

广西两茶园土壤-茶叶-茶汤系统重金属污染及其转移特征

周玉婵, 李明顺

(广西师范大学环境与资源学院, 广西 桂林 541004)

摘要:为了解重金属元素在茶园土壤-茶叶-茶汤系统中的污染及转移特征,探讨茶园种植作为锰矿区恢复利用模式的适宜性,选取广西两茶园(桂林某知名茶园和广西锰矿区某茶园),分别采集土壤和茶树样品,并用茶叶泡制茶汤,对其中的Ca、Mg、Cu、Zn、Mn、Pb、Cd、Cr、Al含量用ICP-AES法进行测定,同时测定土壤的理化性质。结果表明,两茶园土壤缺乏N、P营养;矿区茶园土壤受重金属污染严重,除Mg和Cu外,其他重金属含量显著高于桂林茶园,其中矿区茶园土Cr和两茶园土Cd含量均超过土壤环境质量二级标准;Zn、Pb、Cd、Cr主要存于茶树的根、茎中,而Ca、Mg、Mn、Al主要存于茶叶中,Cu则在茶树中分布相对均匀;Ca、Mg、Cu、Zn、Mn、Al的溶出量随泡茶时间的延长而增加,Cd、Cr在茶汤中的溶出量非常小,随时间变化不大,嫩叶Pb溶出要比老叶慢;茶叶对Ca、Mn富集能力很强,对其他重金属元素富集能力相对较弱;由于土壤Cd、Cr超标,且Mn、Al通过茶叶富集后大量进入茶汤,可能威胁人类健康,茶园种植不适宜作为矿区废弃地早期的复垦模式。

关键词:茶园土壤;重金属;茶叶;茶汤;溶出率;生物富集系数

中图分类号:X171.5 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2008)06- 2151-07

Heavy Metal Contamination and Transportation in Soil-Tea Leaf-Tea Liquor System in Two Tea Gardens of Guangxi

ZHOU Yu-chan, LI Ming-shun

(School of Environment and Resources, Guangxi Normal University, Guilin 541004, China)

Abstract: Tea is the most popular drink around the world and its quality and safety concern human health directly. Extensive soil and tea tree samples were collected from two tea gardens(a noted tea garden in Guilin and a mineland tea stand in Bayi Mn mine)in Guangxi to assess the heavy metal contamination level and probe the metal transportation among tea garden soil-tea leaf-tea liquor system, and based on these, to evaluate the suitability of tea plantation as a restoration mode for Mn mineland. The concentrations of Ca, Mg, Cu, Zn, Mn, Pb, Cd, Cr and Al in garden soil, tea tree and tea liquor were determined by ICP-AES. Results showed that both the two tea gardens were short of nitrogen and phosphorus. Soil in the mineland tea stand was heavily contaminated by heavy metals. Except for Mg and Cu, concentrations of other seven metals in mineland tea stand were much higher than those in Guilin tea garden. Cr level in mineland and Cd levels in both sites exceeded the prescribed values of Soil Quality Standard(Grade II). Zn, Pb, Cd and Cr were mainly stored in the tea root and stem, and Ca, Mg, Mn and Al in the tea leaf, while Cu was more evenly distributed within different tissues. Regarding the dissolving rate in tea-making process, Ca, Mg, Cu, Zn, Mn and Al levels in the tea liquor increased as the time progressed; however, Cd and Cr levels in the liquor were neglectable and remained relatively stable. Pb dissolving rate from tea buds was slower than that from mature leaves. Tea leaf had stronger bioaccumulation for Ca and Mn. Because Cd and Cr concentrations in the mineland tea stand exceeded the Soil Quality Standard (Grade II, recommended for agricultural cultivation), and the high Mn and Al levels in tea leaf might threaten human health through dissolving into the tea liquor, tea plantation was not suggested as a way to reclaim the Mn mineland at early restoration stage.

Keywords: tea garden soil; heavy metal; tea leaf; tea liquor; dissolving rate; bioaccumulation factor

收稿日期:2008-04-29

基金项目:国家自然科学基金(30560032);广西科学研究与技术开发计划项目(桂科基 0575047);广西师范大学引进人才科研启动基金资助项目

作者简介:周玉婵(1983—),女,硕士研究生,研究方向为环境生态学。E-mail:zhouyuchan910@163.com

联系作者:李明顺 E-mail:msli@mailbox.gxnu.edu.cn

茶叶是全球最普及的日常饮品之一,关乎民众的生命健康。2006年,我国茶园种植面积达 $1.38 \times 10^6 \text{ hm}^2$,茶产量 $1.02 \times 10^6 \text{ t}$,均居世界第一,有关茶叶质量安全的研究日显重要^[1-3]。茶叶质量安全包含了茶叶质量与茶叶安全。茶叶质量指“茶叶的特性及其满足消费要求的程度”,而茶叶安全是指“长期正常饮用茶叶对人体不会带来危害”^[4]。茶叶安全主要涉及农药残留、有害重金属残留、非茶异物(如色素、香精、滑石粉等)、粉尘污染、微生物污染以及茶叶固有的生理特征(如富集 F、Al)等。我国从 20 世纪 60 年代开创茶叶农药残留研究^[5],先后制定了多种农药在茶树上的安全使用标准。目前,我国制定涉及茶叶的国家标准、行业标准和地方标准超过 470 项,但缺乏统一、权威的适用标准。而且标准关注热点均在农药残留量上,除 Pb 外,对其他有害重金属的关注甚少。

已有的研究表明,茶叶中富含微量元素和茶多酚等多种有益人体的物质,但是其高含氟量会影响人体的健康^[6]。近年来,由于化肥农药大量施用,茶园土壤、茶叶受到重金属元素的污染,引起国内外学者的广泛注意^[7-11]。他们主要从两个方面提出建议,一是建立人工复合生态茶园^[12],另一方面是通过生物来修复污染土壤^[13]。茶树(*Camellia sinensis* L.)是强富集 Al 和 Mn 的植物^[14-17],对 Cd、Cr 也有一定的富集能力^[18]。其生长需要酸性土壤环境,且生长过程会使土壤酸化^[19-20],导致重金属元素活化。茶叶作为饮品,饮用的是茶汤。因此,研究重金属元素在茶园土壤-茶树-茶汤系统中的转移特征,对茶叶种植中如何防治污染和相关安全标准的制订具有指导意义。本文以广西两茶园(普通茶园和矿区茶园)为对象,研究 9 种金属元素在茶树中的富集及茶叶泡制的转移过程,探讨茶园种植作为矿区恢复利用模式的适宜性。

1 材料与方法

1.1 研究地点概况

八一锰矿区某茶园(S)位于广西来宾市境内,1992 年作为锰矿开采废弃地的复垦项目实施。地理位置 $23^\circ 95' \text{N}$, $109^\circ 32' \text{E}$,属中亚热带气候区,年均气温 20.7°C ,降雨量 $1\,373.7 \text{ mm}$,年均蒸发量为 $1\,702.6 \text{ mm}$,相对湿度 $78.4\% \sim 80.4\%$ 。茶树行间偶与玉米(*Zea mays* L.)、甘蔗(*Saccharum officinarum* L.)套种,混生耳草(*Hedyotis chrysotricha* (Palib.) Merr.)、田菁(*Sesbania cannabina* Pers.)、艾草(*Artemisia indica* Willd.)、白茅(*Imperata cylindrica* L.)等。表土为棕红色粘土、

亚粘土。茶园面积约 40 hm^2 ,茶龄在 15 a 左右。

桂林市某知名茶园(L)位于临桂县境内,地理位置 $25^\circ 37' \text{N}$, $110^\circ 09' \text{E}$ 。茶园面积约 84 hm^2 ,茶龄 50 a 左右。地处亚热带季风区,年均气温 19.1°C ,降雨量 $1\,869 \text{ mm}$,年均蒸发量为 $400 \sim 800 \text{ mm}$,相对湿度 79%。表土为黄棕壤、褐色土。

1.2 采样与分析方法

2007 年 8 月在 L 茶园和 S 茶园分别采集土壤和茶树样品。土壤采样为表层土壤(0~20 cm),分茶树根际土(LA,SA)、茶园行间非根际土(LB,SB)、茶园行外非根际土(LC,SC)。每个样品用竹勺按多点采样混合而成,采 3 个平行样,用洁净聚乙烯塑料袋封装运回实验室。茶树按根、茎、叶分别采样,由多点植物样品组成一个样品。植物样品先用自来水轻柔冲洗,再用去离子水清洗 3 次,在烘箱内 80°C 烘至恒重,粉碎后过 80 目尼龙筛。土壤样品自然风干后混匀研磨,过 100 目尼龙筛。土壤和植物样品均用微波消解系统(CEM MARS)消解后,采用 ICP-AES(PE Optima 2000 DV)测定 Ca、Mg、Cu、Zn、Mn、Pb、Cd、Cr、Al 9 种金属元素含量。茶汤参考林建明等^[21]和黄志勇等^[22]的实验方法,称取 1.0 g 过 80 目筛的茶叶,用适量沸去离子水泡制后,用 ICP-AES 测定金属元素含量。土壤 pH 值和电导率分别采用电位法和电导法;全磷采用 NaOH 熔融-钼锑抗比色法;全氮采用半微量凯氏法;有机质用重铬酸钾容量法-稀释热法进行测定。数据分析用 SPSS 12 和 Excel 完成。

2 实验结果

2.1 茶园土壤营养状况

两茶园的土壤基本理化特征见表 1。土壤的 pH 范围 $4.06 \sim 5.80$,呈弱酸性,基本适宜茶树的正常生长,根际土的 pH 值相对比非根际土的要低一些,桂林市 L 茶园土比矿区 S 茶园要低。土壤的电导率在 $44.91 \sim 77.09 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 之间,根际土的电导率比非根际土稍高。这可能跟茶树根部有机酸的分泌有关系。根据中华人民共和国农业行业标准——《绿色食品产地环境技术条件》中的有机茶园土壤肥力分级标准(NY/T397—2000),两茶园土壤有机质含量均达到了 I 级的优良标准($>20 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$),但 S 茶园的全 N 含量较低,只符合 III 级的较差标准($<0.8 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$),L 茶园的全 N 含量达到了 II 级尚可标准($0.8 \sim 1.0 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$),两茶园土壤全 P 含量均低于 III 级的较差标准($<0.7 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$)。说明矿区茶园土壤中缺 N,两茶园土壤中均缺 P。

表 1 茶园土壤的理化性质(平均值±标准误差,n=3)
Table 1 Soil properties in the tea gardens(Mean ± SE,n=3)

土壤	pH	电导率/μS·cm ⁻¹	全 N/g·kg ⁻¹	全 P/g·kg ⁻¹	有机质/g·kg ⁻¹
SA	4.90±0.09	64.33±1.45	0.63±0.02	0.60±0.04	36.58±0.31
SB	5.14±0.02	52.33±9.94	0.65±0.01	0.64±0.03	35.92±0.41
SC	5.73±0.07	54.33±1.20	0.79±0.01	0.69±0.03	43.00±0.58
LA	4.08±0.02	75.33±1.76	0.87±0.01	0.51±0.01	35.37±0.02
LB	4.27±0.02	56.00±3.06	0.99±0.02	0.41±0.02	43.67±1.65
LC	4.29±0.01	46.67±1.76	0.88±0.01	0.53±0.07	36.07±3.29

2.2 茶园土壤的金属元素含量

两茶园土壤 9 种金属元素含量见表 2。根据我国《有机茶产地环境条件》(NY5199—2002)来判断,两个茶园土壤 Cd 含量均远远超过了标准值(≤0.20 mg·kg⁻¹),而且矿区茶园土壤的 Cd 含量比桂林市茶园的要高,是标准值的 10 倍以上。另外,矿区茶园土壤的 Cr 含量也都超过了标准值(≤90 mg·kg⁻¹)。与广西土壤背景值^[23]相比,两茶园土壤 Cd 含量是背景值(0.073 mg·kg⁻¹)的 15.1~36.2 倍,矿区茶园土的 Zn、Mn、Pb、Cr 含量均比背景值(Zn 51.8 mg·kg⁻¹、Mn 176 mg·kg⁻¹、Pb 19.5 mg·kg⁻¹、Cr 65.3 mg·kg⁻¹)高。与土壤环境质量标准(GB15618—1995)比较,矿区茶园土的 Cr 和两茶园土壤的 Cd 均超过了二级标准值(pH<6.5, Cr≤150 mg·kg⁻¹,Cd≤0.3 mg·kg⁻¹)。

2.3 茶树金属元素含量

两茶园茶树金属元素含量见图 1。其中 Zn、Pb、Cd、Cr 主要存于茶树的根、茎中,而 Ca、Mg、Mn、Al 主要存于茶叶中,Cu 则在茶树根、茎、叶中分布相对均匀。根据我国农业部提出的茶叶中 Cr、Cd 限量标准(NY659—2003),两茶园的茶叶均在安全标准值范围内(Cr≤5 mg·kg⁻¹,Cd≤1 mg·kg⁻¹)。根据最新颁布的《茶叶卫生标准》(GB2762—2005),理化指标中的 Cu 被取消,Pb 由 2 mg·kg⁻¹变为 5 mg·kg⁻¹,两个茶园的茶叶都没有超出标准值。另外,根据我国面制食品中 Al 限量指标(GB2762—2005)(≤100 mg·kg⁻¹),两茶园嫩叶和老叶中 Al 含量均远远超过了标准值。两茶

园相比,Ca 在桂林茶园茶树茎中的含量比矿区茶园的要高得多。Mg 在矿区茶园茶树各个部分的含量均比桂林茶园的要高,且在桂林茶园茶树中,嫩叶含量比老叶的高,而在矿区茶园中则是老叶含量比嫩叶的高。Cu 在桂林茶园茶树各部分的含量均比矿区茶园的高,其中桂林茶树含量最高的是茎,而矿区茶树含量最高的是嫩叶。Zn 在桂林茶园茶树根、茎中的含量比矿区茶园的要高,特别是茎的含量最为明显。矿区茶园叶中 Al、Mn 含量比桂林茶园高得多,这与茶园土中相应元素的含量趋势一致。Pb 在桂林茶园茶树茎中的含量远远高于矿区茶园。Cd 是矿区茶园嫩叶比桂林茶园高,而老叶则是桂林茶园高于矿区茶园,且桂林茶树茎的含量比矿区的要高。Cr 在矿区茶树根、茎中的含量比桂林的要高,根的含量尤为明显。老叶中的 Al 含量比嫩叶要高出 10 倍以上,表明嫩叶制茶质量安全更有保证。

2.4 茶汤金属元素溶出量

两茶园茶叶经浸泡后,茶汤中金属元素溶出量见图 2。其中,Ca 在两个茶园叶中的溶出量基本一样,老叶比嫩叶的稍高。Mg 在矿区茶叶的溶出量比桂林的高,嫩叶和老叶的溶出量接近。Cu 在 4 种茶叶中的溶出量差不多。Zn 是嫩叶的溶出量比老叶高,两个茶园溶出量接近。Mn 是矿区茶叶的溶出量远远高于桂林茶园,老叶高于嫩叶。Pb 在 4 种茶叶中溶出量接近,矿区茶叶稍高。Cd、Cr 溶出量极微。Al 是矿区茶叶溶出量比桂林茶叶高,老叶比嫩叶要高得多。根据我国卫生部颁发的《生活饮用水水质卫生规范》(2001),两个茶园茶叶泡出的茶汤中 Mn 含量均远远超过了标准值(≤0.1 mg·L⁻¹),其中矿区茶园高于桂林茶园。另外,当泡茶时间为 60 min 时,两茶园的茶汤 Pb 含量均超过标准值(≤0.01 mg·L⁻¹),矿区茶园的含量稍高;矿区茶园嫩叶和老叶茶汤 Cd 含量均超过了标准值(≤0.005 mg·L⁻¹),而桂林茶园嫩叶茶汤中 Cd 含量超过了标准值,老叶则没有超标。两茶园茶叶泡出的茶汤中 Al 含量均远远超过了标准值(≤0.2 mg·L⁻¹)。

表 2 茶园土壤金属元素含量(括号内为标准误差,n=3)(mg·kg⁻¹)
Table 2 Metal concentrations in the tea garden soils(SE in parentheses,n=3)(mg·kg⁻¹)

土壤	Ca	Mg	Cu	Zn	Mn	Pb	Cd	Cr	Al
SA	556.80(17.53)	916.25(15.01)	18.53(0.37)	68.62(4.88)	554.05(26.60)	32.47(3.21)	2.57(0.18)	161.45(5.75)	76 480.79(1 061.68)
SB	661.55(48.17)	864.80(5.55)	18.30(0.34)	71.84(1.89)	464.39(3.49)	28.83(2.24)	2.35(0.08)	164.01(5.12)	86 450.68(3 359.49)
SC	910.83(44.95)	858.95(3.75)	17.31(0.42)	88.88(9.56)	538.90(16.02)	28.27(0.96)	2.64(0.11)	157.61(6.96)	75 105.36(258.37)
LA	95.73(1.96)	982.90(17.64)	27.14(0.30)	25.95(1.59)	83.32(0.40)	16.08(0.13)	1.56(0.29)	73.47(0.38)	37 456.93(956.37)
LB	182.79(0.60)	882.51(5.50)	24.11(0.11)	26.09(1.42)	84.30(1.43)	16.53(0.75)	1.10(0.14)	73.75(3.00)	33 761.52(238.50)
LC	147.13(11.72)	902.83(6.68)	22.38(0.09)	23.28(2.14)	73.58(2.19)	17.48(0.22)	1.53(0.20)	69.80(0.57)	33 498.64(585.16)

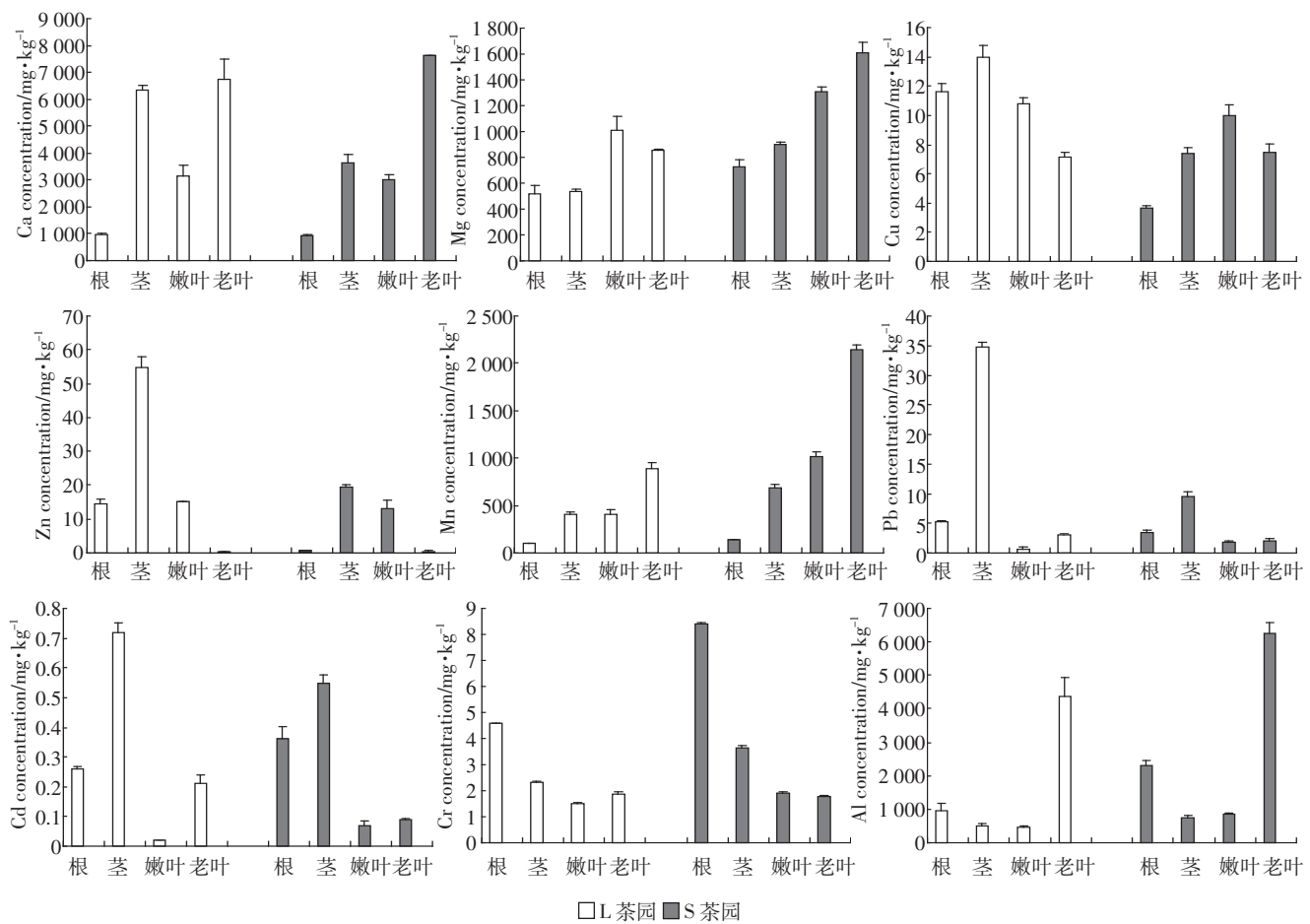


图 1 茶树中金属元素含量
Figure 1 Total metal contents in the tea trees

茶叶中金属元素的溶出量与浸泡时间的拟合关系见表 3。其中 Ca、Mg、Cu、Zn、Mn、Pb、Al 的溶出量与时间的关系均可以用直线或曲线来描述,且拟合方程的相关系数高($P<0.05$)。Cd 和 Cr 的溶出量非常小,接近于 0,且随时间的延长变化不大,当泡茶时间在 40 min 以内时,茶汤中的 Cd、Cr 含量均没有超出饮用水的安全标准限值。随着浸泡时间的延长,嫩叶茶汤 Pb 含量要略高于老叶,相反,Al 含量则是老叶茶汤远远高于嫩叶。

3 讨论

生物富集系数(Bioaccumulation Factor, BAF)是指植物体内某种重金属元素含量与土壤中该种重金属元素含量的比值^[24],它反映了植物对某种重金属元素的富集能力。富集系数越大,其富集能力越强。采用两茶园的老茶叶和嫩茶叶金属元素含量与茶园根际土金属元素含量计算富集系数,结果如表 4。茶叶对常见毒性重金属元素(Pb、Zn、Cu、Cd、Cr 等)的生物富

集系数都小于 1。茶叶对 Ca、Mn 富集能力较强,与前人的研究结果相一致^[25-26]。尽管茶树老叶中 Al 的含量很高,因茶园土壤 Al 的含量异常高($>33\,000\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$),其富集系数仍然较小。因为茶叶对 Al、Mn 有极强的富集能力,导致其老叶中含量异常高,建议多用嫩叶制茶。

在茶叶的 Pb 污染方面,我国现执行的是全世界最严的标准,卫生部现行的茶叶中 Pb 残留量是以 $5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 为上限,而日本的标准是 $25\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,加拿大、澳大利亚是 $10\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,欧盟是 $5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。本研究的结果表明,两茶园茶叶中的 Cd、Cr 含量都在安全标准范围之内,且 Cd、Cr 在茶汤中的溶出量非常小,当泡茶时间在 40 min 以内时,茶汤中的 Cd、Cr 含量均没有超出饮用水的安全标准限值。相反,Mn、Al 主要是分布在叶中,特别是老叶中含量异常高,且茶汤中 Mn、Al 的溶出量很高,经冲泡后 Mn、Al 含量都远远超过饮用水的安全标准。目前我国市售砖茶大多由粗老枝叶制成,赵晓宇等^[27]发现砖茶中 F 与 Al、Mn 含量

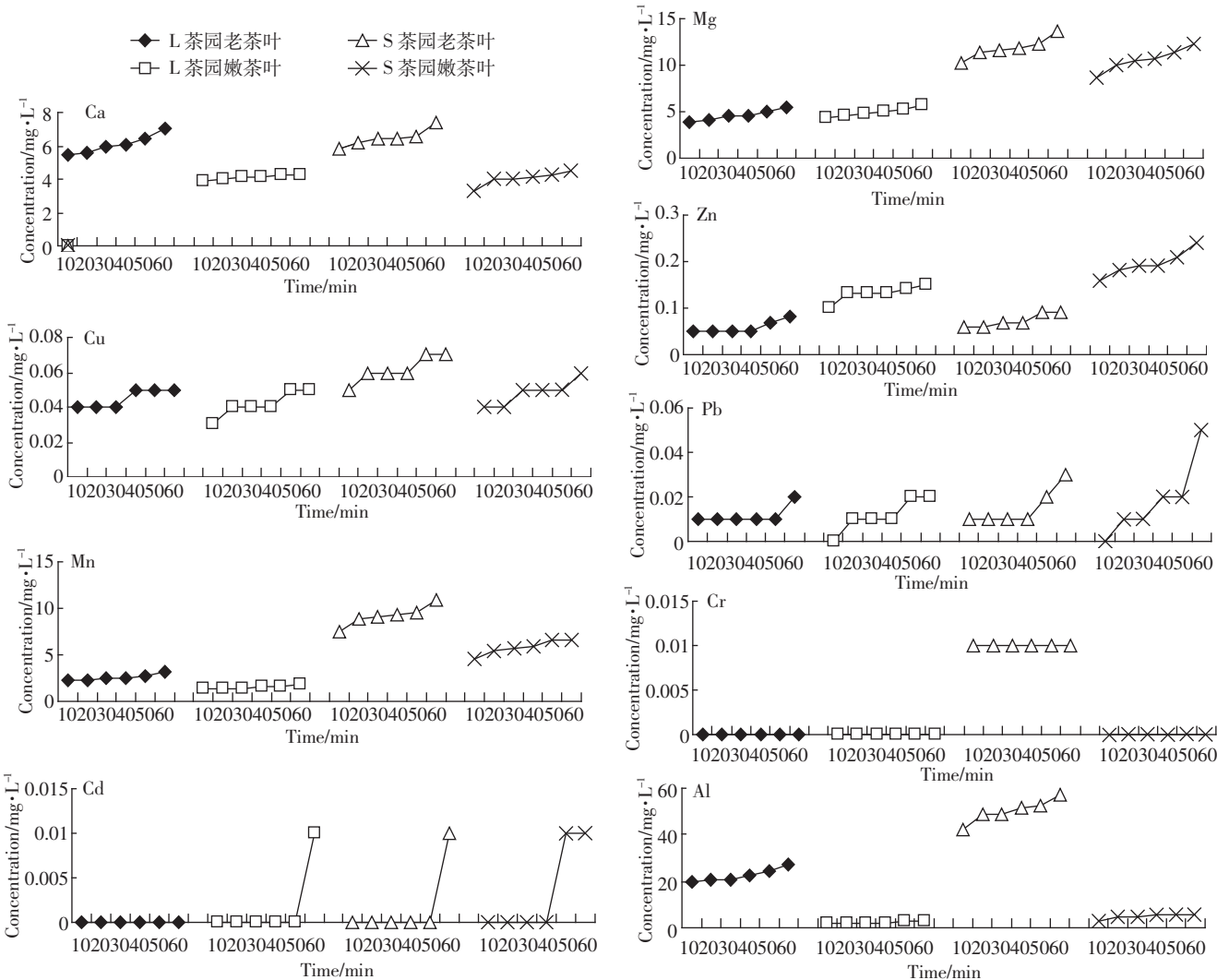


图 2 茶汤中金属元素含量与浸泡时间的关系

Figure 2 Metal concentrations in the tea liquor with the tea-making time

呈显著正相关,说明这两种元素可能会影响氟中毒病情。我国现行的茶叶卫生标准中未有关于这两种金属元素的限制,因此有必要作进一步的研究并制定相关标准来保证茶叶的质量安全。茶叶对 Pb 的富集能力较弱,但茶汤中 Pb 含量还是超过了饮用水的安全标准。据研究,乌龙茶和碧螺春在浸泡前 5 min Pb 的溶出率为 18% 和 21%,此后随浸泡时间延长,Pb 溶出量极微^[22]。本研究表明,老茶叶泡茶 10 min 时,Pb 的溶出率为 10% 和 15%,之后 Pb 溶出量很少,但超过 40 min 时,茶汤中 Pb 含量会有所增高。嫩茶叶前 10 min 时 Pb 溶出率极少,20 min 时 Pb 溶出量与老茶叶浸泡 10 min 的 Pb 水平相当,但超过 40 min 时,茶汤中 Pb 含量也有所增加。因此,嫩叶泡茶比老叶更好,且泡茶时间不宜过长。

营养缺乏和重金属含量高是矿区废弃地生态恢复面临的普遍问题^[28-29]。在我国,矿业废弃地的农业复

垦比较普遍,尤其是在耕地稀缺的广西。为维护人体健康,我国要求蔬菜地、果园等耕地土壤必须符合土壤环境质量二级标准。本锰矿区茶园土 Cd 含量远远超过土壤二级标准($0.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$),超过了有机茶产地环境条件标准值的 10 倍以上,Cr 含量也超过了该标准的限值范围,并且 Mn、Al 含量远远高于桂林茶园。Mn、Al 通过茶叶强富集作用,以及茶汤中的高溶出量进入人的食物链,对人体健康存在较大风险。如果锰矿区土壤没有进行特别的修复(如客土填充、土壤改良、植物修复等)之前,茶园种植不适宜作为矿区废弃地生态恢复早期的利用模式。

另外,茶园土壤经过长期种植后,容易出现酸化和 N、P 营养缺乏,加上化肥、农药的大量施用,加剧了重金属元素的污染。建议在茶园中多施用天然有机肥料,或在茶园中覆盖稻草、桔梗等,茶树行间可间种豆科植物(如花生),建成人工复合生态茶园,改善茶

表 3 茶叶金属元素溶出量与浸泡时间的拟合方程

Table 3 Best-fit equations between the metal dissolving concentration from tea leaf and tea making time

元素	L 茶园老茶叶				L 茶园嫩茶叶			
	拟合方程	R^2	P		拟合方程	R^2	P	
Ca	$y=5.465\ 0-0.030\ 9x+0.047\ 7x^2$	0.982	0.002		$y=3.446\ 7+0.452\ 1x-0.096\ 3x^2+0.007\ 3x^3$	0.980	0.029	
Mg	$y=4.004\ 0-0.043\ 3x+0.047\ 9x^2$	0.965	0.007		$y=4.244\ 0+0.126\ 4x+0.017\ 5x^2$	0.963	0.007	
Cu	$y=0.036\ 0+0.002\ 6x$	0.771	0.021		$y=0.028\ 7+0.003\ 7x$	0.852	0.009	
Zn	$y=0.059\ 0-0.010\ 3x+0.002\ 3x^2$	0.941	0.014		$\ln y= -1.877\ 0-0.418\ 1/x$	0.908	0.003	
Mn	$y=2.229\ 0+0.000\ 8x+0.023\ 4x^2$	0.968	0.006		$y=1.277\ 0+0.022\ 1x+0.008\ 4x^2$	0.962	0.007	
Pb	$y=0.003\ 3+0.009\ 9x-0.004\ 0x^2+0.000\ 5x^3$	0.952	0.041		$y=0.000\ 2+0.010\ 5\ \ln x$	0.854	0.008	
Cd	—	—	—		—	—	—	
Cr	—	—	—		—	—	—	
Al	$y=19.994\ 0-0.579\ 4x+0.294\ 6x^2$	0.996	0.000		$y=2.325\ 0-0.191\ 3x+0.044\ 5x^2$	0.973	0.005	

元素	S 茶园老茶叶				S 茶园嫩茶叶			
	拟合方程	R^2	P		拟合方程	R^2	P	
Ca	$y=4.796\ 7+1.393\ 8x-0.420\ 2x^2+0.043\ 1x^3$	0.994	0.009		$y=2.290\ 0+1.325\ 1x-0.321\ 1x^2+0.026\ 7x^3$	0.984	0.024	
Mg	$y=7.990\ 0+3.059\ 0x-0.861\ 1x^2+0.084\ 2x^3$	0.999	0.002		$y=6.293\ 3+2.938\ 7x-0.696\ 6x^2+0.061\ 9x^3$	0.992	0.011	
Cu	$y=0.050\ 5x^{0.175\ 9}$	0.869	0.007		$\ln y=\ln 0.036\ 5+0.077\ 1x$	0.857	0.008	
Zn	$y=0.056\ 0+0.001\ 9x+0.000\ 7x^2$	0.902	0.031		$y=0.116\ 7+0.058\ 5x-0.016\ 9x^2+0.001\ 8x^3$	0.994	0.009	
Mn	$y=4.813\ 3+3.779\ 8x-1.076\ 3x^2+0.102\ 4x^3$	0.999	0.001		$y=4.529\ 1+1.163\ 6\ \ln x$	0.982	0.000	
Pb	$y=0.010\ 0+0.001\ 3x-0.001\ 3x^2+0.000\ 3x^3$	0.980	0.030		$y=0.006\ 0-0.004\ 2x+0.001\ 8x^2$	0.890	0.036	
Cd	—	—	—		—	—	—	
Cr	—	—	—		—	—	—	
Al	$y=30.033\ 3+15.556\ 4x-4.091\ 0x^2+0.374\ 1x^3$	0.987	0.019		$y=6.123\ 3-2.971\ 3/x$	0.975	0.000	

表 4 茶叶对 9 种金属元素的生物富集系数

Table 4 Bioaccumulation factors of tea leaves for the 9 metal elements

茶叶类型	Ca	Mg	Cu	Zn	Mn	Pb	Cd	Cr	Al
L 茶园嫩叶	32.82	1.02	0.40	0.58	4.93	0.03	0.01	0.02	0.01
L 茶园老叶	70.59	0.87	0.26	0.02	10.71	0.19	0.13	0.03	0.12
S 茶园嫩叶	5.39	1.43	0.54	0.19	1.82	0.05	0.03	0.01	0.01
S 茶园老叶	13.67	1.76	0.40	0.01	3.87	0.06	0.03	0.01	0.08

园的生态环境^[12],提高茶园系统的生物多样性。

4 结论

- (1)两茶园土壤呈弱酸性,有机质较丰富,但 N 元素不足,P 元素缺乏。
- (2)两茶园土壤 Mg 含量接近。除 Cu 外,Ca、Mn、Zn、Pb、Cd、Cr、Al 均是矿区茶园显著高于桂林茶园,主要毒性重金属元素(Pb、Zn、Cd、Cr)都高于广西土壤背景值。矿区茶园土的 Cr 和两茶园土壤的 Cd 均超过了土壤环境质量二级标准。
- (3)从分布看,Zn、Pb、Cd、Cr 主要存于茶树的根、茎中,而 Ca、Mg、Mn、Al 主要存于茶叶中,Cu 则在茶树根、茎、叶中分布相对均匀。两茶园茶叶 Cd、Cr 含量均符合农业部茶叶中 Cd、Cr 限量标准,且 Pb 均没有

超出最新的《茶叶卫生标准》限量值。茶叶富含 Mn 和 Al,老叶中含量异常高,矿区茶园叶中含量远比桂林茶园的高。

(4)溶出量-时间拟合曲线表明,Ca、Mg、Cu、Zn、Mn、Al 的溶出量随泡茶时间的延长而增加。Cd、Cr 在茶汤中的溶出量非常小,随时间变化不大。嫩叶 Pb 含量比老叶低,且溶出时间比老叶慢。Mn、Al 在茶汤中的溶出量较大,且老叶茶汤远远高于嫩叶。泡茶时间在 40 min 以内较适宜。

(5)茶叶对常见毒性重金属元素(Pb、Zn、Cu、Cd、Cr 等)的生物富集系数(BAF)都小于 1,对 Ca、Mn 富集能力较强。

(6)由于矿区土壤无法满足农业耕作土壤质量要求,并且 Mn、Al 高含量会通过茶叶富集后大量进入茶汤中威胁人类健康,在进行充分的修复前,茶园种植不宜作为矿区废弃地生态恢复早期的复垦模式。

参考文献:

[1] 顾 谦,陆锦时,叶宝存. 茶叶化学[M]. 合肥:中国科技大学出版社, 2002.

GU Qian, LU Jin-shi, YE Bao-cun. Tea chemistry[M]. Hefei:Chinese College of Science and Technology Press, 2002.

- [2] 杨普香, 李文金, 刘晓仙, 等. 国内外茶叶质量安全卫生指标[J]. 蚕桑茶叶通讯, 2007(2): 11-13.
YANG Pu-xiang, LI Wen-jin, LIU Xiao-xian, et al. Domestic and international healthy index of tea safety and quality[J]. *News Letter of Sericulture and Tea*, 2007(2): 11-13.
- [3] 钟 萝. 茶叶品质理化分析[M]. 上海: 上海科技出版社, 1988.
ZHONG Luo. Physical and chemical analysis of tea quality[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1988.
- [4] 鲁成银. 茶叶质量安全[J]. 茶叶, 2004, 30(2): 67-69.
LU Cheng-yin. Tea safety and tea quality[J]. *Tea*, 2004, 30(2): 67-69.
- [5] 陈宗懋. 从残留量和对品质影响论茶园中农药的使用问题[J]. 茶叶科学, 1965, 1.
CHEN Zong-mao. The influence of pesticide to tea quality in tea gardens important for the residual[J]. *Tea Science*, 1965, 1.
- [6] 白学信, 杨兴太, 梁代华, 等. 饮茶型氟中毒[J]. 中国地方病学杂志, 1986, 5(2): 110-113.
BAI Xue-xin, YANG Xing-tai, LIANG Dai-hua, et al. Brick-tea fluorosis[J]. *Chinese Journal of Endemiology*, 1986, 5(2): 110-113.
- [7] Michie N D, Dixon E J. Distribution of lead and other metal in tea leaves, dust and liquors[J]. *J Sci Food Agric*, 1977(28): 215-224.
- [8] Odegrad K E, Lund W. Multi-element speciation of tea infusion using cation-exchange separation and size-exclusion chromatography in combination with inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Anal at Spectrom*, 1997(12): 403-408.
- [9] 袁 建, 鞠兴荣, 汪海峰, 等. 茶叶中有害金属元素的快速检测技术研究[J]. 食品科学, 2004, 25(11): 259-263.
YUAN Jian, JU Xing-rong, WANG Hai-feng, et al. Studies on techniques of rapid determining heavy metals in tea-leaves[J]. *Food Science*, 2004, 25(11): 259-263.
- [10] 宋黎军, 李春野, 谷仕敏. ICP-AES 法测定茶叶中 9 种金属元素[J]. 中国卫生检验杂志, 2004, 14(2): 195.
SONG Li-jun, LI Chun-ye, GU Shi-min. Used ICP-AES to determine the content of 9 metal elements in tea leaves[J]. *Chinese Journal of Health Laboratory Technology*, 2004, 14(2): 195.
- [11] 傅 明, 陈新焕, 杨万彪, 等. 微波消解 ICP-AES 法测定茶叶中铅、砷、铜、铁、锌、硒等 12 种元素的含量[J]. 食品科学, 2001, 22(11): 76-78.
FU Ming, CHEN Xin-huan, YANG Wan-biao, et al. Determination of arsenic, lead, iron, copper, selenium all together 12 elements in tea by ICP-AES with microwave clear up system[J]. *Food Science*, 2001, 22(11): 76-78.
- [12] 肖润林, 王久荣, 彭佩钦, 等. 长江流域丘陵茶园的生态问题研究[J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(3): 585-589.
XIAO Run-lin, WANG Jiu-rong, PENG Pei-qin, et al. Ecological problems in hilly tea plantations in the yangtze basin[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2005, 24(3): 585-589.
- [13] 成泽艳. 茶树根际微生物区系分析及生物菌肥的初步研制[D]. 四川: 四川农业大学, 2004.
CHENG Ze-yan. Study on rhizosphere microflora and biofertilizer of tea[D]. Sichuan: Sichuan Agricultural University, 2004.
- [14] Chenery E A. A preliminary study of aluminum the tea bush[J]. *Plant and Soil*, 1955(6): 174-200.
- [15] 叶志鸿, 黄铭洪, 谢正苗. 铝超积累植物和铝排斥植物吸收和累积铝的机理[J]. 生态学报, 2002(10): 1653-1659.
YE Zhi-hong, HUANG Ming-hong, XIE Zheng-miao. Mechanisms for aluminum uptake and accumulation by aluminum excluders and hyper-accumulators[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2002(10): 1653-1659.
- [16] Owour P O, Cheruiyot D K A. Effects of nitrogen fertilizers on the aluminum content of mature tea leaf and extractable aluminum in the soil[J]. *Plant and Soil*, 1989(119): 342-345.
- [17] 谢忠雷, 郭 平, 刘 鹏, 等. 茶园土壤锰的形态分布及其影响因素[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(2): 645-650.
XIE Zhong-lei, GUO Ping, LIU Peng, et al. Fractionation and its affecting factors of manganese in tea garden soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(2): 645-650.
- [18] 高绪评, 王 萍. 茶叶对某些金属元素的富集[J]. 植物资源与环境, 1998, 7(3): 62.
GAO Xu-ping, WANG Ping. Accumulation of certain metal elements in tea[J]. *Plant Resources and Environment*, 1998, 7(3): 62.
- [19] Song M, Liu Y. Effect of biogeochemical cycle in tea garden on the soil acidification[J]. *Journal of Tea Science*, 1990, 10(2): 19-26.
- [20] Ding R X, Huang X A. Biogeochemical cycle of aluminium and fluorine in a tea garden soil system and its relationship to soil acidification[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1991, 28(3): 229-236.
- [21] 林建明, 杨芑原, 王小如, 等. 茶水中多元素化学形态的同时分析[J]. 分析实验室, 1994, 13(3): 6-9.
LIN Jian-ming, YANG Peng-yuan, WANG Xiao-ru, et al. Simultaneous analysis of multi-element apications in tea extract [J]. *Analysis Laboratory*, 1994, 13(3): 6-9.
- [22] 黄志勇, 经媛元, 杨妙峰, 等. ICP-MS 测定茶叶中微量元素含量及其溶出特性的研究[J]. 厦门大学学报(自然版), 2003(5): 621-625.
HUANG Zhi-yong, JING Yuan-yuan, YANG Miao-feng, et al. Investigation of elemental concentration and extraction rate of tea by ICP-MS[J]. *Journal of Xiamen University(Natural Science)*, 2003(5): 621-625.
- [23] 广西环境保护科学研究所. 土壤背景值研究方法 & 广西土壤背景值[M]. 南宁: 广西科学技术出版, 1992.
Guangxi Environmental Research Institute. Research methodology and soil background value in Guangxi[M]. Nanning: Guangxi Science and Technology Press, 1992.
- [24] Salt E D, Blaylock M B, Kumar NPBA, et al. A novel strategy for the removal of toxic metals from the environment using plants Biotechnology[J]. *Phytoremediation*, 1995(13): 468-474.
- [25] 陈宗懋. 茶叶中的锰及其存在形态[J]. 中国茶叶, 1998, 6.
CHEN Zong-mao. Manganese and its speciation in tea leaf[J]. *Chinese Tea*, 1998, 6.
- [26] 任乃林, 李 丹, 黄钦莲. 凤凰茶中微量金属元素的测定[J]. 光谱实验室, 2005, 22(1): 137-139.
REN Nai-lin, LI Dan, HUANG Qin-lian. Determination of trace metal elements in Fenghuang tea[J]. *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*, 2005, 22(1): 137-139.
- [27] 赵晓宇, 李海蓉, 冯福建, 等. 我国主要砖茶中 F Al 等元素含量及其影响因素分析[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(3): 1040-1044.
ZHAO Xiao-yu, LI Hai-rong, FENG Fu-jian, et al. Analysis of F, Al, Mn, Zn, Fe, Cu, Ca and Mg concentrations in brick-teas from main producing areas in China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(3): 1040-1044.
- [28] Li M S, Luo Y P, Su Z Y. Heavy metal concentrations in soils and plant accumulation in a restored manganese mineland in Guangxi, South China[J]. *Environmental Pollution*, 2007(147): 168-175.
- [29] Gerber G B, Leonard A, Hantson Ph. Carcinogenicity, mutagenicity and teratogenicity of manganese compounds[J]. *Critical Rev Oncology Hematology*, 2002(42): 25-34.