

云南省普洱市茶叶中重金属及稀土总量分析

瞿燕¹,高原²,杨婉秋^{3*}

(1. 中国科学院昆明植物研究所, 云南昆明 650201; 2. 宜宾学院 化学与化工学院, 四川 宜宾 644000;
3. 昆明学院 化学科学与技术系, 云南昆明 650214)

摘要:采用 ICP-MS 法对云南省普洱市 43 种茶叶样品中的 As, Pb, Cd, Cr, Cu 和稀土氧化物总量 (REO) 进行分析. 结果表明, 普洱市茶叶质量良好, As, Pb, Cd, Cr, Cu 和 REO 平均含量均低于国家限量标准, 且各样品重金属含量均低于国家标准, 部分样品 REO 含量超标. 茶叶中重金属和稀土元素含量差异较大, 各元素含量高低顺序为: Cu > REO > Cr > Pb > As > Cd. 显著性分析表明, Cr 和 As 含量高低可能受原料茶的成熟度高低影响较大, Cu 含量可能受人工发酵工艺的影响较大. 相关性分析显示, As, Cr 和 REO 元素之间, Cd 和 Pb 元素之间存在极显著相关.

关键词:普洱市; 茶叶; 重金属; 稀土总量; ICP-MS

中图分类号: TS272; O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-5639(2015)06-0034-05

DOI: 10.14091/j.cnki.kmxyxb.2015.06.008

Analysis on Quantity of Heavy Metals and Total Rare Earth Elements in Tea Leaves from Yunnan Pu'er

QU Yan¹, GAO Yuan², YANG Wan-qiu^{3*}

(1. Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Science, Yunnan Kunming 650201, China;

2. College of Chemistry & Chemical Engineering, Yibin University, Sichuan Yibin 644000, China;

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

Abstract: ICP-MS was used for analysis of As, Pb, Cd, Cr, Cu and the total rare earth (REO) in 43 tea samples collected from Pu'er Area. The result showed that compared with the national hygienic standard, although REO in some samples exceeded the limit, tea produced in Pu'er area had good quality as a whole because of lower contents of those elements. There are big difference among those contents in samples, and the trends are as follows: Cu > REO > Cr > Pb > As > Cd. Significant analysis showed that the high and low content of Cr and As might be greatly affected by the maturity level of fresh leaves; Cu content might be greatly affected by fermentation process. Correlation analysis showed that there are significant correlations between As, Cr and REO, and between Cd and Pb, too.

Key words: Pu'er City; tea leaves; heavy metal; total rare earth (REO); ICP-MS

重金属在茶叶中蓄积毒性较强, 生物半衰期较长, 对人体健康危害严重^[1], 其中 Cr, Cd 和 As 具有致病、致畸、致癌等危害, Pb 具有神经系统毒性^[2-6]. 稀土元素 (REE) 在适量使用的情况下对植物有抗病增产的作用, 但长期低剂量摄入则会危害人体健康^[7]. 地质环境是人类和其他生物的生存环境, 环境中各元素在土壤-茶树间的迁移, 是茶叶中

元素含量的内源性来源^[8-9], 对茶叶中各元素含量的高低起着决定性作用. 随着环境中重金属污染加剧, 加之外源性的施肥和大气沉降中引入的重金属及稀土元素^[10-11], 使茶叶中重金属、稀土等元素含量 (质量分数, 下同) 逐年增加, 严重影响茶叶质量安全. 国家各级茶叶质量标准中对茶叶中重金属 (Cu, As, Pb, Cr 和 Cd) 及稀土元素 (以氧化物总量

收稿日期: 2015-10-02

基金项目: 云南省科技厅应用基础研究资助项目 (2013FZ101).

作者简介: 瞿燕 (1975—), 女, 云南弥勒人, 高级工程师, 硕士, 主要从事分析检测研究.

* 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.

计,REO)含量(质量分数,下同)进行严格限制(见下表1),因此,对茶叶中重金属及稀土氧化物总量(REO)进行调查,可为茶叶产品质量安全和品质评估提供重要依据。

表1 茶叶质量安全标准中重金属及稀土限量

序号	元素	限量/(mg·kg ⁻¹)	标准
1	Cu	30	NY 5196—2002
2	As	2	NY 659—2003
3	Cr	5	NY 659—2003
4	Cd	1	NY 659—2003
5	Pb	5	GB 2762—2012
6	REO	2	GB 2762—2012

云南省普洱市,原名思茅.位于云南省西南部“三江构造带”东特提斯构造域的东段^[12],属于澜沧江流域,矿质资源丰富,地化背景值较高.该市拥有大量茶树种质资源,是云南茶叶,特别是普洱茶代表性产区.据2015年统计,普洱市普洱茶产量占云南总产量的26.32%.为了解该地区茶叶中重金属和稀土含量及分布,本文对云南省普洱市所产43种不同茶叶中5种重金属及稀土进行分析,以期对普洱市茶叶质量安全控制及产地溯源提供依据。

1 材料与方法

1.1 仪器与材料

2014年3月~2014年12月,通过市场采购的方式获得云南省普洱地区所产的绿茶17种、红茶5种、普洱生茶9种、普洱熟茶12种。

重金属多元素混合标准溶液(As, Pb, Cd, Cr,

Cu)购自美国安捷伦公司(8500-6940);稀土元素单标溶液1000 mg/L(La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu)购自国家有色金属及电子材料分析测试中心;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。

1.2 仪器条件

ICP-MS工作条件.等离子体射频(RF)功率:1550 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。

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,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 茶叶中重金属及稀土质量分数概述

采用ICP-MS对43种茶叶样品中Cu, As, Cr, Cd, Pb和稀土元素进行测定,结果见表2。

表2 普洱市茶样重金属及稀土质量分数

mg/kg

元素	绿茶(n=17)		红茶(n=5)		普洱生茶(n=9)		普洱熟茶(n=12)	
	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
Cu	18.00±5.75	6.10~30.00	22.00±2.65	19.00~26.00	17.00±4.73	10.00~23.00	23.00±2.69	18.00~27.00
REO	0.99±0.63	0.18~2.30	1.00±1.03	0.35~2.80	1.60±0.85	0.89~3.70	2.30±1.10	0.94~4.20
As	0.33±0.09	0.19~0.58	0.31±0.06	0.26~0.39	0.42±0.11	0.27~0.59	0.49±0.08	0.33~0.62
Cr	0.56±0.47	0.23~2.20	0.55±0.23	0.26~0.85	1.30±1.32	0.45~4.60	1.40±0.68	0.60~3.00
Cd	0.06±0.03	0.01~0.11	0.05±0.03	0.03~0.09	0.07±0.04	0.04~0.17	0.11±0.06	0.04~0.26
Pb	0.53±0.26	0.09~0.96	0.42±0.22	0.15~0.68	0.71±0.42	0.29~1.40	1.50±1.63	0.50~5.70

由表2可知,本次所有样品中重金属含量(质量分数,下同)均低于国家各类质量安全标准限量,合格率达100%,稀土(以氧化物计,REO)

含量(质量分数,下同)平均值低于国家限量(2.0 mg/kg),但部分样品中REO含量超标.5种重金属元素及稀土的质量分数差异明显,其中Cu

质量分数最高,为 20.0 mg/kg, Cd 质量分数最低,为 0.08 mg/kg. 各元素的含量平均值高低顺序为 Cu > REO > Cr > Pb > As > Cd. 各元素在不同茶叶中的质量分数差异明显,其中 Pb 的相对标准偏差(RSD)值最高,达 117%, Cu 的 RSD 值最低,为 25.68%,各元素含量差异高低顺序为 Pb > Cr > REO > Cd > As > Cu.

不同品种茶叶中重金属及稀土质量分数差异明显(见图 1),除 Cu(质量分数高低顺序:普洱熟茶 > 红茶 > 绿茶 > 普洱生茶)和 REO(质量分数高低顺序:普洱熟茶 > 普洱生茶 > 红茶 > 绿茶)外,其他元素在不同茶叶种类中的质量分数均呈现为:普洱熟茶 > 普洱生茶 > 绿茶 > 红茶. 其中,普洱熟茶的重金属及稀土元素质量分数均为最高,红茶除 REO 质量分数较绿茶略高外,其余质量分数均为最低. Cu 质量分数在不同茶叶品种中出现异常的原因,可能是加工工艺接触金属器具导致.

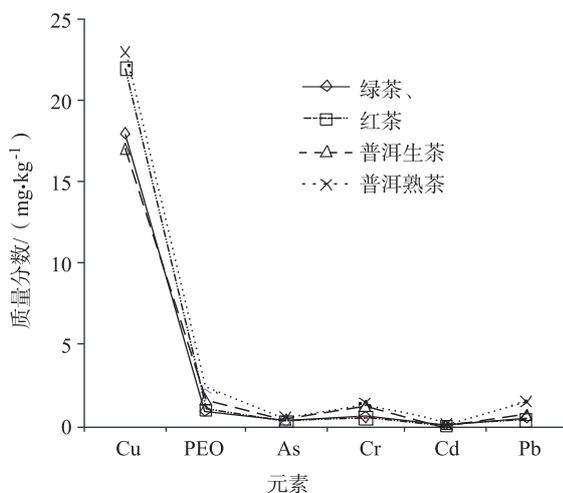


图1 不同品种茶叶重金属及稀土总量质量分数

本次测定的普洱市 43 种茶叶中 Cu 含量(质量分数,下同)远低于文献[8]报道的重庆市及云南省红河州^[13]茶叶中的 Cu 含量;As 含量(质量分数,下同)平均值低于云南普洱茶^[14],高于福建茶叶^[15]和云南景洪茶叶^[16];Cr 含量(质量分数,下同)平均值高于云南景洪茶叶^[16],低于福建茶叶^[15]和凤凰茶叶^[17],与陕西商洛茶叶中 Cr 含量相近^[18];Cd 含量(质量分数,下同)平均值低于云南普洱茶^[14]、云南景洪茶叶^[16]和王宝森等^[19]报道的普洱市茶叶,与史璋等^[14]报道的普洱市茶叶和福建茶叶^[15]持平;Pb 质量分数平均值为 0.84 mg/kg,远低于与李友勇等^[16]所报道的景洪茶叶(0.09 mg/kg)、辛文峰等^[20]所报道的云南普洱茶(0.06 mg/kg)、李张伟^[17]所报道粤东凤凰山区茶叶(1.19 mg/kg)、周娜等^[15]所报道福建省茶叶(1.81 mg/kg)、何念武等^[18]所报道陕西商洛茶叶中 Pb 的质量分数;稀土氧化物总量(REO)平均值为 1.5 mg/kg,质量分数范围为 0.18 ~ 4.20 mg/kg,其中有部分样品质量分数超标严重,但 REO 质量分数接近全国茶叶(0.09 ~ 4.33 mg/kg)和云南景洪普洱茶(0.26 ~ 4.07 mg/kg)^[21]中 REO 的质量分数范围,高于云南保山市茶叶(0.34 ~ 2.98 mg/kg)^[22]中 REO 质量分数,说明普洱市茶叶中稀土质量分数仍处于全国水平内,其质量分数差异可能与各地区土壤中稀土元素质量分数背景值高低及稀土类肥料施用的多少有关.

2.2 不同品种茶叶中重金属和 REO 显著性差异分析

采用 SPSS19.0 对 4 种不同品种茶叶中重金属及稀土元素进行显著性差异分析,其结果见表 3.

表 3 不同品种茶叶重金属及 REO 显著性差异分析

茶叶品种	元素					
	Cu	REO	As	Cr	Cd	Pb
绿茶-红茶	0.070	0.922	0.713	0.978	0.785	0.813
绿茶-普洱生茶	0.652	0.106	0.017 *	0.029 *	0.419	0.636
绿茶-普洱熟茶	0.011 *	0.000 **	0.000 **	0.006 **	0.005 **	0.000 **
红茶-普洱生茶	0.048 *	0.035 *	0.035 *	0.097	0.399	0.572
红茶-普洱熟茶	0.921	0.001 **	0.001 **	0.043 **	0.022 *	0.026 *
普洱生茶-普洱熟茶	0.010 *	0.111	0.111	0.705	0.081	0.044 *

注:1)绿茶 n = 17;红茶 n = 5;普洱生茶 n = 9;普洱熟茶 n = 12;总样本量 n = 43. 2) ** 为极为显著差异, P < 0.01; * 为显著性差异, 0.01 < P < 0.05.

由表 3 可知,绿茶和红茶在所分析的重金属及

REO 含量上没有显著性差异,说明当制茶原料成熟

度相近时,红茶与绿茶的制作工艺对于 As, Cr, Cd, Pb, Cu 和 REO 含量的变化没有明显影响。

普洱熟茶与绿茶在 REO, Pb, As, Cr 和 Cd 含量上差异均有统计学意义,可能由普洱熟茶的制作原料生长成熟度高及其特殊的渥堆发酵生产工艺导致。普洱熟茶与普洱生茶仅在 Cu 和 Pb 含量上差异有统计学意义,说明人工渥堆发酵工艺可能对于 Cu 和 Pb 含量有一定的积累效应。普洱生茶与红茶、普洱熟茶的 Cu 含量差异均有统计学意义,说明茶叶的人工发酵工艺

可能对于茶叶中 Cu 含量积累有影响。

重金属元素 Cr 和 As 含量在不同种类茶叶中,按绿茶-红茶-普洱生茶-普洱熟茶的顺序,显著性逐渐提升,说明不同种类茶叶原料的成熟程度可能是影响茶叶中 Cr 和 As 积累的主要因素^[23],茶叶制作过程中的发酵工艺可能对 Cr 和 As 积累影响较小。

2.3 茶叶中重金属和 REO 含量相关性分析

采用 SPSS19.0 对 43 个茶叶中重金属及 REO 含量测定结果进行相关性分析,所得结果见表 4。

表 4 普洱市茶叶重金属及 REO 质量分数相关性分析 ($n=43$)

	Cu	REO	As	Cr	Cd	Pb
Cu	1.000	0.143	0.223	-0.023	0.367*	0.286
REO		1.000	0.563**	0.801**	0.344*	0.235
As			1.000	0.629**	0.369*	0.471**
Cr				1.000	0.334*	0.208
Cd					1.000	0.684**
Pb						1.000

注: * $P < 0.05$; ** $P < 0.01$ 。

表 4 表明,在 6 种限量元素中, Cd 与其他所有限量元素均有显著性相关;而 As-REO, As-Cr, Cr-REO, Pb-As 和 Cd-Pb 之间极显著性极强,相关其余元素都没有明显的相关性。与相关文献报道相比较,辛文峰等^[20]和景洪茶叶^[16]所报道的云南普洱茶中 Cd, Cr, Pb 的质量分数整体较本研究的低,凤凰山茶叶^[17]中 Cr, Pb 质量分数以及整体和福建各类茶叶 Cr, Pb, Cd 质量分数^[15]均高于本研究,说明茶叶中 As, Cr, Cd, REO 的质量分数除受产地土壤重金属质量分数影响之外,可能这些元素之间还存在一定的协同作用。

3 结论

对云南普洱地区 43 个茶叶样品进行重金属 (As, Pb, Cd, Cr 和 Cu) 和稀土氧化物总量 (REO) 检测分析,结果表明,本次测定的样品 As, Pb, Cd, Cr, Cu 和 REO 平均含量均远低于国家限量标准。其中各样品重金属含量均低于国家标准,合格率为 100%, REO 部分样品含量严重超标。茶叶中重金属和稀土元素含量差异较大,各元素含量高低顺序为: Cu > REO > Cr > Pb > As > Cd。

不同品种茶叶中重金属 (As, Pb, Cd, Cr 和 Cu) 和稀土氧化物总量 (REO) 显著性差异分析表明, Cr 和 As 含量变化可能受茶叶制作原料的成熟度影响

较大,而 Cu 含量的变化则可能受人工发酵工艺的影响较大。茶叶中 As, Pb, Cd, Cr, Cu 和 REO 相关性分析表明, As, Cr 和 REO, Cd 和 Pb 之间存在极显著相关,说明这些元素之间可能存在一定的协同作用。

此外,本次测定的普洱市 43 种茶叶中各重金属元素含量与文献报道差异明显,但均未超出相关报道的重金属含量范围,说明各产地茶叶中重金属元素的含量相对稳定,且受不同产地、茶叶品种的影响。

[参考文献]

- [1] 章海风,陆红梅,路新国. 食品中重金属污染现状及防治对策[J]. 中国食物与营养, 2010(8): 17-19.
- [2] 杜丽娜,余若祯,王海燕,等. 重金属镉污染及其毒性研究进展[J]. 环境与健康杂志, 2013, 30(2): 167-174.
- [3] 曹翠萍,王雪莉. 金属镍对人体健康的危害及预防[J]. 中国现代药物应用, 2013, 7(9): 78-79.
- [4] 李鹏,丁大连,曾祥丽. 钴的神经毒性及耳毒性[J]. 中华耳科学杂志, 2015, 13(1): 57-63.
- [5] 张鹏,敬海明,刘建中,等. 锰毒性不同病程动物模型的建立与评价[J]. 毒理学杂志, 2013(6): 442-446.
- [6] 杨云芬,李文芳,李济超. 铅的中枢神经毒性机制研究进展[J]. 中国工业医学杂志, 2012(4): 274-276.
- [7] 郭勇全,肖萍,孙良顺,等. 茶叶中稀土元素与人体健康[J]. 化工科技市场, 2010, 33(11): 16-18.
- [8] 唐偲雨,刘毅,王晶,等. 重庆地区茶叶矿质元素产地特

- 征研究[J]. 食品科学, 2013, 34(2): 227 - 230.
- [9] 张清海, 龙章波, 林绍霞, 等. 贵州名优茶产区土壤 - 茶叶中重金属污染及迁移[J]. 环境科学与技术, 2012 (S1): 85 - 88.
- [10] 李灵, 梁彦兰, 张玉. 武夷岩茶核心种植区土壤重金属污染特征及土壤质量评价[J]. 土壤通报, 2013, 44(3): 730 - 735.
- [11] 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.
- [12] 于峻川, 滇西三江地区微陆板块内火山岩地球化学特征及其构造意义[D]. 武汉: 中国地质大学, 2013.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] 李友勇, 梁名志, 田易萍, 等. 景洪市茶园茶叶和土壤中重金属的污染评价[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(15): 8972 - 8975.
- [17] 李张伟. 粤东凤凰山区茶园茶叶重金属质量分数的调查和污染评价[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(9): 183 - 186.
- [18] 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.
- [19] 王宝森, 郭俊明, 张虹, 等. 不同品种茶叶中矿物元素质量分数分析[J]. 安徽农业科学, 2007, 35(14): 4222 - 4223.
- [20] 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.
- [21] 骆和东, 王文伟, 王婷婷, 等. 我国茶叶中稀土元素残留现状及限量标准的探讨[J]. 中国食品卫生杂志, 2014, 26(5): 481 - 485.
- [22] 杨婉秋, 葛丹丹, 刘丹丹. 云南省保山市不同种类茶叶中轻稀土元素分析[J]. 昆明学院学报, 2015, 37(3): 25 - 29.
- [23] EVERHART J L, MC NEAR D, PELTIER E, et. al. Assessing nickel bioavailability in smelter-contaminated soils [J]. The Science of the Total Environment, 2006, 367: 732 - 738.

(上接第 20 页)

色是影响等级质量的最关键因素^[10-11]。基层烟站在工作中, 只有着眼当前, 谋划未来, 树立正确质量意识, 加强收购质量管理, 实现收购等级质量平稳, 保证等级纯度, 努力做到杜绝混青、混杂和明显混部位, 才能确保烤烟质量的提高及优质烟叶的有效供给, 促进“卷烟上水平”目标的实现。

[参考文献]

- [1] 李青常, 杨永霞, 范黎, 等. 充分发挥标准化生产的作用稳定烟叶质量[J]. 安徽农学通报, 2009, 15(20): 137 - 139.
- [2] 中国农业科学院烟草研究所. 中国烟草栽培学[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1987.
- [3] 王绍坤. 卷烟上水平, 原料要先行[J]. 中国烟草, 2009(16): 32 - 34.
- [4] 饶智, 马林, 罗华元, 等. 正确应用分级提高烟口可用性[J]. 云南农业科技, 2011(2): 62 - 64.
- [5] 代兴友, 段毕辉, 徐兴阳. 烤烟散叶收购在工商交接环节的主要问题及其解决途径初探[J]. 昆明学院学报, 2012, 34(3): 20 - 22.
- [6] 闫克玉. 烟叶分级[M]. 北京: 中国农业出版社出版, 2003.
- [7] 王怡海. 2010年云南省烟叶收购质量监督检查启动会在昆明召开[EB/OL]. [2015-09-01]. <http://www.tobaccoinfo.com.cn>.
- [8] 何悦. 云南省局召开“百县千站烟叶质量推进行动计划讨论会”[EB/OL]. [2015-03-31]. <http://www.echinatobacco.com>.
- [9] 岑章斌. 夯实基层烟站内部管理基础促进百色烟叶生产的发展[J]. 广西烟草, 2006(5): 18 - 19.
- [10] 叶为民. 烟叶散叶收购的等级质量控制分析[J]. 广东农业科学, 2012, 39(17): 21 - 22.
- [11] 胡兴书. 提高烤烟工商交接等级质量的措施[J]. 轻工科技, 2012(7): 138 - 140.