

黔产市售绿茶中重金属的含量检测及浸出规律

刘文政¹, 贾亚琪², 李海畅³, 刘利亚¹, 郭华¹, 毕珊¹

(1. 贵州省疾病预防控制中心, 贵州贵阳 550004) (2. 贵州省环境科学研究设计院, 贵州贵阳 550081)

(3. 贵阳市疾病预防控制中心, 贵州贵阳 550002)

摘要: 为研究黔产市售绿茶中重金属的浸出规律, 以五个生产加工地的黔产市售绿茶为研究对象, 分析其9种重金属(Pb、Cr、Cd、Hg、Cu、Zn、Mn、Ni和As)含量, 考察浸泡温度、浸泡时间、浸泡次数对茶叶重金属浸出率的影响。结果如下: 茶叶中Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Hg和Pb含量分别为3.98~4.63、320.04~526.74、17.43~25.74、15.00~23.15、27.68~42.23、1.12~1.34、0.72~1.06、0.11~0.13和1.20~1.45 mg/kg, 其中Cr、Cd、Pb、Hg和As含量均低于国家限量标准。绿茶中重金属的浸出率与浸泡时间和浸泡温度均呈正相关($p < 0.05$), 而与浸泡次数呈负相关($p > 0.05$), 黔产市售绿茶经三次浸泡后, 浸出率Zn、Mn最高, 分别为78.73%~87.04%、74.87%~81.27%; Hg次之, 为32.25%~45.84%; Ni最低, 为7.78%~11.58%。重金属的浸出率表现为Zn>Mn>Hg>As>Cd>Pb>Cr>Cu>Ni。浸泡温度为80℃、浸泡时间为40 min时, 绿茶中重金属的浸出率最大; 超过80℃、40 min后, 重金属的浸出率增长趋于平缓。

关键词: 贵州; 绿茶; 重金属; 浸泡时间; 浸泡温度; 浸出率

文章编号: 1673-9078(2020)08-365-372

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2020.8.0128

Concentrations and Diffusion Characteristics of Heavy Metals in Green Tea Samples from Urban Markets in Guizhou Province

LIU Wen-zheng¹, JIA Ya-qi², LI Hai-chang³, LIU Li-ya¹, GUO Hua¹, BI Shan¹

(1. Guizhou Center for Diseases Control and Prevention, Guiyang 550004, China)

(2. Guizhou Academy of Environmental Science and Designing, Guiyang 550081, China)

(3. Guiyang Center for Disease Control and Prevention, Guiyang 550002, China)

Abstract: In order to investigate the distribution characteristics of heavy metals in tea, the green tea samples of five production and processing areas commercially available from urban markets in Guizhou Province were collected for monitoring the contents of heavy metals such as Pb, Cr, Cd, Hg, Cu, Zn, Mn, Ni and As. The effects of brewing temperature, brewing time and brewing times on heavy metal leaching rate of tea were investigated. The results were as follows: the content of Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Hg and Pb were 3.98~4.63, 320.04~526.74, 17.43~25.74, 15.00~23.15, 27.68~42.23, 1.12~1.34, 0.72~1.06, 0.11~0.13 and 1.20~1.45 mg/kg, respectively. The contents of Cr, Cd, Pb, Hg and As in green teas of five areas were all lower than national standard. The diffusion rate of heavy metals in green tea was positively correlated with the brewing time and brewing temperature ($p < 0.05$), and negatively correlated with the brewing times ($p > 0.05$). Zn and Mn were shown to have the highest diffusion rate in tea infusion after three times of brewing, which were 78.73%~87.04% and 74.87%~81.27%, respectively;

引文格式:

刘文政, 贾亚琪, 李海畅, 等. 黔产市售绿茶中重金属的含量检测及浸出规律[J]. 现代食品科技, 2020, 36(8): 365-372

LIU Wen-zheng, JIA Ya-qi, LI Hai-chang, et al. Concentrations and diffusion characteristics of heavy metals in green tea samples from urban markets in Guizhou province [J]. Modern Food Science and Technology, 2020, 36(8): 365-372

收稿日期: 2020-02-14

基金项目: 贵阳市高层次创新型青年卫生人才培养计划项目([2018]筑卫计科技合同字第023号); 贵州省疾病预防控制中心科学(青年)技术基金项目(2017-E1-2青)

作者简介: 刘文政(1988-), 男, 主管技师, 研究方向: 食品及食品相关产品分析; 共同第一作者: 贾亚琪(1991-), 女, 工程师, 研究方向: 食品安全及风险预警

通讯作者: 郭华(1978-), 女, 博士, 主任技师, 研究方向: 食品安全及风险预警

followed by Hg (32.25%~45.84%); and Ni was the lowest (7.78%~11.58%). The diffusion rate in tea infusion was ordered as: Zn>Mn>Hg>As>Cd>Pb>Cr>Cu>Ni. When the brewing temperature was 80 °C and the brewing time was 40 min, the diffusion rate of heavy metals in green tea was the largest. After 80 °C and 40 min, the diffusion rate of heavy metals increased gradually.

Key words: Guizhou; green tea; heavy metal; brewing time; brewing temperature; diffusion rate

茶叶既是很好的饮料来源, 又是我国的重要经济作物, 其卫生质量的好坏关系到我国茶叶产业的发展、茶农收益和茶客健康^[1]。重金属含量测定是茶叶卫生质量检查的一个重要方面, 也是人们关心的一个热点。贵州是我国茶叶种植大省, 由于气候、海拔等诸多方面原因, 贵州在茶叶生产要素方面有着独特的优势^[2]。近年来贵州茶叶产业发展迅速, 种植面积与产量增速显著, 遵义、铜仁、黔南、黔东南等地均已形成较成熟的茶叶产业布局^[2]。

近年来茶叶累积铜 (Cu)、锰 (Mn)、铅 (Pb)、铬 (Cr)、砷 (As)、镉 (Cd) 等金属的报道也相继出现^[3-19]。王峰等^[20]研究发现闽中某矿区县茶园茶叶中 Cr、Ni、Cu、Zn、As、Pb、Cd 含量分别为 2.04、10.96、21.72、71.75、1.44、2.26、0.03 mg/kg, 均未超出相关限量标准。周宣等^[21]报道毛尖茶叶中 Cu、Zn、Mn 含量分别为 15.35、33.87、696.00 mg/kg, 普洱茶茶叶中 Cu、Zn、Mn 含量分别为 16.02、17.13、659.41 mg/kg, 两种茶叶中 Pb 含量均未检出, 浸泡时间为 30 min、浸泡水温为 90 °C 时, 第 1 次浸泡的茶水中 Cu、Zn、Mn 的浸出率最高。方凤满等^[22]对皖南典型茶园茶叶中金属元素的富集规律进行研究, 发现嫩叶中 Mn、Cr、Cu、Zn、As、Pb、Ni 含量分别为 822.51、2.71、15.43、109.52、0.77、0.58、9.38 mg/kg, Cr 超标率为 6.70%, 其他元素均未超出相关限量标准。周静博等^[5]报道绿茶中重金属 Pb、Cu、Zn、Mn、Ni 含量分别为 0.67、2.82、59.00、604.00、5.97 mg/kg, 第 1 次浸泡的茶水中金属元素的浸出率为 49.30%~63.80%, 第 4 次浸泡的茶水中金属元素的浸出率均低于 6%, 水温宜控制在 80~90 °C, 以冲泡 3 次为宜。张洋婷等^[23]研究发现茶叶中 Cu、Mn、Pb、Hg、Cd、As 含量分别为 6.30、168.47、1.08、0.14、1.96、0.087 mg/kg, 绿茶浸出液中 6 种重金属的含量在前 30 min 均随浸泡时间的增加而增加, 重金属浸出率均随浸泡次数的增加而降低。仅见 Sofuoglu^[24]等对红茶中氟和微量元素的暴露风险评价和 Cao^[25]等对普洱茶中微量元素的生态风险研究报道。然而关于绿茶中金属元素, 尤其是铅、镉、汞、铜等重金属含量水平及其浸出特征的评价却鲜有系统研究报道。茶叶并非直接供人食用, 而是经沸水浸泡后饮用, 直接测定茶叶中重金属的含量

不足以评价茶叶对人体的健康影响, 必须同时对茶汤中重金属含量及其浸出规律作进一步考察才有意义^[2]。因此本研究对贵州主产区所生产加工的绿茶、茶汤中重金属铅 (Pb)、铬 (Cr)、镉 (Cd)、汞 (Hg)、铜 (Cu)、锌 (Zn)、锰 (Mn)、镍 (Ni) 和砷 (As) 含量进行了检测, 考察不同浸泡温度、浸泡时间、浸泡次数对其重金属浸出率的影响, 以了解其污染状况, 为人们科学健康地饮茶及茶叶的种植、加工生产和绿茶的质量安全评价提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 样品与仪器

经文献检索及现场实地调查研究决定, 选择 ZY (遵义)、TR (铜仁)、QN (黔南)、LPS (六盘水)、QXN (黔西南) 等 5 个具有代表性的生产加工地绿茶进行样品采集。样品采集于上述绿茶生产加工地所在市 (州) 的大型超市、街边茶摊及茶叶售点, 分别采集当地不同包装、不同价位且有代表性的样品, 共设置采样点 40 个, 其中 ZY、TR、QN、LPS、QXN 各 8 个采样点。采样点样品为组合样, 随机在每个采样点的不同采买点采集等质量绿茶样品, 得茶叶供试样 200 份, 其中 ZY、TR、QN、LPS、QXN 各 40 份。绿茶样品采集完成并送回实验室后, 将每个样品充分混匀后采用四分法和随机取样法取样, 取 10 g 茶叶样品, 55 °C 烘至恒重, 用不锈钢粉碎机粉碎, 过 100 目尼龙筛, 用于样品 Pb、Cr、Cd、Hg、Cu、Zn、Mn、Ni 和 As 含量的分析测定, 剩余样品装入自封袋冷藏干燥保存。

Ethos A 微波消解系统, 意大利 Milestone 公司; HWS28 型恒温水浴锅, 上海一恒科学仪器有限公司; iCAP Q 型电感耦合等离子体质谱仪, 美国赛默飞世尔有限公司; Milli-Q integral 超纯水处理系统, 美国 Millipore 公司。硝酸 (电子纯), 苏州晶锐化学股份有限公司; 过氧化氢 (优级纯), 国药集团化学试剂有限公司; 铅、铬、镉、汞、铜、锌、锰、镍和砷单元素溶液标准物质 (1000 mg/L), 国家有色金属及电子材料分析测试中心; 茶叶标准物质 (GBW10016), 国家标准物质中心; 超纯水。

1.2 样品分析

1.2.1 五个生产加工地的市售绿茶中重金属的含量测定

采用 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 微波消解法^[4]消解茶叶样品,待冷却后,将消解罐内容物转移定容。摇匀过 $0.22\ \mu\text{m}$ 水系滤膜,重金属 Pb、Cr、Cd、Hg、Cu、Zn、Mn、Ni 和 As 含量采用电感耦合等离子体质谱法测定。

1.2.2 浸泡次数对茶叶重金属浸出量的影响

分别称取 $1.00\ \text{g}$ 采自不同生产加工地的茶叶样品于一系列 $100\ \text{mL}$ 比色管内,加 $50\ \text{mL}$ $80\ ^\circ\text{C}$ 的超纯水,浸泡 $40\ \text{min}$,过滤的上清液为一浸液,滤渣为一次滤渣。将一次滤渣按上述条件进行浸泡试验,得到二浸液和二次滤渣。依此类推,得三浸液,一、二、三浸液中重金属含量采用电感耦合等离子体质谱法测定^[4]。结合茶叶中重金属含量计算浸出率,公式如下:

$$J = \frac{C_1 \times V}{C_2 \times m \times 1000} \times 100\%$$

式中, J 为茶叶中重金属的浸出率, %; C_1 为茶汤中重金属的含量, $\mu\text{g/L}$; V 为浸泡液体积, mL ; C_2 为投加的茶叶中重金属的含量, mg/kg ; m 为茶叶的质量, g 。总浸出量为三次浸泡浸出量之和。

1.2.3 浸泡温度对茶叶重金属浸出率的影响

分别称取 $1.00\ \text{g}$ 茶叶样品于一系列 $100\ \text{mL}$ 比色

管内,再分别加入 $50\ \text{mL}$ $40\ ^\circ\text{C}$ 、 $50\ ^\circ\text{C}$ 、 $60\ ^\circ\text{C}$ 、 $70\ ^\circ\text{C}$ 、 $80\ ^\circ\text{C}$ 、 $90\ ^\circ\text{C}$ 、 $100\ ^\circ\text{C}$ 的超纯水,浸泡 $40\ \text{min}$,低速离心 $10\ \text{min}$,取上清液,重金属含量采用电感耦合等离子体质谱法测定^[4]。

1.2.4 浸泡时间对茶叶重金属浸出率的影响

分别称取 $1.00\ \text{g}$ 茶叶样品于一系列 $100\ \text{mL}$ 比色管中,加入 $50\ \text{mL}$ $80\ ^\circ\text{C}$ 的超纯水,浸泡 5 、 10 、 15 、 20 、 30 、 40 、 60 、 $80\ \text{min}$,低速离心 $10\ \text{min}$,取上清液,重金属含量采用电感耦合等离子体质谱法测定^[4]。

1.3 质量控制

所有试剂均为优级纯,分析用水均由超纯水处理系统制备。测定过程中,每 10 个样品设置一个平行样,所有样品均由空白样、二次平行样和添加绿茶成分分析标准物质 (GBW 10052) 进行质量控制,二次平行样的相对偏差均小于 5% ,样品加标回收率在 $92.6\%\sim 113.8\%$,标准物质测定结果均在允许误差范围内。

1.4 数据分析

采用 SPSS 19.0、Origin 8.6 进行数据统计分析。

2 结果与讨论

2.1 茶叶样品中重金属含量

表 1 绿茶中不同重金属的含量

Table 1 Contents of heavy metals in green teas of five areas

绿茶	Cr/(mg/kg)	Mn/(mg/kg)	Ni/(mg/kg)	Cu/(mg/kg)	Zn/(mg/kg)	As/(mg/kg)	Cd/(mg/kg)	Hg/(mg/kg)	Pb/(mg/kg)
ZY	3.98 ± 0.21^b	408.73 ± 24.52^b	20.67 ± 3.18^{ab}	15.00 ± 1.64^b	32.18 ± 5.15^{ab}	1.34 ± 0.23^a	0.78 ± 0.11^{ab}	0.12 ± 0.06^a	1.37 ± 0.15^{ab}
QN	4.33 ± 0.48^{ab}	320.04 ± 16.27^c	17.43 ± 1.64^b	16.71 ± 2.97^b	28.51 ± 6.29^b	1.17 ± 0.19^a	0.85 ± 0.24^{ab}	0.11 ± 0.09^a	1.45 ± 0.27^a
TR	4.33 ± 0.62^{ab}	485.76 ± 30.48^{ab}	17.91 ± 0.95^b	17.03 ± 2.43^{ab}	27.68 ± 4.96^b	1.14 ± 0.21^a	0.92 ± 0.16^a	0.11 ± 0.07^a	1.20 ± 0.21^b
LPS	4.28 ± 0.73^{ab}	526.74 ± 46.19^a	20.41 ± 2.17^{ab}	19.18 ± 3.52^{ab}	30.83 ± 4.87^{ab}	1.12 ± 0.13^a	0.90 ± 0.13^a	0.12 ± 0.04^a	1.25 ± 0.39^b
QXN	4.63 ± 1.05^a	490.83 ± 29.06^{ab}	25.74 ± 1.39^a	23.15 ± 4.08^a	42.23 ± 5.36^a	1.14 ± 0.25^a	0.72 ± 0.26^b	0.13 ± 0.08^a	1.24 ± 0.26^b

注: 同列不同字母表示差异达到显著水平 ($p < 0.05$)。

分别测定了五个生产加工地 ZY、QN、TR、LPS、QXN 茶叶样品重金属 (Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Cd、Hg、Pb 和 As) 含量,结果见表 1。由表 1 可知,绿茶中 Cr 含量为 $3.98\sim 4.63\ \text{mg/kg}$, Mn 含量为 $320.04\sim 526.74\ \text{mg/kg}$, Ni 含量为 $17.43\sim 25.74\ \text{mg/kg}$, Cu 含量为 $15.00\sim 23.15\ \text{mg/kg}$, Zn 含量为 $27.68\sim 42.23\ \text{mg/kg}$, As 含量为 $1.12\sim 1.34\ \text{mg/kg}$, Cd 含量为 $0.72\sim 1.06\ \text{mg/kg}$, Hg 含量为 $0.11\sim 0.13\ \text{mg/kg}$, Pb 含量为 $1.20\sim 1.45\ \text{mg/kg}$ 。参照 GB 2762-2017 茶叶中 Pb 限量标准 ($\leq 5\ \text{mg/kg}$)^[26]、NY 659-2003 中 Cd ($\leq 1\ \text{mg/kg}$)、Hg ($\leq 0.3\ \text{mg/kg}$)、As ($\leq 2\ \text{mg/kg}$)、Cr ($\leq 5\ \text{mg/kg}$) 的限量标准^[27]可知,五个生产加工地的黔产

市售绿茶中 Cr、Cd、Pb、Hg 及 As 含量均低于国家标准限值。现行有关茶叶的国标中未见对 Mn、Cu、Zn 和 Ni 做出限量规定,故不予考虑。重金属的含量分布在各生产加工地绿茶中存在一定差异 (表 1),总体上看,表现为 $\text{QXN} > \text{LPS} > \text{TR} > \text{QN} > \text{ZY}$ 。在 QXN 绿茶中, Cr、Ni、Cu、Zn 和 Hg 含量最高,分别为 4.63 、 25.74 、 23.15 、 42.23 和 $0.13\ \text{mg/kg}$,而 ZY 绿茶中 Cr、Cu 和 Hg 含量均最低。QXN 绿茶 Ni、Cu、Zn 含量显著高于其它生产加工地绿茶 ($p < 0.05$),分别超出 $24.53\%\sim 47.68\%$ 、 $20.70\%\sim 54.33\%$ 、 $31.23\%\sim 52.57\%$, QXN 绿茶 Cr 和 Mn 含量显著高于 QN 和 ZY ($p < 0.05$),其显著性差异可能是由于 QXN 当地茶园土壤的某些

金属元素存在高背景值、绿茶的生产加工工艺存在差异等原因所导致的; TR 绿茶 Cd 含量显著高于 ZY、QN 和 QXN ($p<0.05$), 这与 TR 当地金属矿藏丰富、茶园土壤可能存在 Cd 污染、企业生产加工的绿茶品种不同有关。QN 绿茶 Pb 含量显著高于 TR、LPS 和

QXN($p<0.05$), 可能的原因是 QN 绿茶在生产加工时, 受到了来自当地铅锌矿区的工业污染, 而 As、Hg 含量在不同生产加工地绿茶中差异性不显著 ($p>0.05$)。茶叶中重金属的含量高低可能与该品种茶叶对重金属的富集能力强弱有关^[2]。

表 2 不同浸泡次数下重金属的浸出量

Table 2 Diffusion amounts of heavy metals under condition of different brewing times

重金属	浸泡次数	绿茶/($\mu\text{g/L}$)				
		ZY	QN	TR	LPS	QXN
Cr	一浸液	9.51 $\pm$ 0.73	10.88 $\pm$ 1.03	8.86 $\pm$ 0.62	8.71 $\pm$ 0.77	10.45 $\pm$ 0.86
	二浸液	7.07 $\pm$ 0.82	8.41 $\pm$ 0.83	7.39 $\pm$ 0.69	6.78 $\pm$ 0.81	8.89 $\pm$ 1.01
	三浸液	4.82 $\pm$ 0.58	6.78 $\pm$ 0.72	5.78 $\pm$ 0.57	4.93 $\pm$ 0.43	7.58 $\pm$ 0.63
	总浸出量	21.40 $\pm$ 1.35	26.07 $\pm$ 2.48	22.03 $\pm$ 1.76	20.43 $\pm$ 1.52	26.93 $\pm$ 2.06
Mn	一浸液	4915.31 $\pm$ 429.66	3449.30 $\pm$ 320.20	4673.43 $\pm$ 619.14	5652.04 $\pm$ 321.34	4897.05 $\pm$ 388.01
	二浸液	1090.83 $\pm$ 175.34	1135.85 $\pm$ 104.04	2531.25 $\pm$ 229.18	2160.24 $\pm$ 214.19	2397.92 $\pm$ 237.10
	三浸液	487.37 $\pm$ 46.48	693.02 $\pm$ 47.98	1238.71 $\pm$ 103.82	1075.68 $\pm$ 102.39	987.22 $\pm$ 67.52
	总浸出量	6493.51 $\pm$ 367.29	5278.18 $\pm$ 312.83	8443.4 $\pm$ 438.19	8887.96 $\pm$ 351.57	8282.19 $\pm$ 275.86
Ni	一浸液	19.36 $\pm$ 2.24	12.69 $\pm$ 1.49	13.93 $\pm$ 1.63	14.94 $\pm$ 1.62	25.63 $\pm$ 2.30
	二浸液	16.30 $\pm$ 1.59	10.34 $\pm$ 1.19	11.82 $\pm$ 1.38	11.64 $\pm$ 1.74	21.32 $\pm$ 2.05
	三浸液	12.29 $\pm$ 1.17	7.10 $\pm$ 0.68	9.18 $\pm$ 0.74	9.44 $\pm$ 0.81	16.20 $\pm$ 1.25
	总浸出量	47.95 $\pm$ 2.76	30.13 $\pm$ 2.35	34.93 $\pm$ 3.22	36.03 $\pm$ 2.96	63.15 $\pm$ 4.08
Cu	一浸液	32.07 $\pm$ 4.13	26.65 $\pm$ 3.42	31.50 $\pm$ 2.63	47.98 $\pm$ 3.19	42.83 $\pm$ 2.15
	二浸液	17.74 $\pm$ 1.81	17.12 $\pm$ 2.69	16.70 $\pm$ 2.21	18.41 $\pm$ 2.79	20.20 $\pm$ 2.19
	三浸液	11.23 $\pm$ 1.08	11.35 $\pm$ 1.47	9.21 $\pm$ 0.83	8.64 $\pm$ 0.97	10.67 $\pm$ 0.78
	总浸出量	61.03 $\pm$ 4.62	55.12 $\pm$ 3.85	57.4 $\pm$ 4.19	75.03 $\pm$ 5.48	73.7 $\pm$ 3.65
Zn	一浸液	339.45 $\pm$ 13.47	260.01 $\pm$ 18.02	287.53 $\pm$ 22.81	330.50 $\pm$ 28.17	452.70 $\pm$ 25.42
	二浸液	143.83 $\pm$ 19.70	147.50 $\pm$ 22.11	137.64 $\pm$ 22.84	158.69 $\pm$ 21.31	206.57 $\pm$ 14.80
	三浸液	66.49 $\pm$ 4.86	65.58 $\pm$ 5.93	67.62 $\pm$ 6.31	68.83 $\pm$ 4.93	96.62 $\pm$ 7.97
	总浸出量	549.78 $\pm$ 20.16	472.99 $\pm$ 19.74	492.78 $\pm$ 28.56	558.02 $\pm$ 39.82	755.89 $\pm$ 31.25
As	一浸液	3.73 $\pm$ 0.38	3.52 $\pm$ 0.41	3.70 $\pm$ 0.32	3.83 $\pm$ 0.31	3.73 $\pm$ 0.53
	二浸液	2.52 $\pm$ 0.29	2.61 $\pm$ 0.47	2.89 $\pm$ 0.41	3.21 $\pm$ 0.31	2.70 $\pm$ 0.26
	三浸液	1.52 $\pm$ 0.25	1.82 $\pm$ 0.29	2.32 $\pm$ 0.31	1.99 $\pm$ 0.14	1.77 $\pm$ 0.20
	总浸出量	7.76 $\pm$ 0.88	7.96 $\pm$ 1.14	8.91 $\pm$ 1.06	9.04 $\pm$ 1.28	8.20 $\pm$ 0.95
Cd	一浸液	2.07 $\pm$ 0.22	2.11 $\pm$ 0.19	3.65 $\pm$ 0.34	3.72 $\pm$ 0.47	2.77 $\pm$ 0.31
	二浸液	1.67 $\pm$ 0.22	1.28 $\pm$ 0.16	1.36 $\pm$ 0.34	1.40 $\pm$ 0.24	1.24 $\pm$ 0.20
	三浸液	1.16 $\pm$ 0.18	0.85 $\pm$ 0.07	0.94 $\pm$ 0.09	0.81 $\pm$ 0.07	0.82 $\pm$ 0.08
	总浸出量	4.91 $\pm$ 0.46	4.24 $\pm$ 0.29	5.95 $\pm$ 0.52	5.93 $\pm$ 0.37	4.83 $\pm$ 0.42
Hg	一浸液	0.53 $\pm$ 0.08	0.56 $\pm$ 0.07	0.52 $\pm$ 0.09	0.56 $\pm$ 0.07	0.52 $\pm$ 0.08
	二浸液	0.29 $\pm$ 0.05	0.32 $\pm$ 0.06	0.26 $\pm$ 0.05	0.26 $\pm$ 0.07	0.22 $\pm$ 0.06
	三浸液	0.14 $\pm$ 0.06	0.19 $\pm$ 0.07	0.16 $\pm$ 0.03	0.16 $\pm$ 0.04	0.15 $\pm$ 0.04
	总浸出量	0.96 $\pm$ 0.07	1.07 $\pm$ 0.11	0.94 $\pm$ 0.08	0.97 $\pm$ 0.06	0.89 $\pm$ 0.09
Pb	一浸液	3.88 $\pm$ 0.40	4.37 $\pm$ 0.35	4.04 $\pm$ 0.41	3.94 $\pm$ 0.51	4.10 $\pm$ 0.35
	二浸液	2.81 $\pm$ 0.36	2.83 $\pm$ 0.31	2.45 $\pm$ 0.27	2.49 $\pm$ 0.21	2.74 $\pm$ 0.41
	三浸液	1.84 $\pm$ 0.27	1.73 $\pm$ 0.16	1.68 $\pm$ 0.21	1.58 $\pm$ 0.24	1.37 $\pm$ 0.17
	总浸出量	8.52 $\pm$ 0.65	8.93 $\pm$ 0.72	8.17 $\pm$ 0.58	8.01 $\pm$ 0.76	8.20 $\pm$ 0.69

2.2 浸泡次数对茶叶中重金属浸出量的影响

分别选取 5 个不同生产加工地绿茶进行浸泡试验, 不同浸泡次数下绿茶重金属的浸出量见表 2。由表 2 可知, 茶汤中 Cr 的总浸出量为 20.43~26.93 $\mu\text{g/L}$, Mn 的总浸出量为 5278.18~8887.96 $\mu\text{g/L}$, Ni 的总浸出量为 30.13~63.15 $\mu\text{g/L}$, Cu 的总浸出量为 55.12~75.03 $\mu\text{g/L}$, Zn 的总浸出量为 472.99~755.89 $\mu\text{g/L}$, As 的总浸出量为 7.76~9.04 $\mu\text{g/L}$, Cd 的总浸出量为 4.24~5.95 $\mu\text{g/L}$, Hg 的总浸出量为 0.89~1.07 $\mu\text{g/L}$, Pb 的总浸出量为 8.01~8.93 $\mu\text{g/L}$ 。一浸液中各重金属的含量明显高于二浸液和三浸液, 弃去一浸液可除去茶叶中 3.34%~56.86% 的重金属, 各重金属的浸出量、浸出率均随浸泡次数的增加而减小。由表 2 可知, 五个生产加工地的绿茶经三次浸泡后, Mn 的总浸出量最高, Zn 次之, Hg 最低。五地绿茶经三次浸泡后, 重金属的总浸出量均表现为: Mn>Zn>Cu>Ni>Cr>Pb>As>Cd>Hg。马明海等^[4]研究发现, 茶叶中重金属的总浸出量表现为: Mn>Zn>Cu>Cd>Pb, 这与本文研究结果相似。这可能与茶树易选择性地从土壤中富集吸收 Mn 有关, 且 Mn、Zn 较容易从茶叶中浸出^[21]。

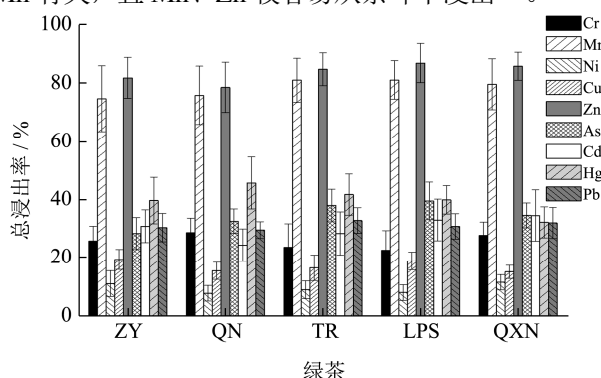


图1 三次浸泡重金属的总浸出率

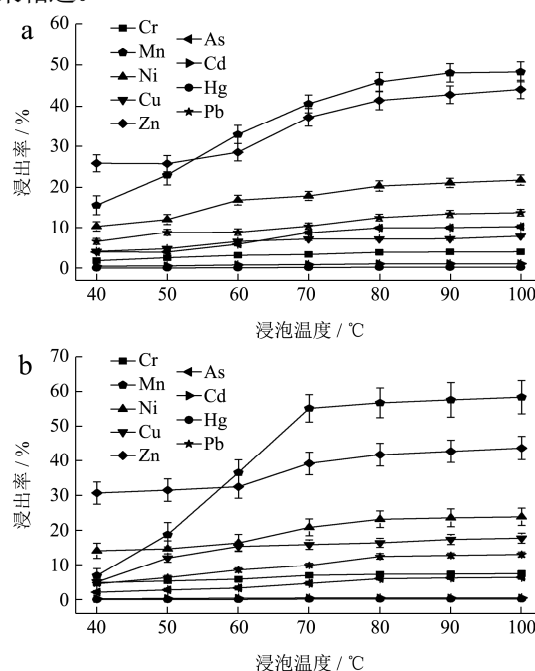
Fig.1 Total diffusion rates of heavy metals with three times brewing

不同浸泡次数下绿茶重金属的总浸出率计算结果如图 1 所示。由图 1 可知, 五个生产加工地绿茶中, LPS 绿茶三次浸泡后 Zn、Mn 的总浸出率最高, 均高达 80% 以上, 分别为 87.04% 和 81.27%, Zn、Mn 的最低总浸出率分别出现在 QN、ZY 绿茶中, 分别为 78.73%、74.87%; Hg 的最高、最低总浸出率分别出现在 QN、QXN 绿茶中, 分别为 45.84%、32.25%; As 的最高、最低总浸出率分别出现在 LPS 绿茶、ZY 绿茶中, 分别为 39.63%、28.36%; Cd 的最高、最低总浸出率分别出现在 QXN、QN 绿茶中, 分别为 34.59%、24.35%; Pb 的最高、最低总浸出率分别出现在 TR、QN 绿茶中, 分别为 32.86%、29.56%; Cr 的

最高、最低总浸出率分别出现在 QN、LPS 绿茶中, 分别为 28.69%、22.58%; Cu 的最高、最低总浸出率分别出现在 ZY、QXN 绿茶中, 分别为 19.43%、15.13%; Ni 最高、最低总浸出率分别出现在 QXN、QN 绿茶中, 分别为 11.58%、7.78%。五地绿茶经三次浸泡后, 重金属的浸出率均表现为: Zn>Mn>Hg>As>Cd>Pb>Cr>Cu>Ni。马明海等^[4]研究发现, 茶叶中重金属的浸出率表现为 Mn>Zn>Cd>Pb>Cu。张清海^[2]等也研究发现, 茶叶中不同重金属的浸出率为 Hg>As>Cu>Pb>Cd>Cr, 均与本文研究结果相似。这可能与重金属在茶叶中的赋存形态、结合方式以及茶叶的浸泡方式有关^[2]。

2.3 浸泡温度对茶叶中重金属浸出率的影响

五个生产加工地绿茶不同浸泡温度下重金属的浸出率见图 2。由图 2 可知, 五个生产加工地茶叶中重金属 (Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Cd、Hg、Pb 和 As) 的浸出率均随着浸泡温度的升高而增加, 重金属的浸出率在 50~80 $^{\circ}\text{C}$ 的浸泡温度内增长迅速, 当浸泡温度超过 80 $^{\circ}\text{C}$ 时, 各重金属浸出率的增长趋于平缓。若将 100 $^{\circ}\text{C}$ 沸水放凉至 50 $^{\circ}\text{C}$ 后, 再用于泡茶, 茶叶样品重金属 Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Cd、Hg、Pb 和 As 最高浸出率将分别减少 2.64%、49.18%、22.06%、7.23%、28.64%、1.04%、1.12%、14.50% 和 15.93%。马明海^[4]等研究发现, 茶叶经 50 $^{\circ}\text{C}$ 水浸泡后, 重金属 Pb、Cu、Zn、Cd 和 Mn 的最高浸出率可分别减少 13.36%、8.72%、51.00%、31.58% 和 40.60%, 这与本文的研究结果相近。



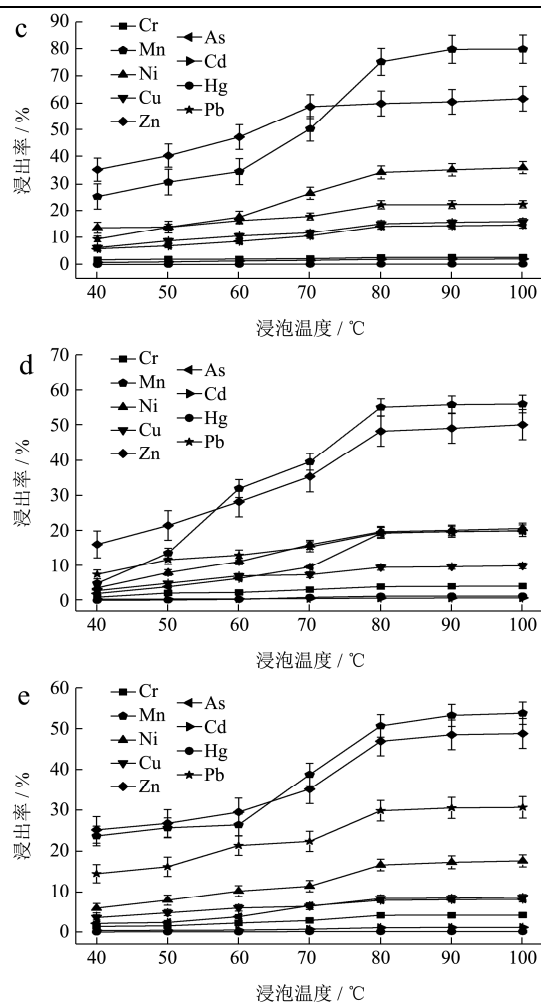


图2 不同浸泡温度下茶叶中重金属的浸出率

Fig.2 Diffusion rates of heavy metals in green teas of five areas under condition of different brewing temperature

注: a: ZY 绿茶; b: QN 绿茶; c: TR 绿茶; d: LPS 绿茶; e: QXN 绿茶。

2.4 浸泡时间对茶叶中重金属浸出率的影响

五个生产加工地茶叶不同浸泡时间下重金属的浸出率如图3所示。

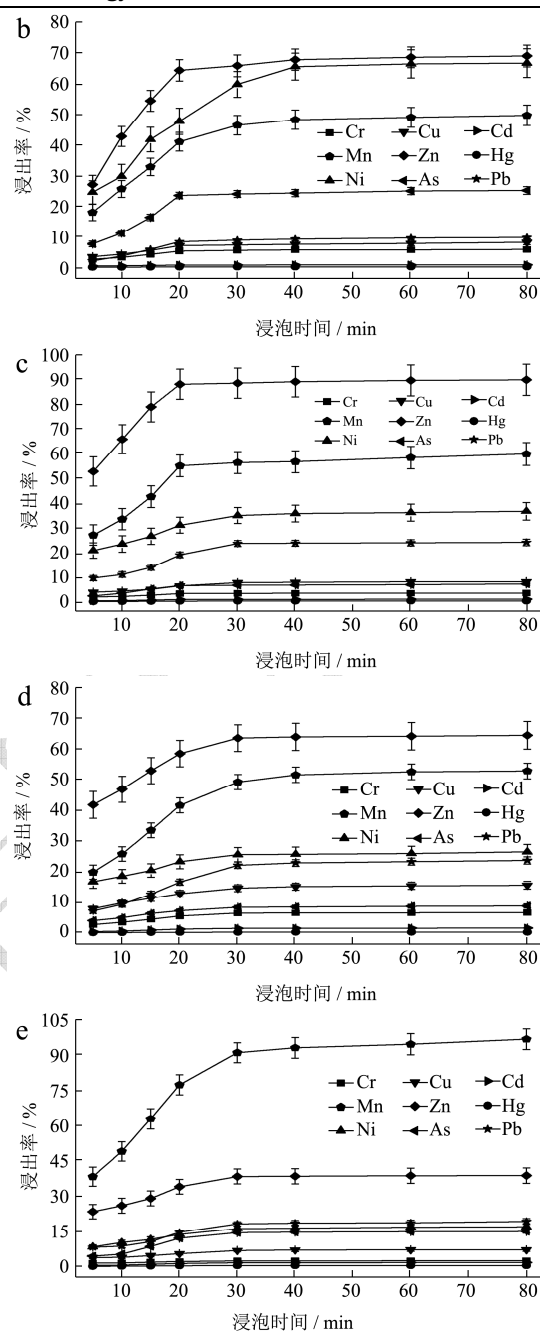
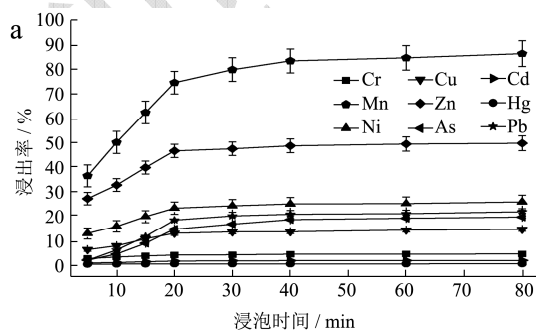


图3 不同浸泡时间下茶叶中重金属的浸出率

Fig.3 Diffusion rates of heavy metals in green teas of five areas under condition of different brewing time

注: a: ZY 绿茶; b: QN 绿茶; c: TR 绿茶; d: LPS 绿茶; e: QXN 绿茶。

由图3可知,茶叶中重金属的浸出率随浸泡时间的增加均呈升高态势。前40 min内各重金属的浸出率增速较快,当浸泡时间超过40 min,各重金属浸出率的增长渐趋平缓,这与 Malinowska^[28]等研究结果相

近。而马明海^[4]等对黄山地方茶中重金属研究发现,重金属浸出率的浸泡时间临界点为 20 min, 当浸泡时间大于 20 min 后, 浸出率的增长趋于平缓。

3 结论

3.1 绿茶中 Cr 含量为 3.98~4.63 mg/kg, Mn 含量为 320.04~526.74 mg/kg, Ni 含量为 17.43~25.74 mg/kg, Cu 含量为 15.00~23.15 mg/kg, Zn 含量为 27.68~42.23 mg/kg, As 含量为 1.12~1.34 mg/kg, Cd 含量为 0.72~1.06 mg/kg, Hg 含量为 0.11~0.13 mg/kg, Pb 含量为 1.20~1.45 mg/kg。参照 GB 2762-2012 茶叶中 Pb 限量标准、NY 659-2003 中 Cd、Hg、As、Cr 的限量标准可知,五个生产加工地市售绿茶 Cr、Cd、Pb、Hg 及 As 含量均低于国家标准限值;现行有关茶叶的国标未见对 Mn、Zn、Cu 和 Ni 做出限量规定,不予考虑。

3.2 绿茶中重金属的浸出率均随浸泡时间、浸泡温度的增加而增大,随浸泡次数的增加而减小。五个不同生产加工地的市售绿茶经三次浸泡后,浸出率 Zn、Mn 最高,分别为 78.73%~87.04%、74.87%~81.27%;Hg 次之,为 32.25%~45.84%;Ni 最低,为 7.78%~11.58%。重金属的浸出率大小次序为 Zn>Mn>Hg>As>Cd>Pb>Cr>Cu>Ni。浸泡温度为 80℃、浸泡时间为 40 min 时,绿茶中重金属的浸出率最大;超过 80℃、40 min 后,重金属的浸出率增长趋于平缓。

参考文献

- [1] 易恋,黄建安,刘仲华.普洱茶多酚与茶褐素研究进展[J].中国食物与营养,2009,12:29-31
YI Lian, HUANG Jian-an, LIU Zhong-hua. Advancement of tea polyphenols and theabrownines in Pu'er [J]. Food and Nutrition in China, 2009, 12: 29-31
- [2] 张清海,龙章波,林绍霞,等.贵州云雾茶园土壤高含量重金属和砷在茶叶中的积累与浸出特征[J].食品科学,2013,34(8):212-215
ZHANG Qing-hai, LONG Zhang-bo, LIN Shao-xia, et al. Distribution of heavy metals in soil and tea from Yunwu tea area in Guizhou province and diffusion characteristics of heavy metals in tea infusion [J]. Food Science, 2013, 34(8): 212-215
- [3] 陶泽红,张明洲,郝培应.茶叶中镉、铅、砷的浸出规律及快速测算方法研究[J].现代食品科技,2019,35(2):259-263,133
TAO Ze-hong, ZHANG Ming-zhou, HAO Pei-ying. The leaching rules and rapid measurement of cadmium, lead and arsenic in tea [J]. Modern Food Science and Technology, 2019, 35(2): 259-263, 133
- [4] 马明海,万顺利,黄民生,等.黄山地方茶中重金属浸出规律及其健康风险评价[J].食品工业科技,2015,36(20):49-52,58
MA Ming-hai, WAN Shun-li, HUANG Min-sheng, et al. Health risk assessment and extraction behavior of heavy metals in local tea of Huangshan [J]. Science and Technology of Food Industry, 2015, 36(20): 49-52, 58
- [5] 周静博,戴春岭,冯媛,等.ICP-MS 对绿茶中微量元素含量及其溶出特性的研究[J].河北工业科技,2015,32(4):359-363
ZHOU Jing-bo, DAI Chun-ling, FENG Yuan, et al. Investigation of elemental concentration and extraction rate of green tea by ICP-MS [J]. Hebei Journal Industrial Science and Technology, 2015, 32(4): 359-363
- [6] 徐晓燕,唐迪,王晶晶.镇江丘陵地区典型茶园土壤和茶叶重金属的监测与污染评价[J].湖北农业科学,2014,5(5):1041-1043
XU Xiao-yan, TANG Di, WANG Jing-jing. The monitoring and evaluation of heavy metal contents in the tea garden soil and the tea in the typical tea garden of Zhenjiang [J]. Hubei Agricultural Sciences, 2014, 5(5): 1041-1043
- [7] 郭雅玲,王果,罗丹,等.福建铁观音茶园土壤中铅、镉、砷、铬、汞、铜、氟的环境质量现状分析[J].中国生态农业学报,2011,19(3):676-681
GUO Ya-ling, WANG Guo, LUO Dan, et al. Evaluation on the environmental quality about lead, cadmium, arsenic, chromium, mercury, copper and fluorine in the soils of Tieguanyin tea plantation in Fujian province [J]. Chinese Journal of Eco-Agriculture, 2011, 19(3): 676-681
- [8] 林昕,王丽,兰珊珊,等.云南普洱茶产地微量元素的指纹溯源[J].现代食品科技,2018,34(8):231-239
LIN Xin, WANG Li, LAN Shan-shan, et al. The application of multi-element analysis to determine the geographical origin of Pu-erh tea [J]. Modern Food Science and Technology, 2018, 34(8): 231-239
- [9] 宋芳琼,张珍明,张清海,等.贵州鸟王茶茶叶中的重金属积累与浸出特征[J].广东农业科学,2013,26(22):22-23,26
SONG Fang-qiong, ZHANG Zhen-ming, ZHANG Qing-hai, et al. Heavy metal accumulation and leaching characteristics of Niaoawang tea in Guizhou [J]. Guangdong Agricultural Sciences, 2013, 26(22): 22-23, 26
- [10] Shen F, Liao R M, Ali A, et al. Spatial distribution and risk assessment of heavy metals in soil near a Pb/Zn smelter in Feng County China [J]. Ecotoxicol Environ Saf, 2017, 139: 254-262

- [11] Ding Z, Li Y, Sun Q, et al. Trace elements in soils and selected agricultural plants in the Tongling mining area of China [J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2018, 15(2): 202
- [12] Liu B, Ai S, Zhang W, et al. Assessment of the bioavailability, bioaccessibility and transfer of heavy metals in the soil-grain-human systems near a mining and smelting area in NW China [J]. Science of the Total Environment, 2017, 609: 822-829
- [13] Kim J, Kim Y S, Hyun S, et al. Influence of an iron-rich amendment on chemical lability and plant (*Raphanus sativus* L.) availability of two metallic elements (As and Pb) on mine-impacted agricultural soils [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, 23(20): 20739-20748
- [14] Zhou M, Liao B, Shu W S, et al. Pollution assessment and potential sources of heavy metals in agricultural soils around four Pb/Zn mines of Shaoguan City China [J]. Journal of Soil Contamination, 2015, 24(1): 76-89
- [15] Cao H B, Qiao L, Zhang H, et al. Exposure and risk assessment for aluminum and heavy metals in Puerh tea [J]. Science of the Total Environment, 2010, 408(14): 2777-2784
- [16] Shaheen N, Irfan N M, Khan I N, et al. Presence of heavy metals in fruits and vegetables: health risk implications in Bangladesh [J]. Chemosphere, 2016, 152: 431-438
- [17] Islam M S, Ahmed M K, Habibullah-Al-Mamun M, et al. The concentration, source and potential human health risk of heavy metals in the commonly consumed foods in Bangladesh [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2015, 122: 462-469
- [18] Du Y, Chen L, Ding P, et al. Different exposure profile of heavy metal and health risk between residents near a Pb-Zn mine and a Mn mine in Huayuan County, south China [J]. Chemosphere, 2019, 216: 352-364
- [19] Sait C S, Pinar K. An exposure and risk assessment for fluoride and trace metals in black tea [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 158: 392-400
- [20] 王峰,单睿阳,陈玉真,等.闽中某矿区县茶园土壤和茶叶重金属含量及健康风险[J].中国环境科学,2018,38(3):1064-1072
- WANG Feng, SHAN Rui-yang, CHEN Yu-zhen, et al. Concentrations and health risk assessment of heavy metals in tea garden soil and tea-leaf from a mine county in central Fujian province [J]. China Environmental Science, 2018, 38(3): 1064-1072
- [21] 周晔,蒋东云,崔林影.茶叶水中重金属铅、铜、锌、锰的浸出率试验研究[J].食品科技,2010,35(1):286-288
- ZHOU Dan, JIANG Dong-yun, CUI Lin-ying. Extraction rate test study on heavy metal of Pb, Cu, Zn, Mn in tea [J]. Food Science and Technology, 2010, 35(1): 286-288
- [22] 方凤满,王翔,林跃胜.皖南典型茶园茶叶中金属元素富集规律及其健康风险研究[J].水土保持学报,2015,29(4):229-235
- FANG Feng-man, WANG Xiang, LIN Yue-sheng. Study on enrichment patterns and health risk of metal elements of tea in typical mountainous tea garden in south Anhui [J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2015, 29(4): 229-235
- [23] 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
- ZHANG Yang-ting, MA Hong-bo, XI Yan-li, et al. Determination of heavy metals in tea and exploring the law of solvent extraction [J]. Food Research and Development, 2015, 36(22): 11-13
- [24] Sofuoglu S C, Kavcar P. An exposure and risk assessment for fluoride and trace metals in black tea [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 158(2/3): 392-400
- [25] Cao H B, Qiao L, Zhang H, et al. Exposure and risk assessment for aluminum and heavy metals in Puerh tea [J]. Science of the Total Environment, 2010, 408(14): 2777-2784
- [26] GB 2762-2017,食品安全国家标准 食品中污染物限量[S]
- GB 2762-2017, National Standards for Maximum Content of Contaminants in Food [S]
- [27] NY 659-2003,茶叶中铬、镉、汞、砷及氟化物限量[S]
- NY 659-2003, Residue Limits for Chromium, Cadmium, Mercury, Arsenic and Fluoride in Tea [S]
- [28] Malinowska E, Inkielewicz I, Czarnowski W, et al. Assessment of fluoride concentration and daily intake by human from tea and herb infusions [J]. Food and Chemical Toxicology, 2008, 46: 1005-1061