

云南临沧茶产区茶叶中金属元素含量调查分析

朱芬德, 高思楠, 杨婉秋*

(昆明学院 化学科学与技术系, 云南 昆明 650214)

摘要: 采用 ICP-MS 法对云南临沧 32 个茶叶样品中的 11 种金属元素 (Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd 和 Pb) 含量进行分析. 结果表明, 茶叶中各金属元素的含量差异有统计学意义, 其含量高低顺序为 $w(\text{Al}) > w(\text{Mn}) > w(\text{Fe}) > w(\text{Zn}) > w(\text{Cu}) > w(\text{Ni}) > w(\text{Cr}) > w(\text{Pb}) > w(\text{As}) > w(\text{Co}) > w(\text{Cd})$, 其中 Pb, As, Cr, Cd 和 Cu 的平均含量均远低于现有国家标准, 说明该茶产区茶叶安全卫生质量较好. 各元素含量的相关性分析结果显示, 各种茶叶中 Al, Cr, Fe, Co, Cu, As, Cd, Mn, Zn 和 Ni 之间有较好的相关性, Pb 与其他元素相关性较差.

关键词: 云南临沧; 金属元素; 电感耦合等离子质谱仪; 茶叶

中图分类号: TS272.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674 - 5639 (2018) 03 - 0028 - 04

DOI: 10. 14091/j. cnki. kmxyxb. 2018. 03. 005

Investigation on the Content of Metal Elements in Tea Leaves from Yunnan Lincang Area

ZHU Fende, GAO Sinan, YANG Wanqiu*

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

Abstract: The contents of eleven metal elements (Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd, and Pb) in 32 tea samples from Yunnan Lincang areas were analyzed by ICP-MS. The results showed that the differences of the metal content in tea leaves has statistic significance and the order of their contents was $w(\text{Al}) > w(\text{Mn}) > w(\text{Fe}) > w(\text{Zn}) > w(\text{Cu}) > w(\text{Ni}) > w(\text{Cr}) > w(\text{Pb}) > w(\text{As}) > w(\text{Co}) > w(\text{Cd})$. Among them the average content of Pb, As, Cr, Cd, and Cu was considerably lower than the national standards, which indicated the tea safety and health quality. The correlation analysis showed that there was a good correlation between Al, Cr, Fe, Co, Cu, As, Cd, Mn, Zn and Ni, and a poor correlation between Pb and other elements.

Key words: Yunnan Lincang; metal element; ICP-MS; tea

云南省临沧市是云南古茶树群落较为集中的茶产区之一, 也是滇红茶、蒸青绿茶的诞生地, 现已成为普洱茶原料的最大产地, 有“天下茶仓”之美誉^[1]. 目前, 有关云南临沧茶叶的研究^[2-6]多集中于香气成分、化学成分、游离氨基酸等茶叶品质评判因素, 该类有机成分含量高低除与茶叶质量相关外, 还与茶叶成品储存条件、储存时间等因素密切相关, 这些因素尚不能全面反映云南临沧茶叶的卫生安全情况及品质. 此

外, 该产区茶叶中无机元素的研究又多集中于利用稀土含量识别茶叶产地^[7], 以及对产地更明确的凤庆县茶叶中金属元素的研究^[8], 而对临沧其他茶产区或其余明确的产地 (如耿马、云县、双江、永德等) 涉及较少.

本文对 2015—2016 年临沧产绿茶、红茶、普洱生茶、普洱熟茶 32 个茶叶中 Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd 和 Pb 等 11 种金属元素含量进行分析, 以期为临沧茶叶制品的饮用安全提

收稿日期: 2018 - 05 - 03

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: 朱芬德 (1995—), 男, 云南红河人, 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, 主要从事分析检验研究, E-mail: amyfall@163.com.

供可靠理论依据, 并为云南茶产地识别提供一定的数据基础.

1 材料与方法

1.1 实验材料

2016 年通过市场采购获得临沧 2015—2016 年产不同种类茶叶 32 个, 其中绿茶 8 个, 红茶 4 个, 普洱生茶和普洱熟茶各 10 个.

金属元素混合标准溶液为 Agilent-8500-6940 (Al, Mn, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb 等混合标准溶液, 美国), 仪器内标溶液为 Rh 和 Re 标准溶液 (国家有色金属及电子材料分析测试中心), 调谐溶液为 Agilent-5188-6564 (Li, Co, Y, Ce, Tl 混合溶液, 美国).

硝酸、高氯酸均为购自国药试剂有限公司的优级纯试剂, 实验用水为 Milli-Q 纯水仪制备的超纯水.

1.2 仪器及条件

电感耦合等离子质谱仪 (ICP-MS) 为 Agilent-7700e (美国), 其工作条件见表 1.

表 1 电感耦合等离子质谱仪工作条件

工作条件	参数	工作条件	参数
等离子体射频功率	1 550 W	等离子体模式	He 模式
雾化室温度	2℃	采样深度	10.0 mm
载气流量	1.03 L/min	氦气流量	4.3 mL/min

1.3 实验方法

称取茶叶干粉 2.0 g, 精密称定, 置于小烧杯中, 加入 25 mL 硝酸和 5 mL 高氯酸, 加盖浸泡过夜, 置于加热板上加热消解至无色澄明, 赶酸, 冷却至室温, 用 2% 硝酸溶液多次洗涤、定容至 200 mL, 每件样品平行制备 3 份. 空白样品同法制备.

ICP-MS 调谐校准后, 分别测定标准系列、空白样品和样品溶液, 所测结果扣除空白后计算.

2 结果与讨论

2.1 临沧茶产区茶叶中金属元素含量

临沧茶产区 32 个不同种类茶叶中金属元素含量经 ICP-MS 分析检测, 其结果如表 2 所示.

表 2 临沧茶产区不同茶叶种类中金属元素含量

元素	茶叶种类及金属元素含量/(mg · kg ⁻¹)									
	绿茶 (n=8)		红茶 (n=4)		普洱生茶 (n=10)		普洱熟茶 (n=10)		临沧茶叶 (n=32)	
	平均值	SD	平均值	SD	平均值	SD	平均值	SD	平均值	SD
Al	356.100	74.580	404.400	87.900	623.200	180.300	1 227.000	183.800	717.800	392.700
Cr	0.327	0.138	0.240	0.120	0.635	0.158	1.293	0.180	0.714	0.447
Mn	874.600	183.900	758.800	164.600	478.900	78.820	707.000	21.620	684.100	189.800
Fe	146.500	73.810	169.200	80.420	232.500	91.750	348.800	80.910	239.400	113.800
Co	0.153	0.026	0.163	0.005	0.162	0.039	0.273	0.014	0.195	0.060
Ni	7.550	1.210	8.710	1.890	5.840	0.730	6.090	0.470	6.710	1.400
Cu	13.330	1.460	11.920	0.520	12.380	1.840	16.730	1.840	13.920	2.530
Zn	34.420	3.890	30.640	1.660	26.970	3.510	33.300	3.420	31.270	4.530
As	0.265	0.051	0.308	0.021	0.313	0.064	0.414	0.093	0.332	0.089
Cd	0.031	0.013	0.039	0.003	0.033	0.010	0.055	0.007	0.040	0.014
Pb	0.698	0.720	0.294	0.111	0.620	0.199	0.857	0.164	0.673	0.410

由表 2 可知, 临沧茶产区 32 个茶叶中金属元素含量差异明显, 其中 Al 的含量最高 (平均值为 717.8 mg/kg), 其次是 Mn (平均值为 684.1 mg/kg), 再次为 Fe (平均值为 239.4 mg/kg). 含量最低的元素为 Cd (平均值为 0.040 mg/kg), Co (平均值为 0.195 mg/kg) 次之. 各金属元素含量高低顺序为: $w(\text{Al}) > w(\text{Mn}) > w(\text{Fe}) > w(\text{Zn}) > w(\text{Cu}) >$

$w(\text{Ni}) > w(\text{Cr}) > w(\text{Pb}) > w(\text{As}) > w(\text{Co}) > w(\text{Cd})$, 与云南普洱市、大理州, 以及陕西省、福建省等地的茶叶中金属元素含量范围基本一致^[9-13].

不同种类茶叶金属元素含量高低顺序略有差异 (图 1). 普洱生茶和熟茶中各元素含量高低顺序一致, 表现为: $w(\text{Al}) > w(\text{Mn}) > w(\text{Fe}) > w(\text{Zn}) >$

$w(\text{Cu}) > w(\text{Ni}) > w(\text{Cr}) > w(\text{Pb}) > w(\text{As}) > w(\text{Co}) > w(\text{Cd})$. 绿茶和红茶中 Al 含量低于 Mn, 而 Cr, As 和 Pb 这 3 种元素高低顺序有所颠倒, 绿

茶中 $w(\text{Pb}) > w(\text{Cr}) > w(\text{As})$, 红茶中是 $w(\text{As}) > w(\text{Pb}) > w(\text{Cr})$, 其余元素含量高低顺序与普洱茶一致.

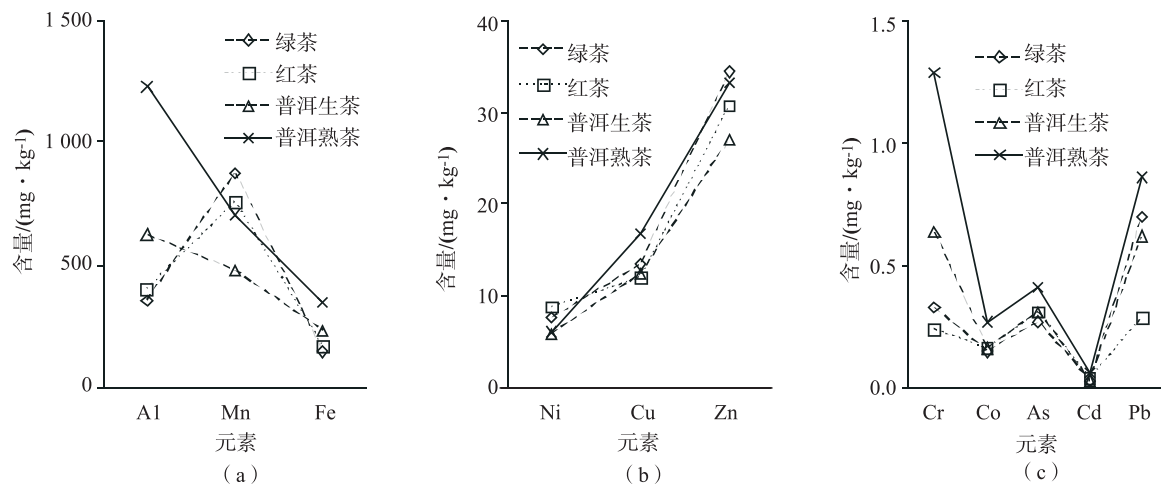


图1 临沧不同种类茶叶中金属元素含量

各种类茶叶中 Fe, Zn, Cu, Ni, Co, As, Cd 含量差异较小 (图 1), Al, Mn, Cr 和 Pb 含量差异较大. 普洱熟茶中 Al 含量远高于其他茶叶品种, 可能与茶叶原料叶片采摘成熟度有关^[14]. 绿茶、红茶所选茶叶原料叶片成熟度低, Al 含量就低. 普洱茶多采用成熟度较高的茶叶原料, 特别是普洱熟茶多使用老叶片制作, Al 元素含量则高. Mn 和 Cr 的含量差异可能与茶叶制作工艺有关, 普洱生茶在晒青发酵过程中 Mn 元素含量有所减少, 而普洱熟茶在渥堆发酵过程中 Cr 含量增大^[15-16]. 红茶中 Pb 元素含量明显低于其他茶叶品种, 可能与茶树种植栽培方式或茶园所处位置外部环境等因素有关^[17-18].

总体而言, 临沧茶产区各种茶叶中 Pb, As, Cr, Cd 和 Cu 元素平均含量均远低于国家标准《食品中污染物限量》(GB 2762—2012, $w(\text{Pb}) \leq 5.0 \text{ mg/kg}$)、农业部《茶叶中铬、镉、汞、砷及氟化物限量》(NY 659—2003, $w(\text{Cd}) \leq 1.0 \text{ mg/kg}$, $w(\text{As}) \leq 2.0 \text{ mg/kg}$, $w(\text{Cr}) \leq 5.0 \text{ mg/kg}$) 和《有机茶》(NY5196—2002, $w(\text{Cu}) \leq 30.0 \text{ mg/kg}$) 的要求, 表明茶叶安全卫生质量较好.

2.2 临沧茶产区茶叶中金属元素相关性分析

使用 SPSS 19.0 对 32 种临沧产区茶叶中金属元素含量测定结果进行相关性分析, 所得结果如表 3 所示.

表 3 临沧茶产区茶叶中金属元素含量相关性分析 ($n=32$)

元素	Al	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
Al	1.000	0.941 **	-0.126	0.750 **	0.846 **	-0.496 **	0.678 **	0.152	0.716 **	0.677 **	0.292
Cr		1.000	-0.163	-0.724 **	0.824 **	-0.528 **	0.717 **	0.096	0.665 **	0.654 **	0.285
Mn			1.000	0.205	0.115	0.652 **	0.171	0.472 **	-0.076	0.009	0.283
Fe				1.000	0.714 **	-0.464 **	0.507 **	0.204	0.725 **	0.509 **	0.214
Co					1.000	-0.193	0.721 **	0.265	0.696 **	0.777 **	0.431 *
Ni						1.000	-0.188	0.246	-0.288	-0.097	0.004
Cu							1.000	0.539 **	0.636 **	0.601 **	0.263
Zn								1.000	0.227	0.182	0.178
As									1.000	0.672 **	0.110
Cd										1.000	0.201
Pb											1.000

注: ** $P < 0.01$; * $P < 0.05$.

元素含量相关性分析表明, 临沧茶叶金属元素 Al, Cr, Fe, Co, Cu, As 和 Cd 间均有极显著极强正相关; Mn 与 Ni, Mn 与 Zn, Cu 与 Zn 之间有显著极强正相关; Ni 与 Al, Cr 和 Fe 之间有显著极强负相关; Co 与 Pb 之间有显著强正相关. 说明茶叶金属元素中 Al, Cr, Fe, Co, Cu, As, Cd, Mn, Zn 和 Ni 之间存在一定的协同作用, 可能与茶叶原料种类、产地土壤背景值等有关, 而 Pb 与其他元素之间的协同作用较弱, 可能是外部环境因素(如汽车尾气、空气沉降、施用肥料种类、水体金属含量等)对 Pb 含量影响较大^[17-18].

3 结论

采用 ICP-MS 法对云南临沧茶产区 32 个茶叶样品中 11 种金属元素 (Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd 和 Pb) 含量进行分析检查, 结果表明, 本次测定的茶叶样品中 Pb, As, Cr, Cd 和 Cu 平均含量均远低于国家标准, 说明该茶产区茶叶安全卫生质量较好. 茶叶中各金属元素含量差异较大, 其含量高低顺序为: $w(\text{Al}) > w(\text{Mn}) > w(\text{Fe}) > w(\text{Zn}) > w(\text{Cu}) > w(\text{Ni}) > w(\text{Cr}) > w(\text{Pb}) > w(\text{As}) > w(\text{Co}) > w(\text{Cd})$, 其中 Al, Cr, Fe, Co, Cu, As, Cd, Mn, Zn 和 Ni 之间存在一定的协同作用, Pb 与其他元素之间的协同作用较弱.

[参考文献]

- [1] 姚元红. 临沧市茶叶产业发展分析 [J]. 中国茶叶, 2016, 38 (12): 6-8.
- [2] 周斌, 任洪涛, 夏凯国, 等. 云南9个产地台地茶与老树茶香气成分对比 [J]. 中国农学通报, 2010 (11): 54-60.
- [3] 赵苗苗, 杨如兵, 吕才有. 基于电子鼻及 GC-MS 技术对临沧晒青毛茶香气成分的对比研究 [J]. 中国农学通报, 2018, 34 (2): 113-122.
- [4] 咎明丽, 杜明君, 杨婉秋. 做形工艺对云南凤庆红茶主要香气成分的影响 [J]. 昆明学院学报, 2017, 39 (6): 46-49.
- [5] 席佳丽, 张广辉, 李国荣, 等. 云南临沧不同级别红茶化学成分比较研究 [J]. 西南农业学报, 2014, 27 (4): 1447-1452.
- [6] 林家雄, 钊相龙, 陈春月, 等. 云南普洱和临沧地区茶产品游离氨基酸总量测定研究 [J]. 昆明学院学报, 2017, 39 (3): 30-33.
- [7] 刘宏程, 林昕, 和丽忠, 等. 基于稀土元素含量的普洱茶产地识别研究 [J]. 茶叶科学, 2014 (5): 451-457.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 史琤, 李烨, 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.
- [11] 陆敏连, 茶尹超, 咎明丽, 等. 云南大理大叶种普洱茶中重金属元素含量调查分析 [J]. 昆明学院学报, 2017, 39 (3): 40-42, 62.
- [12] 何念武, 夏禄琼, 王新军. 不同产地和采收季节的商洛茶叶中重金属质量分数分析 [J]. 陕西农业科学, 2015, 61 (2): 34-37, 44.
- [13] 周娜, 白艳艳, 王文伟, 等. 福建省不同品种茶叶中重金属元素质量分数的调查分析 [J]. 中国卫生检验杂志, 2014, 24 (13): 1948-1950.
- [14] 朱晓慧. 茶叶中氟、铝和重金属含量关键风险因子分析及风险评估 [D]. 合肥: 安徽农业大学, 2016.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] 占茉莉. 茶叶产地及铅污染溯源技术研究 [D]. 无锡: 江南大学, 2008.
- [18] 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.