

茶叶中重金属铅、镉的研究进展

向素雯^{1,2}, 刘素纯^{1,2,*}

(1. 湖南农业大学食品科学技术学院, 湖南长沙 410128;

2. 食品科学与生物技术湖南省重点实验室, 湖南长沙 410128)

摘要: 茶在我国具有悠久的历史,也是我国人们在日常生活中的最常饮用的饮料,因此茶叶的质量安全问题需要得到重视。本文主要阐述重金属铅、镉污染对茶叶影响及对茶叶中重金属铅、镉的检测技术进行了较全面的综述,为进一步研究提供理论依据。

关键词: 茶叶, 重金属, 铅镉污染, 检测技术

Research progress in heavy metal of Plumbum and Cadmium in tea

XIANG Su-wen^{1,2}, LIU Su-chun^{1,2,*}

(1. College of Food Science and Technology Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China;

2. Hunan Key Laboratories of Food Science and Biotechnology, Changsha 410128, China)

Abstract: Tea is the most popular drink in daily life and it has a long history in China. So the quality and safety of tea must be taken seriously. This paper mainly summarized the effect of heavy metal plumbum and cadmium's pollution on tea and overviewed the detection technologies about plumbum and cadmium. This paper can provide a foundation for further study.

Key words: tea; heavy metal; Plumbum and Cadmium pollution; detection technology

中图分类号: TS272

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2015)15-0386-04

doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2015.15.073

茶叶是中国人的主要饮料之一,中国有 5000 多年的栽茶史,是茶的故乡,种茶、制茶、喝茶的历史源远流长。我国民间一直流传着这样一句谚语:“清晨一杯茶,饿死卖药人”,可见茶的保健功效^[1]非同一般。直到上世纪 90 年代以前,茶叶中重金属铅等含量较低。据韩文炎等^[2]报道,1989 年第一届中国农业博览会的名优茶样品,铅含量在痕量~4.1 mg/kg 之间,平均值和中值分别为 0.70 mg/kg 和 0.44 mg/kg,超过原国家标准 2 mg/kg 的茶样为 4.8%。

近年来随着现代工业飞速发展,在造福人类的同时,也使得大气和土壤污染加重,直接影响是使茶叶中重金属铅、镉含量超标危及人们的身体健康,因此对茶叶中重金属铅、镉的污染情况调查显得尤为重要。

1 重金属铅、镉对茶叶影响

土壤被重金属污染^[3]后,会使茶树的生长发育受阻,使茶叶呈棕色、叶片褪绿,表现出严重缺铁症状并且使茶树生长缓慢,产量明显下降^[4]。据报道^[5]铅、镉元素在茶树体内由高到低的分布秩序为:吸收根 > 嫩茎 > 成熟叶片 > 新梢(一芽两叶);茶树各部位(吸收根、嫩茎、成熟叶片)铅、镉含量与土壤铅、镉间有明显的正相关关系;复合污染下,镉对吸收根、

嫩茎、春茶、夏茶累积铅具有协同作用,铅对吸收根累积镉具有协同作用,对茶树其他部位累积镉具有拮抗作用。

1.1 污染途径

铅、镉是环境中重要的有毒金属污染物,近年被越来越多地应用于各个领域,空气、水体、土壤中不同程度受到污染^[6]。茶叶中重金属铅的污染来源^[7]主要包括:一是土壤基质中的铅、镉含量高,由于化肥施用量的增大^[8],重金属在土壤中的长期积累可改变其在土壤中的存在形态和生物有效性^[9],同时使得土壤中的铅、镉易被茶树根系所吸收;二是茶园周围大气中的铅浓度增高,这和汽车量的增加有密切关系,汽车排放出的尾气中含有大量的铅^[10],构成茶园中茶树的污染;三是茶叶加工机械中含有的铅在茶叶加工过程中转移到茶叶上^[11]。

1.2 茶叶中重金属铅、镉对人体危害

据研究没有喝完或放得时间较长的茶水暴露在空气中,茶叶中的茶多酚与茶锈中的金属元素就会发生氧化,形成茶垢,附着在杯子内壁,而“茶垢”就是危害人体健康的罪魁祸首。茶垢中含有镉、铅、汞、砷等有毒重金属物质,这些物质进入人们的消化

收稿日期:2014-11-24

作者简介:向素雯(1989-),女,研究生在读,研究方向:食品卫生控制,E-mail:10031184@qq.com。

* 通讯作者:刘素纯(1966-),女,博士,教授,研究方向:食品质量与安全控制,E-mail:liusuchun@163.com。

系统,与食物中的蛋白质、脂肪酸、维生素等相结合,不仅阻碍了人体对这些营养素的吸收和消化,还会使肠胃等器官受到损害^[12]。此外,经常不清洗的茶杯,还留有更多水垢,其中也含有大量的重金属,重金属的污染范围广、持续时间长、污染隐蔽性、无法被生物降解,并可能通过食物链不断地在生物体内富集,甚至可转化为毒害性更大的甲基化合物,对食物链中某些生物产生毒害,或最终在人体内蓄积对健康极为不利。众所周知,1931年日本富山发生的“痛痛病”就是由于镉中毒引起的。

2 茶叶中重金属铅、镉的检测技术及应用

2.1 样品的预处理

预处理一般是除去茶叶中的有机成分,保留包括所需检测的重金属元素在内的无机成分,方法主要包括传统的灰化法,消化法及微波消解法^[13-15],酸提取法和悬浮液直接进样法等^[16],样品前处理技术不断发展,还有如激光溅射技术和超声辅助技术等。

2.2 原子吸收光谱法 (Atomic Absorption Spectroscopy, AAS) 在茶叶重金属去铅、镉检测中的应用

原子吸收光谱分析是基于从光源辐射出待测元素的特征光波,通过样品的蒸汽时,被蒸汽中待测元素的基态原子所吸收,由辐射光波强度减弱的程度,可以求出样品中待测元素的含量。原子吸收光谱法已广泛应用于各个领域,具有分析项目多、速度快、准确度高、检出限低、选择性好、抗干扰能力强和用样量少等特点^[17-18]。原子吸收光谱法主要包括:火焰原子吸收光谱法 (FAAS) 和石墨炉原子吸收光谱法 (GFAAS)。

火焰原子吸收光谱法具有灵敏度较高,费用相对较低,易实现在线分析等有点。是测定铅、镉的常用方法。但对铅、镉含量较低的样品,其检测限一般难以满足分析的要求,难以实现直接测定,需要样品的分离富集。

石墨炉原子吸收光谱法应用较多^[19-22],镉低温易挥发,原子化温度较低,测定时灰化温度一般不能超过 300 °C。测定时一般采用磷酸二氢铵作基本改进剂来提高镉的稳定性,操作简单,灵敏度高,有较好的精密度和准确度。张艳钧等^[23]采用微波消解样品,石墨炉原子吸收法测定茶叶中铅、镉等元素,选择磷酸铵作为基体改进剂,根据标准曲线得到铅的特征量为 13 pg,检出限为 8 pg,镉的特征量为 0.5 pg,检出限为 0.4 pg。对茶叶样品进行测定并做加标回收实验,连续测定茶叶样品 6 次,统计相对标准偏差为铅 4.8%、镉 4.6%。根据研究结果提出一种快速、灵敏、准确测定茶叶中铅镉等的分析方法。

2.3 电化学法在茶叶重金属铅、镉检测中的应用

电化学法^[24]是根据电极与水样接触后引起氧化还原反应,其电流的变化与有机物的浓度相关,间接测量出 COD(化学需氧量)值。电化学法有包括伏安分析法、离子选择性电极法、极谱分析法及电位溶出法等。该类分析仪主要有二种技术原理:羟基及臭氧氧化-电化学测量法和臭氧氧化-电化学测量法。

电化学法灵敏度高、准确度高,测量范围宽,仪器设备简单,价格低廉,容易实现自动化,但条件苛刻,测定结果重现性差。目前镉测定中主要的电化学方法有溶出伏安法和极谱法。

杨兰增等^[25]采用微波消解结合同位镀汞阳极溶出伏安法,对于茶叶中的铅、镉等进行同时测定,根据微波消解-溶出伏安法对于茶叶中铅、镉等的测定结果,与原子吸收光谱法对于铅、镉等测定结果相比,表明微波消解-溶出伏安法不仅测定方法简便、快速,并且测定过程中具有较高的灵敏度以及较好选择性、可靠性等特征,具有突出的实际检测应用价值。

由于方波溶出伏安法^[26]是测定痕量金属离子的一种高灵敏度的电化学方法,赵广英等^[27]对方波溶出伏安法检测茶叶中铅的 5 种常用(茶叶)样品前处理方法进行比较,结果表明微波消解是 5 种常用茶叶样品前处理方法中最适用方波溶出伏安法快速测定痕量铅的方法。

2.4 电感耦合等离子体质谱法 (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS) 在茶叶重金属检测中的应用

电感耦合等离子体质谱法^[28]是以电感耦合等离子体为离子源,以质谱计进行检测的无机多元素分析技术。ICP-MS 具有灵敏度高、背景低、检出限低 10×10^{-15} g/g(ppq)、线性范围宽 $10^8 \sim 10^9$ 、干扰少,图谱简单,210 条单电荷离子线、分析精密度高等特点。鲁照玲等^[29]采用湿法和微波消解在不同条件下对茶叶进行前处理,对不同方法消除茶叶中有机碳的效果进行了研究^[30],并通过 GBW10016 茶叶标准物质中 Pb、Cd 等重金属分析结果的验证,建立了茶叶基体中 6 种重金属定量适宜的前处理方法和电感耦合等离子体质谱定量测定方法。陈红梅等^[31]建立了微波消解茶叶样品,ICP-MS 测定茶叶中铅、镉等多种重金属的方法,该方法消解快速,污染损失少,且可多种元素同时测定,操作简便快速,灵敏度高,准确度好。

2.5 原子荧光光谱法 (Atomic fluorescence spectroscopy, AFS) 在茶叶重金属检测中的应用

定量分析应用于冶金、地质、医药和环境保护部门中痕量元素的测量。元素有各自的特征原子荧光光谱,根据记录的荧光谱线可判断哪些元素存在。原子荧光光谱法具有设备简单、各元素相互之间的光谱干扰少和多元素可以同时测定等优点,是一种有潜力的痕量分析方法。今后的任务是发展新的光源和寻找更理想的原子化器。

因为茶叶中的重金属是通过水和土壤在整个生长过程中逐步渗入的,并不存在于表面,所以不能通过水洗、浸泡等方法来减少。原子荧光光谱法测定茶叶中的铅,简便,稳定性好,此方法可以满足科研和环境监测分析的需要。陈兴利^[32]探讨茶叶中镉的蒸气发生-原子荧光光谱法于样品处理前期离线进行基体分离,干扰消除彻底,利用优化镉蒸气发生体系,操作简便,设备简单,用于实际样品测定,方法准确可靠。丁宇清^[33]采用微波消解-原子荧光光谱法

测定茶叶中铅的含量,充分利用此两种仪器的消化容易、用酸量小、谱线简单、光谱干扰少的特点,取得了较好的精密度和准确度。董正荣等^[34]采用硝酸-高氯酸混合酸消解试样,加入盐酸、草酸、铁氰化钾及2%的盐酸作为载流介质;用氢化物-原子荧光光谱法测定茶叶中铅,线性范围为0.037~80 ng/mL,检出限为0.021 ng/mL。证明该方法是一种灵敏度高、线性范围宽、检出限低、干扰少、操作简单的方法。

2.6 毛细管离子分析法 (Capillary Ion Analysis, CIA) 在茶叶重金属检测中的运用

毛细管电泳(CE)是一种高效分离技术,具有独特的优势^[35]。CE有多种模式,毛细管离子分析法(CIA)是用于小分子离子分析的一种新模式。舒友琴等^[36]用毛细管离子分析法测定茶叶中的铅、镉等五种元素,在10 mmol/L咪唑,10 mmol/L α -羟基乙酸, pH4.0的电泳介质中,离子在10 min内得到了分离,用间接紫外法检测,以外标法定量,元素的线性关系良好,相关系数为0.9973~0.9997,平均回收率在96.4%~104.2%之间,相对平均偏差为2.1%~3.3%,检测限为0.02~0.2 μ mg/mL。此方法快速简便、准确度高、测定成本低。

2.7 电感耦合等离子体原子发射光谱法 (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry, ICP - AES) 在茶叶重金属检测中的应用

电感耦合等离子体原子发射光谱法是近几十年发展起来的一种新的分析技术,具有灵敏度高、稳定性好、线性范围宽及同时测定或顺序测定多元素等优点。傅明等^[37]研究了用微波消解前处理样品,ICP-AES法同时测定茶叶中铅、镉、铁、锌、硒等12个元素含量的方法,并对样品前处理、酸度及茶叶中共存元素干扰的影响等因素进行了探讨,该方法的回收率在84.5%~115%之间,精密度RSD均小于9%,该方法能满足茶叶测定要求。

2.8 分光光度法在茶叶检测中的应用

分光光度法所需仪器常见,测定成本低,方法简单,稳定性好。不足之处是对低含量的重金属检测达不到要求,且测定中有时需要使用有机溶剂,操作繁琐。

李方等^[38]利用分光光度法,将四(4-磺酸苯基)吡啶与Pb(II)、镉(II)等形成稳定的络合物,实现了样品中干扰离子的分离以及痕量Pb(II)、镉(II)等的富集和相互分离。该法简便、易操作、不需使用大量有毒有机试剂及具有选择性吸附的巯基棉富集分离法,用于茶叶测定重金属可以获得良好的结果。

2.9 高效液相色谱法 (High Performance Liquid Chromatography, HPLC) 在茶叶重金属检测中的应用

近几年来高效液相色谱法在无机分析中的应用研究取得了迅速发展,痕量金属离子与有机试剂形成稳定的有色络合物,用高效液相色谱分离,紫外-可见光度检测器测定金属离子,克服了光度分析选择性差的缺点,可实现多元素同时测定,方法简便^[39]。至目

前为止还未见报道用高效液相色谱法检测茶叶中的铅、镉,但该方法简便易操作,发展前景广阔。

2.10 茶叶重金属铅速测仪在茶叶重金属检测中的应用

茶叶安全速测仪检测成本低、方法简便,并且结果与实验室方法具有良好的相关性,适用于基层监测和生产单位质控使用。基层工商和卫生等部门通过现场监测可对我国城乡普遍存在的大量小规模、零散的茶叶店进行监控,同时茶叶生产经营单位通过自律自检也可有效地减少问题茶、垃圾茶的流通,从而为茶叶消费者身体健康提供了有力的保障。

3 展望

随着人们生活水平的不断提高,人们在日益关注茶叶营养成分的同时,也开始重视茶叶中微量的有害重金属铅、镉的含量状况。综上所述的几种检测方法:

火焰原子吸收法操作简单、分析速度快、测定高浓度元素时干扰小、信号稳定;石墨炉原子吸收法灵敏、准确、选择性好,但基本干扰严重,不适合多种元素分析;电感耦合等离子体质谱法灵敏度高,选择性好,能同时分析多种元素,但价格昂贵,易受污染。几种主要方法各有利弊,我们在寻找更理想的检测方法的同时,也为了减轻科研工作者繁重的检测任务,更应该采取必要的防护措施,改善土壤及水质,从根本上减少重金属铅、镉对茶树的污染。让高品质的茶叶走向世界,把我国的茶文化发扬光大。

参考文献

- [1] 陈宗懋,甄永苏编.茶叶的保健功能[M].北京:科学出版社,2014:308.
- [2] 韩文炎,韩国柱,蔡雪雄.茶叶铅含量现状及其控制技术研究进展[J].中国茶叶,2008(3):16-18.
- [3] 陈宗懋,庄雪岚编.无公害茶园农药安全使用技术[M].北京:金盾出版社,2002.
- [4] 高舸.茶叶中有害元素As、Ba、Cd、Pb的卫生学研究[J].中国食品卫生杂志,2001,13(1):12-14.
- [5] 兰海霞,夏建国.川西蒙山茶树中铅、镉元素的吸收累积特性[J].农业环境科学学报,2008,27(3):1077-1083.
- [6] 王德铭.水环境污染及其毒理反应系统的研究进展[J].水科学进展,1997,8(4):360-362.
- [7] 石春华,虞轶俊编.茶叶无公害生产技术[M].北京:中国农业出版社,2002.
- [8] 张勇,宋明顺.我国茶叶质量安全标准问题的探讨[J].浙江农业科学,2001(6):348.
- [9] 王融初.略论茶叶绿色食品与无公害茶园技术调控[J].茶叶通讯,1996(4):2-5.
- [10] 石元值,马立峰,韩文炎,等.汽车尾气对茶园土壤和茶叶中铅、铜、镉元素含量的影响[J].茶叶,2001,27(4):21-24.
- [11] 胡留杰,周正科.茶叶中重金属的含量现状及其控制对策[J].南方农业,2010(7):89-92.
- [12] 陈宗懋,吴洵.关于茶叶中的铅含量问题[J].中国茶叶,2000,22(5):3.
- [13] 陈宏靖.微波消解技术测定食品中微量元素[J].中国卫生检验杂志,2002,10(5):577-578.

- [14] AabuSarma, JsternMorris.SRKdrttyohann.Anal.Chem [J] . 1975,47(8):1475.
- [15] 李辉.微波消解技术及其在分析化学中的作用[J].分析测试学报,2002,21(2):94.
- [16] 鞠兴荣,袁建.食品中限量元素分析样品的预处理技术进展[J].食品科学,2004,25(2):199-203.
- [17] 邓勃,迟锡增,刘明钟,等编.应用原子吸收与原子荧光光谱分析[M].北京:化学工业出版社,2003.
- [18] 刘晶.原子吸收光谱测定重金属影响因素分析[J].环境研究与监测,2006,19(4):35-36.
- [19] 汤文进,张晓辉.石墨炉原子吸收光谱法测定茶叶中铅[J].化学工程师,2012(2):22-24.
- [20] 殷锡峰,何国柱,吴莫.微波消解-石墨炉原子吸收光谱法测定茶叶中铅[J].农业装备技术,2012,38(3):16-18.
- [21] 郑海芳,刘康,李仕钦,等.石墨炉原子吸收光谱法测定茶叶中铅[J].湖北农业科学,2011,50(6):1275-1277.
- [22] 陶健,蒋炜丽,王晖,等.石墨炉原子吸收光谱法测定茶叶中铅含量的方法学研究[J].中国食品学报,2010(6):24-27.
- [23] 张艳钧,吕建民,张晓平,等.石墨炉原子吸收法测定茶叶中铅镉[J].中国公共卫生,2002,18(6):743.
- [24] Pamela L Drake, Nicholas J Lawryk.Ev - aluation of two portable lead - monitoring methods at mining sites [J] .Journal of Hazardous Materials,2003,102:29-38.
- [25] 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.
- [26] Charalambous A, Economou A.A study on the utility of bismuth - film electrodes for the determination of In (III) in the presence of Pb (II) and Cd (II) by square wave anodic stripping voltammetry [J] .Analytica Chimica Acta,2005,547:53-58.
- [27] 赵广英,吴艳燕.电化学方法检测茶叶中痕量铅的前处理方法比较[J].食品科技,2008(7):221-224.
- [28] GB/T23199-2008 茶叶中稀土元素的测定电感耦合等离子体发射光谱法和电感耦合等离子体质谱法[S].
- [29] 鲁照玲,姚洪,陈建敏.ICP-MS对茶叶中6种金属定量分析方法的研究[J].分析仪器,2012(4):65-70.
- [30] 鲁照玲,陈建敏.有机碳对茶叶中几种重金属定量分析的影响[J].环境化学,2011,30(11):1963-1964.
- [31] 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.
- [32] 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.
- [33] 丁宇清.微波消解-原子荧光法测定茶叶中铅含量[J].口岸卫生控制,2003,8(6):3-11.
- [34] 董正荣,周清.氢化物发生-原子荧光光谱法测定茶叶中的铅含量[J].昆明冶金高等专科学校学报,2010,26(3):76-78.
- [35] Monning C A, Kennedy R T.Capillary eletrophoresis [J] .Anal.Chem.1994,66:280R-314R.
- [36] 舒友琴,袁道强.毛细管离子分析法测定茶叶中锌、锰、铜、铅和镉[J].茶叶科学,2005,25(2):121-125.
- [37] 傅明,陈新煊,杨万彪,等.微波消解 ICP-AES 法测定茶叶中铅、砷、铜、铁、锌、镉等 12 种元素的含量[J].食品科学,2001,22(11):76-78.
- [38] 李方,候旭,张新申.茶叶、银杏叶中铅(II)、镉(II)、铜(II)的测定[J].分析化学,2003(3):380.
- [39] 苏新国,王宁生,宓穗卿,等.食品中金属元素高效液相色谱检测技术研究进展[J].食品科学,2006(11):523-528.
- [22] 王建清,刘光发,金政伟,等.百里香精油的抑菌作用及其对鲜切冬瓜的保鲜效果[J].包装工程,2009,30(10):101-104.
- [23] Jorge G, Paula B, Julien L, et al.Impact of plant essential oils on microbiological, organoleptic and quality markers of minimally processed vegetables [J] .Innovative Food Science and Emerging Technologies,2009,10:195-202.
- [24] Singh N, Singh R K, Bhunia A K, et al.Efficacy of chlorine dioxide, ozone and thyme essential oil or a sequential washing in killing Escherichia coli O157:H7 on lettuce and baby carrots [J] .LWT-Food Science and Technology,2002,35(8):720-729.
- [25] Chu C, Liu W, Zhou T, et al.Control of postharvest gray mold rot of modified atmosphere packaged sweet cherries by fumigation with thymol and acetic acid [J] .Can J Plant Sci,1999,79:685-689.
- [26] Johann S, Gillian A F, David O' Beirme.Some conventional and latent anti - listerial effects of essential oils, herbs, carrot and cabbage in fresh - cut vegetable systems [J] .Postharvest Biology and Technology,2013,77:87-93.S
- [27] Nural K, Bülent E, Dilek Ö. Determination of antimicrobial effect of mint and basil essential oils on survival of E. coli O157:H7 and S.typhimurium in fresh - cut lettuce and purslane [J] .Food Control,2011,22:1851-1855.
- [28] Ponce A G, Valle C, Roura S I.Shelf life of leafy vegetables treated with natural essential oils [J] .J Food Sci,2004,69:50-56.
- [29] Ayala - Zavala J F, del - Toro - Sanchez L, Alvarez - Parrilla E, et al.High relative humidity in - package of fresh - cut fruits and vegetables; advantage or disadvantage considering microbiological problems and antimicrobial delivering systems? [J] .J Food Sci,2008a,73(4):41-47.
- [30] Nima Azarakhsha, Azizah Osmana, Hasanah Mohd Ghazalia, et al.Lemongrass essential oil incorporated into alginate - based edible coating for shelf - life extension and quality retention of fresh - cut pineapple [J] .Postharvest Biology and Technology,2014,88:1-7.
- [31] 王妮妍,蒋德安.茉莉酸及其甲酯与植物诱导抗病性[J].植物生理学通讯,2002,38(3):279-284.
- [32] 马杰,胡文忠,毕阳,等.茉莉酸甲酯处理对鲜切莴苣和甘蓝萃丙烷代谢的影响[J].食品工业科技,2013,34(7):333-336.
- [33] 赖毅东.具有抑菌活性成分中草药的筛选及防腐保鲜应用机理研究[D].广州:华南理工大学,2003.
- [34] Liu W T, Chu C L, Zhou T.Thymol and acetic acid vapors reduce post harvest brown rot of apricot and plums [J] . Hort Science,2002,37:151-156.

(上接第385页)