

云南省凤庆县茶叶中矿质元素含量分析

杨婉秋¹, 王亚琴², 肖 涵^{1*}

(1. 昆明学院 化学科学与技术系, 云南 昆明 650214; 2. 云南省产品质量监督检验研究院, 云南 昆明 650223)

摘要:采用 ICP-MS 法对云南省凤庆县所产 33 种茶叶(绿茶 5 种, 红茶 14 种, 普洱茶 14 种)中 16 种矿质元素(Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Cd, Ba 和 Pb)的含量进行测定. 结果表明, 凤庆县所产茶叶中各矿质元素含量差异较大, 表现为 Mn, Al, Fe 含量较高, Cd, Se, As 含量较低, 同一矿质元素在不同品种茶叶中含量差异较大, 基本呈现为: 普洱茶 > 红茶 > 绿茶的趋势; 且不同品种茶叶中矿质元素相对标准偏差差异较大, 表现为: 红茶 > 普洱茶 > 绿茶, 但凤庆县茶叶安全质量较高, 其中 Cr, Fe, Cu, Zn, As, Cd, Pb, Sn 和 Sb 这 9 种涉及国内外食品卫生安全质量标准的矿质元素含量均低于现有标准, 合格率为 100%. 矿质元素 Cd, Pb 和 Zn 在不同品种茶叶中出现显著性差异, 可为茶叶品种的区分以及产地溯源提供科学依据.

关键词: 云南凤庆; 矿质元素; ICP-MS; 茶

中图分类号: TS272 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-5639(2015)06-0039-05

DOI: 10.14091/j.cnki.kmxyxb.2015.06.009

Analysis on Content of Mineral Elements in Tea Produced in Yunnan Fengqing

YANG Wan-qi¹, WANG Ya-qin², XIAO Han^{1*}

(1. Department of Chemical Science and Technology, Kunming University, Yunnan Kunming 650214, China;

2. Yunnan Institute of Product Quality Supervision & Inspection, Yunnan Kunming 650223, China)

Abstract: ICP-MS was used to determine the content of 16 mineral elements including Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Cd, Ba and Pb in tea samples (5 kinds of green tea, 14 black tea and 14 Pu'er tea) from Yunnan Fengqing county. The result showed that there were significant differences of the contents between different elements in tea samples, among which the high content was in Mn, Al and Fe, and the bottom three were Cd, Se and As. For a specific element, the content of different kinds of tea showed significant differences and the trend was Pu'er tea > black tea > green tea. There were also big differences of relative standard deviation for the mineral elements in different tea leaves and the trend showed as black tea > Pu'er tea > green tea. But tea from Fengqing has good quality because low content of the nine sorts of limited elements (Cr, Fe, Cu, Zn, As, Cd, Pb, Sn and Sb) in all samples were much lower than domestic and foreign standard, which means the qualification rate 100%. Cd, Pb and Zn in different kinds of tea showed significant differences, and would be used to distinguish varieties and to provide scientific evidence for the geographical origin traceability.

Key words: Yunnan Fengqing; mineral elements; ICP-MS; tea

茶叶具有降脂减肥^[1]、抗氧化^[2]、抗肿瘤^[3]等功效, 是国内外消费量最大的饮品之一^[4-5]. 随着人们对食品质量安全及品质要求的提高, 国内外现有茶叶品质重要影响因素—矿质元素的食物质量安全标准(见下表 1)已不能完全满足人们对茶叶质量安

全及品质逐步提高的要求, 茶叶质量安全标准的完善已迫在眉睫, 对矿质元素含量(质量分数, 下同)进行测定, 可为茶叶食用安全性、品质评价提供理论依据, 以及对完善相关质量安全标准提供背景数据^[6].

收稿日期: 2015-10-09

基金项目: 云南省科技厅应用基础研究资助项目(2013FZ101; 2013FZ102).

作者简介: 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.

* 通讯作者: 肖涵(1981—), 女, 云南大理人, 副教授, 博士, 主要从事分析检测研究, E-mail: blackcrossing630@vip.sina.com.

表 1 部分国家对茶叶中矿质元素的限量标准

序号	元素	限量/(mg·kg ⁻¹)	标准来源
1	Fe	300.0	约旦标准
2	Zn	50.0	肯尼亚标准
3	Sn	40.0	马来西亚标准
4	Cu	30.0	中国有机茶标准
5	Cr	5.0	中国农业行业标准
6	Pb	2.0	印度尼西亚标准
7	As	1.0	肯尼亚标准
8	Sb	1.0	马来西亚标准
9	Cd	0.2	新加坡标准

云南省凤庆县地处临沧地区西北部,滇西纵谷南部,属昌宁—澜沧造山带,处于 Pb-Zn-Ag-Cu-S-Hg 成矿带,是著名的茶产地。该县境内自然分布着数量众多的野生茶树和栽培茶树^[5],主要为凤庆县特有的大叶种茶。其茶叶种类主要为滇绿茶、滇红茶以及普洱茶,其中滇红茶质优味美,为红茶代表性品种,产量约占全国红茶产量的 22%。为了解云南省凤庆县茶叶中矿质元素含量的分布情况,本研究调查分析了该地区所产 33 种茶叶(绿茶 5 种,红茶 14 种,普洱茶 14 种)中 16 种矿质元素(Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Cd, Ba 和 Pb)的含量,以期对茶叶产地、品种的区分及溯源和完善食品安全标准提供基础实验数据,并为凤庆县茶园的科学生产和管理提供可靠的理论参考依据。

1 材料与方法

1.1 样品来源

2014 年 3 月~2014 年 12 月,通过市场采购获

得凤庆县所产绿茶 5 种、红茶 14 种、普洱茶 14 种。

1.2 仪器条件

ICP-MS 工作条件:等离子体射频(RF)功率:1 550 W;采样深度:10.0 mm;载气:1.03 L/min;蠕动泵:0.10 r/s;雾化室温度:2℃;等离子体模式:He 模式(碰撞反应池模式);氦气流量:4.3 mL/min;重复次数:3 次。

以 Li, Co, Y, Ce, Tl 混合标准溶液(美国 Agilent, 5188-6564)为调谐溶液, Rh, Re 标准溶液(国家有色金属及电子材料分析测试中心)为内标溶液。

1.3 实验方法

准确称取 2.000 g 茶叶干粉样品置于锥形瓶中,加入 30 mL 混酸[V(高氯酸):V(硝酸)=1:5],加盖浸泡过夜后,于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。同法处理空白样品。每件样品做 3 份平行。

优化仪器条件,在合适的仪器分辨率、灵敏度、稳定性、氧化物、双电荷参数下进行测定。以 Li, Co, Y, Ce, 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。

2 结果与讨论

2.1 凤庆茶中 16 种矿质元素质量分数

采用 ICP-MS 法对 5 种绿茶、14 种红茶和 14 种普洱茶中的 16 种矿质元素进行分析,结果见表 2。

表 2 凤庆县不同茶叶品种中 16 种矿质元素质量分数

mg/kg

元素	茶叶种类及元素质量分数							
	绿茶(n=5)		红茶(n=14)		普洱茶(n=14)		凤庆茶(n=33)	
	平均值	质量分数范围	平均值	质量分数范围	平均值	质量分数范围	平均值	质量分数范围
Al	498.00±85.00	412.00~583.00	531.00±144.00	380.00~798.00	569.00±276.00	279.00~1 037.00	541.00±195.00	279.00~1 037.00
Mn	563.00±241.00	345.00~822.00	949.00±524.00	438.00~2 047.00	477.00±204.00	161.00~2 047.00	686.00±422.00	161.00~2 047.00
Fe	118.00±41.00	82.00~162.00	166.00±48.00	130.00~267.00	201.00±122.00	70.00~381.00	172.00±87.00	70.00~381.00
Co	0.17±0.05	0.12~0.21	0.36±0.41	0.15~1.29	0.26±0.08	0.17~0.42	0.29±0.27	0.12~1.29
Ni	7.19±1.40	5.88~8.66	9.27±4.42	4.15~16.31	6.32±1.48	4.34~8.58	7.69±3.22	4.15~16.31
Zn	43.20±3.80	40.70~47.60	63.00±10.20	49.20~73.50	48.80±5.10	39.20~56.10	53.60±10.90	39.20~73.50
Se	0.10±0.05	0.07~0.15	0.09±0.06	0.02~0.20	0.15±0.10	0.00~0.24	0.12±0.08	0.00~0.24

续表

元素	茶叶种类及元素质量分数							
	绿茶(<i>n</i> = 5)		红茶(<i>n</i> = 14)		普洱茶(<i>n</i> = 14)		凤庆茶(<i>n</i> = 33)	
	平均值	质量分数范围	平均值	质量分数范围	平均值	质量分数范围	平均值	质量分数范围
Sr	13.10 ± 1.60	11.60 ~ 14.80	14.50 ± 4.50	8.80 ~ 19.20	12.20 ± 5.80	2.80 ~ 18.30	13.30 ± 4.70	2.80 ~ 19.20
Ba	22.50 ± 7.70	18.10 ~ 31.40	18.90 ± 4.00	13.30 ~ 23.50	16.70 ± 7.40	7.20 ~ 28.60	18.70 ± 6.20	7.20 ~ 31.40
Ti	1.84 ± 0.76	1.13 ~ 2.64	4.38 ± 2.50	2.18 ~ 8.64	7.48 ± 6.11	1.25 ~ 17.05	5.21 ± 4.59	1.13 ~ 17.05
V	0.13 ± 0.05	0.09 ~ 0.19	0.24 ± 0.13	0.11 ~ 0.50	0.30 ± 0.22	0.08 ~ 0.59	0.24 ± 0.17	0.08 ~ 0.59
Cr	0.29 ± 0.23	0.03 ~ 0.48	0.41 ± 0.25	0.20 ~ 0.84	0.42 ± 0.30	0.03 ~ 0.83	0.40 ± 0.26	0.03 ~ 0.84
Cu	21.70 ± 1.80	20.60 ~ 23.80	31.10 ± 13.00	18.10 ~ 55.70	22.50 ± 4.40	17.60 ~ 28.80	25.90 ± 9.60	17.60 ~ 55.70
As	0.11 ± 0.03	0.09 ~ 0.14	0.17 ± 0.19	0.00 ~ 0.55	0.08 ± 0.06	0.01 ~ 0.19	0.12 ± 0.13	0.00 ~ 0.55
Cd	0.03 ± 0.02	0.01 ~ 0.04	0.10 ± 0.05	0.06 ~ 0.22	0.04 ± 0.02	0.02 ~ 0.07	0.06 ± 0.05	0.01 ~ 0.22
Pb	0.01 ± 0.00	0.01 ~ 0.01	0.34 ± 0.47	0.01 ~ 1.23	0.03 ± 0.06	0.01 ~ 0.16	0.16 ± 0.33	0.01 ~ 1.23

由表 2 可知,本次分析的所有样品中 Pb,Cr,Cd 和 As 质量分数范围分别为 0.01 ~ 1.23 mg/kg,0.03 ~ 0.84 mg/kg,0.01 ~ 0.22 mg/kg,0.00 ~ 0.55 mg/kg,符合国家标准《食品中污染物限量》(GB 2762—2012) ($\omega_{\text{Pb}} < 5.0 \text{ mg/kg}$) 要求,远低于农业部《茶叶中铬、镉、汞、砷及氟化物限量》(NY 659—2003) ($\omega_{\text{Cr}} < 5.0 \text{ mg/kg}$, $\omega_{\text{Cd}} < 1.0 \text{ mg/kg}$, $\omega_{\text{As}} < 2.0 \text{ mg/kg}$) 要求,合格率为 100%。其余 Fe,Zn,Cu 元素含量(质量分数,下同)均低于目前已有国际标准要求(见表 1)。Sr,Ni,Ti,V,Se,Co,Mn,Al 和 Ba 这 9 种元素,目前尚无限量标准,未进行评价。其中值得注意的是,茶树作为 Se 元素富集植物,但本次涉及的样品中 Se 含量(质量分数)均较低(质量分数范围为 0.00 ~ 0.24 mg/kg),这可能与当地土壤元素背景值有关。

凤庆县所产茶中 16 种矿质元素质量分数差异较大(见表 2),表现为 Mn,Al,Fe 含量(质量分数,下同)较高,平均质量分数分别为 686,541,70 mg/kg;Cd,Se,As 含量(质量分数)较低,平均质量分数分别为 0.06,0.12,0.12 mg/kg。各矿质元素平均质量分数高低表现为:Mn > Al > Fe > Zn > Cu > Ba > Sr > Ni > Ti > Cr > Co > Pb > V > As ≈ Se > Cd。

同一矿质元素在不同茶叶中含量差异较大(见表 2),其质量分数差异表现为:Pb > As > Co > Ti > Cd > V > Se > Cr > Mn > Fe > Ni > Cu > Al > Sr > Ba > Zn,总体相对标准偏差 *RSD* 为 68.60%。

2.2 不同品种茶叶中 16 种矿质元素质量分数

绿茶中 16 种矿质元素含量差异较大(见表 2),表现为 Mn,Al,Fe 含量较高,平均质量分数分别为

563,498,118 mg/kg;Pb,Cd,Se,As 含量较低,平均质量分数分别为 0.01,0.03,0.10,0.11 mg/kg。各元素平均质量分数高低顺序为:Mn > Al > Fe > Zn > Ba > Cu > Sr > Ni > Ti > Cr > Co > V > As > Se > Cd > Pb。同一矿质元素在绿茶中的质量分数差异明显,表现为:Cr > Cd > Se > Mn > Ti > V > Fe > Ba > Co > As > Ni > Al > Sr > Zn > Cu > Pb,但总体差异较低,其相对标准偏差为 31.88%。

16 种矿质元素在红茶中的含量差异与绿茶相似(见表 2),表现为 Mn,Al 和 Fe 含量较高,平均质量分数分别为 949,531,166 mg/kg;Se,Cd 和 As 含量较低,平均质量分数分别为 0.09,0.10,0.17 mg/kg。各元素平均质量分数高低表现为:Mn > Al > Fe > Zn > Cu > Ba > Sr > Ni > Ti > Cr > Co > Pb > V > As > Cd ≈ Se。红茶中同一矿质元素质量分数差异表现为:Pb > Co > As > Se > Cr > Ti > Mn > V > Cd > Ni > Cu > Sr > Fe > Al > Ba > Zn,总体差异明显,其相对标准偏差高达 57.62%。

所测定的 16 种矿质元素在普洱茶中含量差异明显(见表 2),表现为 Al,Mn 和 Fe 含量较高,平均质量分数分别为 569,477,201 mg/kg;Pb,Cd 和 As 含量较低,平均质量分数为 0.03,0.04,0.08 mg/kg。各元素平均质量分数高低表现为:Al > Mn > Fe > Zn > Cu > Ba > Sr > Ti > Ni > Cr > V > Co > Se > As > Cd > Pb。同一矿质元素的在普洱茶中质量分数差异最大,表现为:Pb > Ti > As > V > Cr > Se > Fe > Cd > Al > Sr > Ba > Mn > Co > Ni > Cu > Zn,总体相对标准偏差为 59.13%。

凤庆县不同品种茶叶中矿质元素含量顺序与文献[7 ~ 15]报道相似,说明凤庆县茶叶元素特征与

其他产地有一定的相似性。

2.3 不同茶叶种类矿质元素差异性分析

同一矿质元素在不同茶叶种类中含量差异明

显,以不同茶叶种类中矿质元素含量(质量分数)均值绘制凤庆县茶叶中矿质元素含量(质量分数)变化曲线,见图 1。

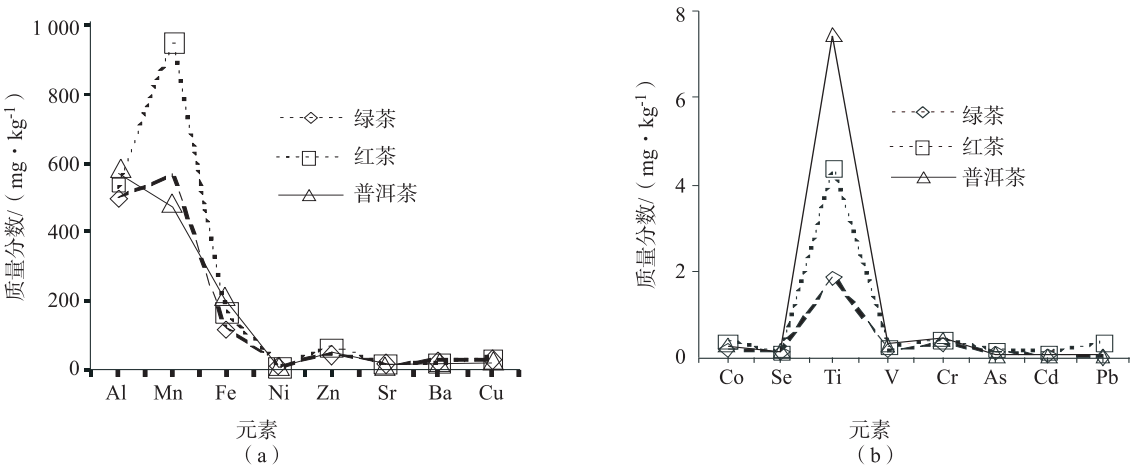


图1 凤庆县不同种类茶叶16种矿质元素质量分数

凤庆县不同茶叶种类中,绿茶、红茶、普洱茶中矿质元素质量分数差异明显(见图 1)。常量元素 Al,Fe 和 Zn 均呈现为普洱茶>红茶>绿茶的趋势,与文献报道的 Al (701 mg/kg)^[9], Fe (66.04 ~ 781.52 mg/kg),Zn(19.14 ~ 150.79 mg/kg)^[16]相比质量分数较低,质量分数范围差异较小。除 Se,Ba,Pb 外,红茶其他元素质量分数普遍高于绿茶;普洱茶中 Al,Ti 和 Fe 质量分数远高于红茶和绿茶,Cr,

Se 和 V 质量分数略高于红茶,其余较红茶低。
同一矿质元素在不同茶叶种类中质量分数差异明显,表现为:绿茶中质量分数差异为 0.00% ~ 79.31%,红茶中为 16.19% ~ 138.00%;普洱茶中为 10.45% ~ 200.00%,其中普洱茶质量分数差异最明显,其次为红茶,绿茶质量分数差异最小。
采用 SPSS19.0 对不同茶叶品种中矿质元素质量分数进行显著性分析,其结果见表 3。

表 3 凤庆县不同品种茶叶矿质元素质量分数显著性差异

分析对象	元素															
	Al	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Se	Sr	Ti	V	Zn
红茶-绿茶	0.984	0.464	0.158	0.000 **	0.209	0.592	0.053	0.180	0.081	0.252	0.011 *	0.742	0.686	0.257	0.241	0.000 **
绿茶-普洱茶	0.867	0.515	0.039 *	0.760	0.600	0.553	0.910	0.129	0.498	0.472	0.796	0.237	0.906	0.015 *	0.058	0.092
普洱茶-红茶	0.950	0.063	0.334	0.001 *	0.307	0.936	0.014 *	0.678	0.002 **	0.014 *	0.002 **	0.042 *	0.517	0.059	0.047 *	0.000 **

注: * 为差异显著; ** 为差异极显著。

由表 3 可知,绿茶-红茶之间 Cd 和 Zn 质量分数差异有统计学意义,Pb 质量分数差异也有统计学意义,此 3 种元素的显著差异可能由不同的制茶工艺造成;绿茶-普洱茶之间 Ba,Ti 和 V 质量分数差异有统计学意义;红茶-普洱茶之间 Pb,Cd,Mn 和 Zn 质量分数差异有统计学意义,Cu,Se,Ni 和 V 质量分数差异有统计学意义。以上元素在绿基、红茶与

普洱茶中的显著差异可能来源于制茶原料叶片的生长成熟程度、茶叶级别以及制茶工艺差异。

3 结论

上述分析表明,凤庆县茶叶样品质量品质较优,茶叶中各产品安全限量元素(As,Cd,Cr,Cu,Fe,Pb,Sb,Sn 和 Zn)均远低于中国和国际各标准所允许的

限量值(见表1)。

凤庆县不同茶叶种类中矿质元素总量为:普洱茶>红茶>绿茶,大部分微量矿质元素平均质量分数低于文献[6~13]报道的质量分数。普洱茶茶叶中各矿质元素质量分数平均值高低顺序为:Al>Mn>Fe>Zn>Cu>Ba>Sr>Ti>Ni>Cr>V>Co>Se>As>Cd>Pb;红茶茶叶中各元素质量分数表现为:Mn>Al>Fe>Zn>Cu>Ba>Sr>Ni>Ti>Cr>Co>Pb>V>As>Cd≈Se;绿茶茶叶中矿质元素质量分数由高到低的顺序为:Mn>Al>Fe>Zn>Ba>Cu>Sr>Ni>Ti>Cr>Co>V>As>Se>Cd>Pb。各矿质元素质量分数高低顺序与文献报道的云南普洱、云南保山、福建、江西、湖南、海南等不同产地的绿茶、普洱茶、铁观音、乌龙茶、红茶等不同品种茶叶所测质量分数顺序部分一致,但其中Al和Mn的差异较明显,说明常量矿质元素质量分数在茶叶品种中虽然具有一定的稳定性,但仍受产地、工艺、气候等条件影响。

凤庆县所产不同种类茶叶中Cd、Pb和Zn差异具有统计学意义,且矿质元素分异较大,分异值大小基本呈现普洱茶>红茶>绿茶的规律,说明进一步扩大样本量以及深入研究显著性差异较大的元素含量分异,可为区分茶叶品种提供理论依据,并为后续茶叶产地、品种溯源的研究提供实验数据基础,且相关数据也可为凤庆县不同茶叶种类的开发及综合利用提供参考。

[参考文献]

- [1] 赵亚华,桑守强,余霜,等.普洱茶水溶性茶色素降脂减肥作用研究[J].西南农业学报,2014(3):1256-1259.
- [2] 任洪涛,周斌,秦太峰,等.普洱茶挥发性成分抗氧化活性研究[J].茶叶科学,2014(3):213-220.
- [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] 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.
- [5] 段春旭.凤庆茶产业发展之路[C]//中国茶叶生产与消费论坛论文集.杭州:中国茶叶学会,2009,106-111.
- [6] 王协书,余志,倪德江,等.竹溪龙峰茶的品质特征、主要品质成分和矿物质含量分析[J].华中农业大学学报,2013(6):138-143.
- [7] 肖涵,申亮,李焯.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] 史琤,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.
- [9] 吕海鹏,林智,张悦,等.普洱茶中主要矿质元素分析[J].茶叶科学,2013,33(5):41-419.
- [10] 苏冰霞,郑亚军,吴学进,等.不同产地茶叶矿物质元素含量的调查分析[J].微量元素与健康研究,2012,29(1):29-32.
- [11] 王宝森,郭俊明,张虹,等.不同品种茶叶中矿物元素含量分析[J].安徽农业科学,2007,35(14):4222-4223.
- [12] 王小平,马以瑾,伊藤光雄.密封消解 ICP-AES 和 ICP-MS 测定中日两国茶叶中 23 种矿质元素[J].光谱学与光谱分析,2005,25(10):1703-1707.
- [13] 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.
- [14] 江嵩鹤,胡恭任,于瑞莲,等.铁观音茶叶重金属元素含量及其健康风险评价[J].吉林大学学报,2015,45(1):1508-1509.
- [15] 方凤满,王翔,林跃胜.皖南典型茶园茶叶中金属元素富集规律及其健康风险研究[J].水土保持学报,2015,29(4):229-235.
- [16] 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.

