

微波消解/ICP—MS 法测定黑茶中 5 种重金属元素 及 15 种稀土元素

Determination of 5 heavy metal elements and 15 rare-earth
metal elements in dark tea

陈 雄¹ 方宣启¹ 戴 璇¹ 陈铁壁² 刘小文^{2,3} 李文艺^{2,3}
CHEN Xiong¹ FANG Xuan-yi¹ DAI Xuan¹ CHEN Tie-bi² LIU Xiao-wen^{2,3} LI Wen-yi^{2,3}

(1. 湖南省食品质量监督检验研究院, 湖南 长沙 410000; 2. 湖南科技学院化学与生物工程学院,
湖南 永州 425199; 3. 湘南优势植物资源综合利用湖南省重点实验室, 湖南 永州 425199)

(1. Hunan Institute of Food Quality Supervision Inspection and Research, Changsha, Hunan 410111, China; 2. Department
of Biochemistry, Hunan University of Science and Engineering, Yongzhou, Hunan 425199, China; 3. Key Laboratory
of Comprehensive Utilization of Advantage Plants Resources in South Hunan, Yongzhou, Hunan 425199, China)

摘要:以 Rh、In、Re 为内标元素,建立了电感耦合等离子体质谱(ICP—MS)同时测定 Cr、Pb、Cd、As、Sb 5 种重金属元素及 Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 15 种稀土元素含量的方法。各种元素的标准曲线的线性相关系数均在 0.999 以上,检出限为 0.001 2~0.10 ng/mL。用国家标准物质 GBW10052 绿茶对方法进行了验证,测定值均未超出该参考物的标准值范围。利用建立的方法测定了湖南产 5 种黑茶的 5 种重金属元素及 15 种稀土元素含量,并对样品进行了加标回收率试验,回收率在 92%~105%。为茶叶中重金属元素及稀土元素含量的测定提供了可靠的分析方法。

关键词:微波消解;电感耦合等离子体质谱法;黑茶;重金属元素;稀土元素

Abstract: Under the optimized conditions, the samples were analyzed by ICP—MS with the triple internal standard elements Rh, In and Re. Good linearity of standard curves of twenty elements were obtained, and all the linear coefficient of them were above 0.999. The detection limits were in the range of 0.001 2 ~ 0.10 ng/mL. GBW10052-green tea, the certified reference material was analyzed and the results showed good agreement with the certified values. Five

dark tea samples were determined by the proposed method. In the recovery experiment controlled by adding stand substance, the recoveries were range from 92% to 105%. It was indicated that the method was reliable for determining heavy metal elements and rare-earth elements in tea samples.

Keywords: microwave decomposition; inductively coupled plasma mass spectrometry; dark tea; heavy metal elements; rare-earth elements

湖南黑茶是湖南省的特色产业,具有降血压、防止动脉硬化、抗衰老、抗癌、抗突变等诸多功能^[1-3]。而黑茶中也含有重金属元素及稀土元素,摄入过量的重金属元素及稀土元素会对人体健康造成极其严重的危害^[4]。近年来湖南省茶叶及其附属产品重金属安全事件屡屡发生,茶叶中稀土元素超标问题也日益成为人们争论的话题。不同产地及不同种类的黑茶所含元素具有较大的差异,寻找合适的方法对不同产地不同类别湖南黑茶的重金属元素及稀土元素含量进行测定,对控制市场的黑茶品质,维护饮者的健康至关重要。

目前,茶叶中重金属含量的测定方法主要是原子荧光光谱法(AFS)^[5-6]、原子吸收光谱法(AAS)^[6-7]及电化学伏安法^[8],这些方法适用面窄,难以用同一种方法进行多种元素分析,且存在分析速度慢,周期长等缺点。电感耦合等离子体质谱法(ICP—MS)灵敏度高^[9],准确性好,分析速度快,可进行痕量或超痕量分析,更可满足极低浓度的多个元素同时测定^[10-11],非常适合于重金属元素及稀土元素含量的测定。目前,通过 ICP—MS 法既测茶叶中多种重金属元素含量,又同时测多种稀土元素含量的研究尚未有报道。本试验以湖

基金项目:湖南省教育厅优秀青年项目(编号:15B095);湖南省普通
高等学校科技创新团队(编号:2012-318);湖南科技学院
湘南优势植物资源综合利用湖南省重点实验室开放基金
(编号:XNZW15C07)

作者简介:陈雄,女,湖南省食品质量监督检验研究院工程师。

通讯作者:李文艺(1982—),女,湖南科技学院讲师,博士。

E-mail:wendy7410_2007@163.com

收稿日期:2016—05—14

南黑茶为研究对象,采用微波消解—电感耦合等离子体质谱法(ICP—MS),对不同种类的黑茶中的 5 种重金属元素(铅、铬、镉、砷、锑)及 15 中稀土元素进行同时测定,并对方法的可靠性及准确性进行评估,以期明确湖南省黑茶的质量品质,为黑茶产业的可持续发展提供技术支撑。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

- 微波消解仪:MARS 6 型,美国 CEM 公司;
- 电感耦合等离子体质谱仪:UltiMate 3000 型,赛默飞世尔科技公司;
- 电子分析天平:BSA224s 型,北京赛多利斯仪器系统有限公司;
- 铅、铬、镉、砷、锑标准溶液(GSB 04-1767-2004):浓度为 100 $\mu\text{g/mL}$,国家有色金属及电子材料分析测试中心;
- 稀土元素标准溶液(GSB 04-1789-2004):浓度为 100 $\mu\text{g/mL}$,国家有色金属及电子材料分析测试中心;
- GBW 10052 绿茶标准样:中国地质科学院;
- 硝酸、过氧化氢:优级纯;
- 试验所用的水均为超纯水。

1.2 样品的收集与制备

黑茶样品是从湖南茶叶市场选取有代表性的品种购置所得,黑茶 1# 为千两茶,2# 为茯砖茶,3# 为青砖茶,4# 为天尖茶,5# 为花砖茶。将黑茶样品杂质剔除掉,烘箱温度 90 $^{\circ}\text{C}$ 烘干,充分研磨均匀,过 40 目试验筛,放于专用样品瓶中编号保存,备用。

1.3 样品的消解与处理

精确称取备用样品 0.3 g(精确至 0.000 1 g),置于聚四氟乙烯的消化管内,加入 5 mL 硝酸和 1 mL 过氧化氢,放入微波消解仪内进行消解。按表 1 的升温程序进行消解,消解完全后取出,置于赶酸装置中于 180 $^{\circ}\text{C}$ 赶酸,当消解液剩余约 0.5 mL 时停止赶酸,冷却,将样品定容至 10 mL,备用。稀释相应倍数后用 ICP—MS 测定,仪器的工作参数见表 2,样品空白溶液同样用该法制备并测定。

表 1 微波消解程序

Table 1 Optimal procedure of microwave digestion			
步骤	温度/ $^{\circ}\text{C}$	升温时间/min	保持时间/min
1	120	10	10
2	160	20	10
3	200	30	10

表 2 ICP—MS 工作参数

Table 2 Operating parameters of ICP—MS			
仪器参数	数值	仪器参数	数值
功率/ W	1 300	雾化器	耐盐型
等离子体气流量/($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)	15	采集模式	Spectrum
辅助气流量/($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)	1.0	检测方式	自动
载气流量/($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)	1.1	重复次数	3

1.4 标准工作曲线

稀土元素混标,浓度为 100 $\mu\text{g/mL}$,铅、铬、镉、砷、锑标准溶液浓度为 100 $\mu\text{g/mL}$,内标元素 Rh、In、Re 的浓度为 10 ng/mL ,将稀土元素标准溶液和铅、铬、镉、砷、锑标准溶液用 1% HNO_3 稀释定容至需要的浓度梯度,标准工作曲线的浓度梯度见表 3。

表 3 标准工作曲线中各元素浓度

Table 3 Concentration of each element in standard curves						
元素	STD0	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5
5 种重金属元素	0	5	10	20	40	50
15 种稀土元素	0	1	2	3	4	5

2 结果与分析

2.1 方法的线性关系和检出限

以元素浓度为横坐标,待测元素与内标元素响应值的比值为纵坐标,得到的标准曲线表明,20 种元素在测定过程中线性关系均良好,相关系数皆大于 0.999,满足定量分析要求。方法检出限为试剂空白 11 次测量值的标准偏差的 3 倍^[12],各元素方法检出限见表 4。由表 4 可知,5 种重金属元素及 15 种稀土元素的方法检出限范围很低,为 0.001 2~0.10 ng/mL ,说明该方法具有较高的检出能力。李刚等^[13]采用 ICP—MS 法检测植物样品中镉、锆等 11 种微量元素,其检出限范围为 0.005 0~0.15 ng/g ;邱丽等^[14]采用 ICP—MS 法测定隐伏矿床植物中的镉、铅等 9 种微量元素,检出限范围为 0.010~0.50 ng/mL ;诸堃等^[15]采用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP—AES)测定植物样品中的 13 种元素,方法检出限为 0.087~6.03 $\mu\text{g/g}$ 。可知相较于 ICP—AES 法,ICP—MS 法在痕量元素测定方面具有一定优势。

2.2 方法的准确度

由表 5 可知,测定值均未超过保证值范围,说明在消解和测定过程中该方法的准确度和精密度均较高,符合痕量分析的要求。

表 4 不同元素的方法检出限

Table 4 Detection limit of detected elements			
		ng/mL	
元素	检出限	元素	检出限
Cr	0.100 0	Sm	0.002 1
Pb	0.100 0	Eu	0.002 1
Cd	0.029 0	Gd	0.001 9
As	0.094 0	Tb	0.011 0
Sb	0.015 0	Dy	0.010 0
Y	0.004 8	Ho	0.013 0
La	0.004 1	Er	0.001 5
Ce	0.003 2	Tm	0.013 0
Pr	0.004 5	Yb	0.001 2
Nd	0.002 5	Lu	0.013 0

表 5 标准样品物质的标准值与测定值[†]

Table 5 Standard values and measured values of certified green tea reference material (*n* = 3) mg/kg

元素	标准值	测量值	元素	标准值	测量值
Cr	0.92±0.20	0.110 0	Sm	0.066±0.010	0.065 0
Pb	1.60±0.20	1.750 0	Eu	0.022±0.006	0.022 0
Cd	0.076±0.004	0.073 0	Gd	0.076±0.011	0.070 0
As	0.27±0.05	0.280 0	Tb	0.011 4±0.001 9	0.011 0
Sb	(0.052) ^a	0.049 0	Dy	0.065±0.007	0.061 0
Y	0.52±0.03	0.500 0	Ho	0.013±0.002	0.011 0
La	0.54±0.04	0.500 0	Er	0.037±0.006	0.031 0
Ce	0.81±0.03	0.820 0	Tm	0.005 9±0.001 1	0.005 8
Pr	0.093±0.008	0.090 0	Yb	0.038±0.005	0.033 0
Nd	0.35±0.04	0.310 0	Lu	0.006 2±0.000 9	0.006 0

[†] a 表示标准值为 GBW10052 产商提供,其中()内表示参考值而非准确值,故无不确定度。

2.3 黑茶样品的测定

由表 6 可知,不同种黑茶重金属含量具有明显的差异;从总体的趋势而言,5 种黑茶样品中,均为铬元素含量最高,锑元素含量最低。谭惠仁^[16] 采取 ICP—MS 法测定了市售的 19 种茶叶中 Pb、Cd、As 含量,其中 5 种黑茶的 Pb、Cd、As 含量的排序与本试验所得结果一致。由表 6 还可以看出,黑茶样品中 Y、La、Ce、Pr、Nd 5 种元素是黑茶中稀土元素的主要组成部分,约占所检测稀土元素总量的 80%以上。这与徐子刚等^[17]测得的茶叶稀土元素重要组成部分吻合。

2.4 样品加标回收率试验

以 2# 黑茶样品为例,按照上述样品处理方法和试验条件,对待测元素进行了加标回收试验。测得 20 种元素回收率在 92%~105%,进一步说明了此方法准确可靠。具体结果见表 7。同样是使用 ICP—MS 法,施力玮等^[18]测定茶叶中的 16 种稀土元素的加标回收率在 88.1%~109.2%;林少美等^[19]测得香菇中镉、锑等 20 种元素的加标回收结果在 81.1%~120.0%。本试验在所测元素种类在 20 种的情况下,回收率窄,表明方法的准确性良好。

表 7 不同元素的回收率

Table 7 Detected elements' recoveries (*n* = 3)

元素	检测值/ (mg · kg ⁻¹)	加标量/ (mg · kg ⁻¹)	回收量/ (mg · kg ⁻¹)	回收率/ %	元素	检测值/ (mg · kg ⁻¹)	加标量/ (mg · kg ⁻¹)	回收量/ (mg · kg ⁻¹)	回收率/ %
Cr	1.520 0	1.000 0	0.920 0	92	Sm	0.040 0	0.040 0	0.039 0	98
Pb	0.870 0	1.000 0	0.930 0	93	Eu	0.020 0	0.020 0	0.021 0	105
Cd	0.040 0	0.050 0	0.048 0	96	Gd	0.040 0	0.040 0	0.038 0	95
As	0.280 0	0.200 0	0.190 0	95	Tb	0.007 0	0.010 0	0.010 2	102
Sb	0.030 0	0.040 0	0.038 0	95	Dy	0.030 0	0.040 0	0.039 0	98
Y	0.210 0	0.200 0	0.210 0	105	Ho	0.007 0	0.010 0	0.009 4	94
La	0.270 0	0.300 0	0.290 0	97	Er	0.020 0	0.020 0	0.021 0	105
Ce	0.430 0	0.400 0	0.410 0	103	Tm	0.004 0	0.010 0	0.010 5	105
Pr	0.050 0	0.050 0	0.050 0	100	Yb	0.020 0	0.020 0	0.019 0	95
Nd	0.210 0	0.200 0	0.210 0	105	Lu	0.003 0	0.010 0	0.010 3	103

表 6 5 种黑茶样品的测定结果

Table 6 Measured results of dark tea samples (*n* = 3) mg/kg

元素	黑茶 1#	黑茶 2#	黑茶 3#	黑茶 4#	黑茶 5#
Cr	2.250	1.500	1.450	1.070	1.230
Pb	1.240	0.780	1.090	1.380	0.780
Cd	0.200	0.050	0.100	0.180	0.150
As	0.430	0.340	0.230	0.250	0.320
Sb	0.050	0.030	0.030	0.060	0.060
Y	0.590	0.210	0.190	0.130	0.070
La	0.420	0.270	0.240	0.190	0.240
Ce	0.800	0.430	0.310	0.320	0.390
Pr	0.120	0.050	0.060	0.040	0.050
Nd	0.450	0.220	0.170	0.120	0.180
Sm	0.130	0.040	0.030	0.040	0.020
Eu	0.040	0.020	0.020	0.010	0.020
Gd	0.140	0.040	0.040	0.030	0.030
Tb	0.020	0.007	0.006	0.005	0.003
Dy	0.100	0.030	0.030	0.020	0.010
Ho	0.020	0.007	0.006	0.004	0.003
Er	0.040	0.020	0.020	0.010	0.006
Tm	0.007	0.004	0.003	0.003	0.004
Yb	0.030	0.010	0.020	0.009	0.006
Lu	0.005	0.002	0.003	0.002	0.001

3 结论

本试验成功地探究了一种可快速同步测得茶叶中多种重金属及稀有金属元素的方法——微波消解—电感耦合等离子体质谱(ICP—MS)法。通过绿茶标准物质(GBW10052)及加标回收实验的验证结果表明,在茶叶中的多种重金属及稀有金属元素含量的测定方面,微波消解—ICP—MS 法结果可靠且准确性良好。测得黑茶中重金属元素含量最高的为 Cr,最低的为 Sb、Y、La、Ce、Pr、Nd 5 种稀土元素含量较高。增加待测元素种类及扩展此法应用领域有待进一步探究。

左右,从表 4 看出此时带皮黑小豆沙咀嚼性在 77 左右,最佳咀嚼性数值在 60~70 左右。蒸煮时间 45 min 时,豆沙组织结构松散、软烂。蒸煮 40 min 时的黑小豆沙柔软黏度适口、砂质细小均匀、咀嚼性最佳,与感官评价符合。综上所述,选择 40 min 为制备两种豆沙时的最佳蒸煮时间。

在蒸煮 40 min 时与去皮豆沙相比较,带皮豆沙的硬度和咀嚼性较高,黏着性更低,并且在试验过程中观察到带皮黑小豆沙颜色更深,这是由于豆皮中含有许多纤维素^[16]和花色苷色素类物质的原因。带皮黑小豆沙利用了豆皮中的膳食纤维、花色苷等物质,使得黑小豆沙营养品质有所提高。带皮豆沙营养价值丰富,口感佳,建议日常食用或工厂化生产时,将豆皮一起加工食用。

3 结论

采用黑小豆为主原料,经过浸泡、蒸煮等工艺条件最终得到带皮、去皮两种优质黑小豆沙,并确定了最佳工艺参数为:浸泡温度 40 ℃,浸泡时间 150 min,蒸煮时间 40 min。且带皮和去皮黑小豆沙加工工艺参数相同,带皮豆沙充分利用了黑小豆皮中的纤维素、花色苷等物质,使黑小豆沙营养价值增高。本研究为黑小豆蒸煮食品的开发利用提供了试验依据。

参考文献

[1] 郑卓杰. 中国食用豆类学[M]. 北京: 中国农业出版社, 1997: 173-178.

[2] 赵二劳, 王璐. 膳食纤维的保健功能及其制备研究进展[J]. 食品与机械, 2011, 27(3): 165-168.

[3] 李安智. 中国食用豆类营养品质鉴定与评价[M]. 北京: 中国农业出版社, 1993: 317.

(上接第 57 页)

参考文献

[1] 宋鲁彬, 黄建安, 刘仲华, 等. 中国黑茶对消化道肿瘤的作用[J]. 茶叶科学, 2009, 29(3): 191-195.

[2] 胡蝶, 王克勤, 刘仲华, 等. ⁶⁰Co- γ 辐照对安化黑茶“千两茶”品质与功能成分的影响[J]. 食品与机械, 2014, 30(3): 127-131.

[3] 吴朝比, 黄建安, 刘仲华, 等. 黑茶调节高脂血症作用及机理研究进展[J]. 食品科学, 2011, 32(19): 307.

[4] 王竹天. 食品污染物监测及其健康影响评价的研究简介[J]. 中国食品卫生杂志, 2004(2): 99-103.

[5] 王泽科, 程水连. 微波消解—原子荧光光谱法测定紧压茶叶中的锌、硒[J]. 食品与机械, 2011, 27(3): 79-81.

[6] 殷钢. 微波消解—石墨炉原子吸收光谱法测定茶叶中的铅[J]. 江苏预防医学, 2009, 20(2): 69-70.

[7] 陶健, 蒋艳丽, 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): 208-212.

[8] 王小平, 马以瑾, 徐元春. 原子荧光光谱法测定不同产地茶叶中 As、Se、Hg 和 Bi 四种元素含量[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(7): 1 653-1 657.

[9] 马金晶, 罗雯, 张龙旺, 等. 微波消解—电感耦合等离子体质谱法测定人果树中的重金属元素[J]. 分析实验室, 2012, 31(7): 32-35.

[4] 龙静宜, 林黎奋, 侯修身, 等. 食用豆类植物[M]. 北京: 科学出版社, 1989: 171.

[5] 任顺成, 王鹏, 王国良, 等. 常见食用豆类中黄酮类化合物含量的测定[J]. 中国粮油学报, 2009, 24(7): 132-137.

[6] TAKAHAMA U, YAMAUCHI R, HIROTA S. Isolation and characterization of a cyanidin-catechin pigment from adzuki bean (*Vigna angularis*) [J]. Food Chemistry, 2013, 141(1): 282-288.

[7] 解蕊. 红豆沙加工工艺的研究[J]. 粮油食品科技, 2010, 18(4): 38-41.

[8] 姜梅, 张艳芬, 王善荣. 红豆沙的加工新工艺及其最佳配方的试验研究[J]. 食品工业科技, 2003, 24(2): 56-57.

[9] 陈雪峰, 吴丽萍, 杨大庆, 等. 月饼馅料的研制[J]. 食品科技, 2004(10): 27-30.

[10] 张永清, 顾振新, 张颖, 等. 豆芽生产中大豆浸泡条件与吸水率和发芽率的关系研究[J]. 食品研究与开发, 2007, 28(11): 26-29.

[11] 曹志敏, 刘长友, 范保杰, 等. 小豆出沙率及其相关性分析[J]. 河北农业大学学报, 2012, 35(1): 23-26.

[12] 姚丽丽, 林丽军, 严蓓蓓. 月饼豆沙馅料乳化性能改良与物性品质的评价[J]. 食品工业, 2011(8): 13-16.

[13] 肖东, 周文化, 邓航, 等. 3 种食品添加剂对鲜湿面抗老化作用研究[J]. 食品与机械, 2015, 31(6): 142-145, 189.

[14] 王立东, 张桂芳, 包国风. α -化快熟红小豆制备工艺研究及质构特性分析[J]. 农产品加工, 2015, 14(7): 43-46.

[15] 武晓娟, 薛文通, 王小东, 等. 红豆沙加工工艺及功能特性研究进展[J]. 食品工业科技, 2011, 32(3): 453-455.

[16] 王炜华, 黄丽, 刘成梅, 等. 米糠膳食纤维对强化大米质构的影响[J]. 食品与机械, 2011, 27(3): 16-18, 31.

[10] 孙耀帆, 李群, 江志刚, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定花生中 34 种元素[J]. 分析实验室, 2012, 31(6): 108-112.

[11] LIU Yong-sheng, HU Zhao-chu, LI Ming, et al. Applications of LA—ICP—MS in the elemental analyses of geological samples[J]. Chinese Science Bulletin, 2013, 58(32): 3 863-3 878.

[12] 王斌, 徐银峰, 李国强, 等. 微波消解/ICP—MS 法测定二色补血草中 27 种元素[J]. 光谱学与光谱分析, 2009(11): 3 138-3 140.

[13] 李刚, 高明远, 诸堃. 微波消解—电感耦合等离子体质谱法测定植物样品中微量元素[J]. 岩矿测试, 2010, 29(1): 17-22.

[14] 邱丽, 施意华, 杨仲平, 等. ICP—MS 法测定隐伏矿床植物中的多种微量元素[J]. 广西科学院学报, 2010(3): 303-305.

[15] 诸堃, 王君, 李刚. 微波消解—ICP—AES 测定植物样品中多种微量元素[J]. 光谱实验室, 2009(5): 1 168-1 171.

[16] 谭惠仁. ICP—AES, ICP—MS, AFS, IC 分析技术在茶叶中微量元素的分析研究[D]. 广州: 中山大学, 2013: 36-44.

[17] 徐子刚, 姚琪, 林少美. 微波消解—电感耦合等离子体质谱法测定茶叶中的稀土元素[J]. 浙江大学学报: 理学版, 2007, 34(2): 197-200.

[18] 施力玮, 宋景景, 闫秀丽. 微波消解—电感耦合等离子体质谱(ICP—MS) 测定茶叶中稀土元素[J]. 湖北大学学报: 自然科学版, 2015, 37(4): 396-399.

[19] 林少美, 陈璐洛, 王超, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定香菇中的 20 种元素[J]. 中国卫生检验杂志, 2014, 24(5): 670-673.