

原子荧光光谱法测定不同产地茶叶中 As, Se, Hg 和 Bi 四种元素含量

王小平, 马以瑾, 徐元春

苏州大学放射医学与公共卫生学院, 江苏 苏州 215123

摘 要 收集了 21 种中国茶叶和五种日本茶叶, 经过微波或湿法消解后, 采用原子荧光光谱法 (AFS) 测定了 As, Se, Hg 和 Bi 四种元素的含量, 并用植物标准参考物质评价了分析方法的准确度。另外, 还探讨了 As, Se, Hg 和 Bi 在幼龄茶树不同部位的含量分布特征。研究结果表明: 微波消解对于获得较为准确的茶叶中 Hg 含量分析结果必不可少; 与日本茶叶相比, 中国茶叶中 As, Se, Hg 和 Bi 元素含量显著偏高, 但君山银针中 Bi 含量最低; As, Se 和 Hg 主要积累于幼龄茶树的树皮、根系、老叶等部位, 而 Bi 在幼龄茶树根系、去皮树干中含量则低于 AFS 检测限。从本次研究结果可以初步断定, 茶树并非是一种 Se 积累植物, 中国茶叶中人体必需微量元素 Se 主要来源于大气气溶胶的干、湿沉降。

关键词 茶叶; 标准参考物质; 砷; 硒; 汞; 铋; 微波消解; 湿法消解; 原子荧光光谱法

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2008)07-1653-05

引 言

一般认为 As, Hg 和 Bi 是对人体有害的微量元素, 而 Se 虽然是人体必需的微量元素, 但其有效浓度范围非常窄, 过低易导致 Se 缺乏症, 超过阈值则会产生毒性作用^[1-3]。茶是流行世界的三大饮料之一, 我国是一个产茶大国, 但目前对茶叶中 As, Se, Hg 和 Bi 四种元素的含量、形态及来源尚缺乏较为系统、深入的科学研究。由于在进行干灰化法或湿消化法处理时 As, Se 和 Hg 极易挥发损失, 故一些无损分析技术如中子活化分析 (NAA) 受到了人们的青睐。NAA 测定元素含量具有灵敏度高、准确度高、精密度好、可进行多元素同时测定、基体效应小等显著优点^[4,5] (Bi 在受中子照射时只生成纯 β 放射核, 无法用 GeY 射线谱仪测定), 但由于存在设施造价极其昂贵、分析周期长等弊端, 故在现阶段多局限于标准物质的研制。电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 测定元素含量具有许多可与 NAA 媲美的优点, 还可利用加入内标元素的方法来提高测定结果的准确度, 然而在分析质量数较低的元素如 As 和 Se 时易受到一些多原子离子的干扰, 需引入高分辨技术或碰撞反应池技术^[6-8], 亦使得仪器造价昂贵, 且常规 ICP-MS 仍需进行样品处理。原子荧光光谱法 (AFS) 是一种颇具中国特色的分析技术, 不仅仪器造价十分低廉, 而且具有谱线简单、检出限低、可多道同时测定等优点, 能使 As, Se 和 Bi 等元素形成气态氢化物、Hg 元素形成

气态原子与基体完全分离, 从而大大抑制了基体干扰。我们在优化了样品消解方法后, 选用 AFS 测定了不同产地茶叶中 As, Se, Hg 和 Bi 四种元素的含量, 并用植物标准参考物质评价了分析方法的准确度。还探讨了 As, Se, Hg 和 Bi 元素在幼龄茶树不同部位的含量分布特征, 初步断定中国茶叶中人体必需微量元素 Se 主要来源于大气气溶胶干、湿沉降。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

FC-204 型电子天平 (上海精密科学仪器有限公司); ETHOS D 型微波消解仪 (意大利 Milestone 公司); AFS-230E 型原子荧光光谱仪 (北京海光仪器公司)。

As, Se, Hg 和 Bi 四种元素标准溶液 (国家标准物质中心); 盐酸、硝酸、高氯酸为优级纯, 其余试剂均为分析纯。植物标准参考物质灌木枝叶 (GBW07603)、杨树叶 (GBW07604)、茶叶 (GBW07605) 购于地矿部物化探研究所; 庐山云雾 (一级、二级) 购于江西庐山风景区牯岭镇, 安吉白茶 (一级、二级) 购于浙江安吉旅游商店, 竹叶青购于四川峨眉山市红旗超市, 其余中国茶叶均购于苏州百年老店三万昌茶庄; 五种日本茶叶分别购于日本茨城县、千叶县。幼龄茶树采挖于苏州西山 (与苏州东山隔水相望, 同为中国名茶碧螺春产地), 未经任何定形修剪处理。在当地茶农的帮助下, 采挖地点选择在一远离各种人为污染源的半山腰平坡上, 背

收稿日期: 2007-01-12, 修订日期: 2007-04-16

基金项目: 国家自然科学基金项目 (70473062) 资助

作者简介: 王小平, 1965 年生, 苏州大学放射医学与公共卫生学院博士研究生 e-mail: wxplm@yahoo.com.cn

对太湖, 采挖时间为 2006 年 10 月下旬。所有实验器皿均在洗净后置于 $4.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝酸中浸泡二周以上, 然后用 Millipore Q 系统制得的去离子水 ($18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$) 多次冲洗, 晾干备用。

1.2 仪器优化操作参数

AFS 优化操作参数为: 灯电流: As 60 mA; Se 80 mA; Hg 30 mA; Bi 80 mA; 光电倍增管负高压: 300 V; 原子化器高度: 8 mm (As, Se, Bi), 10 mm (Hg); 载气流速: $0.40 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$; 屏蔽气流速: $1.00 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$; 读数时间: 10 s; 延迟时间: 1.0 s; 重复次数: 3; 测量方式: 标准曲线法; 读数方式: 峰面积。

1.3 实验方法

精确称量约 0.5 g 干燥茶叶样品于洁净的 Teflon PFA 消解罐中, 加入 10 mL 浓硝酸, 盖好盖子, 放置过夜。次日按微波消解仪说明书指定方法压紧消解罐, 选择如下程序进行消解: 250 W, 1 min; 0 W, 1 min; 250 W, 6 min; 400 W, 5 min; 600 W, 5 min。消解完毕, 待消解罐完全冷却后将其移至通风橱中, 打开盖子, 让消解产生的 NO_2 等气体完全逸去, 然后将消解液定量转移至 100 mL 塑料瓶中, 加去离子水至 50 mL 刻度, 通过差减法称量获得溶液质量, 此溶液系列即可用于茶叶样品中 Hg 和 Bi 元素含量的测定。

精确称量约 1.0 g 干燥茶叶样品于洁净的三角烧瓶中, 平行 2 份 (A, B), 分别加入 18 mL 浓硝酸和 2 mL 高氯酸, 放置过夜。次日向三角烧瓶中投入数粒玻璃珠, 将样品置于 120 °C 可控温电热板上长时间温和消解。待溶液近干时取下, 加入 $6.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸 10 mL, 放置 2 h, 再稍微加热使溶液颜色由深变浅。稍冷却, A 加入 $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫脲和 $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 抗坏血酸混合液 5.0 mL, B 加入 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液 2.5 mL, 去离子水定容至 25 mL 刻度, A 和 B 两类溶液即可分别用于茶叶样品中 As 和 Se 元素含量的测定。

从采挖的幼龄茶树中随机选择数株作为实验材料, 先用自来水冲洗干净, 再用去离子水反复冲洗 6 次。待茶树完全自然干燥后, 按文献方法[9]将其分成不同的部位, 准确测定各部位 As, Se, Hg 和 Bi 四种元素及其他相关元素的含量。

2 结果与讨论

2.1 样品处理方法的选择

测定茶叶中 Hg 含量时, 若采用经典的敞开系统湿消化法处理样品, 分析结果的准确度与精密度都较差, 究其原因可能为: (1) 在较长时间的加热过程中 Hg 极易挥发损失; (2) 试剂消耗量大, 造成 Hg 空白值过高。微波消化法具有消化能力强、溶样时间短、试剂消耗量小等显著优点, 且能形成近封闭系统避免待测元素的挥发损失。考虑到 Hg^{2+} 吸附能力极强, 在样品处理前加入 10 mL 浓硝酸于 Teflon PFA 消解罐中, 启动微波消解程序进行清洗, 可减少茶叶被罐壁吸附的 Hg^{2+} 污染的可能性, 降低 Hg 测定空白值。另外, 一

些试剂如高氯酸、氢氟酸、过氧化氢等均含有一定浓度的 Hg (同时也含有 Pb), 应尽量避免使用。

由于 As() 与 KBH_4 反应生成气态 AsH_3 的效率仅为 As() 的 30 % 左右, 而 Se() 几乎不与 AsH_4 反应生成气态 H_2Se , 故在测定茶叶中 As 和 Se 含量时必须预先将 As() 和 Se() 全部还原为 As() 和 Se()。此时选择湿消化法处理样品, 既可方便还原操作, 又可通过增加称样量的方法来提高 As 和 Se 测定结果的准确度 (AFS 测定 As 和 Se 的灵敏度远低于测定 Hg 的灵敏度)。必须提及的是, 在消化接近完毕、溶液行将开始冒白烟时应立即取下三角烧瓶, 否则会造成茶叶中 As 的挥发损失, 使得茶叶中 As 含量测定结果产生较大的负误差。另外, 在进行茶叶中 Se 含量测定时, Cu^{2+} 等过渡金属离子能产生较为严重的液相干扰, 应向溶液中加入适量 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 以抑制之。茶叶中 Bi 含量极易测定, 无论样品处理方法采用的是微波消化法还是经典的敞开系统湿消化法, 都能获得较为理想的分析结果。

2.2 测定条件的优化

AFS 测定条件的优化, 已有很多文献报道^[10-12]。简而言之, 选择 AFS 操作参数时, 应在不缩短高强度空心阴极灯使用寿命的前提下, 尽可能使待测元素获得较高的信噪比。考虑到 AFS 测 Hg 灵敏度较高, 为了提高茶叶中 Hg 含量测定结果的准确度, 可适当增加原子化器端口至激发光源的距离 (即原子化器高度), 避免电热丝光散射造成 Hg 背景值过高。

AFS 测定茶叶中 As, Se 和 Bi 含量时 KBH_4 最佳浓度应选择 $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ (溶于 $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液中), KBH_4 浓度过低会导致茶叶中 Bi 含量测定结果严重偏低。由于 Hg^{2+} 能与 KBH_4 反应直接生成气态 Hg 原子, 故测定茶叶中 Hg 含量时 KBH_4 浓度可降至 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 以减小新生态 H 对 Hg 原子蒸气的稀释效应。另外, 测定茶叶中 As 和 Se 含量时宜选择 5 % 稀盐酸作为氢化物发生反应介质, 测定茶叶中 Hg 含量时宜选择 5 % 稀硝酸作为气态 Hg 原子发生反应介质。

2.3 测定方法准确度的研究

采用标准曲线法对茶叶中 As, Se, Hg 和 Bi 四种元素进行定量分析, 所配制的浓度系列为 (单位: $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$): As, Se, Bi: 0.00, 2.00, 4.00, 8.00, 16.00, 20.00; Hg: 0.00, 0.20, 0.40, 0.80, 0.16, 0.20。线性回归方程和相关系数分别为: As: $I_t = 191.819 \times c + 29.390$, $r = 0.9996$; Se: $I_t = 167.970 \times c + 0.039$, $r = 0.9999$; Bi: $I_t = 419.268 \times c + 2.452$, $r = 0.9998$; Hg: $I_t = 3289.610 \times c - 136.227$, $r = 0.9998$ 。由于茶叶中 As, Se, Hg 和 Bi 四种元素含量较低, 故最后制得的待测样品溶液中这四种元素含量均处于标准曲线线性范围之内。表 1 列出了植物 SRM 中 As, Se, Hg 和 Bi 四种元素含量的测定值与标准值 (或推荐值), 通过比较可以看出, 这两类数值相当接近, 说明分析方法十分可靠。但茶叶 SRM (GBW07605) 中 As 和 Se 含量测定值与标准值 (或推荐值) 相比有一定程度的偏低, 这可能与茶叶 SRM 消解液中残留的不溶性颗粒物数量较多有关, 而实际茶叶样品消解液中残留的不溶性颗粒物数量相对较少。

Table 1 Comparison between the determined values and the certified values of As, Se, Hg and Bi contents in plant standard reference materials (replicate : 3)

Element/ ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Tea SRM(GBW07605)		Bush twigs SRM(GBW07603)	
	Determined	Certified	Determined	Certified
As	256.6 $\pm$ 26.3	280 $\pm$ 30	1 255 $\pm$ 17	1 250 $\pm$ 100
Se	60.9 $\pm$ 1.1	(72)	118.6 $\pm$ 2.0	120 $\pm$ 20
Hg	12.2 $\pm$ 0.1	(13)	28.1 $\pm$ 4.2	26 $\pm$ 3 *
Bi	65.4 $\pm$ 1.1	63 $\pm$ 7	24.6 $\pm$ 1.4	23 $\pm$ 4

*Because there is no certified value of Hg content in bush twigs, in this case, bush twigs were substituted by poplar leaves(GBW07604)

2.4 茶叶及茶树中 As, Se, Hg 和 Bi 四种元素含量测定结果

茶叶中 As, Se, Hg 和 Bi 四种元素含量测定结果见表 2, 含量平均值从高到低的大致顺序为: As > Se > Bi > Hg。统计分析表明, 与日本茶叶相比, 中国茶叶中 As, Se, Hg 和 Bi 四种元素含量显著偏高, 且数据波动范围也较大: As: (126.6 $\pm$ 62.0) $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (CH), (35.7 $\pm$ 8.9) $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (JP), $t=6.4435$, $P=0.0000$; Se: (69.6 $\pm$ 30.0) $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (CH), (16.2 $\pm$ 3.9) $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (JP), $t=7.8910$, $P=0.0000$; Hg: (13.2 $\pm$ 5.3) $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (CH), (5.3 $\pm$ 2.7) μg

$\cdot \text{kg}^{-1}$ (JP), $t=3.9140$, $P=0.0007$; Bi: (26.7 $\pm$ 24.4) $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (CH), (4.8 $\pm$ 0.9) $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (JP), $t=4.0907$, $P=0.0006$ 。就中国茶叶而言, 庐山云雾中 As, Se 和 Bi 含量较高, 两种云南出产的茶叶(云南红茶与凤牌红茶)中 Bi 含量较低, 而湖南洞庭湖出产的茶叶(君山银针)中 Bi 含量在所有 26 种茶叶中是最低的, 以至于用 AFS 无法准确测定。必须指出的是, 尽管中国茶叶中 As, Hg 和 Bi 三种元素含量相对较高, 但仍处于极微量水平, 且这三种元素在茶叶冲泡时只能部分被浸出, 故不会对人体产生任何急性毒性效应。

Table 2 Determined values of As, Se, Hg, Bi contents in all tea samples (replicate : 3)

Tea name *	As/ ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Se/ ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Hg/ ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Bi/ ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)
1. 碧螺春(特级)	180.0 $\pm$ 2.8	84.9 $\pm$ 0.6	17.8 $\pm$ 0.5	23.1 $\pm$ 0.4
2. 茉莉银毫	75.2 $\pm$ 7.0	29.0 $\pm$ 0.5	27.9 $\pm$ 3.4	14.6 $\pm$ 0.3
3. 玉露香茗	189.0 $\pm$ 12.9	94.4 $\pm$ 7.5	14.0 $\pm$ 0.7	42.9 $\pm$ 5.3
4. 碧螺香茶	44.8 $\pm$ 5.0	38.0 $\pm$ 4.6	13.8 $\pm$ 1.8	13.6 $\pm$ 0.7
5. 虞山绿茶(特级)	119.2 $\pm$ 0.3	61.5 $\pm$ 5.1	11.5 $\pm$ 0.8	25.7 $\pm$ 2.0
6. 宜兴毛尖(特级)	57.3 $\pm$ 1.6	60.0 $\pm$ 13.1	12.9 $\pm$ 0.7	22.2 $\pm$ 1.1
7. 西湖龙井(特级)	147.6 $\pm$ 3.9	64.4 $\pm$ 2.7	14.4 $\pm$ 0.1	35.7 $\pm$ 1.6
8. 三杯香(特级)	134.1 $\pm$ 3.3	74.9 $\pm$ 0.6	8.2 $\pm$ 1.4	18.3 $\pm$ 0.4
9. 安吉白茶(一级)	58.7 $\pm$ 3.7	53.9 $\pm$ 0.7	9.9 $\pm$ 0.2	16.9 $\pm$ 1.4
10. 安吉白茶(二级)	59.8 $\pm$ 3.8	110.6 $\pm$ 0.1	7.8 $\pm$ 0.9	12.4 $\pm$ 0.7
11. 黄山毛峰(特级)	98.3 $\pm$ 0.7	35.7 $\pm$ 0.5	10.3 $\pm$ 0.4	15.4 $\pm$ 1.0
12. 顶谷大方(特级)	73.5 $\pm$ 2.1	51.5 $\pm$ 6.1	14.8 $\pm$ 1.7	19.1 $\pm$ 3.4
13. 祁门红茶(特级)	169.0 $\pm$ 11.2	91.7 $\pm$ 12.1	21.8 $\pm$ 2.2	40.9 $\pm$ 0.7
14. 庐山云雾(一级)	233.6 $\pm$ 17.5	103.6 $\pm$ 1.2	11.9 $\pm$ 0.5	114.4 $\pm$ 1.6
15. 庐山云雾(二级)	191.8 $\pm$ 7.3	150.4 $\pm$ 3.5	7.3 $\pm$ 1.7	57.1 $\pm$ 0.9
16. 得雨绿茶	80.3 $\pm$ 2.7	37.5 $\pm$ 0.7	7.0 $\pm$ 2.3	16.7 $\pm$ 2.0
17. 君山银针(特级)	36.3 $\pm$ 2.0	56.6 $\pm$ 3.0	19.3 $\pm$ 0.2	ND
18. 竹叶青(特级)	214.1 $\pm$ 4.7	87.2 $\pm$ 0.3	6.7 $\pm$ 0.6	18.3 $\pm$ 2.1
19. 云南红茶(一级)	208.4 $\pm$ 13.3	40.5 $\pm$ 1.9	11.3 $\pm$ 0.7	6.1 $\pm$ 0.5
20. 凤牌红茶	143.6 $\pm$ 6.4	54.2 $\pm$ 1.5	12.4 $\pm$ 0.4	7.1 $\pm$ 0.2
21. 广西雪芽(一级)	143.4 $\pm$ 7.6	81.5 $\pm$ 0.5	16.6 $\pm$ 0.6	40.3 $\pm$ 3.9
22. 番茶	32.3 $\pm$ 1.6	12.4 $\pm$ 0.2	6.5 $\pm$ 0.5	3.9 $\pm$ 0.2
23. 静冈绿茶	22.0 $\pm$ 3.1	16.7 $\pm$ 1.8	4.3 $\pm$ 0.7	6.1 $\pm$ 0.4
24. 川根绿茶	44.5 $\pm$ 0.5	13.4 $\pm$ 2.9	2.15 $\pm$ 0.06	5.30 $\pm$ 0.08
25. 生仕立 绿茶	37.9 $\pm$ 1.4	22.3 $\pm$ 0.4	4.1 $\pm$ 0.2	3.9 $\pm$ 0.2
26. 极蒸 绿茶	41.8 $\pm$ 4.2	16.0 $\pm$ 0.7	9.3 $\pm$ 0.7	4.9 $\pm$ 0.6

* Tea samples numbered 1 to 21 were collected from the different regions of China, the rest were collected from the different regions of Japan

从表 3 可以看出, As, Se, Hg 和 Bi 四种元素在幼龄茶树中均为老叶含量 > 嫩叶含量, 其中 Se、Hg 在老叶、嫩叶部位含量差异尤其显著。此外, As, Se 和 Hg 三种元素在幼龄茶树根系和树皮中含量均相对较高; 而 Bi 在幼龄茶树根

系和去皮树干中含量极低, 以至于用 AFS 无法准确测定, 说明幼龄茶树地上部的 Bi 几乎完全来源于大气气溶胶的干、湿沉降。研究中还发现, Pb 在幼龄茶树不同部位的含量分布特征与 As 和 Se 完全类似, 但一些植物生长必需元素如 Fe,

Mg, Mn, P 和 Zn 等在幼龄茶树中却是嫩叶含量 > 老叶含量, Al 和 S 则是嫩叶含量略高于老叶含量, 显然这与茶树嫩叶部位增殖分化比较活跃有关。然而, 将新鲜采挖的幼龄茶树移至苏州城区露天盆栽 2 个多月后(盆栽用土与茶树采挖于同一茶园), 再次测定发现, 不仅各种矿质元素在幼龄茶树老叶、嫩叶部位含量均有了不同程度的提高, 而且部分元素含量分布特征也发生了改变, 除了 Mg 和 P 仍是嫩叶含量 > 老叶含量外, Fe, Mn 和 Zn 已变成嫩叶含量 < 老叶含量; Al 和 S 则变成嫩叶含量略低于老叶含量。

Table 3 Determined values of As, Se, Hg and Bi contents in different parts of a tea sapling sampled freshly from the suburbs of Suzhou(sapling height: 26.5 cm)

	As ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$) / ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$) / ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$) / ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$) fw *	Se ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$) / ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$) / ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$) / ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$) fw	Hg ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$) / ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$) / ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$) / ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$) fw	Bi ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$) / ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$) / ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$) / ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$) fw
Tender leaves	54.57	45.63	6.636	30.83
Old leaves	61.53	82.82	15.18	43.62
Trunk (high)	91.83	79.87	4.001	22.77
Trunk (middle)	67.81	75.87	3.985	28.58
Trunk (low, bark off)	48.00	17.58	5.759	ND
Bark (low)	191.3	137.6	8.412	45.27
Root	110.6	104.2	27.53	ND

*fw represents "fresh weight"

除去施肥等人为因素外, 茶叶中 As, Se, Hg 和 Bi 四种元素不外乎二种来源: 茶树根际土壤与大气气溶胶。一般茶园均远离燃煤、冶炼等人为污染源, 然而这些污染源排放的烟尘经气流远距离传输、混合会使得大气中 As, Se, Hg 和 Bi 四种元素含量存在一定的背景值。此外, 由于我国森林覆盖率仅为 18% 左右(日本森林覆盖率为 67%), 因而在风力作用下扬起的区域性气溶胶对中国茶叶中 As, Se, Hg 和 Bi 四种元素含量会有很大的贡献份额。大气气溶胶干、湿沉降使得一些很难被茶树根系吸收、转运的元素在茶树中总是呈现老叶含量 > 嫩叶含量的分布特征; 而对于一些植物生长必需元素来说, 大气气溶胶干、湿沉降有可能改变这些元素在茶树不同部位的天然含量分布特征。元素在大气

气溶胶中富集程度越高、所赋存颗粒的粒径越细, 同时由茶树根系转运至叶片的该种元素含量越低, 发生这种改变所需的时间也就越短^[13]。

硒是生态环境中极为重要的一种微量元素, 硒代半胱氨酸(SeCys)则是由生物遗传基因编码的唯一一种含有准金属的氨基酸。从上述讨论可知, 尽管 Se 在幼龄茶树不同部位总是呈现老叶含量 > 嫩叶含量的分布特征, 同一品牌茶叶也是等级越低(嫩度低) Se 含量越高, 但一些证据显示, 这很可能是大气气溶胶干、湿沉降的结果, 并非其天然含量分布特征, 这些证据包括: (1)除了湖北恩施、陕西紫阳等一些富硒地区外, 中国土壤与日本土壤 Se 含量差异较小^[14-17], 但中国茶叶中 Se 含量显著偏高, 同时其他一些元素含量也显著偏高^[7]; (2)采用土壤施用硒肥的方法来生产富硒茶叶效果不佳^[18]; (3) SO_4^{2-} 与 SeO_4^{2-} 性质相似, 在植物体内竞争同一吸收、转运机制^[19], 与 Se 不同的是, S 在新鲜采挖的幼龄茶树中却是嫩叶含量 > 老叶含量, 城市大气污染可使这种含量分布特征发生改变; (4)大气气溶胶中 SO_4^{2-} 含量很高, 且与 Se 含量呈现很好的相关性^[20]; (5)在一些生命周期较短的草本植物如大蒜中, S 和 Se 均是嫩叶含量 > 老叶含量^[9]。要进一步洞悉中国茶叶中 Se 来源于茶树根际土壤和大气气溶胶的比例各是多少, 尚需采用稳定同位素示踪的方法, 从茶树种子开始进行土培试验, 研究掺入土壤的标记无机 Se 被茶树根系吸收、转运并在茶树地上部分分布的情况。另外, 赋存于大气气溶胶小于 $2.5 \mu\text{m}$ 细颗粒物中的无机 Se 干、湿沉降至茶树叶片表面能否被茶树吸收利用, 也是一个亟待研究的课题。一些文献认为, 在进行富硒茶叶生产时, 人工喷施至茶树叶片表面的 SeO_3^{2-} 能被茶树有效地吸收、同化并最终以硒蛋白形式存在。然而, 鉴于 Jackie Morton^[21] 等曾报道无机 Se 会被头发(主要成分为角蛋白)不可逆地吸附, 故要判断外源无机 Se 是否真的掺入到了茶叶植物蛋白中, 除了需仔细研究茶树叶片不同类型细胞的胞吞、胞饮功能及有机酸分泌功能外, 还需待茶树生长一定时期后, 用蛋白酶 K 或 将提取的茶叶含硒植物蛋白彻底水解, 分析原先施于茶树叶片表面的标记无机 Se 究竟是以 SeCys 和 SeMet 等有机形式存在, 还是仍然以被吸附的无机形式存在, 澄清这个问题极有助于正确评价人工生产的富硒茶叶营养与保健价值的高低。

参 考 文 献

- [1] Susan B Goldhaber. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 2003, 38: 232.
- [2] Ujang Tinggi. Toxicology Letters, 2003, 137: 103.
- [3] Lucia Letavayova, Viera Vlockova, Jela Brozmanova. Toxicology, 2006, 227(1-2): 1.
- [4] Orvini E, Speziali M. Microchemical Journal, 1998, 59: 160.
- [5] Marques M J, Salvador A, Morales-Rubio A E, et al. Microchemical Journal, 2000, 65: 177.
- [6] Scott P Dolan, David A Nortrup, Michael Bolger P, et al. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003, 51: 1307.
- [7] Matti Niemel, Paavo Peramaki, Harri Kola, et al. Analytica Chimica Acta, 2003, 493(1): 3.
- [8] Scott D Tanner, Vladimir I Baranov, et al. Spectrochimica Acta Part B, 2002, 57: 1361.
- [9] WANG Xiao-ping, XIANG Surlu (王小平, 项苏留). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(10): 1907.
- [10] SHI Jie, SONG Qing-guo, ZHAO Kai-lou, et al. (石杰, 宋庆国, 赵开楼, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(8): 1355.
- [11] YUAN Ai-ping, TANG Yan-xia, HUANG Yu-long, et al. (袁爱萍, 唐艳霞, 黄玉龙, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(8): 1355.

- 光谱分析), 2006, 26(8): 1553.
- [12] HAN Hong-wei, WANG Yong-fang, ZHAO Xin(韩宏伟, 王永芳, 赵馨). Chinese Journal of Food Hygiene(中国食品卫生杂志), 2000, 12(5): 7.
- [13] WANG Xiao-ping, MA Yi-jin, Mitso itoh(王小平, 马以瑾, 伊藤光雄). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(10): 1703.
- [14] Takaharu Mizutani, Kazuo Kanaya, Takashi Osaka. Journal of Health Science, 2001, 47(4): 407.
- [15] Yasuo Nakamaru, Keiko Tagami, Shigeo Uchida. Chemosphere, 2006, 63: 109.
- [16] Zijian Wang, Yuxi Gao. Applied Geochemistry, 2001, 16: 1345.
- [17] Jianan Tan, Wenyu Zhu, Wuyi Wang, et al. The Science of the Total Environment, 2002, 284: 227.
- [18] HU Qiu-hui, PAN Gen-xing, DING Rui-xing(胡秋辉, 潘根兴, 丁瑞兴). Journal of Nanjing Agricultural University(南京农业大学学报), 1999, 22(3): 91.
- [19] Phillip Barak, Irwin L Goldman. Journal of Agricultural Food Chemistry, 1997, 45: 1290.
- [20] Masako Kagawa, Yutaka Ishizaka, Keiichi Ohta. Atmospheric Environment, 2003, 37: 1593.
- [21] Jackie Morton, Vikki A Carolan, Philip H E. Gardiner. Analytica Chimica Acta, 2002, 455: 23.

Studies on Contents of Arsenic, Selenium, Mercury and Bismuth in Tea Samples Collected from Different Regions by Atomic Fluorescence Spectrometry

WANG Xiao-ping, MA Yi-jin, XU Yuan-chun

School of Radioactive Medicine and Public Hygiene, Suzhou University, Suzhou 215123, China

Abstract After microwave or wet decomposition, the contents of arsenic, selenium, mercury and bismuth in twenty-one Chinese tea samples and five Japanese tea samples were determined by atomic fluorescence spectrometry, and plant standard reference materials were used to verify the accuracy and the precision of the analytical method. Moreover, the contents of these four elements were also determined in different parts of tea sapling sampled from the suburbs of Suzhou, a place famous for its Chinese tea biluochun. It was shown that microwave decomposition is indispensable for getting good results of mercury contents in tea samples by AFS. Compared with those in Japanese tea samples, the contents of arsenic, selenium, mercury and bismuth in Chinese tea samples are significantly high, but the Chinese tea sample produced in Hunan province has the lowest bismuth content. Arsenic, selenium and mercury are mainly present in the bark, the root and the old leaves of tea sapling, nevertheless, the bismuth contents in the root and the bark-deprived trunk are so low that they can not be determined accurately. From this study, a preliminary conclusion can be drawn that tea is not a selenium-accumulating plant and the great majority of selenium in Chinese tea samples originates from the dry and wet deposition of atmospheric aerosols.

Keywords Tea; Standard reference material; Arsenic; Selenium; Mercury; Bismuth; Microwave decomposition; Wet decomposition; Atomic fluorescence spectrometry

(Received Jan. 12, 2007; accepted Apr. 16, 2007)