

杨如意, 杨程, 石晓菁, 等. 硒镉高背景区茶叶中硒和砷、汞、镉的积累与浸出特征研究[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(9): 2023–2030.

YANG Ru-yi, YANG Cheng, SHI Xiao-jing, et al. Selenium, arsenic, mercury and cadmium in tea leaves and infusion of a green tea grown in an area with a high geological background of selenium and cadmium[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(9): 2023–2030.

硒镉高背景区茶叶中硒和砷、汞、镉的积累与浸出特征研究

杨如意^{1,2}, 杨程¹, 石晓菁¹, 张梦婷¹, 高业能¹

(1. 安徽师范大学环境科学与工程学院, 安徽 芜湖 241002; 2. 安徽省水土污染治理与修复工程实验室, 安徽 芜湖 241002)

摘要:为阐明地质高背景区微量元素的生物地球化学循环, 以及其在农作物中的积累和潜在健康风险, 探讨了硒镉高背景区茶叶中硒、砷、汞、镉4种微量元素的积累特征, 分析了采集时间、叶片成熟度、炒制温度对微量元素含量的影响; 以硒的最大浸出量为参考, 研究了富硒茶最佳的冲泡条件, 并对4种微量元素的浸出特征和健康风险进行了评价。结果表明, 所有茶园土壤均达到高硒水平, 其中46.67%的土壤硒过量。镉的含量远超土壤风险筛选值, 且57.31%为可交换态。所有茶叶均达到富硒茶标准, 而砷、汞、镉未出现超标。土壤硒对茶叶中重金属的积累没有明显的拮抗作用, 反而会促进汞的积累。高温炒制导致茶叶中63.51%的硒损失, 而采集时间和叶片成熟度对茶叶中砷、汞、镉的含量有显著影响。硒的浸出主要受冲泡温度和次数影响, 最高仅有26.06%的硒能进入茶汤; 砷主要受冲泡次数和时间影响, 而汞主要受冲泡温度影响。茶汤中硒、砷、汞、镉的浸出量很低, 目标危害系数远小于1, 没有明显的健康风险。研究表明, 地质高背景区微量元素在茶叶中的积累特征及相关的健康风险与人为污染区存在较大差异。

关键词:富硒土壤; 重金属; 浸出; 健康风险; 茶叶

中图分类号: X503.23 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2019)09-2023-08 doi:10.11654/jaes.2019-0258

Selenium, arsenic, mercury and cadmium in tea leaves and infusion of a green tea grown in an area with a high geological background of selenium and cadmium

YANG Ru-yi^{1,2}, YANG Cheng¹, SHI Xiao-jing¹, ZHANG Meng-ting¹, GAO Ye-neng¹

(1. School of Environmental Science and Engineering, Anhui Normal University, Wuhu 241002, China; 2. Anhui Provincial Engineering Laboratory of Water and Soil Pollution Control and Remediation, Wuhu 241002, China)

Abstract: It is very important to highlight the biogeochemical cycle of trace elements and their accumulation in crops and potential health risks in high geological background areas. The accumulation of selenium (Se), arsenic (As), mercury (Hg) and cadmium (Cd) in tea leaves was investigated and the impacts of harvest season, leaf maturity and drying temperature on the concentrations of these trace elements were analyzed. The optimal tea making conditions were obtained based on the maximum leaching of Se in the infusion, and the leaching characteristics of 4 trace elements and associated health risks were evaluated. The results showed that soil Se ranged from high to excessive (46.67%) according to the landscape ecological background value of Se in China. The concentration of Cd in the soil was much higher than the risk screening value and the proportion of acid exchangeable Cd species was 57.31%. Tea samples were recognized as Se-rich tea and contained normal amounts of As, Hg and Cd, according to the national standards of China. Soil Se did not have any antagonistic effect on

收稿日期: 2019-03-09 录用日期: 2019-05-28

作者简介: 杨如意(1979—), 男, 安徽怀远人, 博士, 主要从事土壤重金属污染及生态修复研究。E-mail: yangruiyi@mail.ahnu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(41771355); 安徽省自然科学基金面上项目(1508085SMC211); 污染控制与资源化研究国家重点实验室开放基金项目(PCRRF18012)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China (41771355); The Natural Science Foundation of Anhui Provincial, China (1508085SMC211); The Open Project of the State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse (PCRRF18012)

the accumulation of toxic metals. On the contrary, it was positively correlated with Hg concentration in the tea leaves. A high-temperature for drying resulted in a 63.51% loss of foliar Se, while harvest season and leaf maturity exhibited significant effects on the concentrations of As, Hg and Cd. The leaching of Se was mainly controlled by temperature and brewing times and only 26.06% of Se was leached into the infusion under the optimal conditions. In contrast, As and Hg in the infusion were mainly subjected to brewing times, duration and temperature. There was no obvious health risk in the consumption of Se-rich tea in this study because all the target hazard quotients (THQ) were less than 1. The results indicated that the accumulation of trace elements in tea leaves and the associated health risks in a high geological background area were different from those in polluted areas.

Keywords: Se-rich soil; heavy metal; leaching; health risk; tea leaves

茶居于全球三大非酒精饮料之首,饮茶对人类健康有多重益处。大量研究发现,茶叶中的多酚、多糖等物质具有抗炎、抗氧化、抗肿瘤等多种功效^[1-2]。然而,茶叶的品质会受到产地环境、生产工艺、存贮和运输条件的显著影响。茶叶中的重金属^[3]、氟化物^[4]、持久性有机污染物^[5]、杀虫剂^[6]等残留超标会对饮用者的健康产生威胁。硒是人体必需的微量元素之一,硒的生物学功能和对人体健康的重要作用近年来正受到越来越广泛的关注^[7]。研究表明,施硒不仅可以提高茶叶产量、改善品质^[8],而且能够提高茶叶的抗氧化^[9]和抗肿瘤功能^[10]、增强对肝损伤的保护作用^[11]。此外,近年来发现在土壤-水稻系统中硒与砷、汞、镉、锑等重金属之间存在明显的拮抗作用^[12-15],这种现象在其他谷物^[16]、蔬菜^[17]和水果^[18]中也同样存在。但是,硒能否减少茶叶对重金属的积累,进而降低其健康风险,目前尚无相关研究报道。由于硒通常与重金属伴生,因此无论硒是来自于天然富硒土壤还是外源人工添加,均有可能增加茶叶积累重金属的风险。

另外,硒摄入过量也会引起硒中毒。因此,阐明富硒茶中硒和重金属的积累与浸出特征,对于有效降低饮用富硒茶带来的健康风险十分必要。

本研究从安徽省石台县的一处硒镉地质高背景区采集了土壤和茶叶样品,主要研究目的包括:(1)分析土壤中硒、砷、汞、镉的存在形态,在茶叶中的积累特征,以及两者的相关性;(2)研究采茶时间、茶叶成熟度和炒制温度对茶叶中硒和重金属含量的影响;(3)研究最佳的富硒茶冲泡条件,以及该条件下硒和重金属的浸出特征和健康风险。本研究结果对阐明地质高背景区微量元素的生物地球化学循环,以及在农作物中的积累和潜在健康风险具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

采样点(30°01′20.5″~30°02′39.48″N, 117°17′16.66″~117°22′34.46″E)位于安徽省池州市石台县仙寓镇大山村的富硒茶园(图1)。该地属亚热带湿

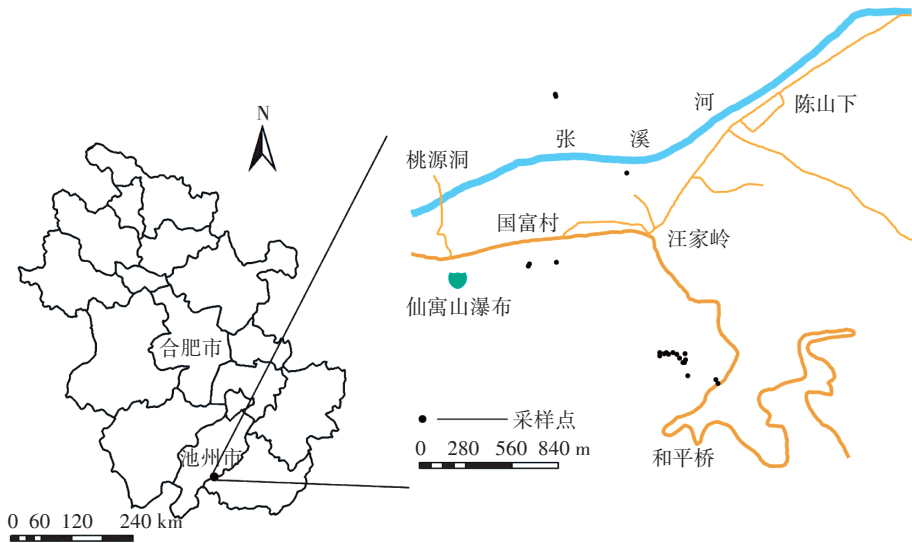


图1 采样点位置

Figure 1 The location of study site

润季风气候,年平均气温 16 ℃,平均降雨量 1 626.4 mm,蒸发量 1 256.2 mm。气温和降雨季节变化明显,最低和最高气温出现在 1 月和 7 月,分别为 3.5 ℃ 和 27.9 ℃。大部分(71%)降雨集中在 4 月到 7 月,月平均降雨量在 57 mm(12 月)到 414 mm(6 月)。全年日照时间 1 704.4 h,无霜期 234 d。

采样点位于黄山风景区西面约 70 km,是皖南山区主要产茶区之一。石台县是我国除湖北恩施州和陕西紫阳县以外的第三大天然富硒区。与其他两地一样,石台县土壤中的硒主要来源于寒武系荷塘组的石煤层^[9],其土壤类型属黄棕壤。大山村位于石台县的富硒核心区,也是国际硒研究学会(International Society for Se Research)的研究基地之一,2012 年石台富硒茶被授予“中国地理标志产品”称号。

1.2 土壤与茶叶采集

茶园海拔为 200~350 m,坡度 45~60°。2016 年 9 月(非采茶期),从 10 个分散的茶园共采集 30 份成对的土壤和茶叶样品。每个茶园随机设置 3 个样方(2 m×2 m),采集 3 份土壤样品(0~20 cm),每份约 450 g。同时,分别采集约 100 g 顶芽(一芽二叶)和 150 g 成熟叶。样品采集后立即带回实验室,采样点位置用 GPS 进行定位。

2017 年 4 月(采茶期),采用同样的方法采集同一株茶树的顶芽和成熟叶,分析采茶时间对茶叶中硒和重金属含量的影响。

1.3 土壤化学性质测定及元素分析

土壤样品风干后用研钵磨碎,分别过 10 目与 100 目筛,室温保存、备用。新鲜的茶叶嫩芽一部分 85 ℃ 杀青 30 min,60 ℃ 烘干;另一部分按照当地富硒茶的制作工艺进行加工,主要工序包括:摊青(含水量 70%~75%)、炒青(220~260 ℃)、冷却(室温)、理条(110~120 ℃,含水量 30%~40%)、烘干(毛火,90~120 ℃,含水量 20%~30%;足火,80~90 ℃,含水量≤6.5%)、摊凉等。成熟叶全部 85 ℃ 杀青 30 min,60 ℃ 烘干至恒质量。所有茶叶样品均研磨成细粉,过 40 目筛,室温干燥保存。

土壤 pH 值采用 1 mol·L⁻¹ 的 KCl 制成水、土混合液(土:溶液=1:2.5),pH 计测定。氧化还原电位(Eh)采用铂电极直接测定法测定。有机质采用 K₂Cr₂O₇-H₂SO₄ 稀释热法测定^[20]。土壤总磷采用 H₂SO₄-HClO₄ 消解,钼铵蓝比色法测定^[21]。土壤速效钾采用醋酸铵浸提,火焰原子吸收分光光度计(AA-6650,岛津,日本)测定^[20]。

土壤中的硒、汞、砷含量按照《土壤和沉积物 汞、砷、硒、铋、锑的测定》(HJ 680—2013)进行测定;土壤中的镉含量按照《土壤质量 铅、镉的测定》(GB/T 17141—1997)进行测定;茶叶中硒、汞、砷、镉的含量分别按《食品安全国家标准 食品中硒的测定》(GB 5009.93—2017)、《食品安全国家标准 食品中总汞及有机汞的测定》(GB 5009.17—2014)、《食品安全国家标准 食品中总砷及无机砷的测定》(GB 5009.11—2014)和《食品安全国家标准 食品中镉的测定》(GB 5009.15—2014)等标准方法进行测定。

采用改进的 BCR 连续提取法分析土壤中硒、汞、砷、镉的化学形态^[22],采用原子荧光或原子吸收分光光度法测定其含量。

1.4 富硒茶冲泡条件的优化

以冲泡时间、温度和次数 3 个条件设计混合正交试验,茶叶的用量为 0.5 g,冲泡用水量为 25 mL(W/V, 1:50)。冲泡时间分别为 0.5、3、5、10 min 和 15 min;温度分别为 100、95、90、85 ℃ 和 80 ℃;次数分别为 1、2 次和 3 次。正交试验共计 25 个组合,茶汤中硒和重金属的测定方法同 1.3。

1.5 质量控制

硒、砷、汞和镉的标准溶液购自北京坛墨质检科技有限公司,4 ℃ 冰箱保存备用。黄棕壤(GBW07405, GSS-5)和灌木枝叶(GBW07603, GSV-2)标准物质购自国家标准物质研究中心。实验用水为超纯水,试剂均为优级纯。

1.6 数据分析

采用单因子指数法(公式 1)评价土壤重金属背景值超标情况。

$$P_i = \frac{C_i}{S_i} \quad (1)$$

式中: P_i 为污染物 i 的单因子指数; C_i 为污染物 i 的背景值; S_i 为污染物 i 的风险筛选值,依据《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018)。

对土壤理化性质和重金属含量(总量和形态)进行 Pearson 相关分析。采用独立样本 t 检验分析采集时间、叶片成熟度、炒制温度 3 个因子对茶叶中硒、砷、汞、镉的影响。富硒茶最佳冲泡条件采用正交试验设计,利用多因素方差分析(MNOVA)研究冲泡时间、次数和温度的影响。

通过以下两个公式计算饮用富硒茶产生的重金属暴露量:

$$EDI = \frac{LC \times TC}{BW} \tag{2}$$

式中:EDI(Established daily intake)为日均摄入量;LC(Leaching concentration)为茶汤中重金属的浸出含量,mg·kg⁻¹;TC(Tea consumption)为日均茶叶消费量,按11.4 g·人⁻¹·d⁻¹计;BW为人均体重,成人按63.7 kg计^[23]。目标危害系数THQ(Target hazard quotient)表征茶汤中硒、砷、汞的长期暴露风险,用公式(3)计算:

$$THQ = \frac{EF \times ED \times EDI}{RfD \times AT} \times 10^{-3} \tag{3}$$

式中:EF为暴露频率(Exposure frequency),365 d·a⁻¹;ED为暴露时长(Exposure duration),按70年计;RfD为美国环保局(USEPA)建议的硒、砷、甲基汞经口暴露的参考剂量,分别为5×10⁻³、3×10⁻⁴、1×10⁻⁴ mg·kg⁻¹·d⁻¹;AT为非致癌暴露的平均时间,365 d·a⁻¹×70 a;10⁻³为单位转换因子。THQ大于1表示健康风险高。

所有统计分析均由SPSS软件(V.20.0, SPSS, Inc., Chicago, USA)完成,显著性水平分别为P<0.05和P<0.01。

2 结果与分析

2.1 土壤化学性质和重金属含量

如表1所示,土壤pH为3.78~5.02,平均值4.10,低于茶树生长最适宜的pH范围(4.5~6.0)。土壤有机质达42.23 g·kg⁻¹,含量丰富。氧化还原电位为356.63 mV,土壤通气性良好。土壤总硒为0.90~9.93 mg·kg⁻¹,平均值3.60 mg·kg⁻¹,数据空间变异较大。根据我国表层土壤中硒元素的生态景观阈值^[24],53.33%

的土壤样品硒含量达到高硒水平(0.40~3.00 mg·kg⁻¹),46.67%的土壤样品硒过量(>3.00 mg·kg⁻¹)。土壤砷、汞总量均低于GB 15618—2018中的土壤污染风险筛选值,P_i分别为0.43和0.058。但是,土壤总镉含量达1.35 mg·kg⁻¹,P_i为4.5,所有样点均远高于风险筛选值,其中8个样点高于风险管控值(1.5 mg·kg⁻¹)。

土壤中微量元素形态差异较大。硒主要以残渣态为主,占50.44%,其次为可交换态,占17.54%;砷以残渣态和可氧化态为主,占87.42%,可交换态仅占1.54%;汞以可氧化态和残渣态为主,占79.80%,可交换态仅为0.51%;而镉的可交换态占总量的比例高达57.31%,表明此茶园土壤中镉的活性远高于其他3种重(类)金属。

土壤中硒、砷、汞、镉的总量和可交换态含量与土壤pH、Eh、有机质之间均没有显著相关性(P>0.05);可交换态汞、镉与其总量之间呈显著正相关(P<0.05),但可交换态硒、砷与总硒、总砷之间并无显著相关性;总硒、可交换态硒与砷、汞、镉的总量和可交换态含量之间也不存在显著相关性。

2.2 采样时间、叶片成熟度和炒制温度对茶叶中硒和重金属含量的影响

从表2中可以看出,清明采集的茶叶顶芽60℃烘干处理,硒含量为0.88 mg·kg⁻¹,满足《富硒茶》(NY/T 600—2002)标准(0.25~4.00 mg·kg⁻¹)。春茶在60℃烘干条件下,茶叶对硒、砷、汞、镉的富集系数分别为0.24、0.02、0.26和0.08,均低于1。对照《茶叶中铬、镉、汞、砷及氟化物限量》(NY 659—2003)相关标准,

表1 土壤化学性质和重金属含量(n=30)
Table 1 Soil chemical properties and heavy metal concentrations (n=30)

项目 Items	平均值±标准误差 Mean±SE	范围 Range	回收率 Recovery/%	变异系数 Coefficient of variation/%
pH	4.10±0.05	3.78~5.02		7.07
氧化还原电位 Eh/mV	356.63±4.51	308.00~416.00		6.92
有机质 OM/g·kg ⁻¹	42.23±1.48	29.46~59.44		19.20
总磷 TP/g·kg ⁻¹	0.48±0.02	0.29~0.75		27.08
有效钾 AK/mg·kg ⁻¹	53.86±5.85	10.48~141.75		59.54
Se/mg·kg ⁻¹	3.60±0.45	0.90~9.93	91.00~95.09	68.61
可交换态硒 ESe/mg·kg ⁻¹	0.63±0.09	0.31~0.77		32.96
As/mg·kg ⁻¹	17.06±0.86	7.36~25.78	96.97~100.95	27.73
可交换态砷 EAs/mg·kg ⁻¹	0.26±0.01	0.23~0.28		10.09
Hg/mg·kg ⁻¹	0.076±0.006	0.033~0.165	91.21~107.38	44.74
可交换态汞 EHg/mg·kg ⁻¹	0.000 39±0.000 02	0.000 35~0.000 42		8.41
Cd/mg·kg ⁻¹	1.35±0.03	0.95~1.73	99.14~110.49	14.07
可交换态镉 ECd/mg·kg ⁻¹	0.77±0.02	0.73~0.82		4.19

本研究茶叶中砷、汞、镉均未超标。土壤总硒与春茶(烘干)的硒、汞含量极显著正相关($P<0.01$),与砷、镉含量呈负相关,但未达到显著水平。

样品采集时间、叶片成熟度、炒制温度等3个因子对茶叶中硒和重金属含量的影响有明显差异。秋季采集时,茶叶中积累的硒没有明显变化,镉的含量下降了54.55%,但是砷和汞含量均显著增加,尤其是砷含量,增加了1.86倍。而同在清明采集的成熟叶片中硒的含量与嫩芽相比没有明显变化,但是砷、镉含量显著增加,其中砷增加了4.36倍,汞含量则显著下降。高温炒制使茶叶中硒的含量明显降低,而其他3种重金属的含量没有明显变化。

2.3 富硒茶冲泡条件的优化

冲泡后,富硒茶茶汤中的镉含量均低于检出限。多因素方差分析结果表明,校正模型对硒、砷、汞3种元素的 P 值均小于0.01,模型极显著,对茶汤中硒、砷、汞含量变化的解释能力分别为80.2%、87.8%和93.8%。如表3所示,冲泡温度和次数均对硒的浸出有极显著影响($P<0.01$),但冲泡时间的影响不明显($P>0.05$)。硒的浸出受温度影响最大,其次是冲泡次数,最佳的冲泡条件是100℃、冲泡1次、时间10 min,此时浸出量可达0.083 mg·kg⁻¹(浸出率为26.06%),此条件下砷和汞的浸出量分别为0.056 mg·kg⁻¹和0.002 mg·kg⁻¹。

2.4 茶叶中重金属的健康风险

由于茶汤中镉的浸出量低于检出限,因此仅计算茶汤中硒、砷、汞的EDI和THQ。从结果可以看出(表4),成人通过饮茶摄入硒、砷、汞的EDI分别为1.07×10⁻²、6.46×10⁻³和2.43×10⁻⁴ μg·kg⁻¹·d⁻¹。按照FAO/WHO设定的硒、无机砷、甲基汞的PTMI(Provisional tolerable monthly intake)或PTWI(Provisional tolerable

表3 冲泡温度、次数和时间对茶汤中硒、砷、汞浸出量的影响
Table 3 The effect of brewing temperature, times and duration on the concentrations of selenium(Se), arsenic(As) and mercury

主效应 Main effect	(Hg) in the infusion					
	硒含量 Se concentration		砷含量 As concentration		汞含量 Hg concentration	
	F	P	F	P	F	P
温度 Temperature	8.021	0.001	2.727	0.072	50.750	<0.001
次数 Brewing times	7.676	0.006	19.381	<0.001	2.222	0.133
时间 Duration	2.356	0.104	12.683	<0.001	1.167	0.367

表4 茶汤中硒、砷、汞的日均摄入量 and 目标危害系数
Table 4 The established daily intake(EDI) and target hazard quotient (THQ) of selenium (Se), arsenic (As) and mercury

元素 Elements		平均值±标准误差 Mean±SE	范围 Range
硒 Se	EDI /10 ⁻² μg·kg ⁻¹ ·d ⁻¹	1.07±0.05	0.75~1.49
	THQ /10 ⁻³	2.14±0.10	1.50~2.98
砷 As	EDI /10 ⁻³ μg·kg ⁻¹ ·d ⁻¹	6.46±0.38	1.79~10.02
	THQ /10 ⁻²	2.15±0.13	0.60~3.34
汞 Hg	EDI /10 ⁻⁴ μg·kg ⁻¹ ·d ⁻¹	2.43±0.20	0~3.58
	THQ /10 ⁻³	2.43±0.20	0~3.58

weekly intake)可计算出每日耐受摄入量TDI(Tolerable daily intake)分别为6.28、2.1、0.23 μg·kg⁻¹·d⁻¹。可见茶汤中的硒、砷和汞远低于其TDI,较为安全。THQ的排序为砷>汞>硒,但THQ值均远小于1,表明不存在明显的健康风险。

3 讨论

产地环境质量是决定农产品品质的关键因素之一。我国耕地土壤污染严重,点位超标率达19.4%,

表2 采样时间、叶片成熟度和炒制温度对茶叶中硒、砷、汞、镉含量的影响(n=30)

Table 2 The concentrations of selenium(Se), arsenic (As), mercury (Hg) and cadmium(Cd) in tea leaves as functions of harvest season, leaf maturity and drying temperature(n=30)

变量 Variables	含量 Concentration/mg·kg ⁻¹			
	Se	As	Hg	Cd
春茶(顶芽,60℃烘干) Tender tea leaves collected in spring and oven-dried	0.88±0.15	0.28±0.03	0.020±0.001	0.11±0.01
采集时间 Harvest season (autumn)	0.74±0.15	0.80±0.09**	0.029±0.001**	0.05±0.00**
叶片成熟度 Leaf maturity (mature)	0.98±0.14	1.50±0.04**	0.011±0.001**	0.14±0.01*
炒制温度 Drying temperature (pan-fired)	0.27±0.09**	0.27±0.05	0.018±0.001	0.10±0.01

注:*表示处理之间有显著差异($P<0.05$);**表示处理之间有极显著差异($P<0.01$)。3种处理均与60℃烘干的春茶进行t检验分析。
Note: *Indicates significant differences between treatments ($P<0.05$); **Indicates very significant differences between treatments ($P<0.01$). Independent samples t-test was only conducted between the tender tea leaves collected in spring and oven-dried at 60℃ and other three treatments.

以重金属为代表的无机污染尤为突出。近年来,采矿、施肥等人类活动引起的重金属污染问题引起了国内外广泛关注。但是,地质高背景区土壤中的重金属受自然过程和人为过程的共同影响,其迁移、转化、富集特征与机制,以及相关的健康效应与人为污染区存在明显区别。因此,研究这类区域重金属在农作物中的富集作用和潜在的健康风险对于选择合适的作物类型、保障食品安全都具有重要意义。

3.1 硒地质高背景区硒和砷、汞、镉在茶叶中的富集特征

石台县大山村是国内发现的典型硒高背景区,土壤中的硒主要来源于黑色岩系中的炭质页岩^[19]。本研究发现,该地茶园土壤均达到富硒水平,总硒远高于江苏省的茶园土壤^[25],且有46.67%的土壤样品存在硒过量问题,但可交换态硒的占比仅为17.54%。硒的形态差异大也可能与使用的提取方法和提取剂不同有关。土壤中镉的背景值远超过《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018)中的土壤污染风险筛选值,这与邻近的浙西地区和我国西南地区广泛分布的黑色岩系的特征一致^[26-27]。镉的可交换态高达57.31%,在作物中富集的风险很大。无论黑色岩系风化土壤还是普通茶园土壤,镉的生物有效性都很高,这可能与我国南方土壤pH普遍较低、离子交换态镉的占比高有关^[28]。但是,本研究中镉的可交换态含量与土壤pH、Eh和有机质的相关性均不显著,这与该地水稻土的情况也有明显差异。影响镉形态的关键环境因子还需进一步研究。

土壤硒对茶叶中硒和汞的富集有促进作用,对砷和镉的积累无明显拮抗现象。硒与重金属元素的相互作用与双方的含量、形态,进入土壤和作物的方式,以及作物类型可能都有关系^[29-30]。因此,虽然本研究没有发现硒能够降低砷、汞、镉3种重金属的积累,但并不能说明添加外源硒没有拮抗重金属的作用。茶叶中硒的含量较适宜,3种有毒重金属也均未出现超标。虽然,土壤中镉的背景值和有效性很高,但茶叶对镉的富集能力远低于水稻和叶类蔬菜^[27,29]。茶叶加工过程中高温炒制会导致大量的硒损失,比例高达63.51%,表明硒对高温十分敏感,而其他3种重金属无明显变化。因此,在不影响茶叶品质的前提下可以考虑适当精简加工程序,降低炒制温度。采集时间和叶片成熟度对茶叶中砷、汞、镉的含量均有显著影响,但变化规律有所差异。砷和汞在秋季茶树生长速度

较慢时积累量较高,而镉与此相反;成熟叶积累的砷和镉显著高于顶芽,而汞却更易于在顶芽中积累。这些规律对于重金属背景值较高或中低度污染区保障茶叶的食品安全具有一定的指导意义。

3.2 硒地质高背景区茶叶中硒和砷、汞、镉的浸出特征和健康风险

茶叶与水稻不同,只有在冲泡过程中进入茶汤的硒和重金属才可能对人体健康产生影响。稻米中硒90%以上以硒代蛋氨酸(SeMet)等有机硒形式存在^[31],茶叶中也主要是有机硒,但比例低于水稻^[32]。高温炒制导致茶叶中硒大量损失可能跟硒的赋存形态有关;同时,这也可能对冲泡过程中硒的浸出量产生明显影响。冲泡温度和次数对硒浸出的影响十分明显,温度越高浸出量越大,而随着冲泡次数的增加,硒的浸出量快速降低。研究表明,在最佳的冲泡条件下,茶叶中最高只有26.06%的硒能进入茶汤,高于Chen等^[32]获得的结果(18.3%),但是两项研究中所使用的浸提方法有差异。与硒不同,砷主要受冲泡次数和时间影响,而汞主要受冲泡温度影响,其最大浸出量分别为 $0.056 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $0.002 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。本研究中,镉的浸出量低于检出限,这与前人的研究结果有明显不同,可能与镉在茶叶中的结合形态有关。

本研究以硒和重金属在茶汤中的浸出量为依据,计算了EDI和THQ。结果表明,所有元素的EDI均远低于FAO/WHO设定的耐受值,THQ均小于1,无明显健康风险。这比此前以茶叶中重金属含量为基础得到的结果更加准确。但是,目前关于茶叶中重金属赋存形态和毒理的相关研究还很少。USEPA和FAO/WHO只设定了甲基汞的RfD和无机砷的TDI值(2011年已被撤消),上述情况会对计算结果和结论的可靠性有较大影响。另外,进入消化系统的重金属也并不能全部被机体所吸收,因此利用体外胃肠道消化模拟系统分析重金属的生物可给性(Bioaccessibility)对于准确预测其健康风险十分必要^[33]。

4 结论

(1)研究点茶园土壤硒镉背景值高,茶叶均达到富硒茶标准,砷、汞、镉未出现超标现象。土壤硒与茶叶中硒和汞的含量极显著正相关,对砷、镉的积累无拮抗作用。

(2)高温炒制导致茶叶中63.51%的硒损失。秋季采集时,茶叶中镉的含量下降了54.55%,但砷和汞含量均显著增加。成熟叶片中砷、镉含量显著增加,

汞含量则显著下降。

(3)茶叶中硒的浸出主要受冲泡温度和次数影响,最大浸出量为 $0.083 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,浸出率为26.06%。

(4)富硒茶硒、砷、汞、镉的EDI均低于TDI值,THQ远小于1,无明显健康风险。

参考文献:

- [1] Zhang X B, Dai C L, You Y Y, et al. Tea regimen, a comprehensive assessment of antioxidant and antitumor activities of tea extract produced by Tie Guanyin hybridization[J]. *RSC Advances*, 2018, 8(21): 11305–11315.
- [2] Xing L J, Zhang H, Qi R L, et al. Recent advances in the understanding of the health benefits and molecular mechanisms associated with green tea polyphenols[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2019, 67(4): 1029–1043.
- [3] de Oliveira L M, Das S, Da Silva E B, et al. Metal concentrations in traditional and herbal teas and their potential risks to human health[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 633: 649–657.
- [4] Miri M, Bhatnagar A, Mahdavi Y, et al. Probabilistic risk assessment of exposure to fluoride in most consumed brands of tea in the Middle East [J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2018, 115: 267–272.
- [5] Zachara A, Galkowska D, Juszczak L. Contamination of tea and tea infusion with polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2018, 15(1): 45.
- [6] Tong M M, Gao W J, Jiao M T, et al. Uptake, translocation, metabolism, and distribution of glyphosate in nontarget tea plant (*Camellia sinensis* L.) [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2017, 65(35): 7638–7646.
- [7] Winkel L H E, Johnson C A, Lenz M, et al. Environmental selenium research: From microscopic processes to global understanding[J]. *Environmental Science and Technology*, 2012, 46(2): 571–579.
- [8] Hu Q H, Xu J, Pang G X. Effect of selenium on the yield and quality of green tea leaves harvested in early spring[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2003, 51(11): 3379–3381.
- [9] Molan A L. Antioxidant and prebiotic activities of selenium-containing green tea[J]. *Nutrition*, 2013, 29(2): 476–477.
- [10] He N W, Shi X L, Zhao Y, et al. Inhibitory effects and molecular mechanisms of selenium-containing tea polysaccharides on human breast cancer MCF-7 cells[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2013, 61(3): 579–588.
- [11] Yu J, Yang J, Li M Z, et al. Protective effects of Chinese Fenggang zinc selenium tea on metabolic syndrome in high-sucrose-high-fat diet-induced obese rats[J]. *Scientific Reports*, 2018, 8: 3528.
- [12] Kumar A, Singh R P, Singh P K, et al. Selenium ameliorates arsenic induced oxidative stress through modulation of antioxidant enzymes and thiols in rice (*Oryza sativa* L.) [J]. *Ecotoxicology*, 2014, 23(7): 1153–1163.
- [13] Wang Y J, Dang F, Evans R D, et al. Mechanistic understanding of MeHg-Se antagonism in soil-rice systems: The key role of antagonism in soil[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 19477.
- [14] Wan Y N, Yu Y, Wang Q, et al. Cadmium uptake dynamics and translocation in rice seedling: Influence of different forms of selenium[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2016, 133: 127–134.
- [15] Ding Y Z, Wang R G, Guo J K, et al. The effect of selenium on the subcellular distribution of antimony to regulate the toxicity of antimony in paddy soil[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(7): 5111–5123.
- [16] An Z Z, Suo L N, Zhao L P, et al. Effects of selenium on uptake and distribution of trace elements and heavy metals in millet[J]. *Fresenius Environmental Bulletin*, 2017, 26(8): 5037–5040.
- [17] He P P, Lv X Z, Wang G Y. Effects of Se and Zn supplementation on the antagonism against Pb and Cd in vegetables[J]. *Environmental International*, 2004, 30(2): 167–172.
- [18] Zhang H X, Rui Y K. Determination of heavy metals and trace elements in selenium-enriched cherry fruit by ICP-MS[J]. *Asian Journal of Chemistry*, 2013, 25(16): 9413–9414.
- [19] Yuan L X, Zhu Y Y, Lin Z Q, et al. A novel selenocystine-accumulating plant in selenium-mine drainage area in Enshi, China[J]. *PLoS One*, 2013, 8: e65615.
- [20] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000: 373–375. BAO Shi-dan. Method of soil chemistry analysis[M]. Beijing: Chinese Agriculture Science and Technology Publishers, 2000: 373–375.
- [21] Olsen S R, Sommers L E. Phosphorus[M]//Page A L, Miller R H, Keeney D R (Eds.). Methods of soil analysis: Chemical and microbiological properties. 2nd ed. American Society of Agronomy, Inc., Wisconsin, 1982: 1159.
- [22] Pérez-Moreno S M, Gázquez M J, Pérez-López R, et al. Validation of the BCR sequential extraction procedure for natural radionuclides[J]. *Chemosphere*, 2018, 198: 397–408.
- [23] Peng C Y, Zhu X H, Hou R Y, et al. Aluminum and heavy metal accumulation in tea leaves: An interplay of environmental and plant factors and an assessment of exposure risks to consumers[J]. *Journal of Food Science*, 2018, 83(4): 1165–1172.
- [24] 谭见安. 环境生命元素与克山病: 生态化学地理研究[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 1996. TAN Jian-an. Environmental life elements and Keshan disease: A study on ecological chemicoecography[M]. Beijing: Chinese Medicine Science and Technology Press, 1996.
- [25] 赵妍, 宗良纲, 曹丹, 等. 江苏省典型茶园土壤硒分布特性及其有效性研究[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(12): 2467–2474. ZHAO Yan, ZONG Liang-gang, CAO Dan, et al. Distribution and availability of selenium in typical tea garden of Jiangsu Province, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(12): 2467–2474.
- [26] 宋明义. 浙西地区下寒武统黑色岩系中硒与重金属的表生地球化学及环境效应[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2009. SONG Ming-yi. Environmental effects of selenium and heavy metals in the lower Cambrian black series of western Zhejiang Province, China[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2009.
- [27] 刘意章, 肖唐付, 熊燕, 等. 西南高镉地质背景区农田土壤与农作物的重金属富集特征[J]. 环境科学, 2019, 40(6): 2877–2884.

- LIU Yi-Zhang, XIAO Tang-fu, XIONG Yan, et al. Accumulation of heavy metals in agricultural soils and crops from an area with high geochemical background of cadmium, southwestern China[J]. *Environmental Science*, 2019, 40(6):2877-2884.
- [28] 叶宏萌, 李国平, 郑茂钟, 等. 武夷山茶园土壤汞、镉和砷形态及茶叶有效性特征[J]. 热带作物学报, 2016, 37(11):2094-2099.
- YE Hong-meng, LI Guo-ping, ZHENG Mao-zhong, et al. Fraction distribution and tea bioavailability of Hg, Cd, Se in soil from Wuyi-han tea garden[J]. *Chinese Journal of Tropical Crops*, 2016, 37(11):2094-2099.
- [29] Yang B B, Yang C, Shao Z Y, et al. Selenium (Se) does not reduce cadmium (Cd) uptake and translocation in rice (*Oryza sativa* L.) in naturally occurred Se-rich paddy fields with a high geological background of Cd[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2019, 103(1):127-132.
- [30] Wan Y N, Yu Y, Wang Q, et al. Cadmium uptake dynamics and translocation in rice seedlings: Influence of different forms of selenium[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2016, 133:127-134.
- [31] Sun S X, Lu X A, Williams P N, et al. Distribution and translocation of selenium from soil to grain and its speciation in paddy rice (*Oryza sativa* L.)[J]. *Environmental Sciences and Technology*, 2010, 44(17):6706-6711.
- [32] Chen S Z, Zhu S P, Lu D B. Solidified floating organic drop microextraction for speciation of selenium and its distribution in selenium-rich tea leaves and tea infusion by electrothermal vapourisation inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Food Chemistry*, 2015, 169:156-161.
- [33] Schmite B D P, Bitobrovec A, Hacke A C M, et al. In vitro bioaccessibility of Al, Cu, Cd, and Pb following simulated gastro-intestinal digestion and total content of these metals in different Brazilian brands of yerba mate tea[J]. *Food Chemistry*, 2019, 281:285-293.