

离子色谱法检测福鼎白茶白露茶茶水中的 7 种阴离子成分

杨华飞越, 韩景辉, 左 娟, 张 喆, 李 超, 李 斌, 安 康*

(山东第一医科大学(山东省医学科学院)公共卫生学院, 泰安 271016)

摘 要: **目的** 检测福鼎白茶白露茶茶水中 7 种阴离子含量。**方法** 25、80、100 °C 下, 用 50 mL 超纯水浸泡 30 份 1 g 样品(料水比为 1:50)5 min, 通过离子色谱法对 7 种阴离子进行测定分析。**结果** 30 份样品茶水的阴离子含量均较低, 25 °C 浸泡的茶水中, 除溴离子未检出, 其余 6 种离子浓度均显著低于 80 °C 和 100 °C ($P < 0.05$), 100 °C 浸泡的茶水的氯离子、亚硝酸根离子、磷酸二氢根离子和硫酸根离子浓度均显著高于 80 °C ($P < 0.05$)。**结论** 离子色谱法检测茶水中的 7 种阴离子方法可靠。

关键词: 白露茶; 阴离子; 温度; 离子色谱法

Determination of seven anions in Fuding white tea white dew tea by ion chromatography

YANG Hua-Fei-Yue, HAN Jing-Hui, ZUO Juan, ZHANG Zhe, LI Chao, LI Bin, AN Kang*

(School of Public Health, Shandong First Medical University & Shandong Academy of Medical Sciences, Taian 271016, China)

ABSTRACT: Objective To detect the content of 7 kinds of anions in Fuding white tea and white dew tea. **Methods** At 25 °C, 80 °C and 100 °C, 30 samples of 1 g were soaked in 50 mL ultrapure water (the ratio of material to water was 1:50) for 5 min. Seven anions were determined and analyzed by ion chromatography. **Results** The content of anions in 30 samples of tea was low. The concentration of the other 6 ions in the tea soaked at 25 °C was significantly lower than that in 80 °C and 100 °C ($P < 0.05$), except for bromine ions. The concentration of chloride ions, nitrite ions, dihydrogen phosphate ions and sulfate ions in the tea soaked at 100 °C was significantly higher than that in the tea soaked at 80 °C ($P < 0.05$). **Conclusion** The method of detecting 7 kinds of anions in tea by ion chromatography is reliable.

KEY WORDS: white dew tea; anion; temperature; ion chromatography

1 引 言

茶是中国乃至世界重要的饮料食品, 中国市场对其的主要分类有绿茶、红茶、乌龙茶(也叫青茶)、黑茶、黄

茶、白茶等 6 大类^[1]。其中白茶有许多的保健功效, 因此白茶受众越来越广, 甚至很多人萌生出冷泡茶的想法^[2,3]。福鼎白茶的白露茶在品质上往往好于其他时期采摘的茶。白露茶是白露时节采摘的茶, 这一时期的茶叶品质好, 纤

基金项目: 山东省自然科学基金项目(ZR2019MH107)、山东第一医科大学大学生科研计划课题(201901006)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of Shandong Province (ZR2019MH107), Project of Scientific Research Plan for College Students of Shandong First Medical University (201901006)

*通讯作者: 安康, 硕士, 主要研究方向为食品理化检验。E-mail: healthsmc@163.com

*Corresponding author: AN Kang, Master, No.169, Changcheng Road, Taian 271016, China. E-mail: healthsmc@163.com

维生素含量降低, 氨基酸、可溶性糖等营养成分浓度提升, 深受消费者喜爱^[4]。

茶水中除了含有茶多酚等有益分子外, 也含有对人体存在安全隐患的离子化合物^[5]。例如, 目前已知茶水中存在的氟离子在一定浓度范围内是对人体有益的, 但是超过一定的浓度会对骨骼、肝脏等带来一系列的损伤^[6,7]。不同的浸泡条件下, 茶的不同组分的溶出往往不同, 其中温度是非常重要的一个因素^[8,9]。通常人们泡茶的时候选择的水温是 100 °C 和 80 °C, 目前也已经有人开始用 25 °C 的水冲泡茶叶。所以本研究选择 100、80、25 °C 下浸泡白茶^[2,3]。离子色谱是检测离子化合物浓度的常规检测方法, 目前已经用于茶水的部分离子浓度的检测^[10,11]。但是对于福鼎白茶白露茶茶水的阴离子检测的相关报道, 目前较为罕见。为检测福鼎白茶白露茶在水温 100、80、25 °C 下浸泡的阴离子的溶出情况, 展开了本次研究, 通过离子色谱法检测 3 种温度下浸泡的茶水阴离子浓度, 从而得到温度与阴离子溶出的关系, 以期为冷泡茶的可能提供实验依据。

2 材料与方法

2.1 仪器、材料与试剂

2.1.1 样品来源

茶叶样品来自于福鼎市鼎盛茶厂新泰市代理门店金旺眉茗茶, 为福鼎白茶的基础茶种白露茶。

2.1.2 实验试剂

氟离子、氯离子、亚硝酸根离子、溴离子、硝酸根离子、磷酸二氢根离子、硫酸根离子等 7 种标准储备液(1000 mg/L, 北京历元仪器有限公司); 碳酸钠、碳酸氢钠(分析纯, 于山东德彦化工有限公司)。

2.1.3 仪器设备

EP-50 离子色谱仪(北京历元仪器有限公司); AS4A-SC 离子色谱柱(2 mm×250 mm, 13 μm); HH-8 恒温水浴锅(金坛市成辉仪器厂); AUW120D 分析天平(日本岛津公司); UPT-II-20T 台式超纯水机(成都一科仪器设备有限公司); 微量移液器(德国艾本德股份有限公司)。

2.2 实验方法

2.2.1 样品前处理

福鼎白茶白露茶叶样品准确称取 30 份, 每份样品 1.0 g, 分别加入 50 mL 100、80、25 °C 的超纯水, 浸泡 5 min, 取浸泡后的茶水溶液 2 mL 过 0.22 μm 微孔滤膜后置于冰箱内 4 °C 冷藏保存。

2.2.2 阴离子淋洗液的配制

称取 0.318 g 碳酸钠和 0.2016 g 碳酸氢钠置于 1 L 容量瓶中, 加超纯水定容至刻度线, 得到碳酸氢钠摩尔浓度为 2.4 mmol/L、碳酸钠摩尔浓度为 3.0 mmol/L 的阴离子淋洗液, 4 °C 冷藏保存。

2.2.3 混合标准应用液的配制

分别量取氟离子、氯离子、亚硝酸根离子、溴离子、硝酸根离子、磷酸二氢根离子、硫酸根离子的标准储备液各 1 mL 置于 100 mL 容量瓶中, 超纯水定容至刻度线, 得到质量浓度为 10 mg/mL 的 7 种阴离子混合标准应用液, 4 °C 冷藏保存。

2.2.4 标准曲线的配制

分别吸取混合标准应用液 1.0、2.0、5.0、10.0 mL 于 10 mL 容量瓶中, 用超纯水定容至刻度线, 配制 7 种阴离子质量浓度均为 1、2、5、10 mg/L 的混合标准溶液, 4 °C 冷藏保存。

2.2.5 色谱条件

淋洗液为 2.4 mmol/L NaHCO₃ 与 3.0 mmol/L Na₂CO₃ 混合溶液, 流速为 1.0 mL/min, 柱温为 25 °C, 样品溶液经 0.22 μm 微孔滤膜过滤后直接进样, 进样量为 100 μL。经内置电导池抑制器后, 用电导检测器检测。

2.2.6 方法学验证方法

标准曲线的线性回归方程采用最小二乘法拟合。连续检测 12 次空白样品, 计算信噪比(S/N)3:1 时的浓度为检出限。分别取 1、2、5 mg/L 的混合标准溶液检测各 3 次峰面积, 标准偏差除以算是平均数计算得到其精密度(RSD)。取 5 mg/L 的标准溶液连续进样 5 次且此后连续 5 天进样检测其峰面积, 进行计算得到日内精密度和日间精密度。取 5 mL 标准应用液加入到 5 mL 样品溶液中, 进行检测, 得到数值减去样品阴离子浓度后与 5 mg/L 对应的峰面积的比值即为加标回收率。

2.2.7 数据整理与统计

使用 SPSS 22.0 软件对数据进行处理, 结果用平均值±标准差标识, 采用方差分析对实验结果的平均值进行比较分析, $P<0.05$ 为差异有统计学意义。

3 结果与分析

3.1 方法学验证

各阴离子的线性范围和回归方程见表 1, 方法学验证结果见表 2。

表 1 各阴离子的线性范围和回归方程
Table 1 Linear range and regression equation of anions

项目名称	回归方程	<i>r</i>
氟离子	$Y=746.24X+226.93$	0.9998
氯离子	$Y=719.02X+269.74$	0.9991
亚硝酸根离子	$Y=247.78X+36.992$	0.9997
溴离子	$Y=190.1X+11.881$	0.9992
硝酸根离子	$Y=264.61X+20.753$	0.9996
磷酸二氢根离子	$Y=78.321X+16.424$	0.9994
硫酸根离子	$Y=338.71X+119.61$	0.9990

3.2 样品检测结果

样品检测色谱图见图 1, 各阴离子色谱峰分离明显, 峰形良好。30 件样品检测结果见表 3, 经方差分析, 25 ℃ 浸泡的茶水中, 除溴离子未检出, 其余 6 种离子浓度均显著低于 80 ℃和 100 ℃($P<0.05$), 100 ℃浸泡的茶水的氯离子、亚硝酸根离子、磷酸二氢根离子和硫酸根离子浓度均显著高于 80 ℃($P<0.05$)。

4 结论与讨论

本研究运用离子色谱法对 7 种常见阴离子进行定量分析, 从色谱图上看, 各阴离子色谱峰分离明显, 峰形良好。经方法学验证, 其检出限、标准曲线法定量、灵敏度和准确度与之前文献中关于茶水阴离子检测方法的参数相

近^[10,11], 说明离子色谱法满足福鼎白茶白露茶茶水阴离子浓度检测的需求。

从检验结果上看, 茶水中的氟离子等阴离子的浓度已经超过生活饮用水的氟化物限量值, 存在一定的风险, 但是考虑其每日饮用不会太高, 故而该风险相对较低^[12,13]。由于每天人体的氟摄入来源广泛, 因此建议每天饮茶量在 10 g 左右。硝酸盐和亚硝酸盐检测结果较低, 安全风险极小。溴化物具有对人类具有基因诱变致癌作用, 且溴离子本不应出现在茶叶浸出物中, 检测结果并未有溴离子存在, 说明未受到溴化物污染^[15]。硝酸盐和亚硝酸盐对人体具有急性中毒和致癌作用, 但浓度很低, 对人体影响小。在水温 100、80、25 ℃下浸泡的阴离子的溶出情况可见, 25 ℃浸泡的茶水中, 除溴离子未检出, 其余 6 种离子浓度均显著低于 80 ℃和 100 ℃($P<0.05$), 100 ℃浸泡的

表 2 方法学验证结果
Table 2 Methodology validation results

项目名称	检出限/(mg/L)	加标回收率/%	RSD/%	RSD/%(日内)	RSD/%(日间)
氟离子	0.0184	93.48	1.76	3.43	5.72
氯离子	0.0194	96.81	1.92	3.85	6.33
硝酸根离子	0.0342	93.83	1.62	3.25	6.03
溴离子	0.0179	103.27	1.59	3.07	5.67
亚硝酸根离子	0.0421	109.39	1.79	2.96	5.87
磷酸二氢根离子	0.0523	98.62	1.67	3.13	5.76
硫酸根离子	0.0386	95.43	1.65	3.17	5.73

表 3 样品检测结果($n=10$)
Table 3 Sample test results ($n=10$)

	氟离子/(mg/L)	氯离子/(mg/L)	亚硝酸根/(mg/L)	溴离子/(mg/L)	硝酸根/(mg/L)	磷酸二氢根/(mg/L)	硫酸根/(mg/L)	阴离子总和/(mg/L)
100 ℃	6.988±0.131 [*]	5.823±0.152 [*]	0.041±0.003 [*]	未检出	0.174±0.016 [*]	42.099±0.138 [*]	9.848±0.094 [*]	64.973±0.262 [*]
80 ℃	5.341±0.126 [*]	3.525±0.115 ^{*#}	0.012±0.002 ^{*#}	未检出	0.144±0.009 [*]	19.880±0.111 ^{*#}	5.666±0.127 ^{*#}	34.568±0.240 ^{*#}
25 ℃	1.456±0.083 [#]	1.735±0.074 [#]	未检出	未检出	0.043±0.001 ^{*#}	6.877±0.099 ^{*#}	2.080±0.057 ^{*#}	12.191±0.159 ^{*#}

注: ^{*}VS 25 ℃, $P<0.05$, [#]VS 100 ℃, $P<0.05$ 。

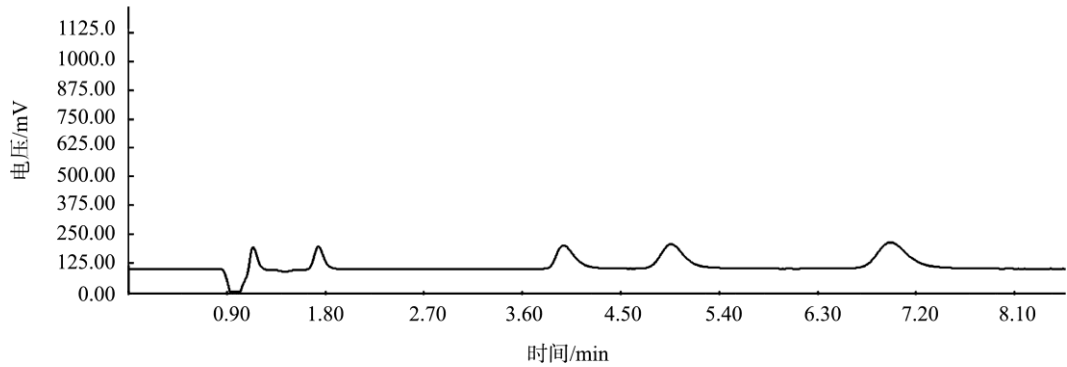


图 1 样品色谱图
Fig.1 Sample chromatogram

茶水的氯离子、亚硝酸根离子、磷酸二氢根离子和硫酸根离子浓度均显著高于 80 °C ($P < 0.05$)。这符合阴离子化合物溶出动力学规律, 与之前茶功能性成分溶出试验的结果相同^[8], 也就是温度越高, 溶出的效率越高^[16]。25 °C 冷泡茶可以有效降低有害因素的溶出, 并具有其独特的风味, 适合福鼎白茶白露茶的冲泡^[2,14]。

综上所述, 离子色谱法检测茶水中的 7 种阴离子方法可靠, 80 °C 浸泡白露茶溶出的有害阴离子少于 100 °C, 25 °C 冷泡茶可以有效减少阴离子的溶出, 建议使用低温泡茶的方法降低茶水有害阴离子的含量。

参考文献

- [1] 罗贤静丽. 六大茶类化学判别方法研究[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2015.
Luo XJL. Study on chemical identification method of six types of tea [D]. Heifei: Anhui Agricultural University, 2015.
- [2] 尹鹏. 冷泡茶研究进展[J]. 湖南农业科学, 2017, (1): 115–118.
Yin P. Research progress of cold tea making [J]. Hunan Agric Sci, 2017, (1): 115–118.
- [3] 严寒, 朱印, 穆冰, 等. 不同类型的福鼎白茶中挥发性萜类化合物的对映体分布[J]. 食品科学, 2019, 40(24): 193–200.
Yan H, Zhu Y, Mu B, et al. Enantiomeric distribution of volatile terpenoids in different types of fuding white teas [J]. Food Sci, 2019, 40(24): 193–200.
- [4] 单武雄, 肖润林, 王久荣, 等. 遮光对丘陵茶园白露毛尖茶产量和品质的影响[J]. 农业现代化研究, 2010, 31(3): 368–372.
Shan WX, Xiao RL, Wang JR, et al. The effect of shading on the yield and quality of white dew maojian tea in hilly tea garden [J]. Res Agric Mod, 2010, 31(3): 368–372.
- [5] Zhang JJ, Wei XH, Dai WD, et al. Study of enrichment difference of 64 elements among white tea subtypes and tea leaves of different maturity using inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Food Res Int, 2019, 126: 10865.
- [6] 徐淋. 染氟大鼠肝脏、成骨组织及大鼠原代成骨细胞中 LC3A、Becin-1、Bcl-2、Bax 的表达及对成骨细胞损伤机制研究[D]. 贵阳: 贵州医科大学, 2017.
Xu L. Expression of LC3A, Becin-1, Bcl-2 and Bax in the liver and bone of rats treated by fluorine and injury mechanism in osteoblasts [D]. Guiyang: Guizhou Medical University, 2017.
- [7] 安康, 张元宇, 魏亚男, 等. DON 毒素与氟对大鼠骨及关节软骨的损伤作用[J]. 中国地方病防治杂志, 2016, 31(11): 1201–1204.
An K, Zhang YY, Wei YN, et al. Experimental observation of articular cartilage impairment of rats by deoxynivalenol and fluorine [J]. Chin J Ctrl Endem Dis, 2016, 31(11): 1201–1204.
- [8] 陶梦婷, 张瑾, 杨梦莹, 等. 3 种安徽名茶功能性成分浸出条件及茶渣资源化研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(2): 368–374.
Tao MT, Zhang J, Yang MY, et al. Study on extraction conditions of functional ingredients of 3 famous Anhui teas and residue of tea residues [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(2): 368–374.
- [9] 韩延超, 陈杭君, 郇海燕, 等. 冲泡条件对西湖龙井抗氧化特性的影响及相关性分析[J]. 中国食品学报, 2018, 18(10): 128–136.
Han YC, Chen HJ, Gao HY, et al. Effect of foaming conditions on antioxidant properties of Xihu Longjing Tea and its correlation analysis [J]. Chin J Food, 2018, 18(10): 128–136.
- [10] 刘峰, 薛超, 邓叶延, 等. 扩散吸收提取-离子色谱法测定茶叶中氟含量[J]. 检验检疫学刊, 2020, 30(1): 15–17.
Liu F, Xue C, Deng YY, et al. Determination of fluorine in tea by diffusion absorption extraction ion chromatography [J]. J Insp Quar, 2020, 30(1): 15–17.
- [11] 郑远利, 范伢, 穆凯艳, 等. 固相萃取-离子色谱法测定茶叶中的阴离子[J]. 食品研究与开发, 2016, 37(2): 110–113.
Zheng YL, Fan Y, Mu KY, et al. Determination of anions in tea by solid phase extraction ion chromatography [J]. Food Res Dev, 2016, 37(2): 110–113.
- [12] 汪宁, 戚平, 陈羽中, 等. 生活饮用水氟化物的测定及健康风险分析[J]. 轻工科技, 2019, 35(5): 26–27.
Wang N, Qi P, Chen YZ, et al. Determination and health risk analysis of fluoride in drinking water [J]. Light Ind Sci Technol, 2019, 35(5): 26–27.
- [13] 管曦, 杨江帆, 谢向英, 等. 基于 CKB 数据的中国茶叶消费行为研究[J]. 茶叶科学, 2018, 38(3): 287–295.
Guan X, Yang JF, Xie XY, et al. Study on tea consumption behavior in China based on CKB data [J]. J Tea Sci, 2018, 38(3): 287–295.
- [14] 刘淑媚. 冷泡茶的研究现状与进展[J]. 广东茶业, 2016, (3): 12–14.
Liu SM. Research status and development of cold tea making [J]. Guangdong Tea, 2016, (3): 12–14.
- [15] 严汉林, 严啸威, 李严宽. 常用饮用水消毒剂比较及其消毒副产物的分析与控制[J]. 四川环境, 2013, 32(3): 129–135.
Yan HL, Yan XW, Li YK. Comparison of common disinfectants for drinking water and analysis and control of disinfection by-products [J]. Sichuan Environ, 2013, 32(3): 129–135.
- [16] 刘锐. 浸泡温度对不同茶叶中重金属浸出的影响分析[J]. 昆明学院学报, 2017, 39(3): 43–48.
Liu Y. Analysis of the influence of soaking temperature on the leaching of heavy metals in different teas [J]. J Kunming Univ, 2017, 39(3): 43–48.

(责任编辑: 王 欣)

作者简介



杨华飞越, 主要研究方向为食品理化检验技术。

E-mail: 371063345@qq.com



安康, 硕士, 助教, 主要研究方向为食品理化检验。

E-mail: healthtsmc@163.com