

# 福建主产乌龙茶中无机砷的分析与风险评价

罗杰<sup>1</sup>, 丁力杰<sup>1</sup>, 康彬彬<sup>2</sup>, 陈团伟<sup>1\*</sup>

(1. 福建农林大学食品科学学院, 福州 350002; 2. 福建生物工程职业技术学院, 福州 350002)

**摘要:** **目的** 评价乌龙茶中的无机砷含量, 并对无机砷的暴露风险进行评估。**方法** 收集春、夏、秋 3 个季节采摘的 8 个福建省主栽乌龙茶品种, 采用微波辅助消解-固相萃取-氢化物产生原子荧光光谱法(microwave assisted digestion-solid phase extraction-hydride generation-atomic fluorescence spectrometry, MAD-SPE-HG-AFS)测定其无机砷含量并进行无机砷暴露风险评估。**结果** 乌龙茶中无机砷的含量在 0.037~0.050 mg/kg 之间, 平均含量为 0.043 mg/kg, 其中秋季采摘的武夷水仙茶叶中的无机砷含量最高。方差分析结果表明, 不同季节采摘的乌龙茶中无机砷含量差异不显著, 而同一季节不同乌龙茶品种中无机砷含量存在显著差异。依据美国环境保护署(United States Environmental Protection Agency, USEPA)规定的每日无机砷摄入量(reference dose, RfD=0.3  $\mu\text{g}\cdot(\text{kg}\cdot\text{bw})^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ )评价表明, 人体通过乌龙茶无机砷的每日暴露量(estimated daily intake, EDI)为 6.80E-07~9.19E-07 mg/(kg·d), 乌龙茶中无机砷含量的危害商值(hazard quotient, HQ)值均小于 1。**结论** 福建省主栽乌龙茶品种中无机砷含量低, 通过摄入乌龙茶导致消费者无机砷暴露的风险极低。

**关键词:** 乌龙茶; 无机砷; 风险评估

## Analysis and risk assessment of inorganic arsenic in Oolong teas cultivated in Fujian province

LUO Jie<sup>1</sup>, DING Li-Jie<sup>1</sup>, KANG Bin-Bin<sup>2</sup>, CHEN Tuan-Wei<sup>1\*</sup>

(1. College of Food Science, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou350002, China;  
2. Fujian Vocational College of Bio-engineering, Fuzhou350002, China)

**ABSTRACT: Objective** To analyze inorganic arsenic contents in Oolong teas, and evaluate to the exposure risk of inorganic arsenic. **Method** Totally 8 varieties of Oolong tea were collected from Fujian in 3 seasons of spring, summer and autumn. The content of inorganic arsenic was determined by microwave assisted digestion-solid phase extraction-hydride generation-atomic fluorescence spectrometry (MAD-SPE-HG-AFS) and risk assessment was conducted based on the above data. **Results** The contents of inorganic arsenic in Oolong tea were in the range of 0.037-0.050 mg/kg while the mean value was 0.043 mg/kg. The “Wuyi Shuixian”, which was collected in autumn, had the highest inorganic arsenic content. Meanwhile, variance analysis showed that no significant difference of inorganic arsenic contents among different cultivated seasons, but significant difference in varieties. Furthermore, according to the regulation of United States Environmental Protection Agency (USEPA) on the oral reference dose for inorganic arsenic (RfD=0.3  $\mu\text{g}\cdot(\text{kg}\cdot\text{bw})^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ ), the estimated daily intake (EDI) of inorganic arsenic in Oolong tea

基金项目: 福建省科技计划项目(2015Y0043)、福建农林大学杰出青年科研项目(xjq201710)

Fund: Supported by Science and Technology Planning Project of Fujian Province (2015Y0043) and Outstanding Youth Research Project of Fujian Agriculture and Forestry University (xjq201710)

\*通讯作者: 陈团伟, 博士, 副教授, 研究方向为食品加工与安全控制。E-mail: chentuanwei2005@163.com

\*Corresponding author: CHEN Tuan-Wei, Ph.D, Associate Professor, College of Food Science, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China. E-mail: chentuanwei2005@163.com

was 6.80E-07-9.19E-07 mg/(kg·d), while the hazard quotient (HQ) were below 1. **Conclusion** The inorganic arsenic content of oolong tea in main varieties of Fujian province are low, and the risk of exposure to inorganic arsenic for consumers is very low through Oolong tea intake.

**KEY WORDS:** Oolong tea; inorganic arsenic; risk assessment

## 1 引言

砷(arsenic, As)的毒性不仅与总量有关,更取决于形态,无机砷的毒性要比有机砷高100多倍,有机砷通常被认为是无毒的<sup>[1]</sup>,因此采用总砷进行砷的风险评估所依据的数据是不完全真实的。对于公众而言,无机砷主要通过食物链直接或间接危害人类健康甚至生命<sup>[2-5]</sup>,为了评估人体暴露无机砷的危害,美国环境保护署(United States Environmental Protection Agency, USEPA)规定了成年人每日无机砷容许摄入量(reference dose, RfD)为 $0.3 \mu\text{g}\cdot(\text{kg}\cdot\text{bw})^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ <sup>[6]</sup>,因此,分析和评价食品中高毒性无机砷以保障公众安全成为当前食品安全领域的重要课题。

乌龙茶(Oolong tea)是我国特种茶类之一,具有较高的营养保健功效,年消费量达20万吨,其中,福建省是我国乌龙茶种植面积、产量、出口创汇的第一大省,2015年乌龙茶产量20.2万吨,占全国78.3%<sup>[7]</sup>。然而,近年来,由于化肥、农药等的大量施用以及其它人为的污染,茶园土壤中砷的水平逐渐上升,并在茶树的生长过程中被吸收和累积,使茶叶中的砷处于较高水平,且以高毒性的三价无机砷(arsenite, As(III))和五价无机砷(arsenate, As(V))为主,导致茶叶及冲泡后的茶汤成为人体无机砷暴露的潜在威胁,严重影响茶叶的质量安全和饮用安全<sup>[8-12]</sup>。因此,本研究以不同季节采收的福建省主栽品种乌龙茶为试验材料,采用微波辅助消解-固相萃取-氢化物产生-原子荧光光谱法(microwave assisted digestion-solid phase extraction-hydride generation-atomic fluorescence spectrometry, MAD-SPE-HG-AFS)对其无机砷含量进行分析及风险评价,旨在为乌龙茶中砷的风险评估提供更为真实的数据,亦可为乌龙茶产地的环境条件起一定的指示作用。

## 2 材料与amp;方法

### 2.1 仪器与试剂

Microwave Pro型微波消解仪(奥地利安东帕有限公司);24孔固相萃取装置(日本岛津公司);TM-D24UV超纯水系统(上海默克化工技术有限公司);BS-124S电子分析天平(北京赛多利斯仪器系统有限公司);TGL120M台式高速离心机(湖南湘仪实验室仪器开发有限公司);3100双通道原子荧光光谱仪(北京海光仪器有限公司)。

As(III)、As(V)标准贮备液(GSB 04-1714-2004, 1000 mg/L,国家有色金属及电子材料分析测试中心);

Strata SAX固相萃取柱(500 mg/6 mL,美国Pheonix公司);硼氢化钠(98%, Aladdin试剂(上海)有限公司);盐酸、硝酸、氢氧化钠、甲醇、乙酸(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)。

### 2.2 样品收集和预处理

2017年1~12月,在福建省泉州市、漳州市、武夷山市等乌龙茶主产区采集春季、夏季、秋季等3个季节的8个乌龙茶品种(黄金桂、武夷水仙、肉桂、本山、铁观音、大红袍、漳平水仙、永春佛手)为实验材料,为避免样品测定的不均匀性,供试茶叶样品均烘干至恒重,粉碎后,过80目筛,密封,干燥条件下贮存备用。

### 2.3 分析方法

微波辅助消解(microwave assisted digestion, MAD):准确称取0.3 g茶叶粉末(精确到0.001 g)于消解罐中,加入10 mL 0.06 mol/L HNO<sub>3</sub>-3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>提取液,置于微波消解仪,在最大微波功率800 W下,120 °C消解35 min,最后降温至55 °C消解结束。消解液冷却至室温后移入15 mL离心管中,室温下8000 r/min离心15 min,得上清液。

固相萃取(solid phase extraction, SPE):参照Chen等<sup>[13]</sup>的方法,取上述2 mL上清液至15 mL离心管中,加入2 mL 0.05 mol/L (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>平衡液,涡旋混匀,8000 r/min离心5 min,即为上样液。Strata SAX固相萃取柱用2 mL甲醇活化,上样液过柱,然后用2 mL 0.5 mol/L乙酸淋洗,最后2 mL 0.5 mol/L HCl洗脱,洗脱液移入10 mL容量瓶。

氢化物发生-原子荧光光谱(hydride generation-atomic fluorescence, HG-AFS)定量:洗脱液用30% HCl-2% KI-0.2% V<sub>C</sub>试剂空白定容至10 mL,室温下反应30 min后采用HG-AFS检测。HG-AFS的工作条件为:光电倍增管负高压280 V,灯总电流50 mA,载气流量300 mL/min,屏蔽气流量800 mL/min,读数时间16 s,延迟时间1 s,测量方法Std. Curve,读数方式Peak Area,原子化器高度8 cm,载流8% HCl,还原剂1% NaBH<sub>4</sub>-0.1 mol/L NaOH。

### 2.4 乌龙茶无机砷暴露的安全评价

#### 2.4.1 暴露评估模型

采用美国环保署(USEPA)发布的化学污染物健康评价模型<sup>[14]</sup>,用每日膳食暴露量(estimated daily intake, EDI)对乌龙茶中无机砷进行风险评估,其计算公式如下:

$$\text{EDI} = \frac{C \times \text{DIR} \times \text{EF} \times \text{ED}}{\text{BW} \times \text{AT} \times 365} \times 10^{-3} \quad (1)$$

式中: EDI—人体中无机砷的每日暴露量, mg/(kg·d);

C—福建主栽乌龙茶中无机砷的含量, mg/kg;

DIR—乌龙茶的日均摄入量, g/d;

EF—人群暴露频率, 350 d/year;

ED—暴露持续时间, 70 year;

BW—成年人平均体重, 60 kg;

AT—平均暴露时间, 74.83 year<sup>[15]</sup>。

#### 2.4.2 危害商值 HQ

依据 2015 年 USEPA 制定的无机砷摄入限值为  $0.3 \mu\text{g}\cdot(\text{kg}\cdot\text{bw})^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$  [6], 以此标准作为参考剂量(reference dose, RfD), 采用危害商值(hazard quotient, HQ)评价人体经乌龙茶暴露无机砷的危害水平。其公式如下:

$$\text{HQ} = \frac{\text{EDI}}{\text{RfD}} \quad (2)$$

当  $\text{HQ} < 1$  时, 可认为乌龙茶中无机砷对暴露人群不存在明显的健康风险; 当  $\text{HQ} \geq 1$  时, 可认为乌龙茶中无机砷对暴露人群存在健康风险。

#### 2.5 数据处理

所有实验均重复 3 次, 并采用 DPS 统计软件对所得数据进行统计分析。

### 3 结果与分析

#### 3.1 乌龙茶茶叶的无机砷含量的分析

不同季节(春季、夏季、秋季)采摘的 8 个福建省主栽乌龙茶品种茶叶(黄金桂、武夷水仙、肉桂、本山、铁观音、大红袍、漳平水仙、永春佛手)的无机砷含量如图 1 所示。由图 1 可知, 茶叶中无机砷含量为 0.037~0.050 mg/kg, 平均含量为 0.043 mg/kg, 与 Yuan 等<sup>[16-18]</sup>研究结果基本一致。春季、夏季、秋季采收的乌龙茶中无机砷含量的顺序分别为: 武夷水仙>黄金桂>永春佛手>肉桂=本山=大红袍>铁观音>漳州水仙, 武夷水仙>肉桂=黄金桂>大红袍>本山=永春佛手>铁观音>漳州水仙, 武夷水仙>黄金桂>大红袍>肉桂>本山=铁观音=永春佛手>漳平水仙, 其中, 武夷水仙品种的无机砷含量最高(0.050 mg/kg), 而漳平水仙含量最低(0.037 mg/kg)。方差分析结果(表 1)表明, 不同季节同一乌龙茶品种中无机砷含量差异不显著( $P > 0.05$ ), 而同一季节不同乌龙茶品种中无机砷含量存在显著差异( $P < 0.05$ ), 这可能与乌龙茶产区土壤环境中的无机砷含量差异性有关, 导致不同茶叶品种在生长过程中从土壤环境中吸收和累积无机砷存在差异<sup>[10]</sup>。

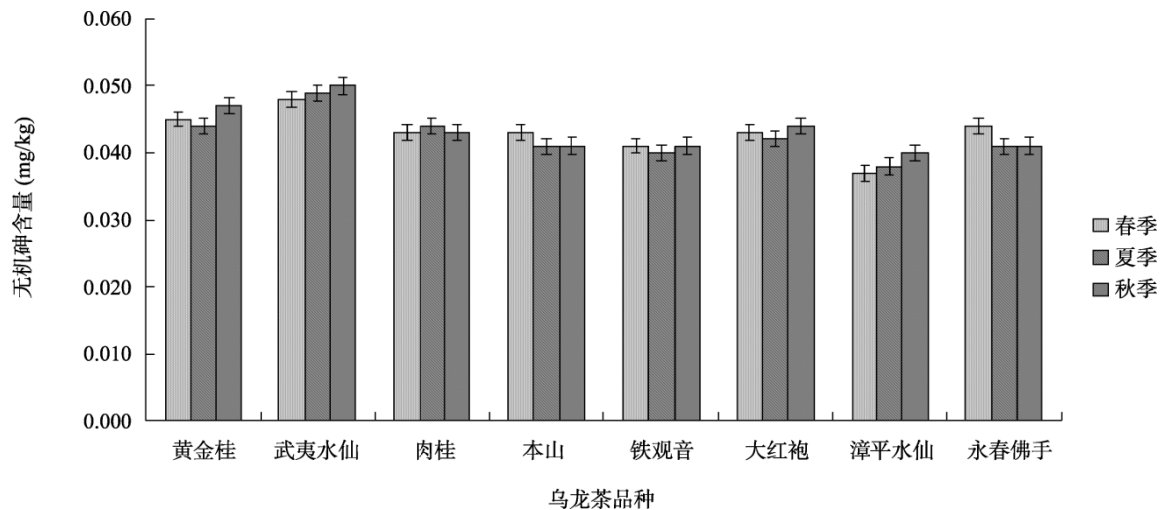


图 1 不同季节乌龙茶品种茶叶无机砷含量( $n=3$ )

Fig. 1 Inorganic arsenic contents in oolong tea of different seasons ( $n=3$ )

表 1 不同季节乌龙茶品种茶叶中无机砷含量的方差分析

Table 1 Variance analysis of inorganic arsenic in Oolong tea of different seasons

差异源	SS 平方和	df 自由度	MS 均方	F 值
季节	3.98936E-06	2	1.99468E-06	1.435
种类	0.000214575	7	3.06536E-05	22.047*
误差	1.94655E-05	14	1.39039E-06	
总计	0.00023803	23		

注:  $F_{0.05(2,14)}=3.74$ ,  $F_{0.05(7,14)}=2.76$ , \*表示差异在 0.05 水平上差异显著,  $P < 0.05$ 。

表 2 人体中乌龙茶无机砷的每日暴露量(mg/(kg·d))  
Table 2 The daily exposure of inorganic arsenic from Oolong tea to human (mg/(kg·d))

季节	种类							
	黄金桂	武夷水仙	肉桂	本山	铁观音	大红袍	漳平水仙	永春佛手
春季	8.27E-07	8.83E-07	7.91E-07	7.91E-07	7.54E-07	7.91E-07	6.80E-07	8.09E-07
夏季	8.09E-07	9.01E-07	8.11E-07	7.54E-07	7.36E-07	7.72E-07	6.99E-07	7.54E-07
秋季	8.64E-07	9.19E-07	7.91E-07	7.54E-07	7.54E-07	8.09E-07	7.36E-07	7.54E-07

表 3 人体中乌龙茶无机砷暴露的危害商值  
Table 3 The hazard quotient of inorganic arsenic exposure from Oolong tea to human

季节	种类							
	黄金桂	武夷水仙	肉桂	本山	铁观音	大红袍	漳平水仙	永春佛手
春季	2.76E-03	2.94E-03	2.64E-03	2.64E-03	2.51E-03	2.64E-03	2.27E-03	2.70E-03
夏季	2.70E-03	3.00E-03	2.70E-03	2.51E-03	2.45E-03	2.57E-03	2.33E-03	2.51E-03
秋季	2.88E-03	3.06E-03	2.64E-03	2.51E-03	2.51E-03	2.70E-03	2.45E-03	2.51E-03

### 3.2 乌龙茶无机砷暴露的安全评价

相关统计数据显示, 2015 年我国人均茶叶年消费量约为 1.5 kg, 其中乌龙茶约占 30%<sup>[7]</sup>, 即乌龙茶的日均摄入量 (daily ingestion rate, DIR) 为 1.23 g/d, 由公式(1、2)计算可得, 人体中乌龙茶无机砷的每日暴露量 EDI 为 6.80E-07~9.19E-07mg/(kg·d)(表 2), 乌龙茶中无机砷含量的危害商值 HQ 值均小于 1(表 3)。因此, 通过摄入乌龙茶导致无机砷暴露的风险极低, 消费者可放心饮用。

## 4 结 论

不同季节(春季、夏季、秋季)采摘的 8 个福建省主栽乌龙茶品种茶叶(黄金桂、武夷水仙、肉桂、本山、铁观音、大红袍、漳平水仙、永春佛手)的无机砷含量在 0.037~0.050 mg/kg 之间, 不同季节同一乌龙茶品种中无机砷含量差异不显著( $P>0.05$ ), 而同一季节不同乌龙茶品种中无机砷含量存在显著差异( $P<0.05$ )。

人体通过乌龙茶无机砷的每日暴露量为 6.80E-07~9.19E-07 mg/(kg·d), 且乌龙茶中无机砷含量的危害商值 HQ 值均小于 1, 因此通过摄入乌龙茶导致无机砷暴露的风险极低, 消费者可放心饮用。

### 参考文献

- [1] Ronald SO, John FS. The ecology of arsenic [J]. Science, 2003, (300): 939-944.
- [2] 严红梅, 杜丽娟, 和丽忠, 等. 云南省不同产地大米重金属砷污染风险分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(9): 3654-3660.  
Yan HM, Du LJ, He LZ, et al. Risk analysis of arsenic in rice from different regions in Yunnan province [J]. J Food Saf Qual, 2017, 8(9): 3654-3660.

- [3] Jia Y, Wang L, Ma L, et al. Speciation analysis of six arsenic species in marketed shellfish: Extraction optimization and health risk assessment [J]. Food Chem, 2018, (244): 311-316.
- [4] Chen TW, Huang LH, Lai GX, et al. Inorganic arsenic in starchy roots, tubers, and plantain and assessment of cancer risk of high consuming populations [J]. Food Control, 2015, (53): 104-108.
- [5] Lai GX, Chen GY, Chen TW. Speciation of As<sup>III</sup> and As<sup>V</sup> in fruit juices by dispersive liquid-liquid microextraction and hydride generation-atomic fluorescence spectrometry [J]. Food Chem, 2016, (190): 158-163.
- [6] USEPA. Supplemental guidance for developing soil screening levels for superfund sites (OSWER 9355. 4-24) [R]. Office of Emergency and Remedial Response, U. S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, 2015.
- [7] 梅宇, 王智超. 2016 年全国乌龙茶产销形势调研报告[J]. 广东茶业, 2017, Z1: 1-8.  
Mei Y, Wang ZC. The survey report on the production and marketing of the oolong tea in China [J]. Guangdong Tea, 2017, (Z1): 1-8.
- [8] 陈磊, 梁巧凤, 杜葱远, 等. 福建铁观音茶园土壤中的砷及其向茶叶转移的规律[J]. 福建农林大学学报(自然科学版), 2010, 39 (1): 37-41.  
Chen L, Liang QF, Du CY, et al. Arsenic in the soil of Tieguanyin tea plantations in Fujian and its transfer into teas [J]. J Fujian Agric Forestry Univ (Nat Sci Ed), 2010, 39 (1): 37-41.
- [9] 郭雅玲, 王果, 罗丹, 等. 福建铁观音茶园土壤中铅、镉、砷、铬、汞、铜、氟的环境质量现状分析[J]. 中国生态农业学报, 2011, 19(3): 676-681.  
Guo YL, Wang G, Luo D, et al. Evaluation on the environmental quality about lead, cadmium, arsenic, chromium, mercury, copper and fluorine in the soils of Tieguanyin tea plantation in Fujian province [J]. Chin J Eco-Agric, 2011, 19(3): 676-681.
- [10] 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 HM, Li GP, Zheng MZ, et al. Fraction distribution and tea bioavailability of Hg, Cd, Se in soil from Wuyishan tea garden [J]. Chin J

- Trop Crops, 2016, 37(11): 2094–2099.
- [11] Han WY, Shi YZ, Ma LF, *et al.* Arsenic, Cadmium, Chromium, Cobalt, and Copper in different types of Chinese tea [J]. Bull Environ Contam Toxicol, 2005, (75): 272–277.
- [12] Huang RQ, Gao SF, Wang WL, *et al.* Soil arsenic availability and the transfer of soil arsenic to crops in suburban areas in Fujian province, southeast China [J]. Sci Total Environ, 2006, (368): 531–541.
- [13] Chen GY, Chen TW. SPE speciation of inorganic arsenic in rice followed by hydride generation atomic fluorescence spectrometric quantification [J]. Talanta, 2014, (119): 202–206.
- [14] USEPA. Risk Assessment Guidance for Superfund Volume I Human Health Evaluation Manual (Part A) (EPA/540/1-89/002) [R]. Office of Emergency and Re-medial Response, U. S. Environmental Protection Agency, Washington, 1989.
- [15] 中华人民共和国国家统计局. 中国统计年鉴[M]. 北京: 中国统计出版社, 2012.  
National Administrative Bureau of the State Owned Property of the People's Republic of China. China Statistical Yearbook [M]. Beijing: China Statistics Press, 2012.
- [16] Yuan CG, Gao E, He B, *et al.* Arsenic species and leaching characters in tea (*Camellia sinensis*) [J]. Food Chem Toxicol, 2007, (45): 2381–2389.
- [17] 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.
- Chen Y, Shi ZW, Huang XM. Effect of infusion pattern on As and Hg infusion quantity in tea [J]. Guizhou Agric Sci, 2011, 39(1): 41–43.
- [18] 章剑扬, 王国庆, 马桂岑, 等. 离子色谱-电感耦合等离子体质谱联用测定茶叶中4种砷形态[J]. 中国食品学报, 2017, 17(7): 255–262.
- Zhang JY, Wang GQ, Ma QC, *et al.* Determination of 4 kinds of arsenic in tea by ion chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. J Chin Inst Food Sci Technol, 2017, 17(7): 255–262.

(责任编辑: 姜 珊)

### 作者简介



罗 杰, 硕士研究生, 主要研究方向为食品加工与安全控制  
E-mail: 940090454@qq.com



陈团伟, 博士, 副教授, 主要研究方向为食品加工与安全控制。  
E-mail: chentuanwei2005@163.com