

茶叶中镉、铅、砷的浸出规律及快速测算方法研究

陶泽红, 张明洲, 郝培应

(中国计量大学生命科学学院, 浙江杭州 310018)

摘要: 为明确茶叶中镉、铅、砷的浸出规律, 探索茶叶中相应重金属元素的快速测算方法, 分别采用微波消解和沸水浸提方法进行前处理, 运用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定了茶叶、茶水和茶渣中的镉、铅、砷的含量, 研究了3种元素的浸出规律及快速测算方法。结果表明, 所测茶叶中镉、铅、砷的含量均未超过国家限定标准。在本研究提取条件下, 镉、铅、砷三种元素在浸提 20 min 茶水中的含量与其在茶叶中的含量均呈线性关系, 镉的线性方程为 $Y=7.40623X+0.0235$ ($r=0.9999$), 铅的线性方程为 $Y=5.44998X+0.03008$ ($r=0.9935$), 砷的线性方程为 $Y=2.25405X+0.01115$ ($r=0.9822$)。因此, 可以通过测定茶水中的镉、铅、砷含量来评估茶叶中的镉、铅、砷总量, 以实现茶叶中镉、铅、砷含量的快速测算; 本研究明确了镉、铅、砷的浸出规律, 提供了一种快速提取和检测茶叶镉、铅、砷含量的新方法。

关键词: 茶叶; 镉; 铅; 砷; 浸出规律; 快速测算

文章编号: 1673-9078(2019)02-259-263

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2019.2.036

The Leaching Rules and Rapid Measurement of Cadmium, Lead and Arsenic in Tea

TAO Ze-hong, ZHANG Ming-zhou, HAO Pei-ying

(College of Life Sciences, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In order to clarify the leaching regularity of cadmium (Cd), lead (Pb) and arsenic (As) in tea, and to explore a fast method for measuring these heavy metals, microwave digestion and boiling water leaching was used for pre-treatment. Then the content of Cd, Pb and As in tea water, tea residue and tea was determined by inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS), respectively, to explore the leaching rules of these three elements and develop a rapid determination method. The results showed that the content of Cd, Pb and As in tea did not exceed the corresponding national standard of China. Under the extraction conditions in this study, the contents of Cd, Pb and As in tea water soaked 20 minutes all have a linear relationship with those in tea, and the linear equation of Cd, Pb and As is, $Y=7.40623X+0.0235$ ($r=0.9999$), $Y=5.44998X+0.03008$ ($r=0.9935$), and $Y=2.25405X+0.01115$ ($r=0.9822$), respectively. Therefore, the total amount of Cd, Pb and As in tea can be assessed by measuring the content in tea water, fulfilling the rapid measurement of Cd, Pb and As in tea. This study clarified the leaching rules of Cd, Pb and As in tea, and provided a method for rapid pre-treatment and determination of Cd, Pb and As in tea.

Key words: tea; cadmium; lead; arsenic; leach law; rapid measurement

茶被誉为“世界三大天然饮料之一”^[1]。茶叶中富含多种活性成分, 具有清热解暑、抗氧化、抗疲劳等功效^[1,2]。随着现代工业的发展, 环境污染不断加重, 茶叶重金属污染问题也日益受到关注。重金属可以在食物链中不断富集, 进入人体后能和蛋白质/酶等发生强烈的相互作用, 使其失去活性, 并可能造成器官慢

收稿日期: 2018-09-06

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFF0210200); 浙江省公益技术应用研究(分析测试)计划项目(2017C37092)

作者简介: 陶泽红(1997-), 女, 研究助理, 研究方向: 食品安全与检测

通讯作者: 郝培应(1975-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 食品安全与检测

性中毒。镉、铅、砷是对人体危害较大的几种重金属, 2017年国家颁布了GB 2760-2017《食品安全国家标准食品中污染物限量》, 规定了茶叶中铅的限量为 5.0 mg/kg。2003年农业部强制性标准NY 659-2003《茶叶中铬、镉、汞、砷及氟化物限量》, 规定了茶叶中镉的限量为 1.0 mg/kg, 砷的限量为 2.0 mg/kg。我国目前对茶叶中重金属的限量标准是按干茶制定的, 而实际上, 茶叶对人体的影响主要是通过其浸出液茶水实现的, 茶叶冲泡后茶渣中残存的重金属并不直接进入人体。因此, 研究茶叶中重金属的浸出规律, 探明茶叶、茶水及残渣中重金属元素的含量及相互关系, 有助于更直接地反映饮茶过程中茶叶重金属进入人体的

量值,从而更客观地评估茶叶的安全性。

目前,检测镉、铅、砷的方法主要有原子吸收光谱法^[3,4]、电化学法^[5]、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[6]、原子荧光光谱法^[7]、毛细管离子分析法^[8]、电感耦合等离子体原子发射光谱法^[9]、分光光度法^[10]等。相对而言,ICP-MS 具有极低的检出限、宽的动态线性范围、干扰少、精度高、分析速度快等分析特性,比其他分析技术更具优越性^[11]。在茶叶重金属测定过程中,样品前处理方法对检测结果的准确性和稳定性影响很大,也是影响整个检测过程用时的重要因素^[12]。常见的前处理方法有干法灰化法、湿式消解法、微波消解法、高压消解法、酸提取法、超声提取法等^[13]。其中,湿式消解法和干法灰化法耗时长、处理方法复杂、劳动强度大、高温容易造成炭化使待测物质损失。酸提取法试剂消耗量大、易污染环境、且危害操作人员健康。超声提取法回收率不稳定,其提取率受环境影响大^[13,14]。本文采用 ICP-MS 法分别对茶叶、茶水及残渣中的镉、铅、砷 3 种重金属含量进行测定,研究茶叶、茶水及茶渣中的重金属含量与相互关系,探讨与日常饮茶习惯类似的沸水浸提法作为茶叶重金属测定前处理替代方法的可行性,以期建立快速简便的检测和评估方法。

1 材料与方法

1.1 主要仪器

电感耦合等离子体质谱仪(ELANDRC-e, Perkin Elmer);微波消解仪(MARS6, CEM Corporation, USA);排酸炉;超纯水仪(Millipore Rios8);微波炉;分析天平;烘箱。

1.2 主要试剂

硝酸(优级纯);H₂O₂;实验用水均为超纯水。

1.3 材料

茶叶(西湖龙井,特级;黄山毛峰,特级;武夷岩茶,特级;越州龙井,三级)均购自本地市场;(江苏碧螺春,一级;信阳毛尖,二级;遵义红茶,三级;都匀毛尖,三级;安溪铁观音,三级;云南碧螺春,三级;湖北五峰绿茶,三级;崂山绿茶,三级)均购自网店。

1.4 样品前处理

1.4.1 茶水及茶渣制备

准确称取茶叶 0.50 g 于 250 mL 烧杯中,加入 50 mL 刚煮沸的超纯水浸泡 10、20、30 min。将茶水倒出至 50 mL 的 Corning 管中备用。待后续用 ICP-MS 测定。茶渣放至烘箱中 60 °C 烘干,待下一步进行微波消解处理。用于建立线性关系的测定重复 8 次,验证性测定重复 3 次。

1.4.2 茶叶及茶渣的微波消解

将 0.50 g 茶叶样品或 1.4.1 所述烘干茶渣分别放进消解管中,每个消解管中加入 5 mL 浓硝酸(68.8%~69.8%)和 1 mL H₂O₂(30%),放入微波消解仪中按照表 1 的条件消解。样品消解后,置于排酸炉上,160 °C 排酸至 1 mL,冷却后用超纯水定容至 50 mL,上下颠倒混匀后静置,待后续用 ICP-MS 测定。

表 1 微波消解仪工作条件

Table 1 Working conditions of the microwave dissolver

步骤	升温时间/min	控制温度/°C	保持时间/min
1	5	110	8
2	4	180	20
3	/	冷却	30

1.5 ICP-MS 仪器工作条件

ICP-MS 的工作参数见表 2。

表 2 ICP-MS 的工作参数

Table 2 Working parameters of ICP-MS

项目	参数	项目	参数
真空压力	4×10 ⁻⁷ Torr	采样锥直径	1.0 mm
雾化气流量	0.86 L/min	截取锥直径	0.8 mm
ICP RF 功率	1300 W	数据采集模式	跳峰
透镜电压	7.5 V	驻留时间	50 ms
模拟级电压	-1900 V	重复采集数据次数	3
脉冲级电压	1000 V	积分时间	1 s

1.6 数据统计分析

实验结果采用 SPSS 19.0 统计软件对数据进行单因素方差分析 (ANOVA), $p < 0.05$ 时, 表示有显著性差异; 用 Origin 9.0 软件和 Microsoft Excel 2003 作图。

2 结果与讨论

2.1 镉的测定

西湖龙井、黄山毛峰和武夷岩茶的茶水、茶渣及茶叶的镉含量见图 1。在三种茶叶中, 西湖龙井的镉含量最低, 武夷岩茶的镉含量最高。茶渣、茶叶中西湖龙井与黄山毛峰间的镉含量无显著性差异, 但与武夷岩茶间的差异显著 (图 1)。农业部强制性标准限定茶叶中镉的限量为 1.0 mg/kg , 由图 1 可知, 本次所测得三种茶叶中的镉含量均远远低于限定标准。茶渣中的镉含量与茶叶中的镉含量相近, 相关系数为 0.9996。

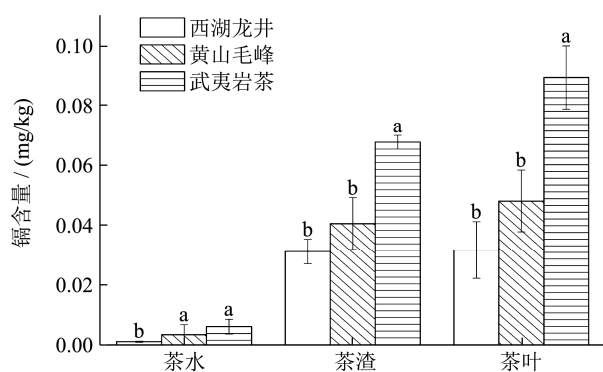


图 1 茶水、残渣及茶叶中的镉含量

Fig.1 Content of Cd in tea water, tea residue and tea

注: 显著性水平 $\alpha = 0.05$ 。

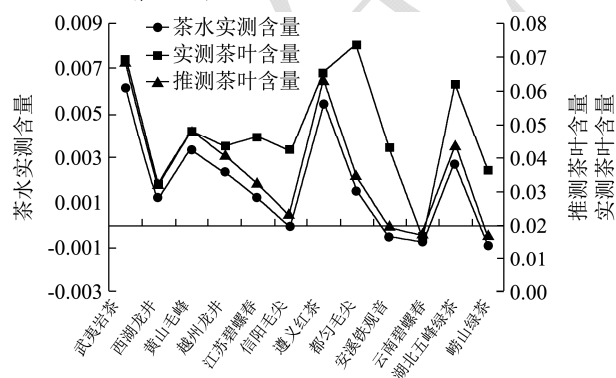


图 2 用不同种类的茶叶对镉测算线性方程进行检验

Fig.2 Test the linear equations by using different kinds of tea

通过比较西湖龙井、黄山毛峰和武夷岩茶浸提 20 min 的茶水镉含量与茶叶中镉含量的关系发现, 茶水中的镉含量与茶叶中的镉含量二者之间呈线性关系, 线性方程为 $Y = 7.40623X + 0.0235$ ($r = 0.9999$)。用另外 9 种不同茶叶对此方程进行检验, 发现用方程推测计

算出的茶叶中镉含量与实际测得的茶叶中的镉含量趋势总体一致 (图 2)。云南碧螺春等茶叶品种的茶水中镉含量检测值为负数, 表明茶水中的镉含量极低, 已经很难被仪器检出。这种现象的出现, 并不会影响本研究建立的快速测算方法的可行性, 因为负值的出现, 反映的是茶叶重金属含量极低, 也说明被检测的茶叶重金属含量远远低于安全标准, 茶叶重金属总含量的实测数据也支持这一判断。此外, 都匀毛尖、安溪铁观音等几种茶叶推测出的镉含量比实际测得的镉含量低, 可能是茶叶本身的特性和制作工艺影响了镉的溶出效果, 也有可能是因为浸泡时间不够理想, 茶叶中鞣酸等物质溶出增多, 与茶叶中溶出的元素形成络合物, 从而影响检测值。后期可以通过进一步细化不同茶叶的浸提时间, 优化提取条件, 建立更为准确的茶叶镉含量测算方法。总体而言, 在本研究提取条件下, 茶叶中的镉含量可以通过测定浸提 20 min 的茶水镉含量进行快速测算。

2.2 铅的测定

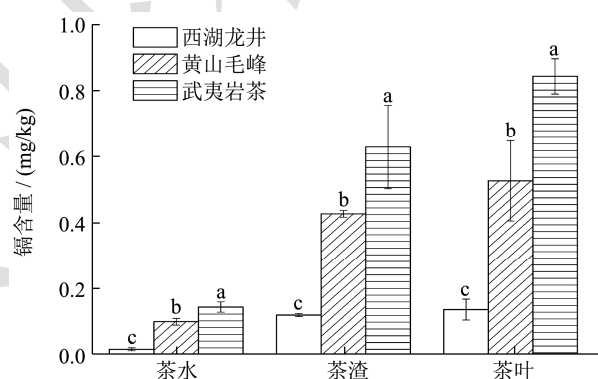


图 3 茶水、残渣及茶叶中的铅含量

Fig.3 Content of Pb in tea water, tea residue and tea

注: 显著性水平 $\alpha = 0.05$ 。

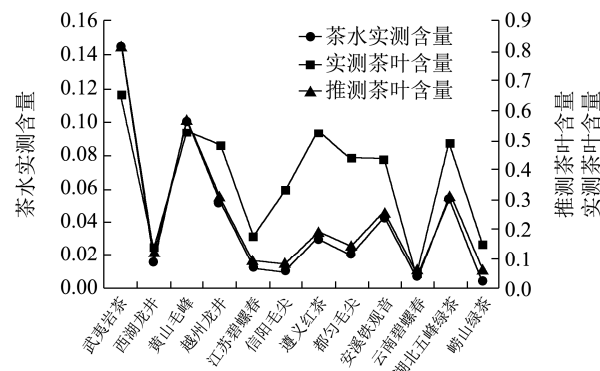


图 4 用不同种类的茶叶对铅测算线性方程进行检验

Fig.4 Test the linear equations by using different kinds of tea

三种茶叶中, 西湖龙井的铅含量最低, 黄山毛峰和武夷岩茶中的铅含量均较高; 西湖龙井与黄山毛峰、武夷岩茶间的铅含量均有显著性差异 (图 3)。农业部

强制性标准限定茶叶中铅的限量为 5.0 mg/kg, 可见, 本次所测得三种茶叶中的铅含量均远低于限定标准。茶渣中的铅含量与茶叶中的铅含量相近, 相关系数为 0.9983。

通过比较西湖龙井、黄山毛峰和武夷岩茶浸提 20 min 的茶水铅含量与茶叶中铅含量的关系发现, 茶水中的铅含量与茶叶中的铅含量二者之间呈线性关系, 线性方程为 $Y=5.44998X+0.03008$ ($r=0.9935$)。用不同种茶叶对此方程进行检验, 发现用方程推测计算出的茶叶中铅含量与实际测得的茶叶中的铅含量趋势总体一致 (图 4)。此外, 遵义红茶、都匀毛尖、安溪铁观音等几种茶叶推测出的铅含量比实际测得的铅含量低, 后期可以通过进一步细化不同茶叶的浸提时间, 优化提取条件, 建立更为准确的茶叶铅含量测算方法。在本研究提取条件下, 茶叶中的铅含量可以通过测定浸提 20 min 的茶水铅含量进行快速测算。

2.3 砷的测定

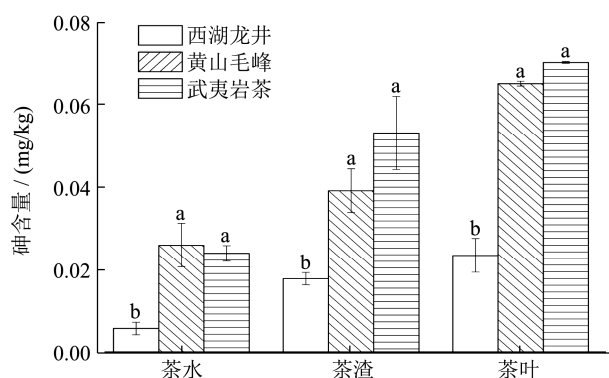


图 5 茶水、残渣及茶叶中的砷含量

Fig.5 Content of As in tea water, tea residue and tea

注: 显著性水平 $\alpha=0.05$ 。

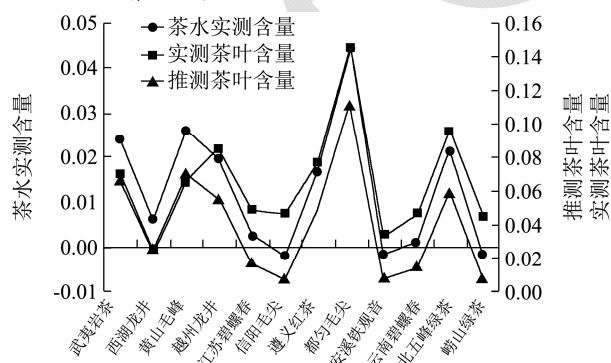


图 6 用不同种类的茶叶对砷测算线性方程进行检验

Fig.6 Test the linear equations by using different kinds of tea

三种茶叶的砷含量均很低, 其中, 西湖龙井的砷含量最低, 黄山毛峰和武夷岩茶的砷含量相对较高; 西湖龙井茶水、茶渣和茶叶中的砷含量极低, 与背景值接近; 西湖龙井茶叶的砷含量与黄山毛峰、武夷岩

茶间均有显著性差异 (图 5)。农业部强制性标准限定茶叶中砷的限量为 2.0 mg/kg, 可见, 本次所测得三种茶叶中的砷含量均远低于限定标准。茶渣中的砷含量比茶叶中的砷含量略低, 但与茶叶中的砷含量规律较为一致, 相关系数为 0.9981。

通过比较西湖龙井、黄山毛峰和武夷岩茶浸提 20 min 的茶水砷含量与茶叶中砷含量的关系发现, 茶水中的砷含量与茶叶中的砷含量二者之间呈线性关系, 线性方程为 $Y=2.25405X+0.01115$ ($r=0.9822$)。用不同种茶叶对此方程进行检验, 发现用方程推测计算出的茶叶中砷含量与实际测得的茶叶中的砷含量趋势总体一致 (图 6)。信阳毛尖、安溪铁观音等茶叶品种的茶水中砷含量检测值为负数, 表明茶水中的砷含量极低, 已经很难被仪器检出, 茶叶重金属砷总含量的实测数据也支持这一判断。因此, 在本研究提取条件下, 茶叶中的砷含量可以通过测定浸提 20 min 的茶水砷含量进行快速测算。

2.4 浸泡时间的确定

本实验研究了浸提时间对茶叶重金属镉、铅、砷浸出效率的影响, 将浸泡时间分别设置为 10 min、20 min 和 30 min, 由图 7 可知, 茶叶浸泡 20 min 是镉、铅、砷浸出率较高的一个时间点, 所以本实验选用的浸泡时间为 20 min。李杨等^[15]研究了浸泡时间对茶叶中重金属浸出率的影响, 研究发现茶叶中重金属的浸出率随着时间的延长先增大后减小, 在 20 min 时, 达到最大值, 与本研究结果基本一致。

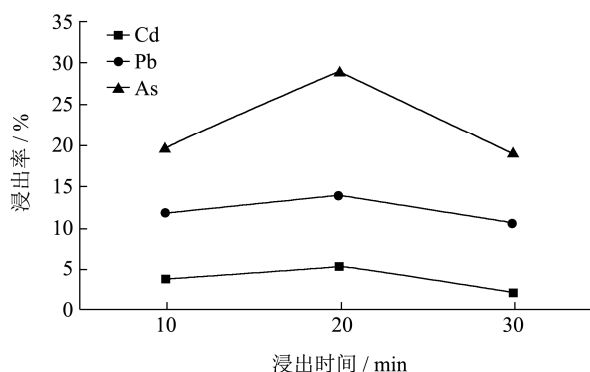


图 7 浸泡时间对茶叶中镉、铅、砷三种元素浸出率的影响

Fig.7 Effect of immersion time on the leaching rate of cadmium, lead and arsenic in tea

3 结论

所测茶叶中的镉、铅、砷含量均未超过国家限定标准。茶叶中的镉、铅和砷 3 种元素浸出率均很低, 一方面与其在茶叶中的总含量低有关, 另一方面, 这几种重金属主要以不溶态的形式存在, 浸提时不能完

全溶出。有些茶叶品种的茶水中镉、砷含量检测值为负数,表明茶水中的镉、砷含量极低,已经很难被仪器检出。这种现象的出现,并不会影响本研究建立的快速测算方法的可行性,因为负值的出现,反映的是茶叶重金属含量极低,也说明被检测的茶叶重金属含量远远低于安全标准,对茶叶重金属总含量的验证性实验也支持这一判断。在铅的测定中,有几种茶叶推测出的铅含量比实际测得的铅含量低,可能与茶叶本身的特性和制作工艺有关,也可能是因为浸泡时间长,茶叶中鞣酸等物质溶出增多,与茶叶中溶出的元素形成络合物,从而影响检测值^[16]。本研究表明,在合适的提取条件下,镉、铅、砷在茶水中的含量与其在茶叶中的含量呈线性关系,可以通过快速测定茶水中的镉、铅、砷含量来评估其在茶叶中的总含量。镉、铅和砷在所测茶叶的茶水中含量均很低,并且作为饮品来说,只有转移到茶水中的重金属才可能伤害人体,因此,检测重金属在茶水中的含量相对于检测其在茶叶中的总含量更具现实意义。

参考文献

- [1] 杨钦沾,陈孟君,温恒,等.茶叶中10种重金属浸出率[J].福建农业学报,2015,30(4):406-410
YANG Qin-zhan, CHEN Meng-jun, WEN Heng, et al. Leaching rates of ten heavy metals in tea [J]. Fujian Journal of Agricultural Sciences, 2015, 30(4): 406-410
- [2] 陈宇鸿,王益萍,陈海红.茶叶中镉含量的测定方法比较及浸出规律研究[J].微量元素与健康研究,2017,34(3): 47-48
CHEN Yu-hong, WANG Yi-ping, CHEN Hai-hong. Study on the method for the determination of cadmium content in tea and its leaching rule [J]. Studies of Trace Elements and Health, 2017, 34(3): 47-48
- [3] 郑美,庄玉合,胡鹏飞.微波消解-石墨炉原子吸收光谱法测定茶叶中铅和镉[J].中国农业信息,2015,13:126
ZHENG Mei, ZHUANG Yu-he, HU Peng-fei. Determination of lead and cadmium in tea by microwave digestion-graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. China Agricultural Informatics, 2015, 13: 126
- [4] 汤文进,张晓军.石墨炉原子吸收光谱法测定茶叶中铅[J].化学工程师,2012,26(2):22-23
TANG Wen-jin, ZHANG Xiao-jun. Determination of lead in tea by graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. Chemical Engineer, 2012, 26(2): 22-23
- [5] 杨兰增.微波消解-溶出伏安法对食品中铜、铅、镉的同时测定[J].医药前沿,2013,24:95-96
YANG Lan-zeng. Simultaneous determination of copper, lead and cadmium in food by microwave digestion-dissolution voltammetry [J]. Medical Frontier, 2013, 24: 95-96
- [6] 陈红梅,张滨.ICP-MS 法测定茶叶中铅、铬、镉、铜等重金属元素[J].食品安全质量检测学报,2011,2(4):193-197
CHEN Hong-mei, ZHANG Bin. Determination of lead, chromium, cadmium, arsenic, copper and other heavy metals in tea by ICP-MS [J]. Journal of Food Safety and Quality Inspection, 2011, 2(4): 193-197
- [7] 陈兴利.离子交换-蒸气发生-原子荧光光谱法测定茶叶中的镉[J].中国卫生检验杂志,2008,18(12):2784-2785
CHEN Xing-li. Determination of cadmium in tea by ion exchange-vapour-atomic fluorescence spectrometry [J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2008, 18(12): 2784-2785
- [8] 舒友琴,袁道强.毛细管离子分析法测定茶叶中的锌、锰、铜、铅和镉[J].茶叶科学,2005,25(2):121-125
SHU You-qin, YUAN Dao-qiang. Determination of zinc, manganese, copper, lead and cadmium in tea by capillary ion analysis [J]. Journal of Tea Science, 2005, 25(2): 121-125
- [9] 傅明,陈新焕,杨万彪,等.微波消解 ICP-AES 法测定茶叶中铅、砷、铜、铁、锌、硒等12种元素的含量[J].食品科学,2001,22(11):76-78
FU Ming, CHEN Huan-xin, YANG Wan-biao, et al. Determination of 12 elements of lead, arsenic, copper, iron, zinc and selenium in tea by ICP-AES [J]. Food Science, 2001, 22(11): 76-78
- [10] 吴礼康,邹晓春.原子吸收分光光度法测量茶叶中六种微量元素[J].现代预防医学,2003,30(5):686-686
WU Li-kang, ZOU Xiao-chun. Determination of six trace elements in tea by atomic absorption spectrophotometry [J]. Modern Preventive Medicine, 2003, 30(5): 686-686
- [11] 黄志勇,经媛元,杨妙峰,等.ICP-MS 测定茶叶中微量元素含量及其溶出特性的研究[J].厦门大学学报(自然科学版),2003,42(5):621-625
HUANG Zhi-yong, JING Yuan-yuan, YANG Miao-feng, et al. Study on determination of trace elements in tea by ICP-MS and its dissolution characteristics [J]. Journal of Xiamen University (Natural Science), 2003, 42(5): 621-625
- [12] 杜鹏飞,黄宵,赵崇静,等.茶叶中铅元素检测的前处理及检测方法的对比研究[J].农村经济与科技,2014,25(2):134-135,108
DU Peng-fei, HUANG Xiao, ZHAO Chong-jing, et al. A comparative study on the pretreatment and detection methods of lead in tea [J]. Rural Economy and Science, 2014, 25(2): 134-135, 108

- [13] 王彦阳,何燕娴.茶叶中重金属检测方法及样品前处理方法分析[J].农民致富之友,2017,24:54
WANG Yan-yang, HE Yan-xian. Analysis of test methods and sample pretreatment of heavy metals in tea [J]. The Friend of Rich Farmer, 2017, 24: 54
- [14] 赵灿方,李中贤,王立忠,等.茶叶中铅测定前处理方法的比较[J].中国卫生检验杂志,2012,22(7):1724-1725
ZHAO Can-fang, LI Zhong-xian, WANG Li-zhong, et al. Comparison of pre-treatment methods for determination of lead in tea [J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2012, 22(7): 1724-1725
- [15] 李杨,卢钰荣,何希梅,等.浸泡方式对茶叶中铜、铅、镉浸出率的影响[J].饮料工业,2018,21(3):2-6
LI Yang, LU Yu-rong, HE Xi-mei, et al. Effect of infusion pattern on Cu, Pb and Cd infusion rate in tea [J]. Beverage Industry, 2018, 21(3): 2-6
- [16] 张洋婷,郝艳丽,于海涛,等.不同品种茶叶及茶水中的重金属含量分析[J].吉林医药学院学报,2015,36(6): 425-428
ZHANG Yang-ting, XI Yan-li, YU Hai-tao, et al. Analysis of the heavy metal contents in different teas and tea water [J]. Journal of Jilin Medical College, 2015, 36(6): 425-428