

浸泡时间对云南凤庆茶叶中金属元素溶出影响分析

段晓艳, 陆敏连, 朱芬德, 杨冲, 杨婉秋*

(昆明学院 化学科学与技术系, 云南 昆明 650214)

摘要:应用 ICP-MS 法对云南省凤庆县所产的绿茶、红茶、普洱生茶、普洱熟茶及其不同浸泡时间的浸出液中 10 种金属元素(As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Sr 和 Zn)进行分析, 研究不同浸泡时间下, 金属元素的浸出规律. 结果表明, 不同品种茶叶中各金属元素含量差异明显, 含量高低顺序为: $w(\text{Fe}) > w(\text{Zn}) > w(\text{Cu}) > w(\text{Sr}) > w(\text{Ni}) > w(\text{Pb}) > w(\text{Cr}) > w(\text{Co}) > w(\text{As}) > w(\text{Cd})$. 不同浸泡时间所得浸出液中, As 和 Cd 均未检出, Co, Fe, Ni 和 Sr 的质量浓度与浸泡时间呈正相关, Cu 含量与浸泡时间呈负相关, Cr, Pb 和 Zn 这 3 种元素与浸泡时间无明显相关性.

关键词:凤庆县; 茶; 浸出; 金属元素; ICP-MS

中图分类号: TS272.7 文献标识码: A 文章编号: 1674-5639(2016)06-0034-04

DOI: 10.14091/j.cnki.kmxyxb.2016.06.008

Analysis on Dissolving of Metal Elements in Yunnan Fengqing Tea by Immersion Time

DUAN Xiaoyan, LU Minlian, ZHU Fende, YANG Chong, YANG Wanqiu*

(Department of Chemical Science and Technology, Kunming University, Kunming, Yunnan, China 650214)

Abstract: The contents of ten metal elements(As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Sr and Zn) in black tea, green tea, Pu-er raw tea, Pu-er ripe tea from Yunnan Fengqing county and their infusions were analyzed by ICP-MS to study the leaching characteristic of metal elements under different immersion time. The results showed that the contents of metal elements in different varieties of tea were different, and the order of content was: $w(\text{Fe}) > w(\text{Zn}) > w(\text{Cu}) > w(\text{Sr}) > w(\text{Ni}) > w(\text{Pb}) > w(\text{Cr}) > w(\text{Co}) > w(\text{As}) > w(\text{Cd})$. The content of As and Cd did not reach the detection limit in the infusions. The contents of Co, Fe, Ni and Sr were positively while the Cu content was negatively correlated with the soaking time. There was no significant correlation between the content of Cr, Pb and Zn and the immersion time.

Key words: Fengqing; tea; infusion; metal element; ICP-MS

云南省是中国最大的茶叶产区之一, 凤庆县位于云南西北部, 是著名的茶产地, 其境内野生茶树和栽培茶树数量众多^[1], 凤庆县该类特有大叶种茶生产的滇红茶、滇绿茶以及普洱茶广受人们喜爱, 特别是滇红茶, 为红茶代表性品种, 产量约占全国红茶产量的 22%^[1-2].

饮茶通常将茶叶直接浸泡后慢慢饮用, 茶叶的浸泡时间长短差异较大, 茶叶中金属元素随浸泡时间变化的浸出规律如何, 不同茶叶制品中金属元素浸出情况是否一致, 目前尚未见充分的报道. 因此,

研究浸泡时间对茶叶中金属元素的溶出规律, 可为科学饮茶提供一定的建议, 并为完善相关茶叶及饮料标准提供数据基础.

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

2014 年通过市场采购获得云南省凤庆县所产红茶、绿茶、普洱生茶和普洱熟茶.

硝酸(Merck, 优级纯); 高氯酸(国药, 优级纯); 实验用水为超纯水(Milli-Q 纯水仪制备); 重金属多

收稿日期: 2016-10-29

基金项目: 昆明学院应用型人才培养改革创新资助项目“化学化工类大学生创新实践基地建设”.

作者简介: 段晓艳(1994—), 女(白族), 云南大理人, 本科生, 主要从事食品与药品检验研究.

* 通讯作者: 杨婉秋(1980—), 女, 云南石林人, 副教授, 博士, 主要从事分析检测研究, E-mail: amyfall@163.com.

元素混合标准溶液(As,Cd,Co,Cr,Cu,Fe,Ni,Pb,Sr和Zn)购自美国安捷伦公司(8500-6940);Rh,Re标准溶液(国家有色金属及电子材料分析测试中心);Ce,Li,Y,Co,Tl混合标准溶液(美国Agilent,5188-6564).

1.2 仪器条件

ICP-MS 工作条件. 等离子体射频(RF)功率:1 550 W;等离子体模式:He 模式(碰撞反应池模式);采样深度:10.0 mm;蠕动泵:0.10 r/min;载气:1.03 L/min;雾化室温度:2 ℃;氦气流量:4.3 mL/min.

采用 Ce, Li, Y, Co, Tl 混合标准溶液为调谐溶液,Rh,Re 标准溶液为内标溶液,分步测定标准系列、空白溶液和样品溶液,经扣除空白后计算结果.

1.3 方法

1.3.1 茶叶中金属含量分析

精确称取茶叶干粉样品 2.000 g,将其置于锥形瓶中,然后加入比例为 $V_{\text{硝酸}}:V_{\text{高氯酸}}=5:1$ 的混酸 30 mL,浸泡过夜,电热板加热消解至无色澄清透明,加热赶酸,冷却后以 2% 硝酸溶液多次洗涤定容至 200 mL,待测.同法处理空白样品,每件样品做 3 份平行.

1.3.2 茶叶浸出液中金属含量分析

分别准确称取茶叶样品 2.000 g 置于烧杯中,加入沸水 100 mL 后,置于沸水浴中分别恒温浸泡 10,30,60,120 min,倾倒入全部溶液,所得溶液加入硝酸 2 mL 酸化、浓缩,再定容至 100 mL,待测.空白样品同法制备,每件样品平行 3 份.各浸出液样品标识如表 1 所示.

表 1 各浸出液样品标识

茶叶种类	红茶				绿茶			
	10	30	60	120	10	30	60	120
浸泡时间/min								
浸出液标识	B-10	B-30	B-60	B-120	G-10	G-30	G-60	G-120

茶叶种类	普洱生茶				普洱熟茶			
	10	30	60	120	10	30	60	120
浸泡时间/min								
浸出液标识	PE-10	PE-30	PE-60	PE-120	PU-10	PU-30	PU-60	PU-120

2 结果与讨论

2.1 不同品种茶叶中金属元素分析

应用 ICP-MS 法对凤庆县所产的绿茶、红茶、普洱生茶、普洱熟茶中金属质量分数进行测定,结果见表 2.

对不同品种茶叶中金属含量测定结果进行分析,可知所有茶叶中 As,Cd,Cr 和 Pb 含量均符合农业部《茶叶中铬、镉、汞、砷及氟化物限量》(NY

659—2003) ($w_{\text{As}} < 2.0 \text{ mg/kg}$, $w_{\text{Cd}} < 1.0 \text{ mg/kg}$, $w_{\text{Cr}} < 5.0 \text{ mg/kg}$) 和国家标准《食品中污染物限量》(GB 2762—2012) ($w_{\text{Pb}} < 5.0 \text{ mg/kg}$) 要求.各元素在茶叶中含量差异明显,Fe 含量最高,其含量接近 Cd 的 10^4 倍,含量高低顺序表现为: $w(\text{Fe}) > w(\text{Zn}) > w(\text{Cu}) > w(\text{Sr}) > w(\text{Ni}) > w(\text{Pb}) > w(\text{Cr}) > w(\text{Co}) > w(\text{As}) > w(\text{Cd})$,与文献报道的含量顺序基本一致^[3-5].

表 2 茶叶中金属元素含量

茶叶种类	元素及含量/(mg·kg ⁻¹)									
	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Sr	Zn
红茶	0.631	0.168	0.970	0.728	41.880	211.400	12.300	1.367	14.070	54.040
绿茶	0.325	0.030	0.163	0.365	17.940	92.900	5.340	0.303	8.800	31.880
普洱生茶	0.259	0.039	0.220	0.373	14.750	177.400	3.320	0.180	11.050	37.690
普洱熟茶	0.359	0.055	0.321	0.723	18.240	296.600	6.510	1.113	12.400	37.350

不同品种茶叶中金属元素含量差异显著,其中 As,Cu,Ni 和 Pb 元素在红茶中含量最高,在普洱生

茶中含量最低;Cd,Co,Cr,Sr 和 Zn 均表现为在红茶中含量最高,在绿茶中最低;Fe 元素在普洱熟茶中

含量最高,在绿茶中含量最低. 含量差异最大的 Co 相对平均标准偏差为 89.20%, 差异最小的 Sr 相对平均标准偏差仅为 19.23%, 各金属元素含量差异大小表现为:Co > Cr > Pb > Ni > Cu > Fe > As > Cr > Zn > Sr, 含量差异大小可能与茶叶叶片成熟度^[6] 及

茶叶制作工艺有关^[3, 5, 7].
2.2 不同浸泡时间浸出液中金属元素分析
对云南凤庆所产红茶、绿茶、普洱生茶和普洱熟茶不同浸泡时间浸出液中金属元素质量浓度进行分析, 所得结果见表 3.

表 3 各浸出液中金属元素质量浓度

浸出液	元素及质量浓度/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)									
	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Sr	Zn
B-10	-	-	6.66	6.42	174.00	66.00	145.00	8.00	20.60	469.00
B-30	-	-	6.31	6.98	159.00	94.00	158.00	7.08	27.01	535.00
B-60	-	-	8.83	6.83	114.00	138.00	179.00	7.85	30.92	561.00
B-120	-	-	9.08	7.03	107.00	133.00	175.00	7.95	35.70	556.00
G-10	-	-	1.66	3.02	192.00	76.00	121.00	6.62	17.20	433.00
G-30	-	-	2.25	2.99	192.00	84.00	118.00	6.69	17.57	408.00
G-60	-	-	2.66	3.26	155.00	120.00	125.00	6.36	14.91	406.00
G-120	-	-	2.57	3.69	132.00	140.00	120.00	6.55	28.16	414.00
PE-10	-	-	1.86	1.54	170.00	68.00	66.00	3.20	16.39	427.00
PE-30	-	-	2.05	1.57	171.00	96.00	69.00	5.73	15.10	466.00
PE-60	-	-	3.11	1.67	120.00	168.00	67.00	7.58	21.54	430.00
PE-120	-	-	3.36	1.69	102.00	168.00	69.00	7.48	32.94	445.00
PU-10	-	-	1.02	4.58	194.00	189.00	80.00	5.25	61.04	370.00
PU-30	-	-	1.36	4.67	192.00	270.00	74.00	5.81	75.66	350.00
PU-60	-	-	1.67	4.92	156.00	289.00	70.00	6.09	73.02	327.00
PU-120	-	-	2.26	5.96	130.00	317.00	85.00	6.56	90.54	379.00

由表 3 可知,浸出液中 As 和 Cd 均未检出. Co, Fe, Ni 和 Sr 元素在不同种类茶叶浸出液中的质量浓度均随浸泡时间的延长呈现小幅增长(见图 1), Cr, Pb 和 Zn 这 3 种元素在不同浸泡时间的浸出液中质量浓度无明显变化, Cu 元素的质量浓度随浸泡时间的延长呈现小幅减少. Sr 在普洱熟茶中的浸出的质

量浓度远高于红茶、绿茶和普洱生茶,可能与普洱熟茶的制作渥堆发酵有关^[8]; Co, Cr, Pb 和 Cu 在红茶浸出液中的质量浓度最高,可能与红茶在高温全发酵过程中,细菌代谢引起金属有效态增加有关. 为控制饮茶过程中重金属 Ni 的摄入,可适当减短茶叶浸泡时间.

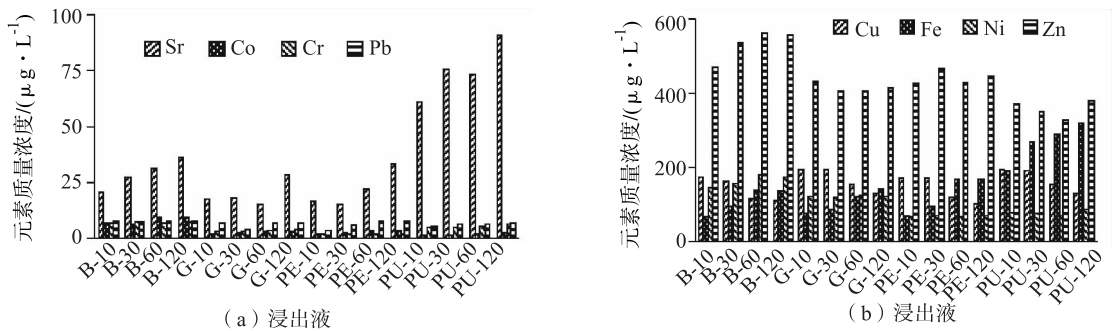


图1 浸出液中金属元素的质量浓度

由表 4 可以看出,各金属元素在不同浸泡时间的浸出液中,浸出率差异巨大, Cd 和 As 均未浸出, 其他各金属元素浸出率高低顺序依次为: Ni > Zn > Pb > Co > Cr > Cu > Sr > Fe. Co, Cr, Fe, Ni, Pb 和 Sr

的浸出率均随浸泡时间延长而增加, Cu 随浸泡时间延长而降低, Zn 浸出率与浸泡时间无明显关系. Ni 浸出率最高, 各浸出液中浸出率均超过 70%, 与文献^[3, 9]报道基本一致.

表 4 不同浸泡时间金属元素浸出率

浸泡时间/min	元素及浸出率/%									
	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Sr	Zn
10	0.00	0.00	33.45	35.56	39.40	2.56	74.85	38.93	12.44	52.75
30	0.00	0.00	35.74	37.05	38.47	3.49	76.23	38.16	14.61	54.65
60	0.00	0.00	48.56	38.12	29.31	4.59	80.19	47.08	15.15	53.54
120	0.00	0.00	51.56	41.97	25.35	4.87	81.85	48.16	20.22	55.75

使用 SPSS 19.0 软件对浸出液中金属元素含量进行相关性分析,以深入分析浸出液中各金属元素间的作用互相,所得结果见表 5。

由表 5 可知,Co,Cr,Ni 与 Zn 元素之间强极显著性正相关,与 Li 等人^[10]报道相似;Fe 和 Sr 之间

强极显著性正相关;Fe,Sr 和 Zn 之间中等显著性负相关,说明 Zn 元素溶出量的增加可能引起茶叶中 Co,Cr 和 Ni 等重金属元素溶出量的增加,同时可能使 Fe 和 Sr 溶出量降低。

表 5 茶汤浸出液中金属元素相关性

元素	Co	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Sr	Zn
Co	1.000	0.665 **	-0.532 *	-0.299	0.835 **	0.659 **	-0.240	0.879 **
Cr		1.000	-0.141	0.211	0.704 **	0.479	0.394	0.374
Cu			1.000	-0.187	-0.216	-0.621 *	-0.012	-0.446
Fe				1.000	-0.422	0.081	0.938 **	-0.573 *
Ni					1.000	0.491	-0.310	0.751 **
Pb						1.000	0.006	0.503 *
Sr							1.000	-0.522 *
Zn								1.000

注: * 在 0.05 水平(双侧)上显著相关; ** 在 0.01 水平(双侧)上显著相关。

3 结论

云南省凤庆县所产红茶、绿茶、普洱生茶和普洱熟茶中重金属含量均低于国家标准及行业标准,合格率 100%。各元素含量差异明显,含量高低顺序为: $w(\text{Fe}) > w(\text{Zn}) > w(\text{Cu}) > w(\text{Sr}) > w(\text{Ni}) > w(\text{Pb}) > w(\text{Cr}) > w(\text{Co}) > w(\text{As}) > w(\text{Cd})$ 。不同浸泡时间所得浸出液中,As 和 Cd 均未检出,Co,Fe,Ni 和 Sr 元素的质量浓度与浸泡时间呈正相关,Cu 元素的质量浓度与浸泡时间呈负相关,而 Cr,Pb 和 Zn 这 3 种元素与浸泡时间无明显相关性。降低茶叶的浸泡时间可控制茶叶中 Co,Fe,Ni 和 Sr 的摄入,且有利于 Cu 的摄入。

[参考文献]

[1] 中国茶叶流通协会. 全国普洱茶产销形势分析报告[J]. 茶世界,2015 (3):31 -39.

[2] 段春旭. 凤庆茶产业发展之路[C]//联合国粮农组织政府间茶叶工作组第 18 届会议. 中国茶叶生产与消费论坛论文集. 杭州:中国茶叶学会,2008.

[3] SZYMCZYCHAA-MADEJA A,WELNA M,POHL P. Elemental analysis of teas and their infusions by spectrometric methods[J]. Trends in Analytical Chemistry,2012,35:165 -181.

[4] 杨婉秋,王亚琴,肖涵. 云南省凤庆县茶叶中矿质元素含量分析[J]. 昆明学院学报,2015,37(6):39 -43.

[5] 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.

[6] EVERHART J L,MCNEAR D,PELTIER E,et al. Assessing nickel bioavailability in smelter-contaminated soils[J]. The Science of the Total Environment,2006,367:732 -738.

[7] 肖涵,申亮,李烨. 云南省红河州茶叶中重金属含量及相关性分析[J]. 昆明学院学报,2015,37(3):30 -33.

[8] 陈保,蒲泓君,刀仕强,等. 普洱茶渥堆发酵过程中金属元素的变化研究[J]. 食品工业科技,2016,37(4):246 -249,258.

[9] 颜媛,张琼,朱丽江,等. 云南省保山市不同茶叶中重金属浸出特征分析[J]. 昆明学院学报,2016,38(3):43 -48.

[10] LI Lanhai,FU Qinglong,ACHAL V,et al. A comparison of the potential health risk of aluminum and heavy metals in tea leaves and tea infusion of commercially available green tea in Jiangxi,China[J]. Environ Monit Assess,2015,37:187 -228.