

浸泡温度对不同茶叶中重金属浸出的影响分析

刘 锐

(云南滇检食品质量检验研究所有限公司, 云南 昆明 650233)

摘要:采用 ICP-MS 法对产自云南的 12 种茶叶(普洱熟茶、普洱生茶、红茶和绿茶各 3 种)及其茶汤中 As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Ti 和 Zn 这 10 种金属元素含量进行分析,研究浸泡温度对茶叶中金属元素浸出的影响.结果表明,各金属元素在茶叶中的含量差异明显,其高低顺序为: $w_{Mn} > w_{Fe} > w_{Zn} > w_{Cu} > w_{Ni} > w_{Ti} > w_{Cr} > w_{Pb} > w_{As} > w_{Cd}$. 茶汤中各重金属浸出量高低顺序为: $\rho_{Mn} > \rho_{Zn} > \rho_{Cu} > \rho_{Ni} > \rho_{Fe} > \rho_{As} > \rho_{Cr} > \rho_{Pb} > \rho_{Ti} > \rho_{Cd}$. Ni 浸出率最高, Ti 最低, Cd, Cr, Cu 和 Zn 在普洱熟茶中的浸出率最低. 温度对金属元素溶出量的影响不完全一致,其中 As, Cd, Mn, Ni, Pb, Ti 和 Zn 的溶出量随着泡茶温度的升高而呈增加趋势,温度变化对 Cr 和 Fe 溶出量的影响不大.

关键词:茶叶;金属元素;浸泡温度;浸出;ICP-MS

中图分类号:TS272.7 **文献标识码:**A **文章编号:**1674-5639(2017)03-0043-06

DOI:10.14091/j.cnki.kmxyxb.2017.03.011

Effects of Immersion Temperatures on Dissolving of Metal Elements in Different Tea Infusions

LIU Rui

(Yunnan Inspection of Food Quality Inspection Institute Co., Ltd, Kunming, Yunnan, China 650233)

Abstract: The contents of 10 metal elements, including As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Ti and Zn in Pu-er ripe tea, Pu-er raw tea, black tea and green tea leaf and their infusions were determined by ICP-MS to investigate the different immersion temperatures on the leaching characteristics of metal elements. The results showed that the content of each metal element in the tea was significantly different, the order of content in tea leaf as: $w_{Mn} > w_{Fe} > w_{Zn} > w_{Cu} > w_{Ni} > w_{Ti} > w_{Cr} > w_{Pb} > w_{As} > w_{Cd}$, the order in infusion as follow: $\rho_{Mn} > \rho_{Zn} > \rho_{Cu} > \rho_{Ni} > \rho_{Fe} > \rho_{As} > \rho_{Cr} > \rho_{Pb} > \rho_{Ti} > \rho_{Cd}$. The leach rate of Ni was the highest and Ti was the lowest, and Cd, Cr, Cu and Zn were the lowest leaching rate in Pu-er tea. Influence of temperature on the dissolubility metal elements is not completely consistent, the dissolution of As, Cd, Mn, Ni, Pb, Ti and Zn showed an increasing trend with the rising of temperature, dissolution of Cr and Fe is not much correlated with the temperature.

Key words: tea; metal elements; immersion temperature; infusion; ICP-MS

茶叶是全球消费量最大的无酒精饮料^[1].随着人们生活水平的提高,对茶叶质量安全的要求也越来越高,我国食品卫生标准对茶叶中 Pb(GB 2762—2012, $w_{Pb} < 5.0 \text{ mg/kg}$), As(NY 659—2003, $w_{As} < 2.0 \text{ mg/kg}$), Cd(NY 659—2003, $w_{Cd} < 1.0 \text{ mg/kg}$)和 Cu(NY 5196—2002, $w_{Cu} < 30.0 \text{ mg/kg}$)含量制定了限量要求.但因茶叶不是直接服用,而是经浸泡后饮用茶水,因此,茶水或茶饮料中重金属含量才能直接反映人们饮茶摄入的重金属量.目前,我国茶饮料卫生标准(GB 19296—2003)仅对 As($\rho_{As} \leq 0.2 \text{ mg/L}$), Pb($\rho_{Pb} \leq 0.3 \text{ mg/L}$), Cu($\rho_{Cu} \leq 5 \text{ mg/L}$)

的质量浓度进行了限制,但远不能满足人们对饮茶安全日益提高的要求,因此,对茶叶中溶出物进行研究,不仅可为饮茶者提供科学饮茶的建议,还可为茶饮料相关标准的完善及制定提供基础参考数据.

近年来,茶叶中浸出物的研究主要集中在茶叶中农药残留^[2]、有机成分^[3]以及部分金属元素^[4-8]的浸出.崔莎莎等^[6]、段晓艳等^[7]、张洋婷等^[8]研究发现,茶叶中重金属在浸泡 30 min 后,趋于稳定不再明显增加,而浸泡温度对茶叶中重金属溶出的影响报道较少^[9].中国地域跨度大,南北饮茶者饮茶习惯相差较大,北方饮茶者普遍使用沸水冲泡茶叶,南方饮茶者,

收稿日期:2017-05-08

作者简介:刘锐(1989—),男,云南玉溪人,助理工程师,主要从事食品检测研究.

特别是高原地区饮茶者则使用温水泡茶,在两广和香港等选择冷泡茶方式饮茶的人比例较高,出现了泡茶温度在南北饮茶群体中差异较大.因此,研究不同浸泡温度对茶叶重金属溶出的影响,不仅可补充浸泡温度对茶叶重金属浸出影响的研究,还可为不同水温泡茶的饮茶群体提供科学的饮茶建议.

1 材料与方法

1.1 材料

2014 年在茶叶市场购得云南省西部茶叶产区永德、梁河和昌宁所产绿茶、红茶、普洱生茶和普洱熟茶,产地和茶叶样品编号见下表 1.

重金属多元素混合标准溶液(As,Cd,Cr,Cu,Fe,Mn,Ni,Pb,Ti 和 Zn)购自美国安捷伦公司(8500-6940),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.

硝酸、高氯酸由中国国药化学试剂有限公司提供,均为优级纯;实验用水用 Milli-Q 纯水仪制备,均为超纯水.

表 1 茶叶样品种类、产区及编号

茶叶种类	产地	样品编号	茶叶种类	产地	样品编号
绿茶	云南永德	G-1	红茶	云南永德	B-1
	云南梁河	G-2		云南梁河	B-2
	云南昌宁	G-3		云南昌宁	B-3
普洱生茶	云南永德	PE-1	普洱熟茶	云南永德	PU-1
	云南梁河	PE-2		云南梁河	PU-2
	云南昌宁	PE-3		云南昌宁	PU-3

1.2 仪器条件

分析测试仪器为 ICP-MS 电感耦合等离子质谱仪(7700 e,美国 Agilent 公司).

ICP-MS 工作条件:RF 功率为 1 550 W;载气 1.03 L/min;雾化室温度 2 ℃;等离子体模式为 He 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 茶叶中重金属含量测定

准确称取茶叶干粉样品 2.000 g 于小烧杯中,加入 $V_{\text{硝酸}}:V_{\text{高氯酸}}=5:1$ 的混酸 30 mL,浸泡过夜后,置于电热板上热消解至无色澄清,赶酸,冷却,以 2% 硝酸溶液多次洗涤,定容至 200 mL,待测,每件样品做 3 份平行.空白样品同法处理.

1.3.2 茶汤中重金属质量浓度测定

准确称取茶叶干粉样品 2.000 g 于小烧杯中,分别加入 20,50,80 ℃ 以及沸水(标记为 100 ℃)100 mL,恒温浸泡 30 min,倒出全部茶汤,在茶汤中分别加入浓硝酸(2 mL)酸化、浓缩、定容至 100 mL,待测,每件样品平行做 3 份.空白样品同法处理.

2 结果与讨论

2.1 茶叶中重金属含量分析

采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)对云南永德、梁河和昌宁 3 地所产绿茶、红茶、普洱生茶及普洱熟茶中 As,Cd,Cr,Cu,Fe,Mn,Ni,Pb,Ti 和 Zn 这 10 种重金属进行测定,结果见表 2.

表 2 不同品种茶叶中金属元素含量

茶样	元素及含量/(mg·kg ⁻¹)									
	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Ti	Zn
PU-1	0.47	0.09	2.25	16.00	400.00	1 174.00	7.67	0.62	12.40	29.30
PU-2	0.27	0.02	0.42	9.56	116.00	356.00	1.77	0.73	4.05	23.10
PU-3	0.31	0.06	0.87	16.20	194.00	800.00	6.72	0.53	5.37	35.60
PE-1	0.23	0.04	0.43	9.64	82.00	685.00	3.95	0.26	1.59	21.50
PE-2	0.22	0.08	0.38	15.40	249.00	350.00	4.22	0.96	7.95	38.40
PE-3	0.36	0.03	0.24	12.00	146.00	316.00	3.45	0.22	4.85	31.10
B-1	0.24	0.03	0.45	17.20	99.90	419.00	7.55	0.20	2.03	34.30
B-2	0.18	0.03	0.31	13.40	98.80	512.00	3.53	0.54	2.43	34.20
B-3	0.27	0.03	0.35	19.90	93.80	749.00	5.68	0.49	2.11	35.50
G-1	0.43	0.06	1.61	15.60	200.00	884.00	6.79	0.58	5.68	32.30
G-2	0.29	0.03	0.37	13.80	79.00	568.00	6.49	0.16	1.44	32.20
G-3	0.14	0.03	0.25	17.80	82.20	794.00	6.10	0.26	1.52	32.80

由检测结果可知,茶叶中各元素含量差异较大,Mn 含量最高(平均含量为 634.00 mg/kg),

Cd 含量最低(平均含量仅为 0.04 mg/kg),元素含量高低顺序表现为: $w_{\text{Mn}} \gg w_{\text{Fe}} > w_{\text{Zn}} > w_{\text{Cu}} > w_{\text{Ni}} > w_{\text{Ti}} > w_{\text{Cr}} > w_{\text{Pb}} > w_{\text{As}} > w_{\text{Cd}}$. 其中 As, Cd, Cu 和 Pb 均未超过我国茶叶卫生标准中所涉及的限量($w_{\text{As}} < 2.0 \text{ mg/kg}$, $w_{\text{Cd}} < 1.0 \text{ mg/kg}$, $w_{\text{Cr}} < 5.0 \text{ mg/kg}$, $w_{\text{Pb}} < 5.0 \text{ mg/kg}$),表明茶叶质量安全

性较好.

2.2 茶汤中重金属质量浓度分析

用 ICP-MS 对云南西部永德、梁河和昌宁 3 地所产绿茶、红茶、普洱生茶及普洱熟茶不同浸泡温度所得茶汤中 10 种重金属(As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Ti 和 Zn)进行测定,结果见表 3.

表 3 不同浸泡温度下茶汤中重金属的浸出情况

茶样	浸泡温度/℃	元素及质量浓度/(g·L ⁻¹)									
		As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Ti	Zn
PU-1	20	0.07	0.05	5.98	14.70	173.00	1 836.00	42.40	—	0.53	20.20
	50	0.08	0.09	3.29	17.20	142.00	2 464.00	59.90	2.03	1.08	89.30
	80	0.05	0.15	4.57	16.70	115.00	3 243.00	66.90	6.02	1.62	107.00
	100	0.10	0.46	5.35	19.70	116.00	5 072.00	92.10	12.00	1.98	113.00
PU-2	20	0.06	—	1.70	20.70	159.00	1 862.00	30.80	0.56	—	90.10
	50	0.05	—	2.63	21.00	151.00	2 108.00	29.60	7.16	1.08	155.00
	80	0.06	0.05	3.44	21.00	218.00	2 753.00	36.20	8.50	1.18	177.00
	100	0.06	0.08	4.15	16.60	78.10	3 290.00	42.80	8.85	1.70	190.00
PU-3	20	0.09	—	2.64	22.60	92.60	1 541.00	59.40	3.15	—	180.00
	50	0.08	—	2.19	18.40	84.50	3 258.00	66.20	2.60	0.48	209.00
	80	0.10	—	6.41	18.70	123.00	5 049.00	82.20	5.52	0.58	254.00
	100	0.11	—	3.20	17.70	102.00	4 890.00	71.50	2.97	0.92	223.00
PE-1	20	0.15	—	6.57	200.00	107.00	8 946.00	65.60	—	—	100.00
	50	0.16	0.22	10.80	178.00	43.10	9 426.00	109.00	4.68	—	307.00
	80	0.22	0.28	9.53	162.00	53.20	10 254.00	118.00	3.44	—	293.00
	100	0.22	0.66	7.34	81.30	52.50	7 762.00	102.00	4.25	0.17	276.00
PE-2	20	0.12	—	6.84	89.60	64.40	1 398.00	59.70	0.70	—	150.00
	50	0.14	—	1.07	114.00	57.40	1 796.00	55.10	3.53	0.15	278.00
	80	0.13	0.02	1.16	84.30	47.10	1 779.00	53.20	3.39	0.16	275.00
	100	0.17	0.32	2.06	70.80	57.10	2 446.00	64.10	5.14	0.50	325.00
PE-3	20	0.16	—	1.58	138.00	94.20	1 633.00	53.40	0.44	—	196.00
	50	0.16	—	0.74	123.00	56.40	2 661.00	60.00	1.61	0.80	341.00
	80	0.21	—	8.58	102.00	94.20	3 655.00	69.40	3.83	1.27	373.00
	100	0.22	—	1.21	84.10	81.20	3 794.00	70.80	3.66	1.38	350.00
B-1	20	0.09	0.01	4.83	92.70	121.00	1 965.00	40.70	—	—	125.00
	50	0.10	0.01	5.83	92.00	49.80	3 712.00	50.70	3.22	—	352.00
	80	0.13	0.11	6.36	93.80	33.60	4 835.00	71.40	3.44	—	398.00
	100	0.14	0.31	6.99	56.00	39.60	5 587.00	73.10	3.24	0.05	388.00
B-2	20	0.13	—	3.06	80.70	47.00	1 957.00	30.70	1.54	—	206.00
	50	0.13	—	2.83	80.40	37.05	3 400.00	33.10	3.35	—	358.00
	80	0.14	—	4.16	68.50	13.60	4 528.00	45.20	4.63	—	389.00
	100	0.13	0.25	3.40	39.80	14.30	5 196.00	52.70	4.94	—	433.00

续表 3

茶样	浸泡温度/C	元素及质量浓度/(g·L ⁻¹)									
		As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Ti	Zn
B-3	20	0.08	—	3.68	120.00	57.80	2 252.00	62.50	0.09	—	197.00
	50	0.11	—	5.06	101.00	61.40	4 264.00	65.20	5.81	—	304.00
	80	0.12	—	3.45	90.30	19.30	5 653.00	89.10	6.70	—	434.00
	100	0.13	0.23	4.02	53.60	18.10	7 075.00	109.00	9.26	—	458.00
G-1	20	0.17	0.00	0.98	90.30	39.30	2 004.00	100.00	—	—	169.00
	50	0.19	0.15	1.03	82.70	37.40	3 411.00	117.00	3.85	0.24	263.00
	80	0.25	0.22	2.96	102.00	49.10	5 258.00	137.00	4.09	0.45	342.00
	100	0.27	0.30	1.97	47.80	48.90	4 258.00	127.00	3.71	0.44	305.00
G-2	20	0.17	—	1.09	98.90	21.00	1 687.00	104.00	1.82	—	180.00
	50	0.21	0.43	1.15	97.00	18.30	3 119.00	113.00	4.19	—	372.00
	80	0.23	0.30	1.85	100.00	24.40	3 954.00	124.00	4.05	—	416.00
	100	0.27	0.46	1.95	69.50	23.20	3 847.00	122.00	3.94	0.30	418.00
G-3	20	0.18	—	2.95	95.60	69.60	3 066.00	76.30	0.87	—	217.00
	50	0.22	—	3.54	121.00	30.30	8 454.00	110.00	2.49	—	333.00
	80	0.23	0.44	4.94	155.00	40.20	9 047.00	134.00	5.12	0.71	411.00
	100	0.26	1.12	3.61	103.00	49.70	8 071.00	144.00	5.67	0.80	409.00

注：“—”表示未检出。

由表 3 可知,茶汤中各元素质量浓度差异较大,但均未超出茶饮料中元素限量的要求(GB 19296—2003, $\rho_{As} \leq 0.2 \text{ mg/L}$, $\rho_{Pb} \leq 0.3 \text{ mg/L}$, $\rho_{Cu} \leq 5 \text{ mg/L}$). 永德产普洱生茶中 Mn 质量浓度最高,昌宁产普洱熟茶、普洱生茶中 Cd 和梁河、昌宁产红茶中 Ti 均未检出. 不同元素浸泡时溶出量差异明显,其中 Mn 质量浓度最高,Ti 和 Cd 质量浓度最低,各元素溶出量高低顺序为: $\rho_{Mn} > \rho_{Zn} > \rho_{Cu} > \rho_{Ni} > \rho_{Fe} > \rho_{As} > \rho_{Cr} > \rho_{Pb} > \rho_{Ti} > \rho_{Cd}$,元素溶出量高低顺序与茶叶中金属元素含量并不完全一致,且不同茶叶中金属元素的浸出率差异明显(表 4),其中 Ni 浸出率最高,不同茶叶品种中 Ni 浸出率均超过 50%;Ti 浸出率最低,均未超

过 1%;As,Cd,Cu,Fe,Ti 和 Zn 浸出率均在 50% 以下,与文献[5]报道基本一致. 各元素浸出率高低顺序为: $w_{Ni} > w_{Zn} > w_{Pb} > w_{Cr} > w_{Mn} > w_{Cu} > w_{Cd} > w_{As} > w_{Fe} > w_{Ti}$. Cr,Cu,Mn,Ni 和 Zn 在不同茶叶品种中浸出率差异显著,Cd,Cr,Cu 在普洱熟茶中基本未溶出,Zn 在普洱熟茶中浸出率远低于其他茶叶种类,可能 Cd,Cr,Cu 和 Zn 在普洱熟茶渥堆发酵的过程中被氧化成为不易溶于水的存在形态^[10]. Ni 在发酵程度较低的普洱生茶和绿茶中浸出率最高,说明 Ni 在茶叶发酵过程中可能被转化成为不易溶出的形态.

不同茶叶品种中金属元素的溶出情况如图 1 所示.

表 4 茶叶中重金属浸出率

茶叶种类	元素及浸出率/%									
	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Ti	Zn
PU	1.10	6.49	16.03	6.74	2.74	20.05	52.61	39.50	0.64	25.68
PE	3.18	12.68	68.88	48.17	2.12	51.37	94.58	30.02	0.39	44.81
B	2.80	10.14	57.00	28.20	2.39	37.19	61.95	40.63	0.18	46.31
G	3.84	34.89	15.71	30.82	1.56	31.26	90.86	50.03	0.42	49.27

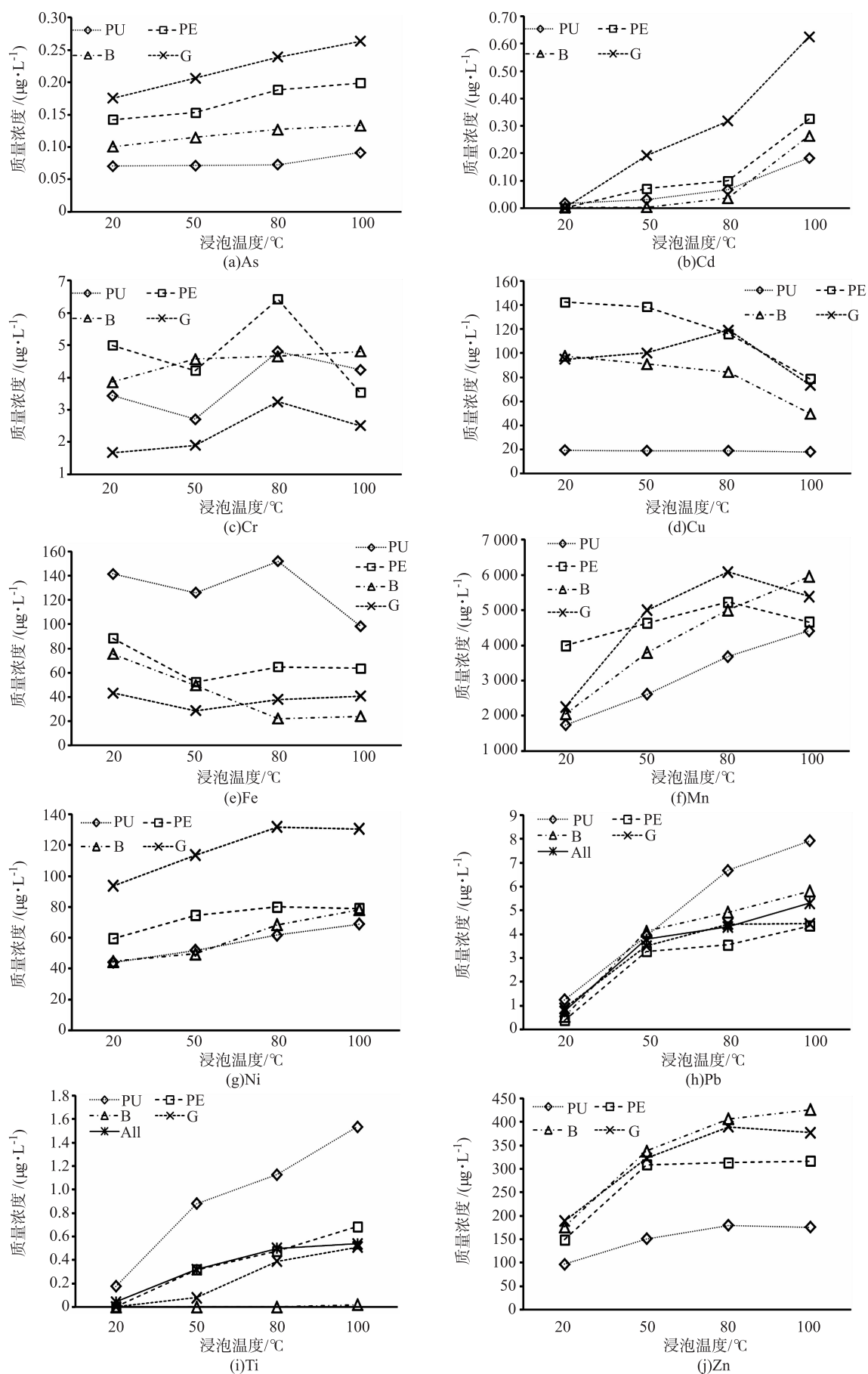


图1 不同浸泡温度下茶叶中重金属溶出量

由图1可知,各元素在不同浸泡温度下的溶出情况差异明显.其中As,Cd,Mn,Ni,Pb,Ti和Zn的溶出量随温度升高而增加,说明饮用开水浸泡的茶汤较冷泡茶摄入的这7种重金属元素量大.Cu的溶出量随温度升高而降低,但总体下降幅度不大,说明温度升高不利于Cu的溶出.Cr和Cu的溶出量随浸泡温度变化不大,说明浸泡温度对Cr和Cu溶出情况的影响不大.

不同茶叶的浸出情况差别明显,普洱熟茶中As,Cd,Cu,Mn和Zn浸出量最少,Fe,Pb和Ti浸出量最大;普洱生茶中Cr和Cu浸出量最大,Pb浸出量最少;红茶中Zn浸出量最大,Ti浸出量最低;绿茶中As,Cd,Mn,Ni浸出量最高,Cr浸出量最低.

3 结论

以上分析表明,云南省永德、梁河和昌宁所产茶叶整体卫生质量较好,As,Cd,Cr和Pb均低于国家相关卫生标准中重金属的限量标准.金属元素在茶叶中的含量高低顺序为: $w_{\text{Mn}} > w_{\text{Fe}} > w_{\text{Zn}} > w_{\text{Cu}} > w_{\text{Ni}} > w_{\text{Ti}} > w_{\text{Cr}} > w_{\text{Pb}} > w_{\text{As}} > w_{\text{Cd}}$.各元素溶出量高低顺序与茶叶中质量浓度不完全一致,表现为: $\rho_{\text{Mn}} > \rho_{\text{Zn}} > \rho_{\text{Cu}} > \rho_{\text{Ni}} > \rho_{\text{Fe}} > \rho_{\text{As}} > \rho_{\text{Cr}} > \rho_{\text{Pb}} > \rho_{\text{Ti}} > \rho_{\text{Cd}}$.Ni浸出率最高,Ti最低.不同茶叶的金属浸出量差异显著,As,Cd,Mn和Ni在绿茶中浸出最多,普洱熟茶中最少;Cr在普洱生茶中浸出量最大,在绿茶中最少;Cu在普洱生茶中浸出最多,普洱熟茶中最少;Fe从普洱熟茶中浸出最多,从绿茶中浸出最少;Ti从普洱熟茶中浸出最多,红茶中最少;Zn则从红茶中浸出最

多,普洱熟茶中最少.温度对金属元素溶出量的影响不完全一致,其中As,Cd,Mn,Ni,Pb,Ti和Zn的溶出量随着泡茶温度的升高而增加,Cu的溶出量则与之相反,Cr和Cu的溶出量变化不大.

[参考文献]

- [1] 李道和. 中国茶叶产业发展的经济学分析[D]. 北京: 北京林业大学, 2008.
- [2] 吴雪原. 茶叶中农药的最大残留限量及风险评估研究[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2007.
- [3] 孙庆磊. 茶用植物成分提取和品质鉴定[D]. 杭州: 浙江大学, 2010.
- [4] SZYMCZYCHJA-MADEJA A, WELNA M, POHL P. Elemental analysis of teas and their infusions by spectrometric methods[J]. Trends in Analytical Chemistry, 2012, 35(5): 165 - 181.
- [5] KARAK T, BHAGAT R M. Trace elements in tea leaves, made tea and tea infusion: A review[J]. Food Research International, 2010, 43(9): 2234 - 2252.
- [6] 崔莎莎, 唐晓萍, 王强, 等. ICP-OES法测定绿茶中7种重金属元素的溶出量[J]. 化学分析计量, 2014, 24(5): 48 - 51.
- [7] 段晓艳, 陆敏连, 朱芬德, 等. 浸泡时间对云南凤庆茶叶中金属元素溶出影响分析[J]. 昆明学院学报, 2016, 38(6): 34 - 37.
- [8] 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.
- [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] 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.

