

文章编号: 1000-5692(2005)01-0028-05

湘浙部分茶园氟质量分数的分析

马立锋, 石元值, 韩文炎, 阮建云

(中国农业科学院 茶叶研究所 农业部茶叶化学工程重点实验室, 浙江 杭州 310008)

摘要: 对湖南省砖茶产区及浙江省名优绿茶产区部分茶园氟的调查显示, 湖南省土壤氟的质量分数上下土层(0~20 cm和20~40 cm)分别为 $(383.83 \pm 79.24) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $(347.44 \pm 115.95) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 低于全国水平($440 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 但高于世界水平($200 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)。从上下土层看, 上层土水溶性氟的质量分数高于下层土, 且水溶性氟只占到全氟量的0.03%~0.06%。浙江省茶园土壤氟质量分数同样较低。统计分析显示, 湖南省茶叶中氟质量分数(y)与土壤水溶性氟质量分数(x)之间呈显著线性正相关: $y = 306.94x + 139.31$ ($n = 35$, $r = 0.34^*$, $P < 0.05$), 成熟叶氟质量分数(y)与新梢氟质量分数(z)之间存在极显著性正相关: $y = 4.91z + 371.38$ ($n = 35$, $r = 0.72^{**}$, $P < 0.01$)。由此可见茶叶对氟具有极强的累积作用。湖南省和浙江省茶园茶树新梢氟质量分数分别为 $(168.26 \pm 83.73) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $(81.58 \pm 27.20) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 属于较低的氟水平, 但成熟叶氟质量分数分别为 $(1197.09 \pm 569.95) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $(1212.72 \pm 342.28) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 属于较高的氟水平。同时对茶园土与生荒土的氟质量分数作了比较分析, 显示茶园土水溶性氟质量分数比非茶园土略低, 但没有达到显著差异。表6参19

关键词: 茶园; 土壤; 茶叶; 氟; 浙江; 湖南

中图分类号: S571.1 **文献标识码:** A

氟是近几年来被研究较热门的元素之一。安连荣等^[1]研究表明, 七叶树 *Aesculus chinensis* 等树木叶片的氟质量分数为 $20 \sim 40 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。氟对大多数植物具有生理性毒害^[2]。在非氟污染区, 一般植物叶片的氟质量分数在 $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以下, 很少超过 $40 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[3]。茶叶中氟质量分数远远超过其他植物, 因此茶树 *Camellia sinensis* 被认为是一种聚氟作物^[1]。氟虽为人体所必需元素, 适量的氟摄入, 有利于防止龋齿和骨质变形症^[4~7], 但过量会对人体产生毒害, 摄入量超过 $4 \text{ mg} \cdot \text{d}^{-1}$ 时, 会导致氟的积累中毒^[4]。湖南省桃江县、临湘市是砖茶主产区, 浙江省的杭州市、桐庐县、绍兴县和嵊州市是生产名茶绿茶的地区。对2省部分茶园氟含量调查, 一方面可以了解当前茶园氟含量状况, 另一方面可为降低茶叶中氟含量提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 样品来源

成熟叶和1芽4叶新梢样品取自湖南省桃江县、临湘市具有代表性35个茶园, 同时在相应茶园

收稿日期: 2004-03-26; 修回日期: 2004-05-24

基金项目: “十五”国家科学技术部重点资助项目(K2000-05-02)

作者简介: 马立锋, 助理研究员, 硕士, 从事茶树栽培和茶园土壤等研究。E-mail: malf@mail.tricaas.com

附近取生荒土 17 个; 成熟叶、褐色茎和 1 芽 2 叶新梢样品取自浙江省的杭州市、桐庐县、绍兴县、嵊州市等具有代表性 113 个茶园, 同时取相应 0~20 cm 和 20~40 cm 土层的土样。新梢经蒸青固定后, 于 60 °C 烘箱中干燥 24 h, 粉碎保存。成熟叶及褐色茎经 60 °C 烘箱中干燥 24 h, 粉碎保存。茶园土壤经自然风干, 过 1 mm 筛后保存。

1.2 测定方法

茶树样品中的氟以 0.2 mol·L⁻¹ 盐酸密闭提取 1 h, 用氟电极测定 (柠檬酸三钠作为总离子强度调节剂)。土壤中水溶性氟: 按水土比 1:1, 搅拌均匀, 静止 2 h 后过滤, 用氟电极测定 (TISAB 作为总离子强度调节剂)。土壤中全氟: 待测土样于 105 °C 下烘干, 冷却。称取 0.500 0 g 土样于镍钳锅中, 用去离子水湿润, 加 6 mL 17 mol·L⁻¹ 的氢氧化钠溶液, 放于 150 °C 的电炉上烧干 (约 1 h)。然后放在 300 °C 的马沸炉中, 温度逐步升高到 600 °C, 使其熔熔 30 min。取出样品, 冷却, 加 10 mL 去离子水, 加热, 促进溶解, 缓慢地加浓盐酸, 使 pH 值在 8~9。定溶至 50 mL, 过滤, 用氟电极测定 (TISAB 作为总离子强度调节剂)。pH 值和有机质含量按文献 [8] 方法测定。

2 结果分析

2.1 湖南省砖茶产区部分茶园土壤氟质量分数

从对调查的茶园土样分析结果来看 (表 1), 0~20 cm 土层全氟及水溶性氟质量分数分别为 (383.83±79.24) mg·kg⁻¹ 和 (0.19±0.16) mg·kg⁻¹; 20~40 cm 土层为 (347.44±115.95) mg·kg⁻¹ 和 (0.12±0.07) mg·kg⁻¹。土壤中全氟质量分数略低于全国土壤全氟质量分数 (440 mg·kg⁻¹), 但明显高于世界土壤全氟质量分数 (200 mg·kg⁻¹)^[4], 土壤水溶性氟占全氟的比例较低, 只占到 0.03%~0.06%。从 2 县 (市) 比较来看, 临湘市土壤氟质量分数要略高于桃江县, 从上下土层来看, 0~20 cm 土层氟质量分数比 20~40 cm 土层高。

表 1 湖南省部分茶园土壤氟的质量分数

Table 1 F contents in tea soil in Hunan Province

取样地点	取样个数	土层/cm	水溶性氟/(mg·kg ⁻¹)	全氟/(mg·kg ⁻¹)	水溶性氟:全氟/%
湖南省	35	0~20	0.19±0.16	383.83±79.24	0.05±0.04
		20~40	0.12±0.07	347.44±115.95	0.04±0.04
桃江县	10	0~20	0.11±0.06	347.91±67.48	0.03±0.02
		20~40	0.08±0.02	329.28±106.41	0.03±0.01
临湘市	25	0~20	0.22±0.18	398.20±80.21	0.06±0.05
		20~40	0.14±0.08	354.71±120.86	0.05±0.05

2.2 湖南省砖茶产区茶园茶叶氟质量分数

湖南省茶园 1 芽 4 叶新梢氟质量分数为 (168.26±83.73) mg·kg⁻¹, 成熟叶为 (1197.09±569.95) mg·kg⁻¹, 成熟叶氟质量分数要比新梢高 1 个数量级 (表 2)。

统计分析显示, 茶叶中氟质量分数 (y) 与土壤水溶性氟质量分数 (x) 之间呈显著线性正相关, $y=306.94x+139.31$ ($n=35$, $r=0.34^*$, $P<0.05$), 可见茶叶中氟与土壤中水溶性氟有很大关系。成熟叶氟质量分数 (y) 与 1 芽 4 叶新梢 (z) 之间同样存在显著线性正相关, $y=4.91z+371.38$ ($n=35$, $r=0.72^{**}$, $P<0.01$), 从土壤中水溶性氟、新梢氟和成熟叶氟的质量分数三者关系看, 茶叶对氟具有极强的累积作用。

2.3 茶园土与生荒土氟质量分数

对湖南省茶园土与生荒土水溶性氟质量分数的测定结果显示 (表 3), 无论 0~20 cm 土层还是 20~40 cm 土层, 茶园土水溶性氟要比生荒土略低, 同时水溶性氟占全氟的百分率也是生荒土比茶园土略高。但经过显著性检验, 茶园土与生荒土水溶性氟质量分数之间没有达到显著差异。

表2 湖南省部分茶园茶叶氟质量分数

Table 2 F contents of tea plant in Hunan Province

取样地点	取样个数	部位	氟质量分数范围/ (mg ^o kg ⁻¹)	平均质量分数/ (mg ^o kg ⁻¹)
湖南省	35	成熟叶	265.64~2376.27	1197.09±569.95
		1芽4叶新梢	55.77~353.93	168.26±83.73
桃江县	10	成熟叶	359.56~1561.40	969.31±433.95
		1芽4叶新梢	65.46~262.27	132.18±72.17
临湘市	25	成熟叶	226.64~3157.73	1288.20±599.42
		1芽4叶新梢	76.84~353.93	182.69±84.96

2.4 浙江省部分绿茶产区茶园土壤质量分数

调查的茶园0~20 cm 土层水溶性氟为(0.19±0.11) mg^okg⁻¹, 20~40 cm 土层为(0.13±0.09) mg^okg⁻¹, 各县(市)之间茶园土壤水溶性氟无明显差别(表4)。从土层看也表现出

表3 湖南省茶园土与生荒土水溶性氟质量分数

Table 3 Water-soluble F contents in tea soil and untilled soils in Hunan Province

土样来源	取样个数	土层/cm	水溶性氟/ (mg ^o kg ⁻¹)	水溶性氟:全氟/%
茶园土	17	0~20	0.182±0.165	0.048±0.042
		20~40	0.103±0.061	0.041±0.044
生荒土	17	0~20	0.198±0.173	0.050±0.038
		20~40	0.145±0.099	0.047±0.047

上层水溶性氟比下层高, 这与茶树根栖层对土壤氟有较强的摄取作用有关, 根系摄取的氟积累到叶中, 氟又随部分枯枝落叶及空气中氟的沉降返回到土壤表层⁹。

2.5 浙江省绿茶产区茶园茶叶氟质量分数

浙江省部分茶园1芽2叶氟质量分数为(81.58±27.20) mg^okg⁻¹, 成熟叶(1212.72±342.28) mg^okg⁻¹; 茎为(32.08±12.30) mg^okg⁻¹。成熟叶中氟要明显高于新梢和茎部(表5)。统计分析表明, 成熟叶氟质量分数(y)与新梢(x)之间存在着极显著线性正相关: $y=6.758x+734.37$ ($n=113$, $r=0.48^{**}$, $P<0.01$), 成熟叶(y)与茎

表4 浙江省部分茶园土壤氟质量分数

Table 4 F contents in tea soil in Zhejiang Province

土样来源	取样个数	土层/cm	水溶性氟/ (mg ^o kg ⁻¹)	平均水溶性氟/ (mg ^o kg ⁻¹)
浙江省	113	0~20	0.04~0.60	0.19±0.11
		20~40	0.04~0.50	0.13±0.09
杭州市	36	0~20	0.04~0.60	0.21±0.13
		20~40	0.04~0.43	0.14±0.10
绍兴县	32	0~20	0.05~0.45	0.19±0.12
		20~40	0.04~0.26	0.13±0.09
嵊州市	27	0~20	0.04~0.36	0.17±0.08
		20~40	0.04~0.50	0.12±0.10
桐庐县	18	0~20	0.06~0.45	0.21±0.11
		20~40	0.05~0.32	0.14±0.08

(z)之间同样也存在着极显著的正相关 $y=15.847z+418.62$ ($n=113$, $r=0.40^{**}$, $P<0.01$), 而茎中的氟比新梢还要低, 可见茎干部作为氟从根部运输到叶片的通道, 却对氟的积累极少。

3 讨论

从湖南省部分茶园土壤氟含量来看, 湖南省土壤氟质量分数要低于全国水平(440 mg^okg⁻¹), 但要高于世界水平(200 mg^okg⁻¹)。从我们对湖南省、浙江省部分茶园土壤水溶性氟质量分数测定的结果来看, 这些茶园土壤水溶性氟质量分数较低。影响土壤氟的因素主要是pH值与有机质^[11~14]。这些茶园的pH值较高, pH>4.5几乎占了85%以上(表6), 而pH值与土壤水溶性氟有着极显著线性正相关^[15]。有机质与土壤水溶性氟有着极显著线性负相关^[15], 有机质<2%的茶园几乎占到75%以上(表6), 应该说这些茶园土壤应有较高的水溶性氟, 可是从我们测得的结果, 水溶性氟比较低, 说明在非氟污染性况下, 茶园土壤中水溶性氟是比较低的。

表 5 浙江省部分茶园茶树氟质量分数

Table 5 F contents of tea plants in Zhejiang Province

取样地点	取样个数	样品部位	氟质量分数范围/ (mg·kg ⁻¹)	平均质量分数/ (mg·kg ⁻¹)
浙江省	113	1 芽 2 叶新梢	35.96 ~ 144.51	81.58 ± 27.20
		褐色茎	12.89 ± 62.74	32.08 ± 12.30
		成熟叶	495.00 ~ 1 948.71	1 212.72 ± 342.28
杭州市	36	1 芽 2 叶新梢	35.96 ~ 140.90	76.67 ± 26.03
		褐色茎	12.89 ~ 62.74	35.37 ± 13.46
		成熟叶	495.00 ~ 1 722.44	1 191.18 ± 328.06
绍兴县	32	1 芽 2 叶新梢	46.23 ± 144.51	90.54 ± 30.56
		褐色茎	15.90 ~ 60.92	30.22 ± 11.79
		成熟叶	730.67 ~ 1 794.68	1 201.85 ± 387.33
嵊州市	27	1 芽 2 叶新梢	55.50 ~ 141.50	83.38 ± 21.85
		褐色茎	16.79 ~ 38.93	28.67 ± 7.87
		成熟叶	548.63 ~ 1 682.39	1 153.70 ± 288.07
桐庐县	18	1 芽 2 叶新梢	62.48 ~ 116.21	89.62 ± 15.94
		褐色茎	14.70 ~ 59.35	29.11 ± 12.31
		成熟叶	847.57 ± 1948.71	1 236.06 ± 301.06

表 6 湖南省部分茶园土壤 pH 值及有机质状况

Table 6 The pH and organic matter contents in soil in Hunan Province

土层/cm	pH 值级距	样品个数	样品机率/ %	土层/cm	有机质级距	样品个数	样品机率/ %
0~20	< 4.5	1	2.86	0~20	< 1.5	11	31.43
	4.5~6.5	30	85.71		1.5~2.0	15	42.86
	6.5~7.0	4	11.43		> 2.0	9	25.71
20~40	< 4.5	2	5.71	20~40	< 1.5	18	51.43
	4.5~6.5	33	94.29		1.5~2.0	13	37.14
	6.5~7.0	0	0		> 2.0	4	11.43

从茶树各部分氟质量分数来看, 成熟叶 > 1 芽 4 叶新梢 > 1 芽 2 叶新梢 > 茎。有资料显示^[18], 叶片中氟质量分数明显高于茎和根, 占全株的 90% 左右, 可见根及茎干部虽为吸收、运输通道, 却氟累积量极少, 主要向叶部运输。在商品茶叶中氟质量分数变化较大。马立锋等^[19]对我国主要产茶省的 577 只茶叶(包括绿茶、红茶、乌龙茶、花茶和黑茶)进行测定, 结果显示, 黑茶氟质量分数最高, 为 196.14 mg·kg⁻¹, 绿茶最低, 为 67.53 mg·kg⁻¹, 红茶、乌龙茶和花茶居中。梁月荣等^[17]对我国 18 个省市的 122 只不同茶类的茶样进行测定, 认为茉莉花茶氟质量分数最低, 平均为 35.54 mg·kg⁻¹, 其次为烘青, 为 42.16 mg·kg⁻¹, 再次为乌龙茶 44.18 mg·kg⁻¹, 红茶 70.12 mg·kg⁻¹, 砖茶最高, 为 159.14 mg·kg⁻¹。周敬思^[18]统计了我国南方 13 省所产的绿茶、花茶、红茶样品 1 359 份, 氟变化范围在 2.1 ~ 636.4 mg·kg⁻¹。根据我们对湖南、浙江省部分茶园叶片氟含量的测定, 新梢氟质量分数低, 1 芽 2 叶为 (81.58 ± 27.20) mg·kg⁻¹, 1 芽 4 叶为 (168.26 ± 83.73) mg·kg⁻¹, 但成熟叶氟质量分数却很高, 湖南省为 (1 197.09 ± 569.95) mg·kg⁻¹, 浙江省为 (1 212.72 ± 342.28) mg·kg⁻¹。如果按卫生部 1986 年颁布的“初级卫生保健计划”规定成人每人每天氟总摄入量不能超过 4 mg^[19], 按每人每天饮 10 g 茶叶(约 2~3 杯量), 80% 氟可溶于茶汤计算, 湘浙 1 芽 2 叶、1 芽 4 叶、成熟叶制成的茶叶, 每人每日摄入量分别为 0.65, 1.35 和 9.60 mg, 分别占允许限量的 16.3%, 33.8% 和 240%, 因此认为湖南、浙江省部分茶园新梢氟含量比较低, 应采摘幼嫩原料制成茶叶。

茶园土水溶性氟要略低于非茶园土, 原因可能是植茶导致土壤酸化, 而土壤 pH 值很大程度上决定了氟的活性, 随着 pH 值降低, OH⁻ 释放量越多, 吸附氟的能力越强, 使得土壤水溶性氟降低。但统计分析二者之间没有达到显著差异, 只能说明植茶会使土壤水溶性氟有下降的趋势。

参考文献:

- [1] 安连荣, 尹家凤, 郜秀荣. 大气污染与几种树木叶片及土壤和水中氟含量的相关性分析[J]. 河北林果研究, 2000, 15(3): 227-231.
- [2] Miller G W. The effect of fluoride on higher plants; with special emphasis on early physiological and biochemical disorders[J]. *Fluoride*, 1993, 26: 3-22.
- [3] Davison A W, Takmaz-Nisancioglu S, Bailey I F. The dynamics of fluoride accumulation by vegetation [A]. Susheela A K. *Fluoride Toxicity* [C]. New Delhi: International Society for Fluoride Research, 1985. 30-46.
- [4] 王云, 魏复盛. 土壤环境元素化学[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1995.
- [5] 曹进, 陈月娥, 吴开国, 等. 湘阴县茶叶的氟化物含量及其防龋意义[J]. 茶叶通讯, 1987, (2): 21-22.
- [6] Farsam H, Ahmadi N. Fluorine content of teas consumed in Iran[J]. *J Food Sci*, 1978, 43(1): 274-275.
- [7] 曹进, 陈月娥, 吴开国, 等. 茶叶预防龋齿的实地调查[J]. 中国茶叶, 1984, (5): 28-29.
- [8] 中国土壤学会农业化学专业委员会. 土壤农业化学常规分析方法[M]. 北京: 科学出版社, 1983.
- [9] 郑达贤, 沙济琴. 福建茶区土壤中的氟[J]. 土壤通报, 1994, 25(5): 230-233.
- [10] 沙济琴, 郑达贤. 茶树黄对氟的生物积累特征[J]. 福建茶叶, 1993, (1): 25-28.
- [11] 焦有. 土壤的氟吸附特性及影响因素[J]. 土壤通报, 1997, 28(3): 116-118.
- [12] 张乃明. 山西土壤氟含量分布及影响因素研究[J]. 土壤学报, 2001, 38(3): 284-287.
- [13] 焦有. 氟病流行区不同土壤类型氟含量状况的研究[J]. 农业环境保护, 1997, 16(3): 129-130.
- [14] 陆景冈, 赵小敏. 茶园土壤发育度与土壤及茶叶含氟量的关系[J]. 茶叶科学, 1992, 12(1): 33-38.
- [15] 马立锋, 石元值, 阮建云, 等. 湘、鄂砖茶主产区茶园氟含量状况及影响因素[J]. 茶叶科学, 2002, 22(1): 34-37.
- [16] 马立锋, 石元值, 阮建云, 等. 我国茶叶氟含量状况研究[J]. 农业环境保护, 2002, 21(6): 537-539.
- [17] 梁月荣, 傅柳松, 张凌云, 等. 不同茶类和产区茶叶氟含量研究[J]. 茶叶, 2001, 27(2): 32-34.
- [18] 周敬思. 中国茶叶氟含量及饮茶型氟中毒预防措施的探讨[J]. 中国地方病杂志, 1988, 6(7): 365-367.
- [19] 张景强. 砖茶型氟中毒的研究进展[J]. 茶叶通报, 2001, 23(2): 16-18.

Mass fraction of fluorine in some tea gardens of Hunan and Zhejiang

MA Li-feng, SHI Yuan-zhi, HAN Wen-yan, RUAN Jian-yun

(Key Laboratory of Tea Chemical Engineering of Ministry of Agriculture, Tea Research Institute, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Hangzhou 310008, Zhejiang, China)

Abstract: The contents of water-soluble F, total F in the soils of tea gardens and the corresponding tea samples in Hunan Province and Zhejiang Province were determined. The results showed that the soil contained total F of $(383.83 \pm 79.24) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ in 0-20 cm depth, and $(347.44 \pm 115.95) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ in 20-40 cm depth in Hunan Province, which was a bit lower than the average F level in China ($440 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), but obviously higher than the F level in the world ($200 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$). The available F content approximately accounted for 0.03%-0.06% of the total F. The F content in 0-20cm depth were higher than that in 20-40 cm depth. The content of F in tea soil was also low in Zhejiang Province. It was clear from the results that a high correlation was found between F contents (y) in the leaves and water-soluble F content (x) in tea soil, expressed as: $y=306.94x+139.31$ ($n=35$, $r=0.34^*$, $P<0.05$), and between F content (y) in mature leaves and new shoots (z), described by the equation: $y=4.91z+371.38$ ($n=35$, $r=0.72^{**}$, $P<0.01$), so F could be accumulated within the tea plants. The contents of F in the new shoots in Hunan and Zhejiang Provinces were $(168.26 \pm 83.73) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ and $(81.58 \pm 27.20) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ respectively, which were at a low level; the contents of F in mature leaves were $(1197.09 \pm 569.95) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ and $(1212.72 \pm 342.28) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ respectively, which were high. The content of water-soluble F in tea soil was a bit lower than that in untilled soil, there being no significant difference ($P>0.05$). [Ch, 6 tab. 19 ref.]

Key words: tea gardens; soil; tea; fluorine; Zhejiang; Hunan