(mg/kg)	0.098	0.040	0.128	2.35	1.98	5.12
	最小值/(mg/kg)	0.043	0.011	0.044	0.89	0.75	15.6
	平均值/(mg/kg)	0.067	0.031	0.093	1.62	1.21	7.32
茶汤中平均含量	最大值/(mg/L)	0.0021	0.0023	0.0052	0.076	0.024	0.398
	最小值/(mg/L)	0.0006	ND	0.0025	0.019	0.007	0.142
	平均值/(mg/L)	0.0015	0.0014	0.0038	0.038	0.016	0.222
GB 2762—2005《食品中污染物限量》	茶叶中含量限量值/(mg/kg)	—	—	—	≤5	—	—
GB 19296—2003《茶饮料卫生标准》	茶饮料中含量限量值/(mg/L)	—	—	≤0.2	≤0.3	—	≤5

茶汤重金属和砷参照GB 19296—2003来分析，该标准对茶饮料中的As、Pb和Cu做了限量规定。从表3检测结果来看，云雾茶园茶汤As和重金属Pb、Cu的最大值和平均值均远远低于卫生标准中对As、Pb和Cu的限量值。而其他重金属在茶汤中均有检出，Hg有未检出的现象。

2.2.2 云雾茶叶中重金属和砷的富集与浸出

茶叶中重金属和砷含量一般均受到土壤中重金属和砷含量的影响，也与茶叶对重金属和砷的吸收与积累有重要关系。茶汤中的重金属和砷含量与茶叶重金属和砷含量和浸泡方法有关，为衡量和比较重金属和砷的迁移能力，引入富集系数来衡量茶叶对其吸收能力的差异，引入浸出率来衡量重金属和砷从茶叶到茶汤的迁移能力。

富集系数/%=茶叶中重金属和砷含量/土壤重金属和砷含量×100

浸出率/%=茶汤中重金属和砷含量/茶叶中重金属和砷含量×100

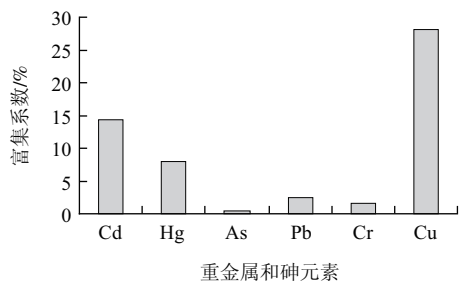


图1 云雾茶叶对不同重金属和砷的富集系数

Fig.1 Accumulation factors of different heavy metals in Yunwu tea

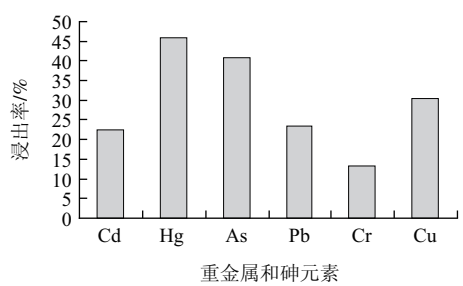


图2 云雾茶汤中重金属和砷的浸出率

Fig.2 Diffusion rates of heavy metals in Yunwu tea infusion

由图1、2可知，贵州云雾茶叶对土壤重金属Cu的富集系数最高，对As的富集系数最低，茶叶对土壤重金属和砷的富集系数表现为Cu＞Cd＞Hg＞Pb＞Cr＞As。而茶叶-茶汤系统重金属和砷的浸出率最高的元素为Hg，浸出率最低的元素为Cr，茶叶中不同重金属和砷的浸出率为Hg＞As＞Cu＞Pb＞Cd＞Cr，这可能与重金属和砷在茶叶中的赋存形态、结合方式以及茶叶的浸泡方式有关。Hg是云雾茶叶具有较高富集系数的元素，同时在茶叶-茶汤系统具有最高的浸出率，因此最容易通过土壤-茶叶-茶汤系统而产生迁移，从而危害人体健康。云雾茶叶对土壤Cu具有最高富集系数，在茶叶-茶汤系统浸出率也较高，因此也容易迁移。茶叶对土壤As的富集系数最低，但是As在茶汤中有较高的浸出率。茶叶对Pb和Cr的富集系数相对较低，在茶叶-茶汤系统的浸出率也较低，因此，Pb和Cr是较难通过土壤-茶叶-茶汤系统迁移的有害元素。

3 讨 论

目前，对于茶园土壤质量评价、茶叶重金属和砷的积累特征已有相关报道[11-14]，但针对土壤高含量重金属和砷条件下茶叶及茶汤重金属和砷的迁移和安全性的研究不多。本研究显示贵州云雾茶园土壤具有较高的Cd、Hg含量，通过分析茶叶和茶汤中重金属和砷含量的安全性，并研究了重金属和砷在土壤-茶叶-茶汤系统的迁移特征，得出以下结果。

3.1 相关研究发现贵州部分区域茶园存在一定程度的土壤重金属和砷污染，主要污染物为Cd[13,15]，而贵州云雾茶园土壤重金属Cd、Hg和As含量均超出土壤二级标准限量值，Cd和Hg在该茶园大部分区域都具有较高的含量，并产生严重污染。由于重金属和砷在自然条件下具有非均匀性分布的特点，As在局部区域有超标的现象，其他重金属Pb、Cr、Cu均无超标现象，说明Pb、Cr、Cu在云雾茶园未产生土壤重金属污染。采样茶园均远离工业污染源和公路，受到污染影响的因素不大，较高的土壤重金属和砷背景是该茶园Cd、Hg和As超标的主要原因。

3.2 通过对在茶叶和茶汤中的重金属和砷含量进行检测，发现云雾茶叶中的重金属和砷含量低于GB 2762—2005的标准限量值要求，茶汤中重金属和砷也低于GB 19296—2003的标准限量值要求。说明云雾茶园虽然具有较高的土壤重金属和砷含量值，但茶叶并没有产生重金属和砷污染。茶叶中重金属和砷含量受土壤理化性质以及茶叶品种对重金属和砷的吸收富集作用等因素的影响。云雾茶园种植的茶叶主要是鸟王种，为古代贡茶，分大、中、小叶3种类型，株高较高，茶叶重金属和砷含量低可能与该品种茶叶对重金属和砷的富集能力弱有

关。而重金属和砷迁移到茶汤与饮用的习惯有关，人体对于重金属和砷的摄入需经过土壤-茶叶-茶汤系统，尽管云雾茶园土壤有较高的Cd和Hg含量，但通过常规浸泡方式迁移到茶汤中的重金属和砷甚少。

3.3 土壤-植物系统中重金属和砷的生物可给性直接反映土壤重金属和砷的污染程度及重金属和砷对生态系统和人体健康的危害[16]。本实验从富集系数和浸出率来评价重金属和砷的生物可给性和可能对人体的危害。Hg是云雾茶叶具有较高富集系数的元素，同时在茶叶-茶汤系统具有最高的浸出率，因此最容易通过土壤-茶叶-茶汤系统而产生迁移。云雾茶叶对土壤Cu具有最高富集系数，在茶叶-茶汤系统浸出率也较高，因此也容易迁移。Pb和Cr是较难通过土壤-茶叶-茶汤系统迁移的有害元素。因此，贵州在发展云雾茶产业的过程中应合理规划，注意Hg和Cu的污染和迁移。

3.3 本研究对于土壤重金属和砷高含量茶园的重金属和砷迁移做了研究，对该类型茶园的茶叶安全性具有一定的指导意义。重金属和砷的富集与茶叶品种有关，迁移及其毒性与重金属和砷的赋存形态有关。因此，对同区域不同茶树品种富集能力的对比和茶汤重金属和砷形态的深入研究，可更好地指导茶叶安全生产。

4 结 论

4.1 贵州云雾茶园土壤重金属Cd、Hg和As含量均有部分超出土壤二级标准限量值，该茶园存在较严重的Cd和Hg污染，土壤重金属和砷背景含量高是该茶园Cd、Hg和As超标的主要原因。

4.2 贵州云雾茶叶中的重金属和砷含量低于GB 2762—2005的标准限量值要求，茶汤中重金属和砷也低于GB 19296—2003的标准限量值要求，云雾茶叶并未产生重金属和砷污染，且重金属和砷在茶汤中的浸出率小。表明云雾茶园土壤的高含量重金属和砷并未在茶叶中高富集，也未在茶汤中高浸出。

4.3 在土壤-茶叶-茶汤系统中，Hg和Cu是茶叶具有高富集系数的元素，同时在茶叶-茶汤系统具有高的浸出率，因此最容易通过土壤-茶叶-茶汤系统迁移。

参考文献：

[1] 贵州茶产业“十一五”发展报告[R]. 贵阳: 全省茶产业发展大会, 2010.

[2] 麻万诸, 章明奎. 浙江省典型茶园生态系统中重金属流及其平衡分析[J]. 茶叶科学, 2011, 31(4): 362-370.

[3] 李张伟. 粤东凤凰山区茶园茶叶重金属含量的调查和污染评价[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(9): 183-186.

[4] 宁蓬勃, 郭抗抗, 王晶钰, 等. 云南普洱茶重金属镉富集现况研究[J]. 食品科技, 2010, 35(3): 296-300.

[5] 李云, 张进忠, 童华荣. 茶园土壤和茶叶中重金属的监测与污染评价[J]. 环境科学与技术, 2008, 31(5): 71-75.

[6] 吉玉碧. 贵州省农业土壤中镉的污染现状与分析研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2006.

[7] 汪庆华, 刘新. 浅谈我国茶叶质量安全现状及应对措施[J]. 茶叶, 2006, 15(2): 66-69.

[8] 周玉婵, 李明顺. 广西两茶园土壤-茶叶-茶汤系统重金属污染及其转移特征[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(6): 2151-2157.

[9] 陈韵, 石展望, 黄晓敏. 茶叶浸泡方式对砷和汞浸出量的影响[J]. 贵州农业科学, 2011, 39(1): 41-43.

[10] 石元值, 阮建云, 马立峰, 等. 茶树中镉、砷元素的吸收累积特性[J]. 生态与农村环境学报, 2006, 22(3): 70-75.

[11] 谭和平, 陈能武, 黄苹, 等. 四川茶区土壤重金属元素背景值及其评价[J]. 西南农业学报, 2005, 18(6): 747-751.

[12] 李仪, 章明奎. 杭州西郊茶园土壤重金属的积累特点与来源分析[J]. 广东微量元素科学, 2010, 17(2): 18-24.

[13] 周国兰, 罗显扬, 赵华富, 等. 贵州风冈县宜茶区土壤重金属含量状况及评价[J]. 茶叶, 2010, 36(3): 152-155.

[14] 罗杰, 金立鑫, 韩吟文, 等. 四川省两名优茶产地土壤重金属元素与茶叶品质关系[J]. 地质科技情报, 2008, 27(4): 101-105.

[15] 李卿, 何璐君, 谯莉萍, 等. 贵州茶园土壤中重金属元素含量的检测与分析[J]. 贵州农业科学, 2008, 36(3): 164-166.

[16] 贾振亚. 苦丁茶树土壤镉的生物可给性及茶叶镉暴露的健康风险研究[D]. 海口: 海南大学, 2011.

[17] 王辉, 王宜娟, 黎星辉, 等. 洛阳市蔬菜基地土壤重金属含量对蔬菜安全性的影响[J]. 食品科学, 2010, 31(21): 369-372.

[19] GORUR F, KESER R, AKCAY N, et al. Radionuclides and heavy metals concentrations in Turkish market tea[J]. Food Control, 2011, 22(12): 2065-2070.

[20] AELION C, DAVIS H, MCDERMOTT S, et al. Soil metal concentrations and toxicity: associations with distances to industrial facilities and implications for human health[J]. Science of The Total Environment, 2009, 407(7): 2216-2223.

[21] ZHENG Helin, YI Pingqi, CHEN Rongbing, et al. Effects of phosphorus supply on the quality of green tea[J]. Food Chemistry, 2012, 130(4): 908-914.