

云南地区茶叶中总砷及无机砷含量调查分析

徐丹先^{1#}, 赵晓慧^{1#}, 段志敏¹, 刘树东^{2*}

(1. 云南省疾病预防控制中心, 昆明 650022; 2. 东川区疾病预防控制中心, 昆明 654100)

摘 要: 目的 为云南茶叶的开发利用提供数据支持。**方法** 利用国家标准方法对云南省 110 份茶叶样品的总砷和无机砷含量进行测试, 并就产地、包装、流通环节等进行调查分析。**结果** 经对采集的 110 个茶叶样品进行总砷检测, 最高 0.152 mg/kg, 均值 0.0325 mg/kg, 仅 1 件检出无机砷, 检测值为 0.0591 mg/kg, 均符合国家相关标准要求。总砷残留量在生熟茶和包装形态上的分布存在统计学差异, 但不同原料来源地和不同品种上总砷残留量分布无统计学差异。总砷和无机砷残留量在分布上无相关性。**结论** 云南省茶叶中总砷和无机砷含量属于较低水平, 说明云南省茶叶生产有环境优势, 砷含量整体控制在安全水平。

关键词: 茶; 总砷; 无机砷; 调查分析

Investigation and analysis of total arsenic and inorganic arsenic in tea in Yunnan

XU Dan-Xian^{1#}, ZHAO Xiao-Hui^{1#}, DUAN Zhi-Min¹, LIU Shu-Dong^{2*}

(1. Yunnan Center for Disease Control and Prevention, Kunming 650022, China;
2. Dongchuan Center for Disease Control and Prevention, Kunming 654100, China)

ABSTRACT: Objective To provide data support for the development and utilization of Yunnan tea. **Methods** The contents of total arsenic and inorganic arsenic in 110 tea samples from Yunnan province were determined by national standard method, and the origin, packaging and circulation were investigated and analyzed. **Results** The total arsenic of 110 tea samples was detected, the highest was 0.152 mg/kg, the average was 0.0325 mg/kg, only one sample was detected inorganic arsenic, the detection value was 0.0591 mg/kg, all met the requirements of relevant national standards. There were significant differences in the distribution of total arsenic residue in raw and cooked tea and packaging form, but there was no significant difference in the distribution of total arsenic residue in different raw materials and varieties. There was no correlation between total arsenic and inorganic arsenic residues. **Conclusion** The content of total arsenic and inorganic arsenic in tea in Yunnan province is relatively low, which indicates that the tea produced in Yunnan province has unique environmental advantages, and the overall content is controlled at a relatively safe level.

KEY WORDS: tea; total arsenic; inorganic arsenic; investigation and analysis

[#]徐丹先、赵晓慧为共同第一作者。

[#]XU Dan-Xian and ZHAO Xiao-Hui are co-first authors.

*通信作者: 刘树东, 主管技师, 主要研究方向为食品和水质的质量与安全。E-mail: 87007706@qq.com

*Corresponding author: LIU Shu-Dong, Intermediate Technician Dongchuan Center for Disease Control and Prevention, Kunming 654100, China. E-mail: 87007706@qq.com

0 引言

云南省是茶叶的发源地之一,全省茶叶面积 630 万亩,采摘面积 600 万亩,全省有机茶园面积 45 万亩,茶叶总产量 39.83 万 t。其中成品茶产量 30.63 万 t,普洱茶产量 14.3 万 t;红茶产量 8.1 万 t;绿茶产量 7.9 万 t;其他茶类 0.3 万 t。茶产业综合产值 843 亿元,在云南省各产业中有着很重要的地位^[1]。

到目前为止,茶叶中经分离、鉴定的已知化合物有 700 多种,茶叶中有机化合物或以无机盐形式存在的基本元素有 30 余种^[2],是一种有利于人们补充微量元素的饮品,但茶树在生长过程中通过吸收环境中的重金属元素,并通过饮用茶汤等方式使茶叶中的重金属向人体中迁移,危害人们的健康^[3]。如今人们在关注茶叶有益健康的同时,也关心茶叶中有害物质对健康的影响。砷在自然界中以亚砷酸盐、砷酸盐、一甲基砷酸、二甲基砷酸、砷甜菜碱、砷胆碱等多种化合物形式存在^[4-5]。砷及其化合物已被国际癌症组织确认为致癌物,无机砷毒性远大于有机砷^[6-9],GB 2762—2012《食品安全国家标准 食品中污染物限量》^[10]中就规定了水产品中无机砷限量,取消了总砷的要求。因此测定无机砷更具有卫生学意义,符合食品安全需要。本研究尝试着对云南省茶叶中的总砷和无机砷进行对比检测,并就产地、包装、流通环节等进行调查分析,以期科学客观地对云南省茶叶中砷安全性做出评价。

1 材料与方法

1.1 样品来源

采集云南省境内主要的茶叶生产地保山、临沧、普洱、版纳的商店(超市、便利店、专营店)、农贸市场、生产企业、网店中售卖的红茶、绿茶、普洱茶样品,包括不同包装形态、不同价位、不同品牌、不同产地的茶叶样品,涵盖了云南茶叶主要产地和品牌。

1.2 试剂与仪器

多元素混合标准溶液(10 $\mu\text{g/mL}$)、多元素混合内标溶液(10 mg/L)(美国 SPEX 公司);亚砷酸根溶液标准物质[(75.7 $\pm$ 1.2 $\mu\text{g/g}$)以 As 计,GBW 08666 16072]、砷酸根溶液标准物质[(17.5 $\pm$ 0.4) $\mu\text{g/g}$ 以 As 计,GBW 08667 16072],(中国计量科学研究院)。砷标准储备液(1000 mg/L , GSB G62027-90, 国家钢铁材料测试中心];硝酸(优级纯,美国 AVANTOR 公司)。

所用试剂均为优级或优级以上纯度,水为去离子水,所用玻璃仪器使用前均用 20%硝酸浸泡 24 h,用去离子水清洗后晾干。

SAP-20 形态分析预处理装置、AFS-8230 原子荧光光度计、Thermo series X2 电感耦合等离子体质谱仪(美国 Thermo Fisher 公司);MARS 6 微波消解仪(美国 CEM 公司);SI-234 万分之一电子天平(美国 DENVER 公司);B-400 均质机(瑞士 BUCHI 公司);Milli-Q reference 超纯水机(美国 Millipour 公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 样品采集及处理

用四分法将样品分为待测和留样。待测样品用均质机粉碎制样,待测。

1.3.2 检测方法

依据 GB 5009.11—2014《食品安全国家标准 食品中总砷及无机砷的测定》^[11],对 110 份茶叶样品进行分析检测,总砷采用电感耦合等离子体质谱法检测,无机砷使用液相色谱-原子荧光联用法检测。

总砷前处理方式:准确称取经研磨粉碎并混合均匀的茶叶样品 0.3 g 于消解内罐中,加入 5 mL 硝酸,0.5 mL 氢氟酸,混匀后静置过夜,装上外罐置微波消解仪中消解,冷却赶酸后用超纯水定容至 10 mL。分别测定标准系列、空白及样品溶液。

无机砷前处理方式:准确称取经研磨粉碎并混合均匀的茶叶样品 1.0 g 于聚丙烯离心管中,加入 20 mL 0.15 mol/L 硝酸溶液,混匀后静置过夜,置 90 $^{\circ}\text{C}$ 恒温箱中热浸提 2.5 h,每半小时振荡 1 min,提取完毕,取出冷却至室温,8000 r/min 离心 15 min,取上层清液经 0.22 μm 有机膜过滤净化后进样。分别测定标准系列、空白及样品溶液。

1.4 质量控制

每批样品处理与检测均带茶叶标准物质 GBW10016(地球物理地球化学勘查研究所),大米无机砷标准物质[GBW(E)100362,钢铁研究总院分析测试研究院],标准物质的测定值在其标准值范围内的同批样品检测值为有效结果。

1.5 统计学分析

通过 Microsoft Excel 表汇总数据,采用 SPSS 22.0 软件统计,用方差分析检验及秩和检验,分析不同类别、形态、采样场所、产地之间茶叶中砷及无机砷残留分布差异。

2 结果与分析

2.1 云南茶叶中总砷及无机砷整体含量现状

本次所采集 110 件茶叶中总砷含量,最高 0.152 mg/kg ,均值 0.0325 mg/kg ,有 10 件砷元素未检出,1 件检出无机砷,检测值为 0.0591 mg/kg 。

2.2 不同品种总砷含量比较分析

如表 1 所示,本次抽取的茶叶样品红茶 33 件,砷含量最高为 0.0605 mg/kg;绿茶 34 件,砷含量最高为 0.114 mg/kg;生茶 13 件,砷含量最高为 0.100 mg/kg;熟茶 30 件,砷含量最高为 0.152 mg/kg,对比检测数据,熟茶的总砷平均值和最大值均略高于其他品种。经 SPSS 比较分析和多重比较发现,熟茶与其他 3 种茶叶有显著性差异($P<0.05$)。检测结果与史峥等^[12]在检测中发现普洱茶生茶和熟茶砷质量分数有差异的结论相似,造成上述因素下总砷元素残留量分布存在差异的原因可能与熟茶独特的后发酵工艺有关,具体有待进一步分析论证。

2.3 不同包装总砷含量比较分析

本次抽取的茶叶定型包装的 68 份,散装茶叶 42 件,对比检测数据,定型包装的茶叶总砷平均值和最大值均略高于散装茶叶。2 种包装茶叶的检测结果显示,二者有显著性差异($P<0.05$)。可能与茶叶制作时选用品质不

同茶叶有关,具体有待进一步分析论证。

2.4 不同流通环节总砷含量比较分析

经对来自不同渠道的茶叶的检测结果显示,显示不同流通环节的茶叶总砷残留量分布无显著性差异($P>0.05$)。

2.5 不同产地总砷含量比较分析

茶叶中砷含量与环境密切相关,本次抽取的茶叶样品涵盖了云南省主要茶产地和品种,经对不同产地茶叶的检测结果显示,各地区间无显著差异($P>0.05$)。

2.6 总砷与无机砷含量相关性比较分析

本次所采集 110 件茶叶中,有 10 件未检出砷元素,最高 0.152 mg/kg,均值 0.0325 mg/kg,1 件检出无机砷,检测值为 0.0591 mg/kg。统计分析显示 P 值 0.119,相关系数 0.123,说明总砷和无机砷二者无相关性。其含量水平详见表 2。

表 1 110 件云南茶叶中总砷含量
Table 1 Total arsenic content in 110 samples of Yunnan tea

分类	类别	样品/件	平均数/(mg/kg)	最小值/(mg/kg)	最大值/(mg/kg)	百分位数		P 值
						50	90	
品种	红茶	33	0.0200	< 0.009	0.0605	0.0167	0.0359	0.004
	绿茶	34	0.0241	< 0.009	0.114	0.0202	0.0468	
	普洱茶(生茶)	13	0.0279	< 0.009	0.100	0.0188	0.0848	
	普洱茶(熟茶)	30	0.0577	0.0094	0.152	0.0554	0.0965	
包装	定型包装	68	0.0398	< 0.009	0.152	0.0288	0.0899	0.000
	散装	42	0.0207	< 0.009	0.0503	0.0201	0.0347	
流通环节	商店(超市、便利店、专营店)	66	0.0336	< 0.009	0.152	0.0246	0.0676	0.973
	农贸市场	25	0.0310	< 0.009	0.114	0.0247	0.0936	
	食品生产企业	12	0.0291	< 0.009	0.0885	0.0157	0.0805	
	网店	7	0.0334	< 0.009	0.0715	0.0308	--	
	产地							
产地	版纳	30	0.0288	< 0.009	0.0894	0.0258	0.0573	0.141
	保山	21	0.0207	< 0.009	0.0620	0.0154	0.0412	
	临沧	29	0.0354	< 0.009	0.114	0.0247	0.0701	
	普洱	30	0.0416	< 0.009	0.152	0.0281	0.0965	
	合计	110	0.0325	< 0.009	0.152	0.0698	0.0953	

注: 小于检出限的以 1/2 检出限进行统计分析。

表 2 110 件云南茶叶中总砷无机砷含量
Table 2 Content of inorganic arsenic in 110 samples of Yunnan tea

	样品数/件	平均数/(mg/kg)	最小值/(mg/kg)	最大值/(mg/kg)	百分位数	
					50	90
总砷	110	0.0325	< 0.009	0.152	0.0246	0.0698
无机砷	110	0.0104	< 0.01	0.06	0.0100	0.0100

3 结论与讨论

茶叶中重金属含量与环境和生产加工状况密切相关,工业生产中“三废”的排放、农业化肥及农药施用、城市垃圾堆放和汽车的大量使用,使重金属普遍存在于土壤、水体和大气中^[13],茶树通过根系从土壤、灌溉水中吸收,也可从沉降在茶叶表面的大气尘埃中吸收。茶叶加工揉捻时会再次造成污染,重金属含量随揉捻时间和压力增大而增加,这与揉捻机含重金属有关^[14]。本次所采集 110 件茶叶中,整体总砷的检测值都不高。王文伟等^[15]曾采集福建 112 份样品进行检测,研究表明样品中砷的含量为 0.023~0.30 mg/kg; 周娜等^[16]采集福建 135 件样品进行检测,其砷含量在 0.011~0.61 mg/kg,均值 0.10 mg/kg,与参考文献相比较,云南省的茶叶检测均值与福建总砷含量相当,最高值略小于福建的检测值;按 NY 659—2003《茶叶中铬镉汞砷及氟化物限量》^[17]砷限量标准 2 mg/kg 评价,全部符合农业部规定的有机茶限值要求,说明云南省茶叶生产有环境优势,整体总砷含量控制在安全水平。

本次监测结果显示,不同原料来源地和流通环节上总砷残留量无统计学差异。但在生熟茶和不同包装形态上的分布存在统计学差异,可能与茶制作工艺不同,以及茶叶选用的品质不同有关;茶叶的总砷和无机砷检测结果,统计分析显示总砷和无机砷二者无相关性,且无机砷结果很低,说明茶叶中的砷主要以有机砷的形态存在,在饮用上更具有安全性。

综上所述,虽然砷和无机砷可通过直接或间接途径,比如土壤、农资投入和大气沉降等增加茶树生长环境重金属含量进入到茶叶中,茶叶加工揉捻时也会造成再次污染,但通过本次调查,云南省茶叶中总砷含量未出现超标现象;通过对不同类别、包装形态、流通环节、产地茶中总砷和无机砷的检测分析,可为茶叶种植、生产加工和安全质量控制提供科学依据,对消费者购买云南茶叶具有指导意义。

参考文献

- [1] 云南省茶叶流通协会. 2018 年度云南茶产业发展报告[EB/OL]. [2019-07-23]. <http://www.puer.cn/cysj/fxbg/161693.html>
Yunnan Tea Circulation Association. Report on the development of Yunnan tea industry in 2018 [EB/OL]. [2019-07-23]. <http://www.puer.cn/cysj/fxbg/161693.html>
- [2] 安徽农业大学. 茶叶生物化学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2007.
Anhui Agricultural University. Tea biochemistry [M]. Beijing: China Agricultural Press, 2007.
- [3] 李张伟. 粤东凤凰山区茶园茶叶重金属含量的调查和污染评价[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(9): 183–186.
LI ZW. Investigation and pollution assessment of heavy metals in tea garden in Fenghuang mountain area of eastern Guangdong province [J]. Environ Sci Technol, 2010, 33(9): 183–186.
- [4] 李海敏, 张勇. 砷的形态分析方法研究进展[J]. 广东化工, 2016, 43(16): 191–192.
LI HM, ZHANG Y. Research progress of arsenic speciation analysis methods [J]. Guangdong Chem Ind, 2016, 43(16): 191–192.
- [5] 刘演兵, 韩恒斌. 砷形态分析方法研究进展[J]. 环境科学进展, 1994, 2(4): 1–14.
LIU YB, HAN HB. Research progress on the analysis method of God morphology [J]. Prog Environ Sci, 1994, 2(4): 1–14.
- [6] CHANDR RK. Impact of nutritional status and nutrient supplements on immune on immune response and incidence of infection in older individual [J]. Age Res Rev, 2004, 3(1): 85–104.
- [7] 屈明华, 汤富彬, 倪张林. 原子荧光法测定食品总砷的前处理方法探讨[J]. 食品科学, 2013, 34(10): 177–179.
QU MH, TANG FB, NI ZL. Discussion on pretreatment method for determination of total arsenic in food by atomic fluorescence spectrometry [J]. Food Sci, 2013, 34(10): 177–179.
- [8] 白研, 叶子明, 林子庆, 等. 海藻中总砷和无机砷含量的测定[J]. 食品科学, 2009, 30(24): 344–346.
BAI Y, YE ZM, LIN ZQ, et al. Determination of total arsenic and inorganic arsenic in seaweed [J]. Food Sci, 2009, 30(24): 344–346.
- [9] 尚德荣, 赵艳芳, 郭莹莹, 等. 食品中砷及砷化合物的食用安全性评价[J]. 中国渔业质量与标准, 2012, 2(4): 21–32.
SHANG DR, ZHAO YF, GUO YY, et al. Food safety evaluation of arsenic and arsenic compounds in food [J]. Chin Fish Qual Stand, 2012, 2(4): 21–32.
- [10] GB 2762—2012 食品安全国家标准 食品中污染物限量[S].
GB 2762—2012 National food safety standard-Limits of pollutants in food [S].
- [11] GB 5009.11—2014 食品安全国家标准 食品中总砷及无机砷的测定[S].
GB 5009.11—2014 National food safety standard-Determination of total arsenic and inorganic arsenic in food [S].
- [12] 史峥, 李焯, 杨婉秋. 云南省普洱市普洱茶中矿质元素含量分析[J]. 昆明学院学报, 2015, 37(3): 34–37, 55.
SHI Z, LI Y, YANG WQ. Analysis of mineral elements in Pu'er tea in Yunnan province [J]. J Kunming Univ, 2015, 37(3): 34–37, 55.
- [13] 丁力, 范必威. 茶叶中铅污染问题[J]. 广东微量元素科学, 2005, 12(6): 6–11.
DING L, FAN BW. Lead pollution in tea [J]. Guangdong J Trace Element Sci, 2005, 12(6): 6–11.
- [14] 韩文炎, 韩国柱, 蔡雪雄. 茶叶铅含量现状及其控制技术研究进展[J]. 中国茶叶, 2008, 30(3): 16–17.
HAN W, HAN GZ, CAI XX. Research progress of lead content in tea and its control technology [J]. Chin Tea, 2008, 30(3): 16–17.
- [15] 王文伟, 骆和东, 周娜, 等. 福建省地产茶叶中 14 种元素的分析与研

究[J]. 中国食品卫生杂志, 2011, 23(3): 265–269.

WANG WW, LUO HD, ZHOU N, *et al.* Analysis and study of 14 elements in tea from Fujian Province [J]. Chin J Food Hyg, 2011, 23(3): 265–269.

- [16] 周娜, 白艳艳, 王文伟, 等. 福建省不同品种茶叶中重金属元素含量的调查分析[J]. 中国卫生检验杂志, 2014, 24(13): 1948–1950.

ZHOU N, BAI YY, WANG WW, *et al.* Investigation and analysis of heavy metal elements in different tea varieties in Fujian province [J]. Chin J Health Lab Technol, 2014, 24(13): 1948–1950.

- [17] NY 659—2003 茶叶中铬镉汞砷及氟化物限量[S].

NY 659—2003 Limits of chromium, cadmium, mercury, arsenic and fluoride in tea [S].

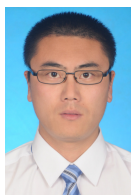
(责任编辑: 于梦娇)

作者简介



徐丹先, 副主任技师, 主要研究方向为食品和水质的理化检测。

E-mail: 284598664@qq.com



刘树东, 主管技师, 主要研究方向为食品和水质的质量与安全。

E-mail: 87007706@qq.com

“生物毒素研究”专题征稿函

随着社会经济的发展, 人民越来越关注食品的安全问题。在日常生活中, 食物中毒事件时有发生。在食品安全事件中, 生物毒素中毒事件占一定比例。生物毒素是生物体内所产生的有毒代谢产物, 包括微生物毒素、植物毒素、动物毒素和海洋毒素。生物毒素不仅对消费者的健康造成危害, 还会对养殖业、种植业、畜牧水产业等行业造成巨大的经济损失。因此, 关注食品中生物毒素的安全, 是一项具有重大经济意义和科学意义的事情。

鉴于此, 本刊特别策划“生物毒素研究”专题。专题将围绕生物毒素的产生与调控机制、生物毒素的快速检测与筛查技术、生物毒素的脱毒方法与机制、生物毒素的毒理研究与风险评估、生物毒素的标准物质研发、生物毒素型药物的开发研究等问题展开讨论, 计划在 2021 年 3~4 月出版。

鉴于您在该领域的成就, 学报主编国家食品安全风险评估中心吴永宁研究员及编辑部全体成员特别邀请有关食品领域研究人员为本专题撰写稿件, 以期进一步提升该专题的学术质量和影响力。综述及研究论文均可, 请在 2021 年 1 月 31 日前通过网站或 E-mail 投稿。我们将快速处理并经审稿合格后优先发表。

同时烦请您帮忙在同事之间转发一下, 希望您能够推荐该领域的相关专家并提供电话和 E-mail。再次感谢您的关怀与支持!

投稿方式(注明专题**生物毒素研究**):

网站: www.chinafoodj.com(备注投稿请登录食品安全质量检测学报主页-作者登录-注册投稿-投稿选择“专题:生物毒素研究”)

邮箱投稿:E-mail: jfoodsqq@126.com(备注:生物毒素研究专题投稿)

《食品安全质量检测学报》编辑部