

云南大理大叶种普洱茶中重金属元素含量调查分析

陆敏连,茶尹超,咎明丽,高斯楠,杨婉秋*
(昆明学院 化学科学与技术系,云南 昆明 650214)

摘要:采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)对产自云南大理的15种大叶种普洱茶(普洱熟茶7种,普洱生茶8种)中7种金属(Al,As,Cd,Cu,Mn,Pb和Zn)含量进行了测定.结果表明,普洱熟茶和普洱生茶中金属元素含量差异明显,各金属元素含量高低顺序为: $w_{Al} > w_{Mn} > w_{Zn} > w_{Cu} > w_{Pb} > w_{As} > w_{Cd}$.茶叶中Cu,As,Pb和Cd含量远低于国家限量标准,茶叶安全、质量较好.普洱生茶中Al,As,Cd,Cu,Mn和Zn金属元素含量均低于普洱熟茶,且金属元素含量中Al和Mn,As和Cd,Cu和Zn仅在普洱生茶中呈极显著正相关.

关键词:大理州;普洱茶;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(2017)03-0040-03

DOI:10.14091/j.cnki.kmxyxb.2017.03.010

Investigation on Heavy Metal Content in Large Leaf Species of Pu'er Tea in Dali, Yunnan Province

LU Minlian, CHA Yinchao, ZAN Mingli, GAO Sinan, YANG Wanqiu*

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

Abstract: Seven of metal elements (Al, As, Cd, Cu, Mn, Pb and Zn) were measured by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) in 15 kinds of large leaf species Pu'er tea (7 species of Pu'er ripe tea and 8 species of Pu'er raw tea) from Yunnan Dali. The results showed that the content of metal elements in Pu'er ripe tea and Pu'er raw tea was significantly different; the order of the metal contents was, $w_{Al} > w_{Mn} > w_{Zn} > w_{Cu} > w_{Pb} > w_{As} > w_{Cd}$. The content of Cu, As, Pb and Cd in tea is well below the national standard, which showed the tea is of good quality and safe for drinking. Al, As, Cd, Cu, Mn and Zn content in Pu'er raw tea were lower than those in Pu'er ripe tea, and Al and Mn, As and Cd, Cu and Zn in Pu'er raw tea were showed the significant positive relations.

Key words: Dali; Pu'er tea; metal element; ICP-MS

普洱茶因其降脂减肥的突出功效^[1]备受人们喜爱,根据地理标志产品普洱茶国家标准:GB/T 22111—2008的规定,普洱茶采用云南省茶区的大叶种茶为原料,分为普洱生茶和普洱熟茶.大叶种茶内含物丰富^[2],目前研究主要集中在大叶种茶的茶多酚^[3]、功能成分^[4]及茶叶口感^[5]等方面,对大叶种茶的重金属调查研究相对较少.目前,由于外源性的施肥和大气沉降中引入重金属已成为不争的事实,导致茶叶中重金属含量情况不容乐观,严重影响到茶叶的质量安全.我国农业部NY 659—2003规定茶叶中As和Cd: $w_{As} < 2.0$ mg/kg, $w_{Cd} < 1.0$ mg/kg和NY 5196—2002规定: $w_{Cu} < 30.0$ mg/kg,以及国

家标准GB 2762—2012规定: $w_{Pb} < 5.0$ mg/kg,这些标准均对部分重金属含量进行了限量.

云南省大理白族自治州地处云南西北部,是云南最大的普洱茶区之一.大理普洱茶以当地所产大叶种晒青毛茶为原料,由于目前少见大理白族自治州普洱茶中金属元素分析或调研的报道,因此,为了解大理普洱茶中重金属元素的含量情况,本文拟通过对云南大理所产15种普洱茶(普洱熟茶7种,普洱生茶8种)中7种重金属(Al, As, Cd, Cu, Mn, Pb和Zn)含量进行分析,旨在为大理白族自治州普洱茶产地溯源及质量安全提供科学依据.

收稿日期:2017-05-08

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:陆敏连(1994—),女,广西贵港人,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.

1 材料与方法

1.1 材料

2014年,以市场采购方式购得大理产普洱生茶8种,普洱熟茶7种。

实验所用试剂为优级纯,实验用水均为 Milli-Q 纯水仪所制超纯水。标准溶液为金属多元素混合标准溶液(Al, As, Cd, Cu, Mn, Pb 和 Zn)(美国,安捷伦,8500-6940)。

1.2 仪器及工作条件

分析测试用仪器为美国 Agilent 7700 e 电感耦合等离子质谱仪(ICP-MS)。仪器调谐溶液为 Li, Co, Y, Ce, Tl 混合标准溶液(美国 Agilent, 5188-6564),内标溶液为国家有色金属及电子材料分析测试中心的 Rh, Re 标准溶液。

ICP-MS 工作条件:载气 1.03 L/min;雾化室温度 2 °C;RF 功率 1 550 W;采样深度 10.0 mm;蠕动泵为 0.10 r/s;等离子体模式为 He 模式;氦气流量

4.3 mL/min。

1.3 实验方法

称取茶叶干粉样品 2.000 g 置于锥形瓶中,加入 $V(\text{HClO}_4):V(\text{HNO}_3) = 1:5$ 的混酸 30 mL,加盖浸泡过夜,然后置于电热板上加热消解,至溶液呈无色澄清透明,赶酸,冷却,以 2% 硝酸溶液多次洗涤定容至 200 mL。采用同样的方法处理空白样品,每件样品做 3 份平行。

调整仪器分辨率、灵敏度、稳定性、氧化物、双电荷参数等,优化仪器条件,在合适的仪器条件下进行测定。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 大理大叶种普洱茶中金属元素含量

采用 ICP-MS 法对 8 种大叶种普洱生茶、7 种大叶种普洱熟茶中的 7 种金属元素进行分析,结果见表 1。

表 1 茶叶样品中 7 种金属元素含量

元素	普洱熟茶($n=7$)		普洱生茶($n=8$)		普洱茶($n=5$)
	含量/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	检出范围/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	含量/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	检出范围/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	平均含量/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)
Al	799.00 ± 70.70	721.00 ~ 944.00	658.00 ± 33.20	606.00 ~ 712.00	724.00 ± 89.40
Mn	795.00 ± 112.00	679.00 ~ 991.00	574.00 ± 133.00	361.00 ~ 737.00	677.00 ± 165.00
Cu	17.70 ± 0.91	15.90 ~ 18.70	15.60 ± 1.77	13.20 ~ 19.10	16.60 ± 1.77
Zn	35.40 ± 2.20	32.30 ~ 38.50	31.70 ± 3.22	28.20 ~ 36.40	33.40 ± 3.30
As	0.15 ± 0.07	0.05 ~ 0.24	0.10 ± 0.08	0.00 ~ 0.23	0.12 ± 0.08
Cd	0.07 ± 0.03	0.04 ~ 0.11	0.04 ± 0.02	0.02 ~ 0.08	0.06 ± 0.03
Pb	0.90 ± 0.97	0.28 ~ 3.08	1.14 ± 1.02	0.56 ~ 3.49	1.02 ± 0.97

从表 1 可以看出,本次分析的云南大理白族自治州大叶种普洱茶中的 Pb, Cd, Cu, As 和 Zn 均远低于现有国家标准 GB 2762—2012: $w_{\text{Pb}} < 5.0 \text{ mg/kg}$,农业部 NY 659—2003 规定: $w_{\text{Cd}} < 1.0 \text{ mg/kg}$, $w_{\text{As}} < 2.0 \text{ mg/kg}$ 及 NY 5196—2002 规定: $w_{\text{Cu}} < 30.0 \text{ mg/kg}$ 的要求。

普洱熟茶中 7 种金属元素含量差异大(见表 1),体现为 Al 和 Mn 含量最高,平均含量分别为 799.00, 795.00 mg/kg,而 Cd 的含量最低,仅为 0.07 mg/kg,元素平均含量高低表现为: $w_{\text{Al}} > w_{\text{Mn}} > w_{\text{Zn}} > w_{\text{Cu}} > w_{\text{Pb}} > w_{\text{As}} > w_{\text{Cd}}$ 。同一元素在各茶样中的含量差异明显,其中 Pb 含量在不同茶叶中含量差异

最大,含量最高的是最低的 11 倍;Cu 含量差异最小,含量最高的仅为最低的 1.18 倍。

普洱生茶中各金属元素含量差异也较大,平均含量高低顺序与普洱熟茶类似(表 1)。除 Pb 含量外,普洱生茶中其余 6 种金属元素(Al, Mn, Cu, Zn, As 和 Cd)含量均低于普洱熟茶(见图 1)。

白族自治州大叶种普洱生茶与普洱熟茶中各元素含量差异显著,除 Al 含量略高于 Mn 外,茶叶中各元素含量高低顺序与文献[6-9]报道基本一致。

2.2 茶叶中重金属含量相关性分析

采用 SPSS19.0 分别对普洱熟茶和普洱生茶中 7 种金属元素测定结果进行 Pearson 相关性分析。

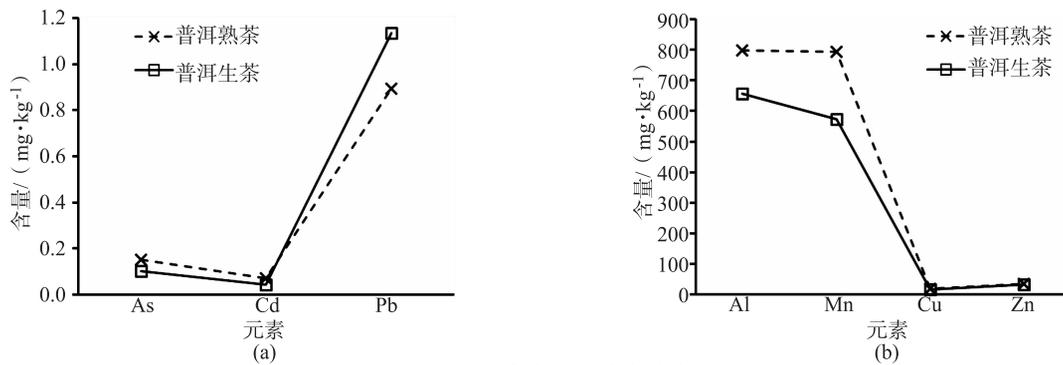


图1 金属元素在普洱茶中的含量

2.2.1 普洱熟茶中重金属含量相关性分析

以SPSS19.0对7种普洱熟茶中Al, Mn, Cu, Zn,

As, Pb和Cd检测结果进行相关性分析, 所得结果总结于表2之中。

表2 普洱熟茶中各金属元素 Pearson 相关性分析

元素	Al	Mn	Cu	Zn	As	Cd	Pb
Al	1.000	0.055	0.313	-0.017	0.068	-0.393	-0.263
Mn	0.055	1.000	-0.734	-0.041	-0.538	0.461	-0.227
Cu	0.313	-0.734	1.000	0.230	0.184	-0.491	0.123
Zn	-0.017	-0.041	0.230	1.000	0.513	0.553	0.662
As	0.068	-0.538	0.184	0.513	1.000	0.188**	0.667
Cd	-0.393	0.461	-0.491	0.553	0.188	1.000	0.588
Pb	-0.263	-0.227	0.123	0.662	0.667	0.588	1.000

注: * 为在0.05水平(双侧)上显著相关, ** 为在0.01水平(双侧)上显著相关. 下表同.

普洱熟茶的7种金属元素含量相关性分析表明,在普洱熟茶中,各元素之间没有明显的相关性.

2.2.2 普洱生茶中重金属含量相关性分析

与普洱熟茶所用方法一致,对8种普洱生茶中7种金属元素检测结果进行相关性分析,得结果列于表3之中.

相关性分析结果表明,在普洱生茶中,Al和Mn之间、Cu和Zn之间、以及Cd和As之间存在极显著极强相关.说明Al和Mn之间、Cu和Zn之间、Cd和As之间可能分别存在协同作用. Pb含量的高低,除与土壤背景值有关外,可能与空气沉降或水体中Pb污染有关^[10].

表3 普洱生茶中各金属元素 Pearson 相关性分析

元素	Al	Mn	Cu	Zn	As	Cd	Pb
Al	1.000	0.934**	0.292	-0.026	0.173	-0.197	0.148
Mn	0.934**	1.000	0.247	-0.115	0.270	0.018	0.364
Cu	0.292	0.247	1.000	0.881**	-0.225	-0.217	0.700
Zn	-0.026	-0.115	0.881**	1.000	-0.144	-0.049	0.549
As	0.173	0.270	-0.225	-0.144	1.000	0.822*	0.116
Cd	-0.197	0.018	-0.217	-0.049	0.822*	1.000	0.361
Pb	0.148	0.364	0.700	0.549	0.116	0.361	1.000

Al和Mn、Cu和Zn、Cd和As这3对元素仅在普洱生茶中体现出极显著极强相关,表明普洱熟茶的不同金属元素含量在人工渥堆发酵中可能会发生不同的变化,导致普洱生茶和普洱熟茶中金属元素含量的相关性差异显著.

3 结论

通过以上分析发现,云南省大理白族自治州所产大叶种普洱茶中金属元素含量高低顺序依次为:

$w_{Al} > w_{Mn} > w_{Zn} > w_{Cu} > w_{Pb} > w_{As} > w_{Cd}$. 涉及我国食品安全限量的Cu, Pb, As和Cd各元素含量均远低于国家标准,表明大理大叶种普洱茶整体安全、质量较优. 金属元素在普洱生茶中含量除Pb外,均低于普洱熟茶. 元素含量高低顺序与文献[6-11]报道的普洱茶、绿茶、红茶等不同品种茶叶中金属元素含量高低顺序基本一致.

(下转第62页)

5 小结

网络时代产生了大量的数据,无疑会让大规模数据处理和数据挖掘技术面临严峻的挑战.本文分析了网络安全方面存在的问题,并将数据挖掘中的 K-means 聚类算法应用于入侵检测系统,实验结果表明,基于 K-means 聚类算法数据挖掘下的网络安全系统,误报率较低,综合检测性能较好.由此可见,对基于 K-means 聚类算法的网络安全进行研究是有意义的.

[参考文献]

- [1] HARTIGAN J A. Clustering algorithm [M]. New York: John Wiley & Sons Inc, 1975.
- [2] 蒋建春, 马恒太, 任党恩, 等. 网络安全入侵检测: 研究综述[J]. 软件学报, 2000, 11(11): 1460 - 1466.
- [3] 郑艳君. 数据挖掘技术在网络安全中的应用[J]. 计算机仿真, 2011, 28(12): 118 - 121.
- [4] 王凤磊. 改进的聚类算法在入侵检测中的应用[J]. 电脑知识与技术, 2011(27): 6616 - 6617.
- [5] 付海辰. 基于数据挖掘技术的聚类分析算法在异常入侵检测中的应用[J]. 软件导刊, 2011(5): 73 - 74.

- [6] 吴剑, 冯国瑞. 基于模拟退火和半监督聚类的入侵检测方法[J]. 计算机与现代化, 2014(11): 27 - 30.
- [7] 闫新娟, 谭敏生, 严亚周. 基于隐马尔科夫模型和神经网络的入侵检测研究[J]. 计算机应用与软件, 2012(2): 294 - 297.
- [8] 肖隽. 基于隐马尔科夫模型的电信网络入侵检测方法[J]. 中国科技博览, 2010(12): 309 - 309.
- [9] CHEN T Y, SHEN H C. A network behavior evaluation method for improving interactive security in virtual network worlds[J]. Information Security Journal (A Global Perspective), 2016, 25(1): 1 - 17.
- [10] WU M X. A design of solving the security problem of internet of things based on ellipse curve algorithm[J]. Sensors & Transducers, 2013, 160(12): 570 - 577.
- [11] 张大军, 李运发, 郑周. 云计算中数据资源的安全共享机制[J]. 信息安全, 2012(8): 79 - 82.
- [12] 刘雪飞, 王雪飞, 王申强. 网络线路数据流量监视的实现[J]. 信息安全, 2012(11): 60 - 62.
- [13] 黄建文, 田宏强, 裴健. 运营商用户数据安全防护体系的探索与实践[J]. 信息安全, 2012(12): 80 - 82.
- [14] 王希忠, 曲家兴, 黄俊强, 等. 网络数据库安全检测与管理程序设计实现[J]. 信息安全, 2012(2): 14 - 18.

(上接第 42 页)

云南省大理白族自治州大叶种普洱茶各金属元素含量仅在普洱茶中体现出 Al 和 Mn, Cu 和 Zn, Cd 和 As 这 3 对元素的极显著极强相关,说明茶叶中金属元素含量的相关性可能受普洱熟茶渥堆发酵的加工工艺影响.

[参考文献]

- [1] 金裕范. 不同产地、加工工艺及储存年限普洱茶化学成分和药理活性的比较研究[D]. 北京: 北京中医药大学, 2012.
- [2] 官兴丽, 肖海军, 梁俊涛, 等. 云南西双版纳 7 个产地大树茶(晒青毛茶)品质分析[J]. 中国农学通报, 2012(28): 297 - 303.
- [3] 肖涵, 杨婉秋, 缪德仁. 云南省不同制茶品种不同产区茶多酚含量分析[J]. 昆明学院学报, 2016, 38(6): 43 - 46.
- [4] 付秀娟. 普洱茶发酵优势微生物、酶与主要功能物质关

- 系的研究[D]. 天津: 天津商业大学, 2012.
- [5] 曾敏. 古树普洱茶特征风味的化学基础研究[D]. 重庆: 西南大学, 2015.
- [6] 史铮, 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.
- [7] 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): 411 - 419.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 张洋洋, 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.