

富硒绿茶中锌、硒、铅、铝的溶出研究

徐 华^{1*}, 凌 睿¹, 高瑞峰², 高孟朝¹, 祝晨辰²

(1. 南京市食品药品监督管理局, 南京 210029; 2. 南京市产品质量监督检验院, 南京 210019)

摘 要: **目的** 研究富硒绿茶冲泡过程锌、硒、铅、铝 4 个元素的溶出, 为科学饮茶提供指导。**方法** 通过在实验室模拟茶叶冲泡过程, 采用电感耦合等离子体质谱(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)测试了不同冲泡时间和不同冲泡次数下茶汤中锌、硒、铅、铝的溶出率。**结果** 锌、硒的溶出在 30 min 内相对增长较快, 并且经 3~4 次冲泡溶出可溶出部分达 80%; 铅在 5 min 内和第 1 次冲泡溶出可溶出部分达 50%以上; 铝在整个过程溶出平稳, 总溶出率小于 10%。**结论** 锌、硒、铅、铝 4 个元素在不同冲泡时间和不同冲泡次数下溶出性不一致; 适度洗茶, 可以去除较多铅的可溶性部分, 而锌、硒损失较少; 长时间浸泡和多次冲泡后, 各元素溶出量增加较少。

关键词: 富硒绿茶; 锌; 硒; 铅; 铝; 溶出

Dissolution of zinc, selenium, lead and aluminum in selenium enriched green tea

XU Hua^{1*}, LING Rui¹, GAO Rui-Feng², GAO Meng-Chao¹, ZHU Chen-Chen²

(1. Nanjing Institute for Food and Drug Control, Nanjing 210029, China;

2. Nanjing Institute of Product Quality Inspection, Nanjing 210019, China)

ABSTRACT: Objective To study the dissolution case of zinc, selenium, lead and aluminum in the brewing process of Se-enriched green tea, in order to provide guidance for drinking tea scientifically. **Methods** Dissolution rate of zinc, selenium, lead and aluminum in tea was determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), through simulating tea brewing process in the laboratory. **Results** The dissolution of zinc and selenium relatively grew rapidly in 30 min and it was more than 80% leachable after 3 to 4 times brewing. The dissolution of lead was more than 50% leachable within 5 min and first brewing. The dissolution of aluminum was stable in the whole process, which was less than 10%. **Conclusion** At different brewing times and frequency, the dissolution of zinc, selenium, lead and aluminum are inconsistent. By washing the tea moderately, more soluble lead can be removed and less zinc and selenium be lost. After a long soak and brewing several times, the dissolution increase of the elements in tea is less.

KEY WORDS: selenium enriched green tea; zinc; selenium; lead; aluminum; dissolution

1 引 言

锌、硒属于对人体有益的微量元素, 富硒绿茶是

指富含微量元素硒的茶叶, 一般要求硒的含量在 0.25 mg/kg~4.0 mg/kg, 而茶叶中锌的含量在 20 mg/kg~25 mg/kg^[1,2]。富硒绿茶具有延缓衰老、预防

基金项目: 质检公益性行业科研专项(201410167)

Fund: Supported by the Public Welfare Research Program of AQSIQ (201410167)

*通讯作者: 徐华, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: 7232018@qq.com

*Corresponding author: XU Hua, Engineer, Nanjing Institute for Food and Drug Control, No.8, Huizhong Road, Nanjing 210029, China. E-mail: 7232018@qq.com

和抗癌、降低辐射伤害、降脂助消化等效果。中国营养学会推荐的成年人硒摄入量为 50~400 $\mu\text{g}/\text{d}$ ，锌的摄入量为 15~37 mg/d ^[3]。

电感耦合等离子体质谱(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)具有以下优点: 同时测定多种元素、检出限低、分析速度快、动态线性范围宽^[4-8]。本研究模拟了茶叶冲泡过程, 使用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)对茶汤中锌、硒、铅、铝含量进行分析, 可对科学饮茶提供指导, 同时为茶叶食品安全风险评估做有益的探索。

2 材料和方法

2.1 材料与试剂

Zn、Se、Pb、Al 单元素标准溶液分别购于国家标物中心, 浓度均为 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$; 内标溶液 Sc、Bi、Ge 分别购于国家标物中心, 浓度均为 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$; 硝酸(优级纯, 默克公司); 过氧化氢(30%)(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 试验用水为经 Milli-Q 净化系统(0.22 μm 过滤膜)过滤的超纯水; 样品为南京本地富硒绿茶。

2.2 仪器与设备

7700X 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)(安捷伦公司); MARS xpress 微波消解仪(CEM 公司); 电子天平(梅特勒公司)。

2.3 实验方法

2.3.1 样品制备

实验所用 2 个茶叶样品为南京本地产的富硒绿茶, 样品编号为 FX01、FX02。在 60 $^{\circ}\text{C}$ 条件下烘箱烘干 4 h 后粉碎备用。

2.3.2 茶叶中微量元素含量的测定

准确称取制备好的样品 0.500 g, 放入聚四氟乙烯消解罐内, 加硝酸 5.0 mL, 置于电子加热板(加温 115 $^{\circ}\text{C}$), 预消解 30 min, 待罐体冷却后补加硝酸 2.0 mL, 过氧化氢 2.0 mL, 置于微波消解仪中消解, 微波消解程序见表 1。消解结束后, 适当赶酸后将消化液转移至 50 mL 容量瓶, 用水定容至刻度, 同时做空白实验^[9]。样品和空白都需做 3 次平行实验。随后上机测试, ICP-MS 参数设置见表 2。待测元素质量数的选择按照丰度大、干扰小、灵敏度高的原则选择同位素, 综合考虑灵敏度、稳定性以及待测元素间的干扰, 最终选择: Zn(65)、Se(82)、Pb(208)、Al(27)。选择内

标元素的原则: 样品溶液中不含有该元素、与待测元素质量数接近、电离能与待测元素电离能相近、质量数接近, 所以内标选择: Ge72(Zn)、Ge72(Se)、Bi209(Pb)、Sc45(Al)^[10]。

表 1 微波消解程序

步骤	功率(W)	温度($^{\circ}\text{C}$)	升温时间(min)	保持时间(min)
1	1000	105	3	2
2	1000	130	3	5
3	1000	160	5	5
4	1000	190	5	15

表 2 ICP-MS 参数

参数	参数		
雾化器	同心雾化器	载气流量	0.78 L/min
采样深度	8 mm	稀释气流量	0.37 L/min
发射功率	1550 W	积分时间	0.3 s (Se 0.5 s)
雾化室温度	2 $^{\circ}\text{C}$	采集模式	碰撞反应池
蠕动泵转速	0.1 r/s	/	/

2.3.3 茶汤中微量元素含量的测定

2.3.3.1 冲泡时间对微量元素溶出的影响

准确称取茶叶干样 3.000 g, 加入约 45 mL 刚烧沸的水浸泡 1 min, 不挤压、倾斜尽量倒出一泡液于 50 mL 容量瓶中, 加 2.5 mL 硝酸, 并用水定容待测。同时进行浸泡 5、10、20、30、60、90、120 min 实验, 每个时间点做 3 个平行, 上机测试按表 2 参数进行^[11,12]。

2.3.3.2 冲泡次数对微量元素溶出的影响

准确称取茶叶干样 3.000 g, 加入约 45 mL 刚烧沸的水浸泡 5 min, 不挤压、倾斜尽量倒出一泡液于 50 mL 容量瓶中, 加 2.5 mL 硝酸, 并用水定容待测; 在第一泡倒出后的残渣中加入约 45 mL 刚烧沸的水浸泡 5 min, 不挤压、倾斜尽量倒出二泡液于 50 mL 容量瓶中, 加 2.5 mL 硝酸, 并用水定容待测; 再依次进行第三泡, 第四泡, 第五泡, 每次冲泡做 3 个平行, 上机测试按表 2 参数进行^[11-12]。

3 结果与讨论

3.1 茶叶中微量元素含量

样品消化好以后按设定参数上机测试, 锌、硒、

铅、铝的检测结果如表3所示。

表3 茶叶中微量元素含量($n=3$)
Table 3 The content of trace elements in tea($n=3$)

编号	FX01		FX02	
	含量(mg/kg)	加标回收(%)	含量(mg/kg)	加标回收(%)
锌	14.12	103.6	19.62	104.6
硒	0.38	93.8	0.29	95.8
铅	0.86	96.7	1.45	92.7
铝	4.85	97.3	4.35	96.3

两批茶叶微量元素的含量差异较大, 主要影响因素在于产自不同地域, 土壤、环境的不一致造成的。食品安全国家标准 GB2762-2012 中规定铅在茶叶中的限量为 5.0 mg/kg, 编号为 FX01、FX02 的两批茶叶中铅含量相对较低, 符合标准要求, 其余三个

元素的含量目前没有强制性规定。从加标回收率来看, 4 个元素的加标回收率均在 92.7%~104.6%之间, 同时每个样重复测定 3 次, RSD 均小于 3%, 说明仪器参数设置正确, 检测结果准确可信, 可正确应用于茶汤中微量元素含量的测定。

3.2 不同冲泡时间下微量元素溶出率

按 2.3.3.1 规定的处理过程提取的待测液上机测试后, 得到的含量经计算后的转化为该元素的溶出率, 并绘制出溶出率-冲泡时间的曲线图, 见图 1。

两批茶叶的微量元素溶出率与冲泡时间的关系相似, 微量营养元素锌、硒的溶出在 30 min 内相对增长较快, 30 min 后趋于稳定, 有毒有害元素铝在整个过程溶出比较平稳, 相对较低, 溶出率均在 10%以下, 而有害的铅在冲泡最初的 5 min 溶出较多, 5 min 后溶出较少, 并且与锌、硒的溶出率相比, 铅的溶出率较

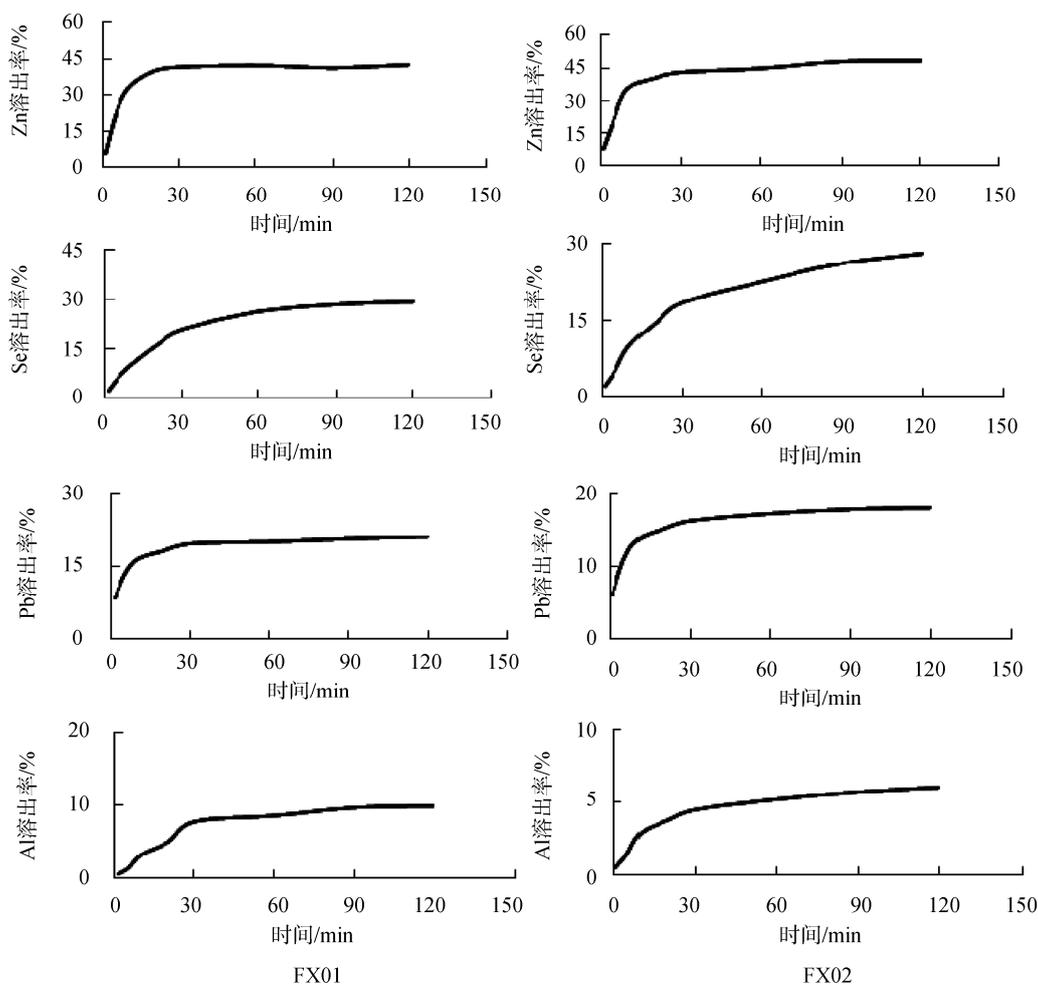


图1 微量元素溶出率-冲泡时间

Fig. 1 Trace element dissolution rate-brewing time

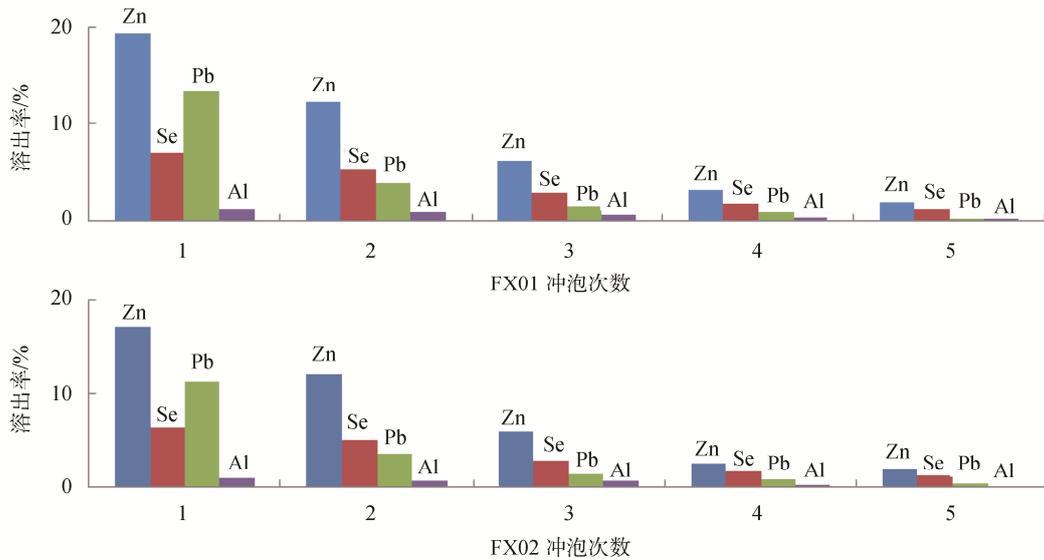


图2 微量元素溶出率-冲泡次数

Fig. 2 Trace element dissolution rate- Number of brewing

低,均在20%以下^[13]。该数据说明了科学饮茶的重要性,冲泡前洗茶步骤必不可少,但是不必长时间浸泡。洗茶可以洗出近50%可溶出的铅、锌、硒等只损失了可溶出部分的10%以内,而铝在整个过程溶出率都很低。

3.3 不同冲泡次数下微量元素溶出率

按2.3.3.2规定的处理过程提取的待测液上机测试后,得到的含量经计算后的转化为该元素的溶出率,并绘制出溶出率-冲泡次数的柱形图,见图2。

两批茶叶的微量元素溶出率与冲泡次数的关系相似,锌、硒在前3次冲泡中总计溶出了80%以上可溶出的部分,而铅在第1次冲泡中就溶出了50%以上的可溶出部分,铝在整个过程中溶出率都很低。茶叶经3~4次冲泡后,锌、硒基本都溶出,茶汤口感、色泽、香气也较淡。因此,茶叶经适度洗茶,且正常冲泡3~4次后饮用价值大幅下降。

4 结论

绿茶是人们日常生活中喜爱的饮品之一,本研究数据说明微量元素在不同冲泡时间和不同冲泡次数下的溶出情况,铅在第一次冲泡中就溶出了可溶出部分的50%以上,经过研究及查找文献认为,茶叶受到环境污染或加工环节的污染可溶出部分的铅集中在茶叶表面^[14,15]。人们在饮茶时要养成良好的饮茶

习惯,冲泡前要有必要的洗茶过程,同时也没有必要长时间的反复冲泡,因为经3~4次冲泡后口感及营养价值大幅下降。

本文使用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)同时测定茶汤中锌、硒、铅、铝含量,数据准确可靠,可对科学饮茶提供指导,同时可为引申到其他元素的溶出研究提供参考^[16],为茶叶食品安全风险评估做了有益的探索。

参考文献

- [1] 陈森漳, 河新妹. 茶叶中锌、锰含量调查[J]. 中国食品卫生杂志, 1991, (4): 50-52.
Chen SZ, He XM. Investigation of zinc, manganese content in tea [J]. Chin J Hyg, 1991, (4): 50-52.
- [2] 韩文炎, 王晓萍. 中国主要茶类锌含量的研究[J]. 中国茶叶, 1989, (2): 8-10.
Han WY, Wang XP. Research on China's major tea zinc content [J]. China Tea, 1989, (2): 8-10.
- [3] 中国营养学会. 中国居民膳食营养素参考摄入量[J]. 营养学报, 2001, 23(3): 193-196.
Chinese Nutrition Society. Chinese dietary reference intakes [J]. J Nutr, 2001, 23(3): 193-196.
- [4] 梁永利, 张立锋, 李建亭, 等. ICP-MS法测定茶叶及其浸泡液中稀土总量[J]. 分析仪器, 2014, (5): 62-66.
Liang YL, Zhang LF, Li JT, et al. Determination of total content of rare earth in tea and its soaking solution by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Anal Inst, 2014, (5):

- 62-66.
- [5] 蒋天成, 刘守廷, 罗艳, 等. 微波消解-ICP-MS 法同时测定木薯淀粉中铅、铜、镉、砷、汞的含量[J]. 化学分析计量, 2011, 20(4): 26-28, 32.
Jiang TC, Liu ST, Luo Y, *et al.* Simultaneous determination of cassava starch, copper, cadmium, lead, arsenic and mercury by ICP-MS with microwave digestion [J]. Chem Anal Meterage, 2011, 20(4): 26-28, 32.
- [6] 赵小学, 赵宗生, 王玲玲, 等. 微波 ICP-MS 联用快速测定小麦中砷、镉和铅[J]. 中国测试, 2014, 40(6): 42-44.
Zhao XX, Zhao ZS, Wang LL, *et al.* Rapid determination of As, Cd and Pb in wheat by microwave digestion combined with ICP-MS [J]. China Meas Test, 2014, 40(6): 42-44.
- [7] 张晶, 李雪影, 徐辉, 等. 电感耦合等离子体在食品分析检测中的应用[J]. 包装与食品机械, 2014, 32(5): 62-66.
Zhang J, Li XY, Xu H, *et al.* Application on detection and analysis in food by inductively coupled plasma [J]. Pack Food Mach, 2014, 32(5): 62-66.
- [8] 陈红梅, 张滨. ICP-MS 法测定茶叶中铅、铬、镉、砷、铜等重金属元素[J]. 食品安全质量检测学报, 2011, 2(4): 193-197.
Chen HM, Zhang B. Determination of lead, chromium, cadmium, arsenic, copper and other heavy metals in tea by ICP-MS [J]. J Food Saf Qual, 2011, 2(4): 193-197.
- [9] GB/T9695.20-2008 肉与肉制品 锌的测定[S].
GB/T9695.20-2008 Meat and meat products-Method for determination of zinc [S].
- [10] 胡文彦, 徐华, 余恒琳. 硫磺熏蒸前后银耳中 6 种有害金属元素的变化研究[J]. 食品工业科技, 2013, 34(3): 296-298.
Hu WY, Xu H, Yu HL. Study on the variation of harmful metals in tremella before and after sulphur fuming [J]. Sci Technol Food Ind, 2013, 34(3): 296-298.
- [11] 赵馨, 吕冰, 尚晓虹, 等. 不同浸泡条件对绿茶中铅浸出率的影响[J]. 中国食品卫生杂志, 2014, 26(3): 270-274.
Zhao X, Lv B, Shang XH, *et al.* Extraction rate of trace lead in green tea with different soaking conditions [J]. Chin J Hyg, 2014, 26(3): 270-274.
- [12] 李霄, 侯彩云, 张世湘. 茶叶冲泡中铅浸出规律研究[J]. 食品工业科技, 2005, (6): 165-166.
Li X, Hou CY, Zhang SX. Rule of lead leaching in tea brewing [J]. Sci Technol Food Ind, 2005, (6): 165-166.
- [13] 张金玲. ICP-MS 测定茶叶中硒和铅含量及其溶出特性的研究[J]. 山东饲料, 2013, (5): 211+338-338.
Zhang JL. Determination of selenium and lead in tea and its dissolve out characteristic research by ICP-MS [J]. Shandong Feed, 2013, (5): 211, 338-338.
- [14] 陈中官, 金崇伟. 茶叶铅污染来源的研究进展[J]. 广东微量元素科学, 2006, 13(6): 7-10.
Chen ZG, Jin CW. Progress tea lead contamination [J]. Guangdong Trace Elem Sci, 2006, 13(6): 7-10.
- [15] 韩文炎, 梁月荣, 杨亚军, 等. 加工过程对茶叶铅和铜污染的影响[J]. 茶叶科学, 2006, 26(2): 95-101.
Han WY, Liang YR, Yang YJ, *et al.* Effect of processing on the Pb and Cu pollution of tea [J]. J Tea Sci, 2006, 26(2): 95-101.
- [16] 党娅, 刘水英. 汉中绿茶中 6 种矿质元素含量及其溶出特性[J]. 食品科学, 2014, 35(16): 171-174.
Dang Y, Liu SY. Mineral contenes and leaching characteristics in green ten from Hanzhong [J]. Food Sci, 2014, 35(16): 171-174.

(责任编辑: 杨翠娜)

作者简介



徐 华, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测。
E-mail: 7232018@qq.com