

调查研究

四川省茶叶中重金属与矿质元素含量分布特征

钟洋,阮若云,谭欣,何欢,王鑫
(四川省食品检验研究院,四川成都 611731)

摘要:目的 研究四川省茶叶中重金属与矿质元素的分布特征。方法 收集四川省的242批茶叶样品,通过电感耦合等离子体质谱法测定分析茶叶中4种重金属元素和14种矿质元素。结果 四川省242批茶叶中,重金属的含量大小表现为铬(Cr)>铅(Pb)>砷(As)>镉(Cd),变异系数大小关系为Pb>Cr>As>Cd;矿质元素含量大小表现为锡(Sn)>钠(Na)>钼(Mo)>钒(V)>铝(Al)>铁(Fe)>钴(Co)>铜(Cu)>锰(Mn)>镍(Ni)>锌(Zn)>钙(Ca)>钾(K)>镁(Mg),平均变异系数41.8%~57.1%;研究发现Zn、V、Ni元素是四川省242批茶叶中的特征元素,同时经矿质元素含量综合得分计算,达州、眉山、甘孜、广元、巴中、自贡、乐山地区的茶叶对矿质元素的富集能力较强。结论 本研究可作为四川省茶叶中18种元素含量的本底值参考,为相关企业、监管机构、茶叶研究者提供数据参考。

关键词:四川;茶叶;矿质元素;重金属;电感耦合等离子体质谱

中图分类号:R155 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2023)04-0564-05

DOI:10.13590/j.cjfh.2023.04.013

Distribution characteristics of heavy metals and mineral elements in tea from Sichuan Province

ZHONG Yang, RUAN Ruoyun, TAN Xin, HE Huan, WANG Xin
(Sichuan Institute of Food Inspection, Sichuan Chengdu 611731, China)

Abstract: Objective To study the distribution characteristics of heavy metals and mineral elements in tea from Sichuan Province. **Methods** Four heavy metals and 14 mineral elements in 242 batches of tea samples collected from Sichuan Province were detected and analyzed by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). **Results** In 242 batches of tea samples from Sichuan Province, the content of heavy metals was Cr>Pb>As>Cd, and the coefficient of variation was Pb>Cr>As>Cd. The content of mineral elements was Sn>Na>Mo>V>Al>Fe>Co>Cu>Mn>Ni>Zn>Ca>K>Mg with an average coefficient of variation of 41.8%-57.1%. It was found that Zn, V and Ni elements were characteristic elements in 242 batches of tea from Sichuan Province. The tea from Dazhou, Meishan, Ganzi, Guangyuan, Bazhong, Zigong and Leshan had a strong tendency to enrich mineral elements according to the comprehensive score of mineral elements content. **Conclusion** This study can be used as a reference for the background value of 18 elements in tea from Sichuan Province, and provide data reference for related enterprises, regulatory agencies and tea researchers.

Key words: Sichuan; tea; mineral element; heavy metal; ICP-MS

茶叶产业是中国的特色农产业,茶叶经济也是全国农业经济的重要组成部分^[1],茶叶中富含多酚类物质、生物碱、蛋白质、维生素和多种矿质元素^[2]。这些矿质元素丰富,含量不高但易溶于沸水,能较好地被人吸收。研究表明,茶叶中锌(Zn)、镍(Ni)、钾(K)、钠(Na)元素浸出率较高^[3],对维持人体健康和提升人体机能具有重要作用。当前,人们越来越关注茶叶中重金属污染情况及矿质元素与人

体健康间的关系。目前,国内外对茶叶中重金属铅(Pb)、砷(As)、铬(Cr)、镉(Cd)、汞(Hg)污染情况以及矿质元素K、Na、钙(Ca)、镁(Mg)、铜(Cu)等元素研究较多,但是缺乏对重金属及矿质元素整体的研究。其次,随着我国社会主义市场经济的运行,以茶为媒介物的茶旅游^[4]、茶经济、茶文化正在蓬勃发展。发展好具有中国特色的茶企业^[5],将中国的茶叶销往世界,不仅能收获经济的红利,还能对中国软实力的提高起到促进作用。因此,针对四川省茶叶中重金属与矿质元素进行整体研究显得十分有意义。

本研究建立ICP-MS法同时测定Pb、Cr、Cd、As重金属元素和Ca、K、Mg、Na、铁(Fe)、锰(Mn)、Cu、铝(Al)、钒(V)、钴(Co)、Ni、Zn、钼(Mo)、锡(Sn)矿质

收稿日期:2021-12-24

作者简介:钟洋 男 助理工程师 研究方向为食品安全检测

E-mail:465139463@qq.com

通信作者:王鑫 女 高级工程师 研究方向为食品安全检测

E-mail:271600249@qq.com

元素,对收集的 242 批次四川茶叶进行检测,通过数据分析以期获得矿质元素含量的分布特征。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 样品来源

茶叶来源于 2020 年四川省食品药品检验检测院监督、风险抽查样品,共计 242 批次茶叶样品,均产自四川。

1.1.2 主要仪器与试剂

NexION 350X 电感耦合等离子体质谱仪(美国 PE 公司);TOPEX⁺微波消解仪、G-400 智能控温电加热器(上海屹饶公司);ME204 电子天平(美国 METTLER TOLEDO 公司);GEN PURE 超纯水仪(美国 Thermo);LC-223 恒温干燥器(上海爱斯佩克环境设备)。

硝酸(UPS,美国 Fisher 公司);过氧化氢(UPS,苏州晶锐化学股份有限公司);K、Ca、Mg、Na、Fe、Mn、Cu、V、Cr、Co、Ni、Zn、As、Mo、Cd、Sn、Sb、Pb、Ge、In、Bi 单元素标准溶液(1 000 μg/mL,国家有色金属及电子材料分析测试中心);质控样(绿茶,GBW 10052,国家标准物质中心);质谱调谐液(美国 PE 公司);超纯水。

1.2 方法

1.2.1 样品实验前处理

参考国家标准《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》GB 5009. 268—2016 前处理方法,精确称取混匀试样 0.3 g 左右置于微波消解罐中,加入 7 mL 硝酸,加盖放置 1 h 后加入 2 mL 过氧化氢按照微波消解的操作步骤消解试样。冷却后取出,将消解罐放在恒温电热板上于 155 °C 加热至剩余 1 mL 溶液,用超纯水定容至 25 mL 容量瓶中,混匀待测。

1.2.2 标准溶液及内标溶液的配制

精密移取各单元素标准溶液,用 2% 硝酸稀释配制成含 K、Ca、Mg、Fe、Mn、Al 元素为 0、1.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100.0 μg/mL,含 Ni、Zn 元素为 0、5.0、10.0、50.0、100.0、300.0、500.0 μg/L,含 Na、Cu、V、Cr、Co、As、Mo、Cd、Sn、Sb、Pb 元素为 0、0.5、1.0、5.0、10.0、30.0、50.0 μg/L 混合标准液工作曲线,混匀备用。

用 2% 硝酸溶液逐级稀释 Ge、In、Bi 单元素标准溶液(1 000 μg/mL)到 250 mL 容量瓶中,配制成 Ge、In、Bi 均为 50 μg/L 的混合内标溶液,混匀备用。

1.2.3 ICP-MS 仪器参数条件

仪器参数主要根据推荐条件、文献查阅^[6]及结合工作经验设置以下参数,使用 ICP-MS 质谱调谐

液对仪器进行调谐,使仪器灵敏度、氧化物、双电荷、分辨率等达到测定要求,详细数据见表 1。

表 1 ICP-MS 仪器参数

Table 1 Instrument parameters of ICP-MS

参数条件	设定值	调谐条件	数值
射频功率	1 150 W	Be 9 > 2 000	3 670
等离子体气流量	17 L/min	In 115 > 40 000	65 888
载气流量	0.85 L/min	U 238 > 30 000	40 249
辅助气流量(He ₂)	1.0 L/min	CeO 156/Ce 140 ≤ 0.035	0.025
分析模式	KED	Ce ⁺⁺ 70/Ce 140 ≤ 0.035	0.024

1.3 统计学分析

数据采用 Microsoft Excel 软件进行整理统计,进行平均值、标准差和变异系数运算。采用 SPSS 20.0 软件对数据进行统计描述,并进行正态分布检验和主成分分析,在主成分分析中对数据进行降维和因子分析。

2 结果

2.1 四川省茶叶中重金属元素含量特征

四川省 242 批茶叶中主要的 4 种重金属污染元素统计含量见表 2。从表 2 中可以得出 4 种重金属的含量大小表现为 Cr>Pb>As>Cd,其中 Cr 含量最高为 4.31 mg/kg, Pb 含量最高为 3.12 mg/kg。根据国家标准 GB 2762—2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》^[7]规定,茶叶中 Pb 的限量值为 ≤5.0 mg/kg,试验的 242 批茶叶中不存在 Pb 超标的现象。根据行业标准 NY 659—2003《茶叶中铬、镉、汞、砷及氟化物限量》^[8]规定,Cr、As、Cd 元素的限量值分别为 ≤5.0 mg/kg、≤2.0 mg/kg、≤1.0 mg/kg,均未发现有茶叶超过限制值,总体分析试验中的茶叶不存在重金属污染问题。4 种重金属的变异系数总体均在 10%~100%,属于中等变异类型,说明四川省茶叶中重金属的含量相对稳定,但也不排除被重金属污染的可能,变异系数由大到小的元素依次为:Pb>Cr>As>Cd。

表 2 四川省茶叶中重金属元素含量

Table 2 Content of heavy metal elements in tea from Sichuan

元素	Province		
	平均值±标准差/(mg/kg)	极值区间/(mg/kg)	变异系数/%
Cr	1.14±0.49	0.41~4.31	43.0
As	0.07±0.03	0.02~0.20	38.7
Cd	0.05±0.02	0.02~0.12	31.2
Pb	0.61±0.34	0.08~3.12	56.1

2.2 四川省茶叶中矿质元素含量特征

四川省 242 批茶叶中 14 种矿质元素经统计分析见表 3,包含了宏量矿质元素和微量矿质元素,含量表现为 K>Ca>Mg>Mn>Al>Fe>Zn>Na>Cu>Ni>Co>V>Sn>Mo,K、Ca、Mg 属于宏量矿质元素其平均值含

量高于 1 000 mg/kg,其余 11 种元素为微量矿质元素。Mn、Al、Fe 元素的平均值含量高于 100 mg/kg, Zn、Na、Cu 元素平均值含量高于 10 mg/kg, Ni、Co、V、Sn、Mo 元素平均值含量低于 10 mg/kg, K 元素平均值含量为 18 196.45 mg/kg,茶叶中 K 元素含量最高的达到了 24 975.10 mg/kg。茶叶中 14 种矿质元素存在较大的极值区间,变异系数为 10.0%~206.4%,变异系数从大到小的元素依次为:Sn>Mo>Na>V>Cu>Co>Al>Fe>Mn>Ni>Zn>Ca>K>Mg,其中 Sn、Mo、Na 变异系数大于 100%,属于强变异元素,其余 11 种元素变异系数均在 10%~100% 之间,属于中等变异元素。

2.3 四川省茶叶矿质元素含量分布状态

242 批茶叶中 14 种矿质元素经 SPSS 正态分布检验发现 Ca、K、Mg、Al、Ni、Zn 共 6 种元素符合正态分布($P>0.05$),符合正态分布的 6 种元素频数分布见图 1,茶叶中 Na、Fe、Mn、Cu、V、Co、Mo、Sn 共 8 种

表 3 四川省茶叶中矿质元素含量

Table 3 Mineral elements in tea from Sichuan Province

元素	平均值±标准差/(mg/kg)	极值区间/(mg/kg)	变异系数/%
Ca	3 099.62±547.51	1 633.22~5 005.08	17.7
K	18 196.45±1 961.32	12 640.53~24 975.10	10.8
Na	19.94±20.04	3.66~234.87	100.5
Mg	1 825.90±182.72	1 369.75~2 543.16	10.0
Fe	147.79±66.08	56.19~599.91	44.7
Mn	746.55±209.05	296.97~1 454.99	28.0
Cu	14.85±6.45	0.58~49.27	43.5
Al	498.58±163.58	133.53~1 138.23	32.8
V	0.21±0.10	0.01~0.89	48.4
Co	0.50±0.19	0.19~1.17	38.1
Ni	9.61±2.56	3.00~17.18	26.6
Zn	40.90±8.53	19.61~68.90	20.8
Mo	0.02±0.02	0.00~0.22	112.4
Sn	0.07±0.15	0.00~1.34	206.4

元素呈偏态分布($P<0.05$)。可见 Ca、K、Mg、Al、Ni、Zn 元素在四川省采集的 242 批茶叶中呈现出比较平均的水平,而其余 8 种元素在大多数茶叶里的含量低于平均水平。

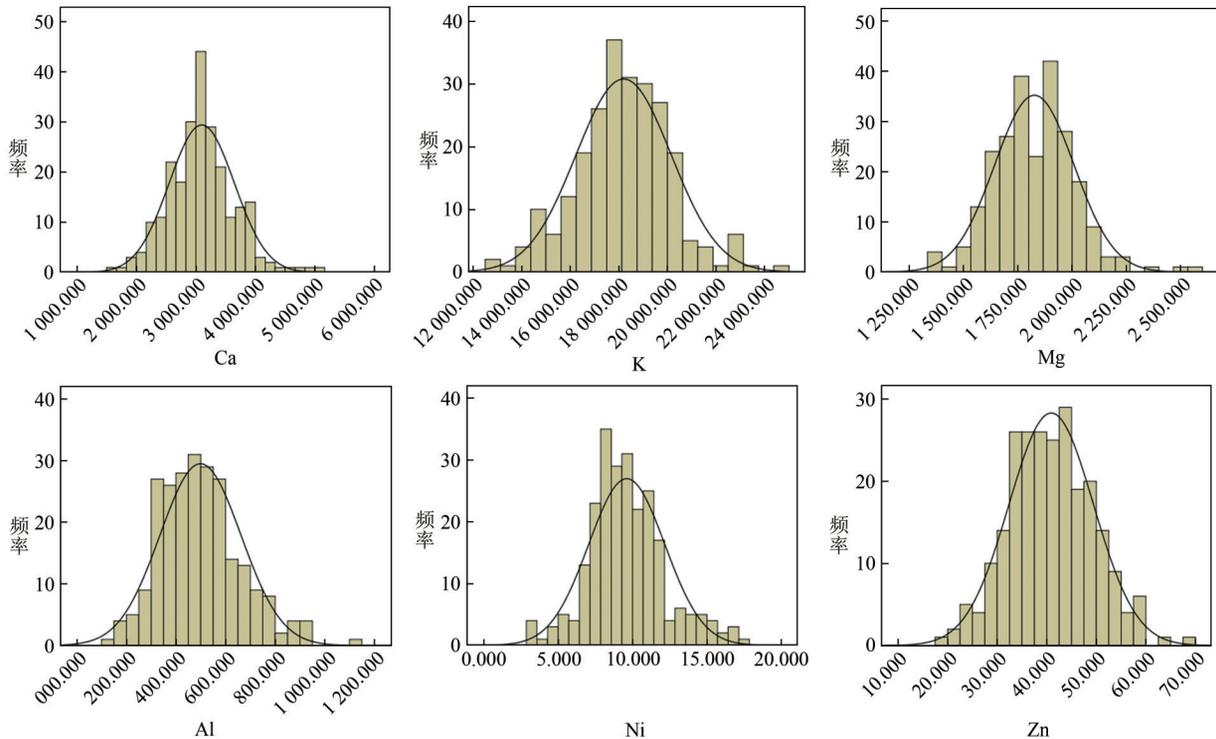


图 1 矿质元素含量正态分布

Figure 1 Normal distribution of mineral element content

2.4 四川省茶叶矿质元素的主成分分析

主成分分析试图在力保数据信息丢失量最小的原则下,对多个变量进行最佳综合简化,即对高维变量空间进行降维处理^[9]。其主成分含量值可以作为鉴别该茶叶的重要手段,目前已经具有通过茶叶中的特征矿质元素与同位素跟踪法相结合,利用主成分分析判断茶叶真伪^[10]的能力,以防高品质的茶叶被冒充。土壤中的矿质元素与茶叶中的矿质元素大多数呈现出正相关的关系,不同地域的茶叶大多数

呈现出了差异性,并且茶树品种对识别的准确率没有影响^[11]。根据四川省茶叶中 Ca、K、Na、Mg、Fe、Mn、Cu、Al、V、Co、Ni、Zn、Mo、Sn 矿质元素的含量,利用 SPSS 软件对 14 种矿质元素进行主成分分析,发现各元素之间没有关联度,球形度检验 sig. 值为 0,分析结果见表 4。前 6 个主成分累积方差贡献率达到 75.50%,基本能反映全部指标的信息。第一主成分主要综合了 K、Zn 两种元素的影响,反映了 14 种矿质元素 24.37% 的信息,其中 Zn 元素影响最大;

第二主成分综合了 V、Cu、Fe 三种元素的影响,反映了 14.20% 的信息,其中 V 元素影响最大;第三主成分主要综合了 Ca、Ni、Mn 三种元素的影响,反映了 11.56% 的信息,其中 Ni 元素影响最大;第四主成分综合了 Mg、Co 两种元素的影响,反映了 9.39% 的信息,其中 Mg 元素影响最大;第五主成分综合了 Na、Mn 两种元素的影响,反映了 8.48% 的信息,其中 Na 元素影响最大;第六主成分综合了 K、Sn 两种元素的影响,反映了 7.50% 的信息,其中 K 元素影响最大。前三主成分累计方差贡献率为 50.13% (>50%),故 Zn、V、Ni 是四川 242 批茶叶中的特征矿质元素。

表 4 四川省茶叶矿质元素主成分提取表

矿质元素	Province					
	PCA ₁	PCA ₂	PCA ₃	PCA ₄	PCA ₅	PCA ₆
Z ₁ (Ca)	-0.650	-0.017	0.481	0.165	0.063	0.326
Z ₂ (K)	0.570	-0.137	0.428	0.030	0.243	0.493
Z ₃ (Na)	-0.097	-0.113	-0.019	0.054	0.714	-0.272
Z ₄ (Mg)	0.383	-0.455	0.319	0.543	-0.018	0.238
Z ₅ (Fe)	-0.294	0.556	0.142	-0.010	-0.051	-0.134
Z ₆ (Mn)	-0.651	0.206	0.461	0.130	0.273	-0.004
Z ₇ (Cu)	0.297	0.586	-0.366	0.468	0.151	0.078
Z ₈ (Al)	-0.857	-0.113	-0.042	0.309	-0.144	0.055
Z ₉ (V)	-0.376	0.718	0.255	-0.064	-0.120	0.081
Z ₁₀ (Co)	0.178	0.000	0.266	0.519	0.173	-0.608
Z ₁₁ (Ni)	0.489	0.491	0.482	-0.205	-0.085	-0.047
Z ₁₂ (Zn)	0.832	0.309	0.208	-0.071	0.110	-0.032
Z ₁₃ (Mo)	0.258	0.014	0.132	0.445	-0.632	-0.154
Z ₁₄ (Sn)	0.060	0.435	-0.553	0.373	0.176	0.374
特征值	3.412	1.988	1.619	1.315	1.188	1.050
方差贡献率/%	24.37	14.20	11.56	9.39	8.48	7.50
累计方差贡献率/%	24.37	38.57	50.13	59.52	68.00	75.50

根据矿质元素含量标准化后的值与 PCA₁、PCA₂、PCA₃、PCA₄、PCA₅、PCA₆ 特征向量结合计算 14 种矿质元素主成分得分 Y_(i,1)、Y_(i,2)、Y_(i,3)、Y_(i,4)、Y_(i,5)、Y_(i,6), 详细得分见表 5。根据每个主成分的方差贡献率占提取的主成分的累积贡献率的比值为权重,与主成分得分线性加权求和得到主成分综合方程,表达式为:

$$Y_i = 0.2437Y_{(i,1)} + 0.142Y_{(i,2)} + 0.1156Y_{(i,3)} + 0.0939Y_{(i,4)} + 0.0848Y_{(i,5)} + 0.075Y_{(i,6)}$$

式中, *i* 为四川省 242 批次茶叶自编号。

根据主成分得分方程对四川省 242 批次茶叶矿质元素得分计算,排在前 10 名的茶叶产品序号为 81、126、238、239、237、220、63、226、5、54 号茶叶,包含了达州、眉山、甘孜、广元、巴中、自贡、乐山 7 个城市,说明这 10 批次茶叶对矿质元素的吸收能力比较强,也说明这些地区对矿质元素的富集能力比较强,矿质元素综合品质较高。

表 5 四川省茶叶矿质元素主成分得分

Table 5 Principal component scores of mineral elements in tea from Sichuan Province

产品序号	主成分得分						综合得分	排名
	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₄	Y ₅	Y ₆		
81	2.080	5.827	-6.129	3.355	1.867	2.651	1.298	1
126	2.499	1.570	-1.775	3.393	0.753	0.470	1.045	2
238	4.256	-0.739	0.497	0.969	0.774	-1.493	1.034	3
239	4.133	-1.265	0.513	1.465	0.687	-1.019	1.006	4
237	4.114	-0.996	0.343	1.119	0.784	-1.182	0.984	5
220	1.660	-2.421	2.971	3.476	0.259	2.157	0.915	6
63	1.607	3.491	-3.897	1.814	1.075	2.565	0.891	7
226	3.324	0.329	1.191	-1.529	-0.222	0.438	0.865	8
5	0.036	3.406	2.473	0.400	0.885	-0.443	0.858	9
54	3.980	0.164	0.382	-1.952	0.757	-0.986	0.844	10

3 结论

四川茶叶中整体呈现出的四种主要重金属元素含量都较低,四种主要重金属平均变异系数为 42.2%,处于中等变异阶段。由于茶叶中 Cr 元素含量最高为 4.31 mg/kg, Pb 元素变异系数为 56.1%,从这两个角度分析,需重点监测茶叶中 Pb 和 Cr 元素。四川省茶叶中矿质元素的整体含量表现为 K>Ca>Mg>Mn>Al>Fe>Zn>Na>Cu>Ni>Co>V>Sn>Mo,其中 Ca、K、Mg、Al、Ni、Zn 元素呈正态分布,其含量在整个四川省处于比较平均的水平, Ni 元素平均含量为 9.61 mg/kg,其余 5 种元素平均含量均大于 10 mg/kg,含量相对较高。大多数微量矿质元素存在偏态分布,差异性较大且大多数茶叶的平均值低于平均水平,对植物自身作用比较重要的微量矿质元素需重点关注,有助于茶树的健康成长。研究发现 Zn、V、Ni 元素是四川省 242 批茶叶中的特征元素,可以作为矿质元素筛选评价指标,且经矿质元素含量综合得分计算,达州、眉山、甘孜、广元、巴中、自贡、乐山地区的茶叶对矿质元素的富集能力较强。

综上,对四川省各地区茶叶中元素含量进行检测并进行比较分析,有助于推动四川茶叶振兴方案^[12],特别是推动川东优质富锌茶叶发展。该研究有望能给企业或是相关机构提供数据含量参考,建立自己的数据库以及将矿质元素与同位素相结合的方法给川茶企业发展提供数据支撑。

参考文献

- [1] 许钰莎, 李晓, 赵颖文. 四川省茶叶产业市场竞争力分析与对策研究[J]. 中国食物与营养, 2021, 27(1): 14-20.
XU Y S, LI X, ZHAO Y W. The market competitiveness and development countermeasures of tea industry in Sichuan Province [J]. Food and Nutrition in China, 2021, 27(1): 14-20.
- [2] 郑珠. 茶叶的主要化学成分及其营养价值[J]. 福建茶叶, 2020, 42(11): 21-22.
ZHENG Y Z. The main chemical constituents of tea and its

- nutritional value[J]. *Tea in Fujian*, 2020, 42(11): 21-22.
- [3] 刘慧. ICP-MS测定苏州太湖洞庭山红茶及茶汤中16种元素[J]. *农产品质量与安全*, 2019(1): 82-87.
- LIU H. Determination of 16 elements in black tea and tea soup of Dongting Mountain in Taihu by ICP-MS [J]. *Quality and Safety of Agro-Products*, 2019(1): 82-87.
- [4] YE Y H, WANG Q, ZHU J, et al. Research on the driving mechanism of tourism regional brand development of tea production base based on the difference-in-difference method [J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2021, 1774(1): 012050.
- [5] YAN Z Y, SOTIRIADIS M, SHEN S W. Integrating a local asset/resource into tourism and leisure offering: the case of tea resources in Longwu Town, Zhejiang province, China [J]. *Sustainability*, 2021, 13(4): 1920.
- [6] 马恩亮. 微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法同时测定茶叶中25种元素[J]. *现代预防医学*, 2020, 47(20): 3793-3796, 3806.
- MA E L. Determination of 25 elements in tea by microwave Digestion-ICP-MS [J]. *Modern Preventive Medicine*, 2020, 47(20): 3793-3796, 3806.
- [7] 国家卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中污染物限量: GB 2762—2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- National Health and Family Planning Commission, National Food and Drug Administration. national food safety standard-Maximum levels of contaminants in foods: GB 2762—2017 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2017.
- [8] 中华人民共和国农业部. 茶叶中铬、镉、汞、砷及氟化物限量: NY 659—2003[S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.
- Ministry of Agriculture of the People's Republic of China. Residue limits for chromium, cadmium, mercury, arsenic and fluoride in tea: NY 659—2003[S]. Beijing: Standards Press of China, 2004.
- [9] ZHENG X Q, NIE Y, GAO Y, et al. Screening the cultivar and processing factors based on the flavonoid profiles of dry teas using principal component analysis [J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2018, 67: 29-37.
- [10] LIU W W, CHEN Y, LIAO R X, et al. Authentication of the geographical origin of Guizhou green tea using stable isotope and mineral element signatures combined with chemometric analysis [J]. *Food Control*, 2021, 125: 107954.
- [11] ZHANG J, YANG R D, LI Y C, et al. The role of soil mineral multi-elements in improving the geographical origin discrimination of tea (*Camellia sinensis*) [J]. *Biological Trace Element Research*, 2021, 199(11): 4330-4341.
- [12] YAN W, GE Z Z, XIONG L Y. Research on the influence of Chinese tea technology on the world tea industry [J]. *American Journal of Industrial and Business Management*, 2020, 10(1): 135-143.