

云南省不同产区普洱生茶中金属元素浸出特性分析

唐琦平¹, 王学伟¹, 缪德仁^{2*}

(1. 云南省有色地质局测试中心, 云南 昆明 650216; 2. 昆明学院 化学科学与技术系, 云南 昆明 650214)

摘要:采用 ICP-MS 法对产自云南西部保山、大理、临沧和德宏 4 个地区的普洱生茶及其茶汤中 Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, Ti, V 和 Zn 这 15 种金属元素含量进行分析, 研究不同产区普洱生茶金属元素浸出特征. 结果表明, 不同产区普洱生茶样品中各元素含量差异明显, 含量高低顺序为: $w(\text{Mn}) > w(\text{Al}) > w(\text{Fe}) > w(\text{Zn}) > w(\text{Ba}) > w(\text{Cu}) > w(\text{Sr}) > w(\text{Ti}) > w(\text{Ni}) > w(\text{Pb}) > w(\text{Cr}) > w(\text{As}) > w(\text{V}) > w(\text{Co}) > w(\text{Cd})$; 茶汤中各元素含量高低顺序为: $w(\text{Mn}) > w(\text{Al}) > w(\text{Zn}) > w(\text{Cu}) > w(\text{Fe}) > w(\text{Ni}) > w(\text{Ba}) > w(\text{Sr}) > w(\text{Cr}) > w(\text{As}) > w(\text{Co}) > w(\text{Pb}) > w(\text{Ti}) > w(\text{V}) > w(\text{Cd})$, 金属元素溶出难易程度与其含量之间无正相关关系, 其中 Ni 和 Zn 较易溶出, Ba, Fe 和 Sr 较难溶出, Ti, V 和 Cd 基本不溶出.

关键词:普洱生茶; 金属元素; 浸出; ICP-MS

中图分类号: TS272.7 文献标识码: A 文章编号: 1674-5639(2016)06-0038-05

DOI: 10.14091/j.cnki.kmxyxb.2016.06.009

Leaching Characteristics of Metal Elements in Pu-er Raw Tea from Different Tea Producing Areas in Yunnan

TANG Qiping¹, WANG Xuewei¹, MIAO Deren^{2*}

(1. Testing Center Yunnan Nonferrous Geology Bureau, Kunming, Yunnan, China 650216;

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

Abstract: ICP-MS was used to analyze the content of 15 metal elements (Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Cd, Pb, Sr, Ti, V and Zn) in Pu-er raw tea and their infusion from producing areas of Baoshang, Dali, Linchan and Dehong in the west of Yunnan to study the leaching characteristics of metal elements. The results showed that there were significant differences in the contents of the elements in the samples from the different areas, and the order of content was as follows: $w(\text{Mn}) > w(\text{Al}) > w(\text{Fe}) > w(\text{Zn}) > w(\text{Ba}) > w(\text{Cu}) > w(\text{Sr}) > w(\text{Ti}) > w(\text{Ni}) > w(\text{Pb}) > w(\text{Cr}) > w(\text{As}) > w(\text{V}) > w(\text{Co}) > w(\text{Cd})$. The order of each element content in infusions was $w(\text{Mn}) > w(\text{Al}) > w(\text{Zn}) > w(\text{Cu}) > w(\text{Fe}) > w(\text{Ni}) > w(\text{Ba}) > w(\text{Sr}) > w(\text{Cr}) > w(\text{As}) > w(\text{Co}) > w(\text{Pb}) > w(\text{Ti}) > w(\text{V}) > w(\text{Cd})$. There was no positive correlation between the dissolution degree of metal element and its content. Ba, Fe and Sr were more difficult to dissolve; Ni and Zn were easier to dissolve while Ti, V and Cd were almost insoluble.

Key words: Pu-er raw tea; metal elements; infusion; ICP-MS.

普洱茶不仅富含氨基酸、茶多酚、维生素等多种有机成分, 还富含各种常量及微量矿物质^[1]. 近年来, 因其具有显著的减肥降脂、抗肿瘤、抗炎等功效^[2-4], 已成为人们关注的热点. 作为云南地理标志性茶叶, 不同茶叶产区普洱茶不仅茶叶中常量、微量和稀土等元素含量差异明显^[5-9], 而且相应茶汤中

矿质元素含量差异也非常显著^[8-9].

随着环境污染加剧, 人们对食品安全越来越重视, 目前茶叶中金属元素质量安全标准涉及 Cu, As, Cr, Cd, Pb, Fe 和 Zn 等元素限量(见表 1), 茶饮料中我国仅涉及 Cu, Pb 和 As 元素限量(见表 1). 饮茶是将茶叶叶片浸泡后服用茶汤, 而非直接服食茶叶叶

收稿日期: 2016-10-29

作者简介: 唐琦平(1965—), 男, 江西永新人, 高级工程师, 主要从事矿物分析研究.

* 通讯作者: 缪德仁(1969—), 男, 云南丽江人, 教授, 博士, 主要从事分析检测研究, E-mail: mdr31882@126.com.

片,茶叶中金属元素含量不能完全反映饮茶摄入的金属元素情况.因此,对茶叶及茶汤中金属元素含量进行深入分析研究,寻找茶叶中金属元素浸出规律,不仅有利于完善茶叶、茶饮料质量安全标准,还可为人们科学饮茶提供依据.

表1 茶叶及茶饮料质量安全标准中金属元素的限量值

序号	类别	元素	限量/(mg·kg ⁻¹)	标准
1	茶叶	Cu	30.0	NY 5196—2002
2	茶叶	As	2.0	NY 659—2003
3	茶叶	Cr	5.0	NY 659—2003
4	茶叶	Cd	1.0	NY 659—2003
5	茶叶	Pb	5.0	GB 2762—2012
6	茶叶	Fe	300.0	约旦标准
7	茶叶	Zn	50.0	肯尼亚标准
8	茶饮料	Cu	5.0	GB 19296—2003
9	茶饮料	As	0.2	GB 19296—2003
10	茶饮料	Pb	0.3	GB 19296—2003

本文通过对云南西部保山、临沧、德宏及大理4大主要茶叶产区所产普洱生茶中矿质元素含量进行分析,研究各产区普洱生茶及其茶汤中金属元素的浸出特征,以期普洱茶的地域特色提供科学数据,并为其质量安全控制提供依据.

1 材料与方法

1.1 材料及仪器

2014年在市场上买到云南省保山市普洱生茶(BS)、临沧市普洱生茶(LC)、德宏州普洱生茶(DH)及大理州普洱生茶(DL)4份.

重金属多元素混合标准溶液(Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, Ti, V 和 Zn)购自美国安捷伦公司(8500-6940);分析测试使用 ICP-MS

电感耦合等离子质谱仪(7700e,美国 Agilent 公司);内标溶液为 Rh, Re 标准溶液(国家有色金属及电子材料分析测试中心);调谐溶液是 Li, Co, Y, Ce, Tl 混合标准溶液(美国 Agilent, 5188-6564).

实验用水为超纯水(Milli-Q 纯水仪制备);其他试剂(优级纯).

1.2 仪器条件

ICP-MS 工作条件.载气:1.03 L/min;雾化室温度:2℃;等离子体射频(RF)功率:1550 W;等离子体模式:He 模式(碰撞反应池模式);蠕动泵:0.10 r/s;采样深度:10.0 mm;氦气流量:4.3 mL/min;重复3次.

1.3 方法

1.3.1 茶叶中重金属含量分析

精确称取茶叶干粉样品 2.000 g,将其置于锥形瓶中,加入比例为 $V_{\text{硝酸}}:V_{\text{高氯酸}}=5:1$ 的混酸 30 mL,加盖浸泡过夜,在电热板上加热消解至无色澄清透明,加热赶酸,冷却,以 2% 硝酸溶液多次洗涤定容至 200 mL.同法制得空白样品,每件样品平行 3 份.

1.3.2 茶汤中重金属含量分析

准确称取 2.000 g 茶叶样品(干粉)置于小烧杯中,加入 100 mL 沸水浸泡 10 min,倒尽茶汤,在所得茶汤中加入 2 mL 浓硝酸进行酸化、浓缩,定容至 100 mL,得 1 浸液,待测.将茶叶残渣同法制得 2 浸液、3 浸液,待测.同法制得空白样品,每件样品平行 3 份.

2 结果与讨论

2.1 茶叶中重金属元素分析

采用 ICP-MS 法对云南省保山市普洱生茶(BS)、大理州普洱生茶(DL)、临沧市普洱生茶(LC)和德宏州普洱生茶(DH)样品中金属元素(Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, Ti, V 和 Zn)进行测定,结果见表 2.

表2 茶叶中金属元素含量

茶叶样品	元素及质量分数/(mg·kg ⁻¹)														
	Al	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Sr	Ti	V	Zn
BS	431.650	0.358	27.670	0.031	0.122	0.236	12.050	146.380	316.310	3.450	0.220	14.150	4.850	0.202	31.120
DL	293.200	0.259	12.950	0.039	0.220	0.373	14.750	177.420	302.200	3.320	0.180	11.050	3.440	0.149	37.690
LC	242.880	0.227	9.460	0.040	0.094	0.425	9.640	82.000	685.430	3.950	0.260	4.810	1.590	0.164	21.470
DH	423.290	0.220	17.070	0.076	0.165	0.382	15.350	248.910	349.960	4.220	0.963	13.170	7.950	0.256	38.410

表1结果表明,所测茶叶样品中各元素含量差

异明显,含量最高的 Mn 是最低的 Cd 的 2×10^4 倍,

元素含量高低顺序基本表现为: $w(\text{Mn}) > w(\text{Al}) > w(\text{Fe}) > w(\text{Zn}) > w(\text{Ba}) > w(\text{Cu}) > w(\text{Sr}) > w(\text{Ti}) > w(\text{Ni}) > w(\text{Pb}) > w(\text{Cr}) > w(\text{As}) > w(\text{V}) > w(\text{Co}) > w(\text{Cd})$. 元素含量高低顺序与瞿燕等^[5]、史琤等^[6]、肖涵等^[7]、辛文峰等^[10]的报道基本一致.

4个茶叶产区所产普洱茶中各元素含量均低于质量安全限量标准(见表1),合格率为100%. 其中,保山市所产普洱茶(BS)中Al,As,Ba和Sr含量最高,Cd和Cr含量最低;大理州所产

普洱茶(DL)中Co含量最高,Mn,Ni,Pb和V含量最低;临沧市所产普洱茶(LC)中Cr和Mn含量最高,Al,Ba,Co,Cu,Fe,Sr,Ti和Zn含量最低;德宏州所产普洱茶(DH)中Cd,Cu,Fe,Ni,Pb,Ti,V和Zn含量最高,As含量最低. 不同产区茶叶样品中元素含量差异明显,可能与各产区土壤背景值有关^[11].

2.2 茶汤中重金属元素分析

云南省保山市、临沧市、德宏州和大理州所产普洱茶茶汤中金属含量见表3.

表3 各浸出液中金属元素浸出量

浸出液	元素及浸出量/(mg·kg ⁻¹)															
	Al	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Sr	Ti	V	Zn	
BS	1 浸液	34.410	0.069	0.439	-	0.022	0.018	3.470	1.960	99.430	1.941	-	0.268	-	-	10.460
	2 浸液	12.320	0.032	0.263	-	-	-	1.790	2.560	45.050	0.916	-	0.161	-	-	5.970
	3 浸液	27.860	0.024	0.156	-	-	-	0.700	2.100	13.740	0.350	-	0.084	-	-	2.570
DL	1 浸液	70.930	0.039	0.066	-	0.058	0.017	2.930	1.280	36.250	1.352	0.032	0.093	-	-	9.940
	2 浸液	27.920	0.027	0.039	-	0.060	0.002	2.150	1.900	23.770	1.025	-	0.057	-	-	6.610
	3 浸液	19.760	0.015	0.008	-	-	-	1.010	0.860	7.070	0.351	0.008	0.020	-	-	2.700
LC	1 浸液	20.210	0.079	0.165	-	0.050	0.227	2.770	2.180	266.590	2.202	0.021	0.150	-	-	10.450
	2 浸液	12.510	0.027	0.103	-	0.009	0.158	2.270	2.090	192.360	1.021	-	0.091	-	-	7.290
	3 浸液	3.640	-	0.040	-	-	0.054	0.680	1.970	36.600	0.346	-	0.033	-	-	2.070
DH	1 浸液	29.920	0.084	0.345	-	0.047	0.117	3.920	2.880	103.540	2.538	-	0.518	-	-	13.320
	2 浸液	12.390	0.052	0.224	-	0.008	0.015	2.170	1.430	63.770	1.339	-	0.257	-	-	8.500
	3 浸液	6.440	0.008	0.128	-	-	-	0.870	1.770	19.090	0.314	0.019	0.149	-	-	4.960

注:“-”示未检出.

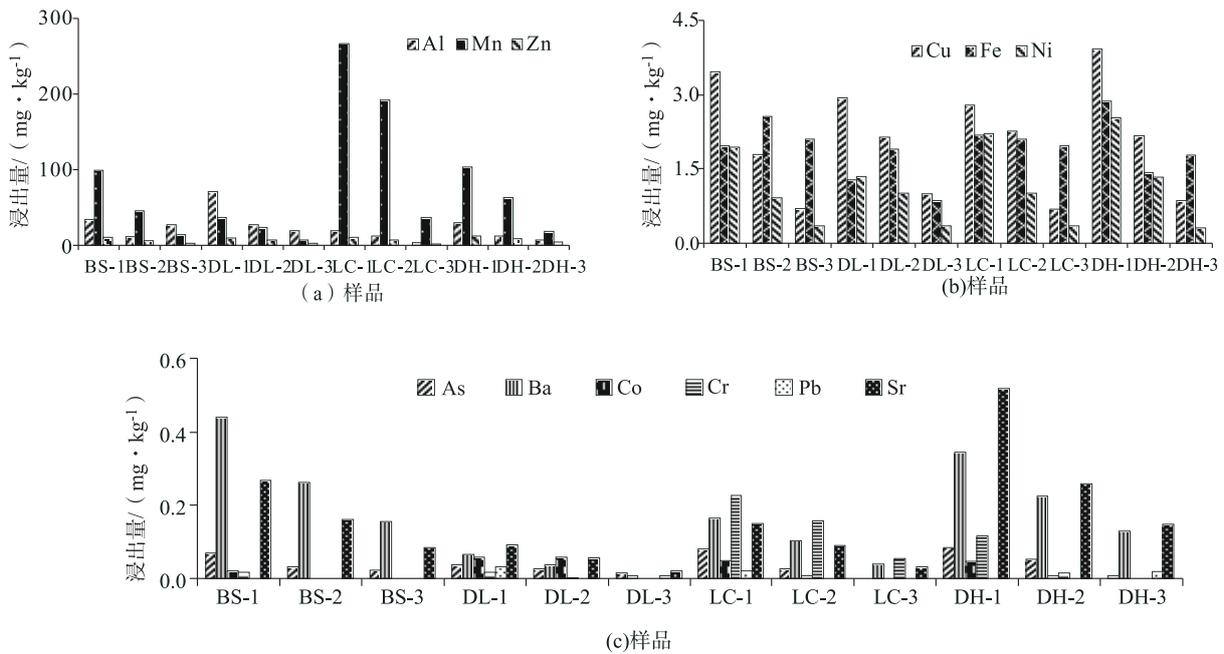
由表3可知,1,2,3泡浸液的茶汤中均未检出Cd,Ti和V,Cu,As和Pb含量均低于茶饮料质量安全标准中金属元素限量(见表1).Mn,Zn,Cu,Ni,As,Ba,Co,Cr,和Sr元素在1,2,3浸液中含量逐次递减(见图1).Al除在保山市普洱茶3浸液中含量高于2浸液外,在其余3个茶叶产区普洱茶中均呈现逐次降低的趋势,其差异可能源于茶叶样品中Al形态差异.Fe在3次浸出液中含量没有明显下降,且在保山、大理普洱茶2浸液中含量均高于1浸液,在德宏普洱茶3浸液中含量高于2浸液,临沧普洱茶中3次浸出液中Fe含量趋近一致,Fe元素在3份浸出液中含量变化无明显规律,可能与不同茶叶产区Fe元素土壤背景值^[12]及其在相应茶叶中存在形态差异有关.Pb在

保山普洱茶茶汤中未检出,在临沧普洱茶茶汤中仅在1浸液中检出,在德宏普洱茶茶汤中仅在3浸液中检出,在大理普洱茶茶汤中在1,3浸液中检出,4个不同茶叶产区普洱茶茶汤2浸液中均未检出,Pb在不同产区茶叶茶汤中的含量差异明显,可能与Pb在茶叶中不同的存在形态有关,茶叶开始浸泡时,叶片尚未完全舒展,水未能完全浸透液体,因此1浸液中Pb可能来自茶叶表面,源于空气沉降、汽车尾气、工业污染等外源性因素,较易浸出.随着茶叶浸泡次数增加,茶叶中大部分外源及活泼Pb已被洗去,因而,3浸液中Pb可能来自茶叶本身,源于土壤-茶树迁移转化等内源性因素,较难浸出^[13-14].

以1,2,3浸出液中金属元素含量之和为茶汤

总浸出金属元素含量进行计算. 4 个不同茶叶产区普洱生茶茶汤中总金属含量差异明显(图 1), 含量高低顺序基本体现为: $w(\text{Mn}) > w(\text{Al}) > w(\text{Zn}) > w(\text{Cu}) > w(\text{Fe}) > w(\text{Ni}) > w(\text{Ba}) > w(\text{Sr}) > w(\text{Cr}) > w(\text{As}) > w(\text{Co}) > w(\text{Pb}) > w(\text{Ti}) > w(\text{V}) > w(\text{Cd})$, 与茶叶中金属含量高低顺序差异明显, 说明不同金属元素在茶汤中溶出难易程度差异明显. 不同茶叶中, 各金属元素溶出差异明显, 在保山普洱生茶茶汤中 Ba, Fe 和 Sr 含

量最高, Co, Cr 和 Pb 含量最低; 在大理普洱生茶茶汤中 Al, Co 和 Pb 含量最高, As, Ba, Fe, Mn, Ni 和 Sr 含量最低; 在临沧普洱生茶茶汤中 Cr, Mn 和 Ni 含量最高, Al 和 Cu 含量最低; 在德宏普洱生茶茶汤中 As, Cu, Ni 和 Zn 含量最高. 不同产区茶叶与茶汤中金属元素含量高低顺序差异明显, 仅 Cr, Cu 和 Mn 在茶叶及茶汤中含量高低顺序一致, 其余元素可能因不同形态含量差异致使在茶叶及茶汤中含量高低顺序不一致.



(a) 4 个地区的茶叶中 Al, Mn, Zn 3 种元素总浸出量; (b) 4 个地区的茶叶中 Cu, Fe, Ni 3 种元素总浸出量; (c) 4 个地区的茶叶中 As, Ba, Co, Cr, Pb, Sr 6 种元素总浸出量.

图 1 1 浸液、2 浸液和 3 浸液中金属元素浸出量

各元素在茶叶中浸出率差异明显, 其中 Ni 浸出率最高, 均为 80% 以上; 其次是 Zn, 浸出率均高于 50%; 除 Ti, V 和 Cd 均未检出外, Ba, Sr 和 Fe 浸出率也均低于 10%. 茶汤中各元素浸出率高低顺序体现为: $\text{Ni} > \text{Zn} > \text{Mn} > \text{Cu} > \text{As} > \text{Co} > \text{Cr} > \text{Al} > \text{Pb} > \text{Sr} > \text{Fe} > \text{Ba} > \text{Ti} > \text{V} > \text{Cd}$, 与茶叶及茶汤中金属元素含量高低顺序均不一致(图 2). 在茶叶及茶汤中含量最高的 Mn, 浸出率仅达到 50% 左右, 低于 Ni 和 Zn. 其中 Cr 和 Pb 在不同茶叶中浸出率的差异有统计学意义, 其相对标准偏差超过 120%, Pb 浸出率的差异可能与不同产区茶叶中 Pb 存在形态有关, Cr 浸出率的差异除与存在形态

差异有关外, 可能还与含量较低、检测误差较大有关. Ni 和 Cu 浸出率相对标准偏差低于 20%, 可能说明 4 个产区的茶叶中 Ni 和 Cu 存在形态差异较小. 其余元素相对标准偏差均处于 25% ~ 63% 之间, 这可能与 Al, As, Ba, Co, Fe, Mn, Sr 和 Zn 的土壤背景值差异有关.

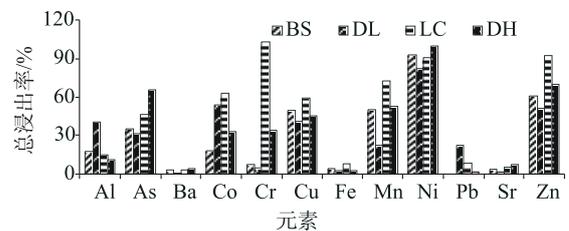


图 2 茶叶中各元素总浸出率

3 结论

不同产区普洱生茶样品中各元素含量差异明显,含量高低基本表现为: $w(\text{Mn}) > w(\text{Al}) > w(\text{Fe}) > w(\text{Zn}) > w(\text{Ba}) > w(\text{Cu}) > w(\text{Sr}) > w(\text{Ti}) > w(\text{Ni}) > w(\text{Pb}) > w(\text{Cr}) > w(\text{As}) > w(\text{V}) > w(\text{Co}) > w(\text{Cd})$. 不同产区普洱生茶茶汤中各元素含量差异明显,含量高低顺序基本体现为: $w(\text{Mn}) > w(\text{Al}) > w(\text{Zn}) > w(\text{Cu}) > w(\text{Fe}) > w(\text{Ni}) > w(\text{Ba}) > w(\text{Sr}) > w(\text{Cr}) > w(\text{As}) > w(\text{Co}) > w(\text{Pb}) > w(\text{Ti}) > w(\text{V}) > w(\text{Cd})$,与茶叶中金属含量高低顺序差异明显,说明不同金属元素在茶汤中溶出程度差异明显. 茶汤中各元素浸出率高低顺序体现为: $\text{Ni} > \text{Zn} > \text{Mn} > \text{Cu} > \text{As} > \text{Co} > \text{Cr} > \text{Al} > \text{Pb} > \text{Sr} > \text{Fe} > \text{Ba} > \text{Ti} > \text{V} > \text{Cd}$,与茶叶及茶汤中金属元素含量高低顺序均不一致,金属元素溶出率与含量之间无明显相关性,主要表现为 Ni 和 Zn 较易溶出,溶出率超过 50%, Ba, Fe 和 Sr 较难溶出,溶出率低于 10%, Ti, V, 和 Cd 基本不溶出,在茶汤中均未检出. 各金属元素在茶汤中溶出的难易程度可能与其在茶叶中的存在形态有关.

[参考文献]

- [1] 吕海鹏. 普洱茶品质的仪器鉴定研究[D]. 杭州:浙江大学,2013.
- [2] 熊昌云. 普洱茶降脂减肥功效及作用机理研究[D]. 杭州:浙江大学,2012.
- [3] 赵迎旭,颜璐璐,马晓慧,等. 普洱茶抗肿瘤作用的研究进展[J]. 医学综述,2014(20):3703-3704.
- [4] 宋鲁彬. 中国黑茶药理功能评价及活性物质研究[D]. 长沙:湖南农业大学,2008.
- [5] 瞿燕,高原,杨婉秋. 云南省普洱市茶叶中重金属及稀土总量分析[J]. 昆明学院学报,2015,37(6):34-38.
- [6] 史琤,李焯,杨婉秋. 云南省普洱市普洱茶中矿质元素质量分数分析[J]. 昆明学院学报,2015,37(3):34-37,55.
- [7] 肖涵,申亮,李焯. 云南省红河州茶叶中重金属质量分数及相关性分析[J]. 昆明学院学报,2015,37(3):30-33.
- [8] 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.
- [9] KARAK T, BHAGAT R M. Trace elements in tea leaves, made tea and tea infusion: A review [J]. Food Research International, 2010, 43:2234-2252.
- [10] 辛文锋,刘静,曹红斌,等. ICP-MS 法测定普洱茶中 15 种无机元素及应用[J]. 北京师范大学学报(自然科学版),2010,46(1):92-96.
- [11] 张清海,龙章波,林绍霞,等. 贵州云雾茶园土壤高含量重金属和砷在茶叶中的积累与浸出特征[J]. 食品科学,2013,34(8):212-215.
- [12] 张洋婷,马洪波,郝艳丽,等. 茶叶中重金属含量测定及其浸出规律的研究[J]. 食品研究与开发,2015,36(22):11-13.
- [13] 王阳,李宝刚,章明奎. 大气沉降对茶叶重金属积累的影响[J]. 科技导报,2011,29(21):55-59.
- [14] 蒋陈凯,黄亚辉,李丹,等. 土壤元素的测定及其对茶叶浸出液元素的影响[J]. 食品安全质量检测学报,2015,6(4):1250-1256.

