

陕南茶园茶叶品质分析及重金属含量现状评估

赵佐平^{1,2}, 付 静^{1,2}, 岳思羽^{1,2}, 王 蒙^{1,2}, 王 琦^{1,2}, 刘智峰^{1,2},
汤 波^{1,2}, 同延安^{3*}

(1. 陕西理工大学化学与环境科学学院, 汉中 723001; 2. 秦巴生物资源与生态环境省部共建国家重点实验室, 汉中 723001;
3. 西北农林科技大学资源环境学院, 杨凌 712100)

摘 要: 为了解陕南茶园茶叶品质及茶园重金属含量现状, 以茶叶主产区为研究对象, 采集了 8 个县区 330 个茶园土壤样品, 测定分析了 pH 值和铅 (Pb)、锌 (Zn)、铜 (Cu)、铬 (Cr)、汞 (Hg)、砷 (As)、镉 (Cd) 等 7 种重金属含量; 同时测定分析了 33 个茶园茶叶品质及茶叶和浸出液中重金属含量。结果表明, 茶叶中茶多酚平均含量为 25.58%, 儿茶素平均总量为 20.74%, 茶氨酸含量均值为 2.45%, 游离氨基酸总量均值为 4.86%。茶叶中各重金属含量差异较大, Pb 为 0.04~2.65 mg/kg、Zn 为 34.82~55.38 mg/kg、Cu 为 3.18~20.16 mg/kg、Cr 为 0.09~4.89 mg/kg、Hg 为 0.02~0.30 mg/kg、As 为 0.66~1.16 mg/kg 和 Cd 为 0.02~0.19 mg/kg; 32 茶园茶叶符合《无公害食品茶叶》(NY5244—2004) 和 NY659—2003 标准, 33 个茶园茶叶 Cu 含量符合有机茶标准。浸出液中仅检测出 Zn、Cu 和 Cr, 平均浸出率分别为: 32.65%、24.96% 和 10.50%。土壤中重金属 Pb、Zn、Cu、Cr、Hg、As 和 Cd 的平均含量分别为 10.03、87.61、16.42、12.38、0.20、6.89 和 0.11 mg/kg, 综合潜在生态风险指数平均值为 95.4, 潜在生态风险较低。

关键词: 茶; 土壤; 重金属; 茶叶品质; 浸出液; 茶园

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2020.16.025

中图分类号: X53, X820.4

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2020)-16-0201-11

赵佐平, 付静, 岳思羽, 等. 陕南茶园茶叶品质分析及重金属含量现状评估[J]. 农业工程学报, 2020, 36(16): 201-211.

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2020.16.025 <http://www.tcsae.org>

Zhao Zuoping, Fu Jing, Yue Siyu, et al. Analysis of tea quality and assessment of heavy metal content status in tea plantations of southern Shaanxi Province, China[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2020, 36(16): 201-211. (in Chinese with English abstract) doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2020.16.025 <http://www.tcsae.org>

0 引 言

茶叶中含有的生化成分具有抗癌、消炎^[1-3], 驱除人体自由基^[4-5]、抗氧化等奇特的保健功能, 被誉为“东方文明的象征”^[6]。有研究证实茶叶中有 600 多种生化成分, 主要成分有茶多酚、儿茶素、游离氨基酸、茶氨酸、咖啡碱等营养物质。但不同品种, 不同种植基地茶叶中这些主要成分含量差异较大。

茶叶作为特殊的饮品植物, 生产时通常是茶树上采下的鲜叶不经洗涤直接加工, 与其他作物相比, 茶叶上的污染物残留水平会较高; 饮用时用水连续浸泡茶叶, 因此浸出的可能性较大。首先, 茶树本身为多年生常绿植物, 其叶片与其他一年生植物相比有更多的时间吸附和沉积空气中的污染物。其次, 茶树是一种能富集土壤和环境中的重金属的植物, 如果茶园土壤被污染, 污染物富集在叶片中, 连续浸泡后, 浸出污染物的可能性则较

大, 对人体健康则会造成潜在威胁。因此, 茶园土壤重金属含量, 茶叶的营养物质指标及茶叶浸泡后浸出液中矿质元素含量应引起关注。近年来, 有关茶园土壤肥力特征、理化性状和有益矿质元素对茶叶品质的影响等方面的报道较多^[7-8], 同时茶园土壤重金属污染问题也引起了更多关注^[9-10]。陈宗懋等^[10]研究发现, 茶树本身为多年生的常青植物, 其在土壤中富集重金属的能力比在相同条件下的其他植物具有更高的敏感性。当外源重金属进入茶园土壤时, 很难被微生物降解, 常在土壤环境中富集, 甚至转化成毒性更大的化合物^[11]。农业生产、化肥、农药的大量施用、污泥和动物粪便等有机肥的施用都会造成外源重金属进入土壤, 并使其含量富集升高。敖明等^[12]研究表明, 由于大量化肥和农药的施用, 土壤中镉 (Cd) 和铅 (Pb) 的含量都有可能增加。

综上, 茶叶作为特殊的饮品植物, 如果产地环境被污染, 或污染物存在于空气中从而富集在叶片中, 浸泡后, 浸出污染物的可能性则较大, 对人体健康则会造成潜在威胁。茶园土壤重金属和茶叶中重金属含量及茶叶浸出液中重金属含量三者之间的关系及产地环境对茶叶品质的影响等相关研究报道甚少。

陕西属中国 4 大茶区中的江北茶区, 作为西北地区最大的茶叶的种植基地, 茶园面积达到了 14.4 万 hm^2 , 占全国茶园总面积 5%, 近年来, 随着陕西茶叶知名度的

收稿日期: 2020-03-22 修订时间: 2020-05-06

基金项目: 国家公益性行业科研专项 (201203045); 陕西省教育厅重点科学研究计划项目 (19JS012); 陕西省重点研发计划项目 (2019NY-202)

作者简介: 赵佐平, 博士, 副教授, 主要从事环境污染治理等研究。

Email: zhaozuoping@126.com

*通信作者: 同延安, 博士, 教授, 主要从事农业面源污染等研究。

Email: tongyanan@nwsuaf.edu.cn

不断增加,特别是绿茶知名度不断提升,在第31届巴拿马国际博览会上,“汉中仙毫”获得绿茶类唯一金奖,“汉中仙毫”茶品牌知名度大为提升,陕西茶园增长面积也迅速增加,近5年来,增加面积始终排在全国前列,而陕西茶园则主要集中在陕南,该区域茶叶种植生产已成为农民群众脱贫致富和生态保护的主要产业。在大力发展种植茶树的同时却少有学者对该区域茶叶营养物质及种植环境进行系统调查研究。因此,本研究自2015年起以陕南茶叶主要种植区8个县区33个茶园33个茶叶样品和330个土壤样本为研究对象,对其茶园土壤重金属含量及茶叶品质及茶叶浸出液矿质元素含量进行分析研究,以期为陕南茶园无公害种植、生态风险预警和茶叶安全生产提供科学依据。

1 材料方法

1.1 试验材料

选取陕南汉中盆地茶叶主要种植区西乡县、宁强县、南郑区、勉县、镇巴县、城固县、洋县和略阳县的茶园土壤及茶叶为调查对象,以8个选定县区的茶园种植区

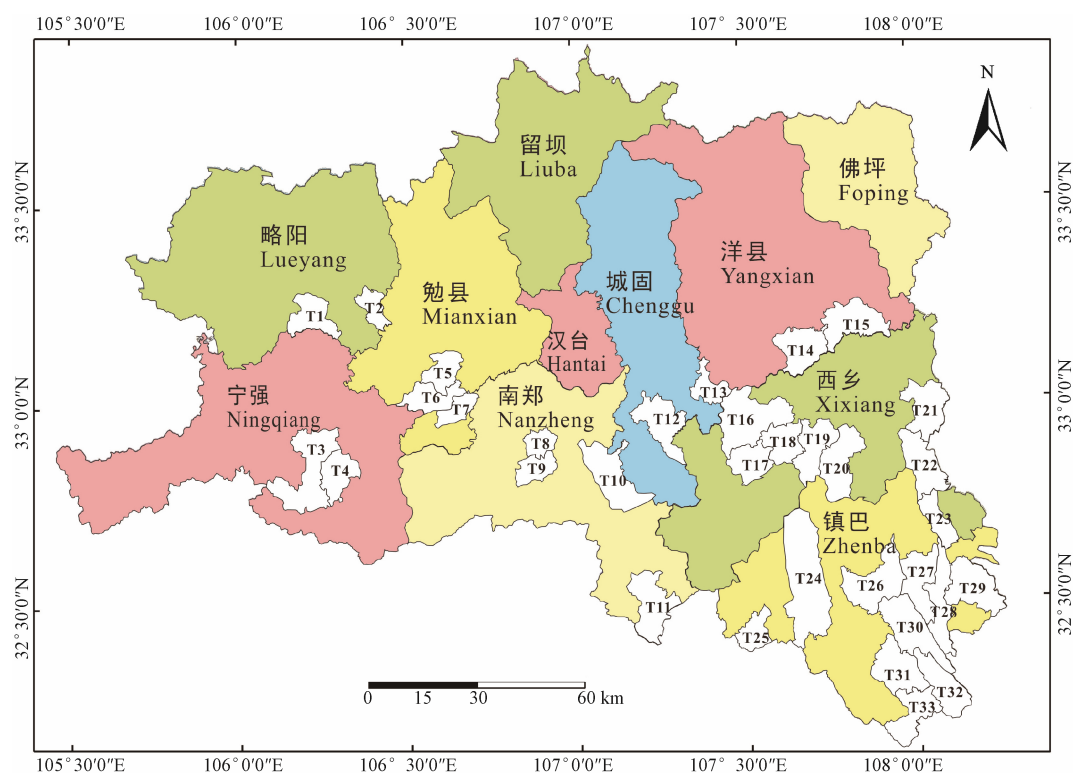
总面积和第2次土壤普查抽样点的位置为依据,确定了土壤采样点的数量和分布。

在8个茶叶种植县区的33个茶园中,以网格化布点采集0~30 cm土层土样,网格范围为500 m×500 m,网格内对角线采集,同一网块对角线5个样点混合为1个混合样,共采土壤样品330个。网格内采集茶叶鲜样,共33份。土壤混合样品带回实验室内,风干后去除杂草、植物残体、砾石等,然后用玛瑙研钵研磨,分别过20目和100目尼龙筛,供pH值和重金属全量分析用。茶叶鲜样杀青后烘干,研磨过20目尼龙筛,供重金属全量分析和茶叶品质分析。

1.2 测定方法

1.2.1 重金属测定分析

土壤样品以 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-HF}$ 三酸消解后,用火焰原子吸收分光光度计测定铅(Pb)、铜(Cu)、铬(Cr)、锌(Zn)含量;石墨炉原子吸收分光光度计测定镉(Cd)含量。以 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ 消解后,原子荧光光谱仪测定砷(As)和汞(Hg)含量^[13]。茶叶样品重金属分析测定采用GB/T 30376—2013标准执行^[14]。



注: T1~T33 表示 1~33 号茶园。

Note: T1-T33 means from No. 1 to No. 33 tea plantation.

图1 研究区位置与采样点位分布

Fig.1 Study area and distribution of the sampling points

茶叶浸出液的制备,准确称取1.0 g茶叶样品,用研钵磨碎,置于100 ml锥形瓶中,加入煮沸的超纯水50.0 ml,移入沸水浴中,浸提45 min(每隔10 min摇动1次)^[15]。浸提结束后趁热立即进行减压过滤,滤液移入100 ml容量瓶中,用少量热超纯水洗涤残渣2~3次,并将滤液并入上述容量瓶中,冷却后用超纯水稀释定容至100 ml,待测。与此同时作空白对照。

重金属元素分析的质量控制,采用GSS—14标准物质加标回收,回收率分别为Cr: 96.4%~101.3%, Cu: 95.9%~101.5%, Pb: 96.5%~108.2%, Zn: 92.9%~100.6%, Cd: 93.2%~104.9%, Hg: 93.6%~99.8%, As: 94.3%~99.59%。

采用过20目尼龙筛土样以土水比为1:5 pH电位法测定土样pH值。

1.2.2 茶叶品质分析

1) 儿茶素及茶多酚总量的测定

称取 0.2 g (精确到 0.000 1 g) 均匀磨碎的试样于具塞离心管中, 加入在 70 °C 中预热的 70% 的甲醇 5 ml, 用玻璃棒充分搅拌均匀湿润, 立即移入装有 70 °C 水的超声波清洗器中, 浸提 15 min, 于离心机中在 5 000 r/min 的转速下离心 10 min, 将上清液转移至 10 ml 容量瓶。残渣再用 5 ml 的 70% 甲醇溶液提取 1 次, 重复以上操作, 合并提取液定容至 10 ml。摇匀(该提取液在 4 °C 可至多保存 24 h)。用移液管移取上述提取液 2~10 ml 容量瓶, 用稳定溶液定容至刻度, 摇匀过 0.45 μm 无机滤膜, 待测^[16]。

儿茶素和茶多酚标准曲线制备方法: 取标准储备液, 用稳定溶液逐级稀释得浓度分别为 51.9、103.8 和 155.7 μg/ml 的儿茶素 (Catechins, C) 标准溶液, 41.1、82.2 和 123.3 μg/ml 的表儿茶素 (Epicatechin, EC) 标准溶液, 47.6、95.2 和 142.8 μg/ml 的表儿茶素没食子酸酯 (Epicatechin Gallate, ECG) 标准溶液, 56.7、113.4 和 170.1 μg/ml 的表没食子儿茶素 (Epigallocatechin, EGC) 标准溶液。分别将 25 ml EDTA-2Na 溶液, 25 ml 抗坏血酸溶液, 50 ml 乙腈加入 500 ml 容量瓶中, 用蒸馏水定容至刻度, 摇匀, 分别将 4 种儿茶素的 3 个浓度的标准溶液以 10 μl 进样量在超高效液相质谱联用仪上进行分析, 以峰面积为纵坐标, 浓度为横坐标做标准曲线^[17-18]。表 1 为标准工作曲线回归方程和相关系数。

表 1 儿茶素与茶多酚标准曲线方程及相关系数

Table 1 Standard curve equation and correlation coefficient of catechins and tea polyphenols

成分 Ingredients	线性方程 Linear equations	相关系数 Correlation coefficient
儿茶素 C Catechins	$y=252.76x+167.67$	0.999 73
表儿茶素 EC Epicatechin	$y=239.01x+69.667$	0.999 87
表儿茶素没食子酸酯 ECG	$y=545.646x-3\ 071.33$	0.999 97
表没食子儿茶素 EGC Epigallocatechin	$y=65.417x-115.92$	0.999 88
茶多酚 Tea polyphenols	$y=0.007\ 07x+0.016\ 87$	0.999 39

色谱条件: 采用 TC—C18 (250 mm×4.6 mm, 5 μm) 色谱柱, 流动相为甲醇 (A)—0.2% 磷酸水溶液 (B), 梯度洗脱 (100% A 相保持 10 min; 15 min 内由 100% A 相至 68% A 相、32% B; 68% A 相、32% B 保持 10 min, 至 100% A 相), 流速为 1.0 ml/min, 检测波长为 278 nm, 柱温为 35 °C。

2) 游离氨基酸总量测定

准确称取 3.0 g (精确至 0.001 g) 磨碎的茶叶试样置于 500 ml 烧瓶中, 加入煮沸的蒸馏水 450 ml, 迅速转至放有沸水的恒温超声波, 超声时间 20 min, 完毕后立即进行减压过滤, 滤液移入 500 ml 容量瓶中, 冷却后, 用蒸馏水定容至刻度^[19]。

游离氨基酸总量和茶氨酸标准曲线制备方法: 分别

吸取 1 ml 茶氨酸或谷氨酸系列标准工作液于 25 ml 比色管中, 分别加入 pH 值为 8.0 的磷酸盐缓冲液 0.5 ml 和 12% 茚三酮溶液 0.5 ml, 在沸水浴中加热 15 min。冷却后加蒸馏水定容至 25 ml。放置 10 min 后, 在 570 nm 处, 以试剂空白溶液作参比, 测其吸光度。将测得的吸光度与对应的茶氨酸或谷氨酸浓度绘制标准曲线见表 2。

表 2 氨基酸标准曲线方程及相关系数

Table 2 Standard curve equation and correlation coefficient of amino acids

成分 Ingredients	线性方程 Linear equations	相关系数 Correlation coefficient
游离氨基酸总量 Total free amino acid	$y=2.127\ 5x-0.137\ 25$	0.999 93
茶氨酸 Theanine	$y=18\ 988.012\ 8x+9.362\ 110\ 3$	0.999 98

3) 茶氨酸测定

准确称取 0.5 g (精确到 0.001 g) 磨碎的茶叶试样, 加入 80 °C 的蒸馏水 100 ml, 超声波提取 45 min, 4 000 r/min 离心 5 min, 取上清液。将 C₁₈ 固相萃取柱经 5 ml 甲醇活化, 用 5 ml 蒸馏水平衡后, 将试液过 C₁₈ 固相萃取柱进行净化, 再经 0.45 μm 的微孔滤膜过滤到棕色自动进样瓶中, 待衍生用^[20-22]。准确吸取茶氨酸标样品试液 0.5 ml 于棕色自动进样瓶中混匀, 临进样前加入 0.5 ml OPA 衍生试剂, 反应 2 min 后, 立即取 10 μl 进样。

1.3 重金属评价方法及评价标准

以陕西省土壤背景值作为参比值, 采用 Hakanson 潜在生态风险指数法对供试茶园土壤污染风险进行评价^[23]。潜在生态风险指数法主要用于对土壤重金属潜在生态风险评估, 其特点是综合考虑了多元素的浓度、毒性、生态敏感性和协同作用^[24-25]。其计算如式(1)~式(4)所示

$$C_f^i = C_s^i / C_n^i \quad (1)$$

$$C_d = \sum_{i=1}^7 C_f^i \quad (2)$$

$$E_r^i = T_r^i C_f^i \quad (3)$$

$$I_R = \sum_{i=1}^7 E_r^i \quad (4)$$

式中 C_f^i 为第 i 种重金属元素的单因子污染指数; C_s^i 为土壤中第 i 种重金属元素的实测含量, mg/kg; C_n^i 为 i 元素重金属背景参考值, mg/kg; C_d 为多种重金属污染指数之和; E_r^i 为单项重金属的潜在生态危害系数; T_r^i 为重金属 i 元素的毒性响应系数, 反映重金属元素的毒性水平及水体对重金属元素污染的敏感程度, 7 种重金属的毒性响应系数 T_r^i 分别为: Hg (40) > Cd (30) > As (10) > Cu (5) = Pb (5) > Cr (2) > Zn (1) ^[23]; I_R 为区域内多种重金属潜在生态风险系数。

1.4 数据处理及分析

数据为平行样测定结果的平均值, 采用 EXCEL2016、SPSS19.0 等软件进行统计分析。

表 3 潜在生态危害指数评价标准

Table 3 Evaluation standard of potential ecological hazard indices

单项重金属潜在生态危害系数 Potential ecological hazard coefficient of single heavy metal E_i^r	生态危害程度 Degree of ecological hazard	多种重金属潜在生态风险系数 Potential ecological risk coefficient of various heavy metals I_R	生态风险程度 Degree of ecological risk
<40	轻微	<150	轻微
[40, 80)	中等	[150, 300)	中等
[80, 160)	较强	[300, 600)	较高
[160, 320)	很强	≥ 600	高
≥ 320	极强		

2 结果与分析

2.1 不同茶园茶叶品质分析

2.1.1 儿茶素与茶多酚含量分析

儿茶素类为茶汤苦涩味的主要贡献因子，主要由儿茶素(C)、表儿茶素(EC)、表儿茶素没食子酸酯(EGC)、

表没食子儿茶素(EGC)等构成，通常占茶多酚总量的60%~80%^[26]，茶多酚不仅是描述茶汤滋味浓度和汤色的一个重要指标，也是评价茶叶品质的重要指标之一，茶多酚和儿茶素类都具有较强的抗氧化、降血糖、降血脂、防癌抗癌、预防动脉粥样硬化和心血管疾病等多种生物学作用^[27]，其在食品工业领域也广泛应用，可用作保鲜剂、抗氧化剂等。本研究测定分析结果显示(表4)，33个茶叶样品中儿茶素类含量相差未达到显著水平，儿茶素含量范围18.48%~22.37%，平均总量为20.74%；其中C、ECG、EGC和EC含量范围分别为0.32%~0.62%、1.48~2.18%、4.38~5.85%和12.06%~13.96%，平均含量依次为0.45%、1.70%、5.25%和13.33%。33个茶园茶叶样品茶多酚平均含量为25.58%，其范围为22.23%~27.55%。通常情况，茶鲜叶中多酚类物质含量一般在18%~36%(干质量)之间^[28]，每100g所测试茶叶样品中茶多酚含量均在22g以上，单从多酚类含量角度评价，其多酚类含量均在范围之间。说明陕南绿茶品质良好。

表 4 不同区域茶园茶叶中儿茶素、茶多酚、游离氨基酸总量、茶氨酸含量分析

Table 4 Analysis of catechins, tea polyphenols, total free amino acid and theanine content in tea leaves samples from different tea plantations %

县区 Counties	样品编号 Sample No.	儿茶素 C Catechins	表儿茶素没食子酸酯 ECG Epicatechin Gallate	表没食子儿茶素 EGC Epigallocatechin	表儿茶素 EC Epicatechin	儿茶素总量 Total catechins content	茶多酚 Tea polyphenols	游离氨基酸 Free amino acid	茶氨酸 Theanine
略阳 Lueyang	T1	0.32±0.01	1.52±0.02	5.84±0.07	13.57±0.15	21.25±0.03	26.55±0.39	4.40±0.31	2.45±0.06
	T2	0.40±0.01	1.48±0.05	5.12±0.06	13.96±0.17	20.96±0.01	26.03±0.32	6.11±0.37	2.18±0.06
宁强 Ningqiang	T3	0.62±0.03	1.82±0.02	4.78±0.06	12.96±0.13	20.18±0.01	25.23±0.36	3.47±0.30	1.80±0.02
	T4	0.52±0.01	1.59±0.02	5.24±0.07	12.57±0.15	19.92±0.03	26.15±0.39	4.40±0.31	2.45±0.06
勉县 Mianxian	T5	0.40±0.01	1.58±0.05	5.32±0.06	13.96±0.17	21.26±0.01	26.43±0.32	6.01±0.37	3.18±0.06
	T6	0.41±0.03	1.62±0.02	4.68±0.06	12.06±0.13	18.77±0.01	25.44±0.36	3.37±0.30	1.85±0.02
	T7	0.32±0.01	1.54±0.02	5.44±0.07	13.27±0.15	20.57±0.03	26.15±0.39	4.47±0.31	2.42±0.06
南郑 Nanzheng	T8	0.40±0.01	1.48±0.05	5.02±0.06	13.36±0.17	20.26±0.01	26.83±0.32	6.18±0.37	3.18±0.06
	T9	0.42±0.03	1.62±0.02	4.78±0.06	12.96±0.13	19.78±0.01	22.23±0.36	3.67±0.30	1.81±0.02
	T10	0.52±0.01	1.72±0.02	5.34±0.07	13.17±0.15	20.75±0.03	26.15±0.39	4.55±0.31	2.45±0.06
	T11	0.43±0.01	1.58±0.05	5.72±0.06	13.56±0.17	21.29±0.01	24.03±0.32	6.42±0.37	2.88±0.06
城固 Chenggu	T12	0.32±0.03	1.62±0.02	4.68±0.06	12.76±0.13	19.38±0.01	23.23±0.36	3.97±0.30	1.80±0.02
	T13	0.39±0.01	1.72±0.02	5.04±0.07	13.17±0.15	20.32±0.03	26.55±0.39	4.20±0.31	2.35±0.06
洋县 Yangxian	T14	0.40±0.01	1.78±0.05	5.02±0.06	13.66±0.17	20.86±0.01	26.83±0.32	5.11±0.37	2.58±0.06
	T15	0.32±0.03	1.52±0.02	4.38±0.06	12.26±0.13	18.48±0.01	25.23±0.36	3.41±0.30	1.81±0.02
西乡 Xixiang	T16	0.52±0.01	1.52±0.02	5.84±0.07	13.58±0.15	21.46±0.03	26.55±0.39	5.40±0.31	2.65±0.06
	T17	0.46±0.01	2.18±0.05	5.82±0.06	13.91±0.17	22.37±0.01	26.93±0.32	6.01±0.37	2.98±0.06
	T18	0.62±0.03	1.82±0.02	4.98±0.06	12.46±0.13	19.88±0.01	25.73±0.36	4.47±0.30	1.80±0.02
	T19	0.52±0.01	1.64±0.02	5.54±0.07	13.57±0.15	21.27±0.03	27.55±0.39	4.48±0.31	2.65±0.06
	T20	0.40±0.01	1.78±0.05	5.32±0.06	13.76±0.17	21.26±0.01	24.03±0.32	5.81±0.37	2.78±0.06
	T21	0.57±0.03	1.82±0.02	4.98±0.06	12.96±0.13	20.33±0.01	25.23±0.36	3.97±0.30	1.70±0.02
	T22	0.51±0.01	1.67±0.02	5.44±0.07	13.37±0.15	20.99±0.03	22.55±0.39	4.70±0.31	2.65±0.06
	T23	0.47±0.01	2.08±0.05	5.52±0.06	13.86±0.17	21.93±0.01	27.03±0.32	6.21±0.37	2.98±0.06
	T24	0.61±0.03	1.82±0.02	4.58±0.06	13.96±0.13	20.97±0.01	25.23±0.36	4.47±0.30	1.88±0.02
镇巴 Zhenba	T25	0.52±0.01	1.62±0.02	5.64±0.07	13.87±0.15	21.65±0.03	22.45±0.39	4.60±0.31	2.35±0.06
	T26	0.47±0.01	2.04±0.05	5.72±0.06	13.46±0.17	21.69±0.01	26.03±0.32	6.01±0.37	2.98±0.06
	T27	0.51±0.03	1.81±0.02	4.98±0.06	13.46±0.13	20.76±0.01	25.33±0.36	4.56±0.30	1.90±0.02
	T28	0.52±0.01	1.52±0.02	5.54±0.07	13.57±0.15	21.15±0.03	26.75±0.39	4.48±0.31	2.35±0.06
	T29	0.40±0.01	1.69±0.05	5.72±0.06	13.56±0.17	21.37±0.01	26.43±0.32	6.14±0.37	2.99±0.06
	T30	0.53±0.03	1.85±0.02	5.03±0.06	12.96±0.13	20.37±0.01	25.11±0.36	3.87±0.30	1.75±0.02
	T31	0.48±0.01	1.62±0.02	5.85±0.07	13.67±0.15	21.62±0.03	26.51±0.39	4.90±0.31	2.45±0.06
	T32	0.45±0.01	1.88±0.05	5.32±0.06	13.92±0.17	21.57±0.01	26.23±0.32	5.11±0.37	2.48±0.06
	T33	0.42±0.03	1.72±0.02	4.88±0.06	12.98±0.13	20.00±0.01	25.46±0.36	5.47±0.30	2.80±0.02

注：表中数据为测量平均值±标准偏差。

Note: Data in the table means average value ±standard deviation.

2.1.2 游离氨基酸总量及茶氨酸含量分析

氨基酸对人体的营养吸收和生理发育有着重要的影响，茶叶中含有多多种氨基酸，其中茶氨酸是茶科植物特有的氨基酸，是绿茶鲜爽滋味的主要来源，可缓解茶的苦涩味，增强其甜味，是构成茶叶品质的重要成分之一^[27]。有研究表明茶氨酸具有一定的降压、保护神经细胞、提高人体免疫力等生理功能^[29-30]。由表 4 可知，本研究区域 33 个茶园茶叶游离氨基酸含量范围在 3.37%~6.42%，平均值为 4.86%。有研究表明氨基酸含量一般在 1%~4% 左右^[29]。本研究测定结果中游离氨基酸含量范围与前人研究结果相比，含量高于前人研究结果，说明供试茶叶口感香甜，品质良好。通常情况下茶氨酸含量占游离氨基酸含量的 50%以上，而研究区域茶叶中茶氨酸含量范围在 1.70%~3.18%，平均值为 2.45%，占游离氨基酸平均含量的 51%，进一步说明汉中茶叶鲜爽香甜，品质优良。

2.2 不同茶园土壤和茶叶中重金属含量评估分析

2.2.1 茶园土壤重金属含量特征分析

以陕西省土壤重金属背景值和《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准（试行）》（GB15618—2018）^[31]中农用地土壤污染风险筛选值对供试茶园的 330 个土样 7 种重金属含量进行统计分析，结果显示，供试茶园各重金属元素含量差异较大，Cd 为 0.03~0.32 mg/kg、Cu 为 7.48~29.03 mg/kg、Pb 为 2.45~29.16 mg/kg、Cr 为 0.83~27.76 mg/kg、Hg 为 0.08~0.38 mg/kg、As 为 2.12~13.97 mg/kg、Zn 为 25.73~146.94 mg/kg（表 5）。依据土

壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准中风险筛选值结合 pH 值分段评价，供试土壤样本中有 5.76% 的样本 Cd 含量高于土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准中风险筛选值，但远低于风险管控值（1.50 mg/kg，pH 值≤5.5）。而农用地土壤污染风险管控标准中风险筛选值指的是土壤中污染物的含量等于或低于该值的，对农产品质量安全、农作物生长或土壤生态环境的风险低，一般可以忽略，超过该值的，对农产品质量安全、农作物生长或土壤生态环境可能存在风险，应当加强土壤环境监测和农产品协同监测，原则上应当采取安全利用措施。其他 6 种重金属（Cu、Pb、Cr、Hg、As 和 Zn）含量均未超过土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准中风险筛选值。7 种重金属平均含量远低于土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准中风险筛选值。

结合陕西省土壤重金属背景值累计分析，供试茶园土壤样本中 Pb 和 Cu 的最大含量较高超过陕西土壤重金属背景值，但其平均浓度低于背景值。而 Zn、Hg、As 和 Cd 的平均含量高于陕西省土壤背景值，表明这 6 种重金属在采样区茶园土壤上有一定程度的累积。特别是 Zn、Hg、As 和 Cd 的平均浓度为陕西土壤重金属背景值 1.26、1.11、1.07 和 1.11 倍。其中 Cd 含量超过背景值的比例为 41.17%，Hg 含量超过背景值的比例为 35.29%，Pb 含量超过背景值的比例为 15.68%，Cu 含量超过背景值的比例为 19.60%，Zn 含量超过背景值的比例为 43.13%，As 含量超过背景值的比例为 27.45%，表明在种植环境中，外界因素已经导致研究区域部分土壤中重金属含量升高，并以 Zn、Cd 和 Hg 的累积效应较大。

表 5 研究区域土壤重金属汇总统计

Table 5 Summary statistics of heavy metal concentrations in the topsoil of study areas

重金属 Heavy metal	最大值 Maximum (mg·kg ⁻¹)	最小值 Minimum (mg·kg ⁻¹)	平均值 Mean (mg·kg ⁻¹)	变异系数 CV Coefficient of Variation /%	标准差 Standard deviation (mg·kg ⁻¹)	省内土壤重金属背景值* Soil background values of heavy metal in the province* (mg·kg ⁻¹)	茶园土壤 pH 值范围 Range of soil pH values in tea plantations	不同土壤 pH 值分段范围筛选值** Screening values of different soil pH segmental ranges**			
								≤5.5	>5.5~6.5	>6.5~7.5	>7.5
Cd	0.32	0.03	0.11	49.30	0.07	0.09	4.19~5.54	0.30	0.30	0.30	0.60
Cu	29.03	7.48	16.42	29.16	4.79	19.50	4.19~5.54	50	50	100	100
Pb	29.16	2.45	10.03	37.36	3.75	20.90	4.19~5.54	70	90	120	170
Cr	27.76	0.83	12.38	45.97	5.69	61.10	4.19~5.54	150	150	200	250
Hg	0.38	0.08	0.20	48.55	0.10	0.18	4.19~5.54	1.30	1.80	2.40	3.40
As	13.97	2.31	6.89	52.24	3.60	6.42	4.19~5.54	40	40	30	25
Zn	146.94	25.73	87.61	37.42	32.79	69.40	4.19~5.54	200	200	250	300

注：* 表示陕西省土壤重金属背景值^[23]；**表示土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准（GB15618 2018）中的风险筛选值^[31]。
Note: * represents the soil background levels of heavy metals in Shaanxi province, China^[23]; ** represents the risk screening values of the Soil Environmental Quality Agricultural Land Soil Pollution Risk Control Standard (GB 15618-2018)^[31].

有研究在评价中采用变异系数（Coefficient of Variation, CV）来反映重金属在研究区域分布和污染程度的差异大小，变异系数越大，则采样点在总体样本中平均变异程度越大^[32-34]。供试茶园土壤中这 7 种重金属含量变异系数（CV）由大到小依次为 As、Cd、Hg、Cr、Zn、Pb 和 Cu（表 5），其中 As、Cd 和 Hg 的变异系数分别达 52.24%、49.30%和 48.55%，而 Cr、Zn、Pb 的变异系数均>30%，说明研究区不同茶园间土壤 As、Cd 和 Hg 的分布差异较大。Pb 和 Zn 变异系数介于 30%~40% 间，Cu 变异系数 CV 为 29.10%（<30%），表明其空间分布相对均匀。

2.2.2 茶叶中重金属含量评价分析

农业行业标准《有机茶》（NY5196—2002）规定茶叶中 Cu≤30 mg/kg^[35]。《无公害食品茶叶》标准（NY5244—2004）和 NY659—2003 标准^[36-37]中规定茶叶中 Cd、Cr、As、Hg 和 Pb 的限量标准分别为 Cd≤1 mg/kg、Cr≤5 mg/kg、As≤2 mg/kg、Hg≤0.3 mg/kg 和 Pb≤5 mg/kg。茶叶中 Zn 的相关标准暂无，故不做评价。依此评价供试茶园 33 个茶叶样本中重金属含量，结果显示，茶叶中各重金属含量差异较大，Cd 为 0.02~0.19 mg/kg、Cu 为 3.18~20.16 mg/kg、Pb 为 0.04~2.65 mg/kg、Cr 为 0.09~4.89 mg/kg、Hg 为 0.02~0.30 mg/kg、As 为 0.66~

1.16 mg/kg 和 Zn 为 34.82~55.38 mg/kg (表 6)。33 个茶园中茶叶 Cu 含量标准符合《有机茶》(NY5196—2002) 相关标准, 32 个茶叶样本符合农业行业标准《无公害食品茶叶》(NY5244—2004) 和 NY659—2003 标准。1 个样品中 Hg 含量高于农业行业标准《无公害食品茶叶》(NY5244—2004), 超过标准限值 1.66%, 说明研究区域

茶叶中相关重金属含量可能受土壤重金属含量的影响, 也可能受其他外界因素影响。变异系数值表明, 茶叶中 Cd、Cu、Pb、Cr 和 Hg 含量变动幅度较大, 分别为 81.86%、69.56%、73.08%、81.34%和 85.04%。Zn 和 As 变动幅度小, 一定程度上反应出供试茶园茶叶中 Zn 和 As 含量比较接近。

表 6 研究区域茶叶重金属汇总统计
Table 6 Summary statistics of heavy metal concentrations in tea leaves of study areas

重金属 Heavy metal	最大值 Maximum/(mg·kg ⁻¹)	最小值 Minimum/(mg·kg ⁻¹)	平均值 Mean/(mg·kg ⁻¹)	变异系数 CV Coefficient of Variation/%	标准差 Standard deviation/(mg·kg ⁻¹)	标准值* Standard values/(mg·kg ⁻¹)
Cd	0.19	0.02	0.08	81.68	0.08	1.0
Cu	20.16	3.18	13.42	69.56	11.42	30**
Pb	2.65	0.04	1.83	73.08	1.33	5.0
Cr	4.89	0.09	2.22	81.34	0.17	5.0
Hg	0.30	0.02	0.16	85.04	0.17	0.3
As	1.16	0.66	0.89	28.11	0.25	2.0
Zn	55.38	34.82	40.61	26.10	10.60	-

注: *表示农业行业标准《无公害食品茶叶》(NY5244—2004)^[36]和 NY659—2003 标准^[37]; **表示农业行业标准《有机茶》(NY5196—2002)^[35]。
Note: *represents the Agricultural Industry Standard “Pollution-Free Food and Tea” (NY5244-2004)^[36] and the NY659-2003 Standard^[37]; ** represents the Agricultural Industry Standard “Organic Tea” (NY5196-2002)^[35].

2.2.3 茶园土壤重金属含量对茶叶中重金属含量的影响
土壤中各重金属相关性显示, Cd 与 Pb、Hg、As 的相关系数分别为 0.319、0.858、0.865, 均>0.224, 达极显著水平; Cu 与 Cr、Zn 的相关系数及 Pb 与 Hg、Zn 的相关系数均达极显著水平; Cd 与 Zn 的相关系数为 0.139, 相关性达显著水平(表 7)。由相关系数分析可知土壤中 Cd、Pb、Hg 和 As 可能具有相似的来源, 且呈现相互伴随的复合污染现象; Cu、Cr 和 Zn 来源途径也可能相同。
供试茶叶与对应的茶园土壤中各重金属相关性分析显示, 茶叶中 As、Cd、Cr、Pb 含量与对应的土壤中重金属含量相关性不强, 甚至茶叶中 Cr、As 与土壤中 Cr、As 存在负相关, 说明茶叶中 As、Cd、Cr、Pb 来源与土壤中的全量重金属相关性不大, 而茶叶中 Hg 含量与土壤中 Hg 含量相关系数为 0.216, 达显著水平($P<0.05$)。茶叶中 Cu 和 Zn

含量与土壤中 Cu 和 Zn 含量相关系数分别为 0.121 和 0.108。由相关系数分析可知, 茶叶中重金属(As、Cd、Cr、Pb)含量与土壤全量重金属含量相关性不显著, 但并不能简单判断茶叶中这些重金属不受土壤中重金属的影响。因为, 土壤 pH 值和氧化还原电位也会影响茶叶对土壤中相关成分的吸收。谢忠雷等^[38]研究表明茶园土壤 pH 值和氧化还原电位共同控制各形态重金属的转换平衡, 当 pH 值<5 以下, pH 会成为控制重金属存在形态的主要因素。供试茶园土壤 pH 值范围为 4.19~5.54, 均值为 4.78, 随着 pH 值的降低, 难溶态转为易溶态的量会增加, 进而会影响茶叶中重金属含量的增加。基于以上分析, 土壤中重金属 Hg 对茶叶中 Hg 含量存在一定的正相关性的特点, 可能是 pH 值影响了茶园土壤中易溶态 Hg 的量的增加; 也可能是空气中 Hg 长期富集在茶叶中所致。该问题有待结合茶叶浸出液一起讨论分析。

表 7 茶园土壤重金属间及与茶叶重金属的相关性分析
Table 7 Correlation analysis of heavy metal contents between tea leaves and topsoil in tea plantations

土壤中重金属 Heavy metal in the topsoil	土壤中重金属 Heavy metal in the topsoil							茶叶中重金属 Heavy metal in tea leaves						
	Cd	Cu	Pb	Cr	Hg	As	Zn	Cd	Cu	Pb	Cr	Hg	As	Zn
Cd	1.000							0.021	0.087	0.101	-0.472	0.025	0.028	0.097
Cu	-0.057	1.000						-0.145	0.121	-0.147	-0.365	-0.354	-0.195	0.049
Pb	0.319**	-0.133	1.000					-0.321	-0.358	0.089	-0.246	-0.142	-0.721	0.058
Cr	-0.083	0.638**	0.037	1.000				0.012	-0.254	-0.247	-0.142	-0.627	0.011	-0.254
Hg	0.858**	-0.042	0.235**	-0.093	1.000			-0.056	-0.614	0.024	-0.658	0.216*	-0.476	-0.664
As	0.865**	-0.092	0.037	-0.144	0.795**	1.000		-0.541	0.042	0.014	0.013	-0.239	-0.341	0.042
Zn	0.139*	0.482**	0.348**	0.399**	0.061	0.015	1.000	-0.421	0.012	0.068	0.156	0.024	-0.221	0.108

注: **表示相关性在 0.01 水平上显著 ($P<0.01$); *表示相关性在 0.05 水平上显著 ($P<0.05$)。
Note: ** represents the correlation was significant at the 0.01 level ($P<0.01$); * represents the correlation was significant at the 0.05 level ($P<0.05$).

2.2.4 茶叶浸出液中重金属含量及健康风险评价
重金属通过饮茶途径进入人体后所引起的健康风险包括致癌物和非致癌物, 而茶叶浸出率决定了重金属从茶叶到茶汤的迁移能力^[39]。本研究从浸出率来评价重金属可能对人体造成的健康风险危害。结合表 6 和表 8 显示, 浸出液中重金属含量明显小于茶叶中的各重金属的含量, 甚至出现叶片中重金属含量低时, 浸出液中无

法检出。Zn 和 Cu 在 33 个茶叶浸出液样本均有检出, 其含量范围分别为 8.56~21.29 $\mu\text{g/g}$ 和 2.28~5.59 $\mu\text{g/g}$, 浸出液样本中有 17 个样本中检出 Cr。茶叶中 Pb、Hg、As 和 Cd 的含量较低, 在浸出液中均无法检出, 7 种重金属检出限范围为 $3.0\times 10^{-6}\sim 2.5\times 10^{-4}\mu\text{g/g}$ 。茶叶浸出液中各重金属的含量与茶叶本体中重金属的含量有一定的正相关关系。仅 Zn、Cu 和 Cr 有浸出, 平均浸出

率分别为 32.65%、24.96%和 10.50%。结合土壤-茶叶-浸出液系统（表 6、表 7 和表 8），茶叶样品中 Hg 含量与土壤样品中的 Hg 含量有较为明显的正相关性，相关系数为 0.216 这可能是 pH 值影响了茶园土壤中易溶态 Hg 的量的增加，导致其向叶片中转移；也可能是 Hg 在茶叶中具有较高富集能力，吸附了存在于空气中的

Hg。但本研究主要采集的是茶叶嫩芽，并非多年生老叶，因此叶片在空气中暴露的时间不足以吸附空气中的 Hg。而浸出液系统未浸出 Hg 元素，可能与其存在状态有关，也可能与其叶片中 Hg 含量高低有关。若 Hg 以水溶性强的形式存在，则相应的浸出率会较高。当然除受上述原因影响外，还与浸泡时间、次数、温度等有关。

表 8 茶叶浸出液中重金属元素的含量
Table 8 The content of heavy metal elements in the tea leaching liquid

重金属 Heavy metal	最大值 Maximum/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	最小值 Minimum/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	平均值 Mean/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	变异系数 CV Coefficient of Variation/%	标准差 Standard deviation/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	检出限 Detection limit/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
Cd	—	—	—	—	—	5.0×10^{-6}
Cu	5.59	2.28	3.35	69.8	2.34	2.5×10^{-4}
Pb	—	—	—	—	—	1.0×10^{-4}
Cr	0.08	—	0.06	94.2	0.06	1.5×10^{-4}
Hg	—	—	—	—	—	3.0×10^{-6}
As	—	—	—	—	—	2.0×10^{-4}
Zn	21.29	8.56	13.26	87.8	9.01	2.0×10^{-4}

2.4 茶园重金属综合评估

对重金属单项生态风险进行了评价，评价结果见表 9，Cd、Cu、Pb、Cr、Hg、As 和 Zn 的单项生态风险指数平均值分别为 33.89、4.26、2.32、0.41、44.46、9.37 和 0.83，除重金属 Hg 外，其他 6 种重金属元素的单项生态风险指数平均值均<40，尽管重金属 Hg 单项生态风险指数平均值为 44.46（>40），但指数值的范围较窄为

17.67~83.97。采样区重金属 As、Pb、Cu、Zn、Cr 单项生态风险指数的最大值均<40，说明采样区这 5 种重金属都处于低度生态风险等级，对研究区域茶园土壤潜在生态风险贡献较低。研究区域土壤中 Cd、Cu、Pb、Cr、Hg、As 和 Zn 的综合潜在生态风险指数 I_r 最大值为 226.90，最小值为 23.58，平均值为 95.37（<150），表明该研究区域总体上处于较低的潜在生态风险水平。

表 9 土壤重金属生态风险指数统计
Table 9 Statistical analysis of the ecological risk index of soil heavy metals

重金属 Heavy metal	单项重金属潜在生态危害系数最大值 Maximum potential ecological hazard coefficient of single heavy metal $E_{r,\text{Max}}$	单项重金属潜在生态危害系数最小值 Minimum potential ecological hazard coefficient of single heavy metal $E_{r,\text{Min}}$	单项重金属潜在生态危害系数平均值 Mean potential ecological hazard coefficient of single heavy metal $E_{r,\text{Mean}}$	多种重金属潜在生态风险系数最大值 Maximum potential ecological risk coefficient of various heavy metals $I_{r,\text{Max}}$	多种重金属潜在生态风险系数最小值 $I_{r,\text{Min}}$ Minimum potential ecological risk coefficient of various heavy metals	多种重金属潜在生态风险系数平均值 Mean potential ecological risk coefficient of various heavy metals $I_{r,\text{Mean}}$
Cd	103.72	0.00	33.89			
Cu	7.44	1.92	4.26			
Pb	6.97	0.00	2.32			
Cr	0.91	0.03	0.41	226.90	23.58	95.37
Hg	83.97	17.67	44.46			
As	21.76	3.58	9.37			
Zn	2.11	0.37	0.83			

3 讨 论

茶多酚是多羟基酚类衍生物的总称，对茶叶的保健功能和茶汤的滋味具有非常重要的影响。药理学研究显示，茶多酚不仅具备多种药理功效和生理活性，如抗辐射、抗菌、抗病毒、抗癌变、抗氧化、抗突变、降血脂、降低胆固醇、预防冠状动脉粥样硬化、清除自由基等，而且还是一种天然抗氧化剂。本研究采集的茶叶样品中茶多酚含量范围为 22.23%~27.55%，国内绿茶茶多酚一般含量为 25.00%^[40]，本研究与前人研究基本一致，而张军安^[41]研究发现汉中绿茶的茶多酚含量为 30.07%，这可能与供试茶叶土壤肥力不同或采收时间及加工工艺有所

不同造成，也可能是茶树生长条件不同、品种来源不同造成的，新嫩叶比粗老叶含量高，夏茶比春茶含量高，茶叶部位不同含量也不同。

茶氨酸是茶叶中重要的生理活性成分，具有增强免疫力、降血压、降血糖、降血脂、减慢心率、抗凝血、抗肿瘤、抗血栓、耐缺氧、增加冠脉流量、清除自由基等作用^[29]。而供试茶叶茶氨酸平均含量为 2.46%，高于王峰等^[39]研究的炒青绿茶中的含量 1.83%。何金明等^[40]的研究发现崂山绿茶中游离氨基酸的含量为 10.761%。而供试 33 个茶园绿茶游离氨基酸含量范围在 3.37%~6.42%，平均值为 4.86%，最高含量达到 6.11%，与其游离氨基酸含量相差较大，可能是由于生长环境、管理方式、茶叶

品种等不同引起的。

在茶园重金属评估分析中,依据农业行业标准^[36-37],32 个茶园茶叶样品符合农业行业标准《无公害食品茶叶》(NY5244—2004)和 NY659—2003 标准,33 个茶园中茶叶 Cu 含量标准符合有机茶相关标准。此外,浸出液中重金属含量明显小于叶片中各元素的含量,并且叶片中含量多的重金属在浸出液中含量亦多;由于 Pb、Hg、As 和 Cd 的含量较低,在浸出液中无法检出。茶叶浸出液中各重金属的含量与茶叶本体中重金属的含量有一定的正相关关系。

罗杰等^[42]研究表明,茶叶中对茶叶品质产生重要影响的有机物(咖啡碱、茶多酚)还会受土壤中的重金属含量的影响,土壤中 Cd、Cr、Pb、Hg 含量与茶叶中的咖啡碱呈现负相关关系,土壤中重金属含量越高,会降低咖啡碱的含量,研究还发现 Cr 和 Cd 含量与茶多酚也呈现负相关关系。同时重金属 Cd 如果在浸出液中溶出,则会与茶叶浸出物中的有机物发生络合反应,进而影响汤色和口感。尽管供试茶园土壤中重金属含量现状总体上是清洁的,但个别茶园受到 Cd 含量的影响,最高生态风险指数达 103.72,而 Hg 的生态风险指数的平均值为 44.4,最大值为 83.97。因此个别茶园土壤中 Cd 和 Hg 等重金属环境问题应引起重视。因为除了土壤中的重金属含量会影响茶叶品质外,土壤如果被 Cd 污染后,还会影响茶树的生长发育,使茶叶叶片褪绿,呈现棕色,严重时会使茶树生长迟缓、产量下降。特别是供试茶园中 5.76% 的 Cd 含量高于土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准中风险筛选值。依据土壤污染风险筛选值有关规定,超过该值的,对农产品质量安全、农作物生长或土壤生态环境可能存在风险,应当加强土壤环境监测和农产品协同监测,原则上应当采取安全利用措施。但本研究茶叶中 Cd 含量符合农业行业标准《无公害食品茶叶》(NY5244—2004)的相关标准,且土壤中 Cd 和茶叶中 Cd 相关性不强,同时茶叶浸出液中并未检出 Cd;对这种现象可能有两种原因:其一是茶树对重金属富集能力有差异性,换言之,土壤中重金属含量高未必引起茶叶中相应重金属含量的超标;其二是茶叶中的重金属含量受多重因素影响,重金属含量、形态、外界环境,诸如大气污染等都可能影响到土壤—茶叶—浸出液系统含量。茶叶样品中 1 个样品 Hg 含量高于农业行业标准《无公害食品茶叶》(NY5244—2004),超过标准限值 1.66%,结合该采样点土壤中 Hg 生态风险指数为 83.97,且茶叶样品中 Hg 含量与土壤样品中 Hg 含量相关系数为 0.216,说明土壤中的累积可能导致茶叶样品中的累积,这和已有文献研究结论基本一致^[43],可用来判断茶园茶树是否适宜栽培种植的主要依据之一,应该从源头上加以控制。

4 结 论

1) 供试茶叶儿茶素含量范围 18.48%~22.37%,平均总量为 20.74%;其中儿茶素(Catechins, C)、表儿茶素没食子酸酯含量(Epicatechin Gallate, ECG)、表没食子

儿茶素含量(Epigallocatechin, EGC)和表儿茶素含量(Epicatechin, EC)平均含量依次为 0.45%、1.70%、5.25%和 13.33%。茶多酚和游离氨基酸平均含量分别为 25.58%和 4.86%。

2) 32 个茶园茶叶样品符合农业行业标准《无公害食品茶叶》(NY5244—2004)和 NY659—2003 标准,33 个茶园中茶叶 Cu 含量符合有机茶相关标准。浸出液中仅 Zn、Cu、Cr 有浸出,平均浸出率分别为 32.65%、24.9%和 10.5%。

3) 茶园土壤中,除重金属 Hg 外,其他 6 种重金属元素的单项生态风险指数平均值均<40。Cd、Cu、Pb、Cr、Hg、As 和 Zn 的综合潜在生态风险指数最大值为 226.90,最小值为 23.58,平均值为 95.37(<150),总体上研究区域处于较低的潜在生态风险水平。

[参 考 文 献]

- [1] Elvira G M, Marco V R, Sirima P. Bioactive components of tea: Cancer, inflammation and behavior[J]. *Brain, Behavior and Immunity*, 2009, 23(6): 721-731.
- [2] Artali R, Beretta G, Morazzoni P, et al. Green tea catechins in chemoprevention of cancer: A molecular docking investigation into their interaction with glutathione S-transferase (GSTPI-1)[J]. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 2009, 24(1): 287-295.
- [3] Arts C W. A review of the epidemiological evidence on tea, flavonoids, and lung cancer[J]. *Journal Nutrition*, 2008, 138(8): 1561-1566.
- [4] Pirker K F, Ferreira S J, Reichenauer T G, et al. Free radical processes in Green Tea Polyphenols (GTP) investigated by Electron Paramagnetic Resonance (EPR) spectroscopy[J]. *Biotechnology Annual Review*, 2008, 14(8): 349-401.
- [5] Raza H, John A. In vitro protection of reactive oxygen species-induced degradation of lipids, proteins and 2-deoxyribose by tea catechins[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2007, 45(10): 1814-1820.
- [6] 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, 32(2): 66-69.
- [7] Wang Qinghua, Liu Xin. The present situation and countermeasures of tea quality safety in China[J]. *Journal of Tea*, 2006, 32(2): 66-69. (in Chinese with English abstract)
- [8] 尹杰, 牛素贞, 刘进平, 等. 贵州有机茶园土壤肥力的调查[J]. *西南农业学报*, 2013, 26(1): 226-229.
- [9] Yin Jie, Niu Suzhen, Liu Jinping, et al. Investigation on soil fertility of organic tea garden in Guizhou[J]. *Southwest China Journal of Agricultural Science*, 2013, 26(1): 226-229. (in Chinese with English abstract)
- [10] Lin Daohui, Zhu Lizhong. Polycyclic aromatic hydrocarbons: Pollution and source analysis of a black tea[J]. *Journal of*

- Agricultural and Food Chemistry, 2004, 52(26): 8268-8271.
- [9] 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 Ruyi, Yang Cheng, Shi Xiaojing, 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. (in Chinese with English abstract)
- [10] 陈宗懋, 阮建云, 蔡典雄, 等. 茶树生态系中的立体污染链与阻控[J]. 中国农业科学, 2007, 40(5): 948-958.
- Chen Zongmao, Ruan Jianyun, Cai Dianxiong, et al. Tri-dimension pollution chain in tea ecosystem and its control[J]. Scientia Agricultura Sinica, 2007, 40(5): 948-958. (in Chinese with English abstract)
- [11] Huang Shunsheng, Liao Qilin, Hua Mei, et al. Survey of heavy metal pollution and assessment of agricultural soil in Yangzhong district, Jiangsu province, China[J]. Chemosphere, 2007, 67(11): 2148-2155.
- [12] 敖明, 柴冠群, 范成五, 等. 稻田土壤和稻米中重金属潜在污染风险评估与来源解析[J]. 农业工程学报, 2019, 35(6): 198-205.
- Ao Ming, Chai Guanqun, Fan Chengwu, et al. Evaluation of potential pollution risk and source analysis of heavy metals in paddy soil and rice[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2019, 35(6): 198-205. (in Chinese with English abstract)
- [13] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京: 中国农业出版社, 2015.
- [14] 全国茶叶标准化技术委员会. 茶叶中铁、锰、铜、锌、钙、镁、钾、钠、磷、硫的测定-电感耦合等离子体原子发射光谱法(GB 30376—2013)[S]. 北京: 中国测试技术研究院, 2013.
- [15] 陈永明, 田媛. 绿茶茶叶及其浸出液中重金属含量研究[J]. 北京轻工业学院学报, 2012, 30(2): 43-47.
- Chen Yongming, Tian Yuan. Study of green tea and its heavy metal content in leaching liquid[J]. Journal of Beijing Institute of Light Industry, 2012, 30(2): 43-47. (in Chinese with English abstract)
- [16] 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. 茶叶中茶多酚和儿茶素类含量的检测方法(GB 8313—2018)[S]. 杭州: 中华全国供销合作总社杭州茶叶研究院, 2018.
- [17] 莫燕霞, 胡宝祥, 胡伟, 等. 高效液相色谱法测定茶叶中茶多酚[J]. 理化检验: 化学分册, 2008, 15(7): 593-596.
- Mo Yanxia, Hu Baoxiang, Hu Wei, et al. Determination of tea polyphenols by HPLC[J]. Physical and Chemical Inspection: Chemical Booklet, 2008, 15(7): 593-596. (in Chinese with English abstract)
- [18] 宋传奎, 肖斌, 王艳丽, 等. 超声波辅助提取茶多酚工艺条件的优化[J]. 西北农林科技大学学报, 2011, 39(5): 133-139.
- Song Chuankui, Xiao Bin, Wang Yanli, et al. Optimization of ultrasonic assisted extraction of tea polyphenols[J]. Journal of Northwest A&F University: Natural Science Edition, 2011, 39(5): 133-139. (in Chinese with English abstract)
- [19] 国家质量监督检验检疫总局, 国家标准化管理委员会. 茶游离氨基酸总量的测定(GB 8314—2013)[S]. 杭州: 中华全国供销合作总社杭州茶叶研究院, 国家茶叶质量监督检验中心, 2013.
- [20] 全国茶叶标准化技术委员会. 茶叶中茶氨酸的测定-高效液相色谱法(GB 23193—2017)[S]. 杭州: 中华全国供销合作总社杭州茶叶研究院, 2017.
- [21] 杨卫, 鲜殊, 李大祥, 等. 邻苯二甲醛柱前衍生反相高效液相色谱法测定茶叶中 17 种游离氨基酸[J]. 茶叶科学, 2011, 31(3): 211-217.
- Yang Wei, Xian Shu, Li Daxiang, et al. RP-HPLC determination of seventeen free amino acids in tea with O-phthalaldehyde precolumn derivatization[J]. Journal of Tea Science, 2011, 31(3): 211-217. (in Chinese with English abstract)
- [22] 林伟东, 孙威江, 郭义红, 等. 茶叶中茶氨酸的研究与利用[J]. 食品研究与开发, 2016, 36(20): 201-206.
- Lin Weidong, Sun Weijiang, Guo Yihong, et al. The research and utilization of theanine in Tea[J]. Food Research and Development, 2016, 36(20): 201-206. (in Chinese with English abstract)
- [23] 庞研, 同延安, 梁连友, 等. 矿区农田土壤重金属分布特征与污染风险研究[J]. 农业机械学报, 2014, 45(11): 165-171.
- Pang Yan, Tong Yanan, Liang Lianyou, et al. Distribution of farmland heavy metals and pollution assessment in mining area[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2014, 45(11): 165-171. (in Chinese with English abstract)
- [24] Wang Meie, Bai Yanying, Chen Weiping, et al. A GIS technology based potential eco-risk assessment of metals in urban soils in Beijing, China[J]. Environmental Pollution, 2012, 161(8): 235-242.
- [25] Sun Yuebing, Zhou Qixiang, Xie Xiaokui, et al. Spatial, sources and risk assessment of heavy metal contamination of urban soils in typical regions of Shenyang, China[J]. Journal

- of Hazardous Materials, 2010, 174(1/3): 455-462.
- [26] 宛晓春. 茶叶生物化学 (第三版) [M]. 北京: 中国农业出版社, 2003.
- [27] 张建勇, 江和源, 崔宏春, 等. 茶叶功能成分与新型食品开发[J]. 湖南农业科学, 2011, 40(3): 104-108.
Zhang Jianyong, Jiang Heyuan, Cui Hongchun, et al. The functional components of tea and the exploitation of new type food[J]. Hunan Agricultural Sciences, 2011, 40(3): 104-108. (in Chinese with English abstract)
- [28] Kakuda T, Nozawa A, Unno T, et al. Inhibiting effects of theanine on caffeine stimulation evaluated by EEG in the rat[J]. Biotechnol Biochem, 2000, 64(2): 287-293.
- [29] Miho O, Chisato W, Junko M, et al. Effect of L-theanine on sensorimotor gating in healthy human subjects[J]. Psychiatry Clinical Neurosciences, 2014, 68(5): 382-386.
- [30] Yoto A, Motoki M, Murao S, et al. Effects of L-theanine or caffeine intake on changes in blood pressure under physical and psychological stresses[J]. Physiology Anthropology, 2012, 31(4): 28-34.
- [31] 中华人民共和国生态环境部, 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]. 南京: 生态环境部南京环境科学研究所, 中国科学院南京土壤研究所, 2018.
- [32] 张菊, 陈诗越, 邓焕广, 等. 山东省部分水岸带土壤重金属含量及污染评价[J]. 生态学报, 2012, 32(10): 3144-3153.
Zhang Ju, Chen Shiyue, Deng Huanguang, et al. Heavy metal concentrations and pollution assessment of riparian soils in Shandong province[J]. Acta Ecologica Sinica, 2012, 32(10): 3144-3153. (in Chinese with English abstract)
- [33] 杨海君, 张海涛, 刘亚宾, 等. 不同修复方式下土壤-稻谷中重金属含量特征及其评价[J]. 农业工程学报, 2017, 33(23): 164-171.
Yang Haijun, Zhang Haitao, Liu Yabin, et al. Characteristics and its assessment of heavy metal content in soil and rice with different repair methods[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2017, 33(23): 164-171. (in Chinese with English abstract)
- [34] 戴宇, 杨重法, 郑袁明. 土壤-植物系统中铬的环境行为及其毒性评价[J]. 环境科学, 2009, 30(11): 3432-3440.
Dai Yu, Yang Zhongfa, Zheng Yuanming. A review on the environmental behaviors and toxicity assessment of chromium in soil plant systems[J]. Environmental Science, 2009, 30(11): 3432-3440. (in Chinese with English abstract)
- [35] 中华人民共和国农业部. 有机茶 (NY5196—2002) [S]. 北京: 中国农业科学院茶叶研究所, 农业部茶叶质量监督检验中心, 2002.
- [36] 中华人民共和国农业部. 无公害食品茶叶 (NY5244—2004) [S]. 北京: 农业部茶叶质量监督检验中心, 2004.
- [37] 中华人民共和国农业部. 茶叶中铬、镉、汞、砷及氟化物限量 (NY659—2003) [S]. 昆明: 农业部农业环境质量监督检验测试中心, 2003.
- [38] 谢忠雷, 董德明, 李忠华, 等. 茶园土壤 pH 值对茶叶从土壤中吸收锰的影响[J]. 地理科学, 2001, 21(3): 278-281.
Xie Zhonglei, Dong Deming, Li Zhonghua, et al. Effects of soil pH on the uptake of Mn from soil into the tea leaves[J]. Chinese Geographical Science, 2001, 21(3): 278-281. (in Chinese with English abstract)
- [39] 王峰, 单睿阳, 陈玉真, 等. 闽中某矿区县茶园土壤和茶叶重金属含量及健康风险[J]. 中国环境科学, 2018, 38(3): 1064-1072.
Wang Feng, Shan Ruiyang, Chen Yuzhen, et al. Concentrations and health risk assessment of heavy metals in tea garden soil and tea-leaf from a mine county in central Fujian province[J]. China Environmental Science, 2018, 38(3): 1064-1072. (in Chinese with English abstract)
- [40] 何金明, 连之新, 王文娇. 绿茶中游离氨基酸的测定[J]. 山东农业科学, 2009, 41(1): 99-100, 117.
He Jinming, Lian Zhixin, Wang Wenjiao. Determination of free amino acids in green tea[J]. Shandong Agricultural Sciences, 2009, 41(1): 99-100, 117. (in Chinese with English abstract)
- [41] 张军安. 浅析汉中绿茶优异品质的成因[J]. 茶叶通报, 2006, 28(4): 168-170.
Zhang Junan. A brief analysis on the causes of the excellent quality of green tea in Hanzhong[J]. Journal of Tea Business, 2006, 28(4): 168-170. (in Chinese with English abstract)
- [42] 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): 101-106.
Luo Jie, Jin Lixin, Han Yinwen, et al. Relationship between heavy metal in soil and the quality of tea at two famous tea production areas in Sichuan province[J]. Geological Science and Technology Information, 2008, 27(4): 101-106. (in Chinese with English abstract)
- [43] Uchimiya M, Wartele L H, Klasson K T, et al. Influence of pyrolysis temperature on biochar property and function as a heavy metal sorbent in soil[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2011, 59(6): 2501-2510.

Analysis of tea quality and assessment of heavy metal content status in tea plantations of southern Shaanxi Province, China

Zhao Zuoping^{1,2}, Fu Jing^{1,2}, Yue Siyu^{1,2}, Wang Meng^{1,2}, Wang Qi^{1,2}, Liu Zhifeng^{1,2}, Tang Bo^{1,2}, Tong Yan'an^{3*}

(1. College of Chemical and Environment Science, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723001, China; 2. State Key Laboratory of Qinba Bio-Resource and Ecological Environment, Hanzhong 723001, China; 3. College of Natural Resources and Environment, Northwest A&F University, Yangling 712100, China)

Abstract: Accumulation of heavy metals in agricultural soils tends to increase crop uptake of heavy metals, and can adversely impact human health through food chains. In this study, we assessed the tea quality, heavy metal status, and the potential ecological risk of tea plantation soils and leaves in Hanzhong city, southern Shaanxi province, China. A total of 330 topsoil samples and 33 leaves samples were collected to analyze the concentrations of seven heavy metals (Pb, Zn, Cu, Cr, Hg, As, and Cd) and the pH level. Also, the tea quality and the content of heavy metals in tea leaves and leachate in 33 leaves samples were determined and analyzed. Results showed that the contents of tea polyphenols ranged from 22.23% to 27.55%, and the mean content of polyphenols was 25.58%. The contents of catechins ranged from 18.48% to 22.37%, the mean content of catechins was 20.74%. The contents of free amino acids ranged from 3.37% to 6.42%, and the mean amount of free amino acids was 4.86%. The contents of theanine ranged from 1.70% to 3.18%, and the mean content of theanine was 2.45%. The contents of heavy metals in tea leaves ranged from 0.02 mg/kg to 0.19 mg/kg for Cd, 3.18 mg/kg to 20.16 mg/kg for Cu, 0.04 mg/kg to 2.65 mg/kg for Pb, 0.09 mg/kg to 4.89 mg/kg for Cr, 0.02 mg/kg to 0.30 mg/kg for Hg, 0.66 mg/kg to 1.16 mg/kg for As, 34.82 mg/kg to 55.38 mg/kg for Zn. The heavy metals in tea leave samples almost conform to the relevant standards of pollution-free food tea except that the content of Hg in one sample exceeded the relevant standards of pollution-free food tea of 1.66%. The content of Cu was conformed to the relevant standards of organic tea. Among the contents of seven heavy metals, only Zn, Cu, and Cr were detected in the leaching solution, and the average leaching rates were 32.65%, 24.96%, and 10.50%, respectively. The soil analysis showed that the contents of heavy metals in soils ranged 0.03-0.32 mg/kg for Cd, 7.48-29.03 mg/kg for Cu, 2.45-29.16 mg/kg for Pb, 0.83 -27.76 mg/kg for Cr, 0.08-0.38 mg/kg for Hg, 2.31-13.97 mg/kg for As, 25.73-146.94 mg/kg for Zn. The averaged contents of Cd, Cu, Pb, Cr, Hg, As, and Zn were 0.11, 16.42, 10.03, 12.38, 0.20, 6.89, and 87.61 mg/kg, respectively. The coefficient of variation of the different elements ranged from 29.16% to 52.24% and was 49.30% for Cd and 48.55% for Hg. In 5.76% of the samples, Cd concentrations exceeded the risk screening value of the environmental quality agricultural land soil pollution risk control standard (GB 15618–2018). The average single pollution index of Pb, Zn, Cu, Cr, Hg, As, and Cd were 2.32, 0.83, 4.26, 0.41, 44.46, 9.37, and 33.89, only the average single pollution index of Hg was over 40. The comprehensive potential ecological risk index ranged from 23.58 to 226.90, and the average potential ecological risk index was 95.4, the total samples at a low level of potential ecological risk. Thus, the tea plantations were in a low potential ecological risk level and good quality of tea leaves for 33 samples.

Keywords: tea; soils; heavy metals; tea quality; leaching liquid; tea plantations