

电感耦合等离子体发射光谱法测定茶叶籽中多种元素

董海胜, 臧鹏, 王妮, 黄贱英*

(中国航天员科研训练中心 航天医学基础与应用国家重点实验室, 北京 100094)

摘要: **目的** 对茶叶籽中金属元素进行分析, 为茶叶籽综合利用提供参考。**方法** 采用高压密闭微波消解结合电感耦合等离子体发射光谱法对茶叶籽中 As、Ca、Cd、Cr、Cu、Fe、K、Mg、Mn、Na、Pb、Se 及 Zn 等元素进行了同时快速定量分析。**结果** 茶叶籽中各元素含量: Mg(1652.23 mg/kg)、Ca(1 026.36 mg/kg)、Mn(122.44 mg/kg)、Na(37.77 mg/kg)、Cr(7.58 mg/kg)、Cu(9.11 mg/kg)、Fe(58.17 mg/kg)、Zn(17.59 mg/kg)、K(9191.29 mg/kg)。As、Cd、Pb 及 Se 未检出。方法加标回收率 89%~113%。**结论** 此方法满足茶叶籽样品中所述元素的分析要求。茶叶籽中钾、镁及钙含量较高, 钠含量相对较低; 锰、铁、锌及铬元素含量丰富。

关键词: 电感耦合等离子体发射光谱法; 元素; 微波消解; 茶叶籽

Determination of elements in tea seeds by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

DONG Hai-Sheng, ZANG Peng, WANG Ni, HUANG Jian-Ying*

(Key Laboratory of Space Medicine Fundamentals and Application, China Astronaut Research and Training Center, Beijing 100094, China)

ABSTRACT: Objective To analyze the etal elements in tea seed, so as to provide a reference for tea seed utilization. **Methods** Rapid quantitative analysis for elements As, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Pb, Se and Zn in tea seeds was carried out by the high-pressure sealed microwave digestion combined with inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Results** The content of each element in tea seed were as following: Mg (1652.23 mg/kg), Ca (1 026.36 mg/kg), Mn (122.44 mg/kg), Na (37.77 mg/kg), Cr (7.58 mg/kg), Cu (9.11 mg/kg), Fe (58.17 mg/kg), Zn (17.59 mg/kg) and K (9191.29 mg/kg), while, As, Cd, Pb and Se were not detected. Method recoveries for all the elements used in this research were between 89% and 113%. **Conclusion** The method established in this research satisfies the analysis requirements of element in tea seed. Contents of potassium, magnesium and calcium are of high lever in tea seed, while sodium content is relatively low. Tea seed is rich in minor elements such as manganese, iron, zinc and chromium.

KEY WORDS: inductively coupled plasma atomic emission spectrometry; elements; microwave digestion; tea seeds

基金项目: 国家自然科学基金项目(31101251, 81202612)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (31101251, 81202612)

*通讯作者: 黄贱英, 助理研究员, 主要研究方向为航天营养。E-mail: hqy197664@163.com

*Corresponding author: HUANG Jian-Ying, Assistant Researcher, Key Laboratory of Space Medicine Fundamentals and Application, China Astronaut Research and Training Center, No. 26, Courtyard Beiqing road, Haidian District, Beijing China. E-mail: hqy197664@163.com

我国是世界主要产茶大国,茶叶树种植面积广泛,茶叶籽是茶叶加工过程的副产物,据统计,全国每年约有 8 亿公斤茶叶籽有待开发利用。目前,茶叶籽的综合利用研究主要集中在茶叶籽油及茶皂素的提取与应用^[1,2]。笔者研究发现,新鲜茶叶籽在储存过程中,储存条件不当极易发生霉变,因此采收后的茶叶籽必须尽快脱除游离水份,以降低水分活度;此外,未经破壳的茶叶籽在储存过程中酸价及过氧化值逐渐升高,主要原因可能是酶促氧化造成,而茶叶籽中金属元素对茶叶籽中的酶活性影响很大。此外,由于生长环境中的一些重金属,也有可能种子中蓄积。茶叶籽油压榨制油过程中部分金属元素会混入油相,对茶叶籽油的品质产生影响。因此,茶叶籽中金属元素含量对茶叶籽油的品质及稳定性有一定影响。电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)在同时测定植物原料中多种元素有广泛应用^[3-7]。综上,为系统考察茶叶籽中常见宏量及微量元素含量,本文采用微波消解与 ICP-OES 结合的方法,对茶叶籽中 13 种元素含量进行了测定。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

Agilent 725-ES 垂直观测电感耦合等离子体原子发射光谱仪,美国安捷伦科技公司;XH-800B 自动密

闭微波消解仪,北京祥鹄科技公司;高速粉碎机,北京环亚天元机械设备有限公司。

标准储备液:As、Ca、Cd、Cr、Cu、Fe、K、Mg、Mn、Na、Pb、Se 及 Zn 元素的标准储备液均为 1000 mg/L;30 目试验筛;高纯氩气纯度≥99.999%,北京普莱克斯气体有限公司;硝酸、过氧化氢,均为优级纯(GR),北京化学试剂厂;超纯水,Thermo fisher。

1.2 样品与预处理

茶叶籽(*Camellia sinensis* L),采自福建龙岩某茶园。将茶叶籽 50 g 左右置于高速粉碎机中粉碎,过 30 目试验筛,精确称取有代表性的茶叶籽粉碎样品 0.5 g,置于聚四氟乙烯消化罐底部,依次加入 10 mL 硝酸、1 mL 过氧化氢,敞开常温常压预消解 30 min,以避免微波密闭消解过程中产生大量气体,造成消解罐压力过高,引起危险。预消解结束后,将聚四氟乙烯消化罐放入密闭微波消解仪内进行消解,消解参数设置详见表 1。消解结束后,冷却至室温后,将澄清透明的消解液转移到 100 mL 容量瓶中,并用超纯水清洗 3 次以上,一并转移至容量瓶中,定容,混匀待测。

1.3 仪器工作条件

仪器的工作条件参考设备使用说明书及文献方法^[8-10],见表 2 及表 3。

表 1 微波消解程序
Table 1 Microwave digestion procedure

消解程序	功率(W)	升温时间(min)	压力(kPa)	温度(℃)	持续时间(min)
1	0~1000 自动调节	5	600	120	5
2		2	1000	140	10
3		2	1400	160	10

表 2 电感耦合等离子体原子发射光谱仪工作条件
Table 2 Working conditions of inductively coupled plasma atomic emission spectrometer

参数	设置值	参数	设置值
功率	1.2 kW	等离子体气	15 L/min
雾化气压力	200 kPa	辅助气	1.5 L/min
泵速	15 r/min	一次读数时间	5 s
读数次数	3	进样延时	30 s
稳定延时	15 s		

表 3 元素分析谱线
Table 3 Elemental analysis line

元素	As	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K
分析谱线(nm)	193.696	317.933	226.502	267.716	327.395	238.204	766.491
元素	Mg	Mn	Na	Pb	Se	Zn	
分析谱线(nm)	280.27	257.61	589.592	220.353	196.026	213.857	

1.4 标准工作曲线

混合标准溶液: 取 1000 mg/L As、Cd、Cr、Cu、Fe、Mg、Mn、Pb、Zn、Se 单元素标准溶液 2 mL 及 1 000 mg/L Ca、K、Na 单标各 20 mL 至 100 mL 容量瓶中, 定容混匀得到混合标准溶液 A, 保存在 0~5 ℃ 的冰箱中, 此混合标准溶液的稳定期为 2~3 周。

取混合标准溶液 A 分别以 5 倍梯度稀释, 溶剂介质为硝酸溶液(1+9), 得到 6 个浓度梯度标准溶液。以溶剂为空白得到标准工作曲线系列溶液, 如表 4 所示。

测定标准溶液溶剂空白的强度后, 按顺序由低到高分别测定混合标准溶液系列中各元素的光谱强度, 根据净光谱强度和对应的元素浓度得到标准工作曲线。

1.5 方法检出限及样品测定

空白溶液重复测定 7 次, 计算标准偏差 SD。方法检出限 DL 一般取 3 倍的标准偏差, 即: DL=3×SD。测定茶叶籽消解溶液中各被测元素的光谱强度, 依据标准工作曲线计算出各被测元素的浓度。

茶叶籽中元素的含量以质量分数 X_i 表示, 按式(1)计算:

$$X_i = \frac{(C_i - C_{i0}) \times V}{m} \times 1000 \tag{1}$$

式中:

- X_i : 试样中元素的质量分数(mg/kg);
- C_i : 试样溶液中被测元素的浓度(mg/L);
- C_{i0} : 空白溶液中被测元素的浓度(mg/L);
- V : 试样溶液中定容体积, 单位为毫升(L);
- m : 试样的质量, 单位为克(g)。

2 结果与讨论

2.1 标准工作曲线

各元素标准工作曲线详见表 5, 由表 5 可见, 相

同浓度下由于元素波长和光谱强度各异, 其净光强度不同, 因此, 标准曲线的系数亦有很大差异。不同元素标准工作曲线相关系数 R 均大于 0.995, 能够用于定量分析。各元素检出限详见表 6, 由表 6 可见, 由于不同元素物理性质的差异, 激发态跃迁到基态时产生的特征共振谱线不同, 原子光谱分析中, 通常选用特征共振谱线作为分析线, 因此, 相同浓度下元素分析线的净光强度不同, 导致在相同条件下采用电感耦合等离子体发射光谱法检测元素的检出限的差异。

2.2 样品测定结果

茶叶籽中 13 种元素的含量测定结果见表 7。由表 7 可见, 茶叶籽中钙、钾、镁等宏量元素含量相对较多; 宏量元素钠含量相对较少; 微量元素铁、锰、锌含量丰富, 且含有微量的铜及铬元素。有害金属元素砷、镉及铅未检出, 硒元素未检出。

2.3 样品加标回收实验

取消化好的茶叶籽样品, 分别加入一定量已知浓度待测元素的标准溶液, 各元素加标回收试验结果见表 8。

2.4 结论与讨论

采用微波消解结合电感耦合等离子体发射光谱测定茶叶籽中 As、Ca、Cd、Cr、Cu、Fe、K、Mg、Mn、Na、Pb、Se 及 Zn 等 13 种微量元素的含量, 元素浓度与净光强度的呈良好的线性关系, 工作曲线相关系数均大于 0.995, 满足定量分析条件。不同元素检出限不同, 各元素回收率满足要求。采用电感耦合等离子体发射光谱法进行多元素同时分析, 尤其需要注意避免元素之间的干扰, 首先不同元素标准溶液不能产生沉淀反应, 分析谱线通常选择最灵敏线, 同时避免谱线之间的干扰, 建议同时选两条分析谱线, 理论上两条分析谱线的最终检测结果差异应不显著, 否则可能存在谱线干扰; 由于采用蠕动泵进样,

表 4 标准工作曲线浓度梯度
Table 4 Concentration gradient for standard curve

序号	元素	梯度(mg/L)						
		I	II	III	IV	V	VI	VII
1	As	0	0.006 4	0.032	0.16	0.8	4	20
2	Cd	0	0.006 4	0.032	0.16	0.8	4	20
3	Cr	0	0.006 4	0.032	0.16	0.8	4	20
4	Cu	0	0.006 4	0.032	0.16	0.8	4	20
5	Fe	0	0.006 4	0.032	0.16	0.8	4	20
6	Mg	0	0.006 4	0.032	0.16	0.8	4	20
7	Mn	0	0.006 4	0.032	0.16	0.8	4	20
8	Pb	0	0.006 4	0.032	0.16	0.8	4	20
9	Zn	0	0.006 4	0.032	0.16	0.8	4	20
10	Se	0	0.006 4	0.032	0.16	0.8	4	20
11	Ca	0	0.064	0.32	1.6	8	40	200
12	K	0	0.064	0.32	1.6	8	40	200
13	Na	0	0.064	0.32	1.6	8	40	200

表 5 各元素标准工作曲线及相关系数
Table 5 Standard curve and the correlation coefficient of each element

序号	元素	标准工作曲线	相关系数 R
1	As	$Y=65.7X+13.7$	0.9998
2	Ca	$Y=108865.7X+323562.1$	0.9968
3	Cd	$Y=1620.2X+431.1$	0.9996
4	Cr	$Y=798.7X+182.6$	0.9997
5	Cu	$Y=2451.9X+502.2$	0.9998
6	Fe	$Y=805.6X+210.3$	0.9996
7	K	$Y=586.8X+973.4$	0.9999
8	Mg	$Y=4655.7X+1248.2$	0.9997
9	Mn	$Y=5113.4X+1311.3$	0.9996
10	Na	$Y=4041.3X+10778.9$	0.9996
11	Pb	$Y=33.2X+9.0$	0.9997
12	Se	$Y=23.2X+8.8$	0.9998
13	Zn	$Y=1596.6X+423.2$	0.9996

表 6 各元素检出限
Table 6 The detection limit of each element

元素	检出限(mg/L)	元素	检出限(mg/L)
As	0.020	Mg	0.010
Ca	0.050	Mn	0.002
Cd	0.010	Na	0.040
Cr	0.003	Pb	0.080
Cu	0.001	Se	0.030
Fe	0.008	Zn	0.007
K	0.060		

表 7 茶叶籽中 13 种元素含量
Table 7 Thirteen elements content in tea seed

元素	含量(mg/kg)	元素	含量(mg/kg)
As	/	Mg	1 652.23
Ca	1 026.36	Mn	122.44
Cd	/	Na	37.77
Cr	7.58	Pb	/
Cu	9.11	Se	/
Fe	58.17	Zn	17.59
K	9 191.29		

表 8 各元素加标回收试验结果
Table 8 Results of elements recovery test

元素	回收率%	元素	回收率%
As	96	Mg	107
Ca	113	Mn	101
Cd	102	Na	97
Cr	100	Pb	101
Cu	96	Se	108
Fe	104	Zn	102
K	89		

经雾化器雾化直接进入等离子体分析, 雾化效率的一致性对分析结果有一定影响, 因此标准工作溶液及样品基质应进行匹配, 确保分析溶液粘度、表面张力等特性尽可能一致, 以使雾化效果基本一致。

通过分析, 茶叶籽中宏量元素钾、镁及钙含量较高分别达 9 191.29、1 652.23、1 026.36 mg/kg⁻¹, 钠含量相对较低; 此外, 微量元素锰、铁、锌及铬元素含量丰富, 这些元素与茶叶籽中脂肪的稳定性有关。

参考文献

[1] 曾益坤. 茶叶籽制油及综合开发利用[J]. 中国油脂, 2006, 1(31): 69–70.
Zeng YK. Oil preparation and comprehensive utilization of tea seed [J]. China Oils Fats, 2006, 1(31): 69–70.

[2] Masayuki Y, Toshio M, Seikou N. Bioactive saponins and glycosides. XXV.1 acylated oleanane-type triterpene saponins from the seeds of tea plant (*Camellia sinensis* L) [J]. Chem Pharm Bull, 2007, 55(1): 57–63.

[3] Rafael AS, Nivaldo B, Solange C. Determination of elemental content in solid sweeteners by slurry sampling and ICP-OES[J].

Food Chem, 2011, 124(3): 1264–1267.

[4] Eduardo SC, Eder JS, Rennan GOA, *et al.* Metals and phosphorus determination in vegetable seeds used in the production of biodiesel by ICP-OES and ICP-MS [J]. Microchem J, 2010, 96(1): 71–76.

[5] Wang H, Wang GX, Xu YY, *et al.* Determination of Cr, Ni, Cu, Mn, P, Si, Mo and Ti in high chromium cast iron by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Spectrosc Spectr Anal, 2011, 31(9): 2558–2560.

[6] Fallah AA, Saei-Dehkordi SS, Nematollahi A, *et al.* Comparative study of heavy metal and trace element accumulation in edible tissues of farmed and wild rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) using ICP-OES technique [J]. Microchem J, 2011, 98(2): 275–279.

[7] Altundag H, Tuzen M. Comparison of dry, wet and microwave digestion methods for the multielement determination in some dried fruit samples by ICP-OES [J]. Food Chem Toxicol, 2011, 49(11): 2800–2807.

[8] 董海胜, 陈斌. 茶树籽油与马齿苋籽油中脂肪酸及维生素 E 组成分析[J]. 营养学报, 2012, 5(1): 94–96.
Dong HS, Chen B. Analysis of the Content of Fatty Acid and Vitamin E of Oil Derived from Tea Seed and Purslane Seed[J]. Acta Nutr Sin, 2012, 5(1): 94–96.

[9] Meche A, Martins MC, Lofrano BESN, *et al.* Determination of heavy metals by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry in fish from the Piracicaba River in Southern Brazil [J]. Microchem J, 2010, 94(2): 171–174.

[10] Karbasi MH, Jahanparast B, Shamsipur M, *et al.* Simultaneous trace multielement determination by ICP-OES after solid phase extraction with modified octadecyl silica gel [J]. J Hazard Mater, 2009, 170(1): 151–155.

(责任编辑: 张宏梁)

作者简介



董海胜, 硕士, 主要研究方向为航天食品。
E-mail: dhs303@126.com



黄贱英, 博士, 主要研究方向为航天营养。
E-mail: hqy197664@163.com