乌龙茶中的微量元素及其检测技术研究进展

严文滨, 郭雅玲*, 江昕田, 汤榕津

(福建农林大学园艺学院茶学系, 福州 350002)

摘要: 乌龙茶不仅具有保健功效, 还具有一定的药理功能, 这与其含有丰富的生化成分与微量元素有着十分重要的关系。近年来, 微量元素与人体健康的关系成为了人们关注的热点之一。本文综述了微量元素对于人体健康的影响, 乌龙茶干茶和茶汤中微量元素含量的研究概况及其对人体健康的影响, 以及原子吸收光谱、电感耦合等离子体质谱法、电感耦合等离子体原子发射光谱法 3 种测定乌龙茶中微量元素的方法。通过比较, 3 种方法都有各自的优点和缺陷, 在选择测定乌龙茶中微量元素含量的方法时, 最好多种方法结合使用, 以提高测定效率及测定的精确度。通过对乌龙茶中微量元素含量及测定方法的综述, 以期研究乌龙茶中微量元素含量的方法提供参考, 为建立更加合适的茶叶中微量元素营养价值评价体系提供参考。

关键词: 乌龙茶; 健康; 微量元素; 原子吸收光谱法; 电感耦合等离子体质谱法; 电感耦合等离子体原子发射光谱法

Research Progress of trace elements in Oolong tea and its detection technology

YAN Wen-Bing, GUO Ya-Ling*, JIANG Xin-Tian, TANG Rong-Jin

(College of Horticulture, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China)

ABSTRACT: Oolong Tea not only has the function of health care, but also has the pharmacological function, which is related with its biochemical compositions and the rich trace elements. In recent years, the relationship between trace elements and human health has become one of the focused attentions of the people. This paper reviewed the effects of trace elements for human health, the content of trace elements in Oolong tea and tea soup, and its impact on human health. It also compared 3 kinds of determination methods of trace elements in Oolong tea, including atomic absorption spectrometry, inductively coupled plasma mass spectrometry and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. It found that 3 methods had their own advantages and disadvantages. In selecting the method for determining the content of trace elements in Oolong tea, it is preferable to use a combination of various methods to improve the measurement efficiency and the accuracy of the measurement. Based on the review of the content of trace elements in Oolong tea and the determination methods, this paper provides references for the study of the content of trace elements in Oolong tea and the establishment of more suitable evaluation system of trace elements in tea.

基金项目: 福建农林大学 2016 年度科技创新专项基金项目(CXZX2016102)、现代农业产业技术体系资助项目、福建省人力资源和社会保障厅资助项目-郭雅玲评茶师技能大师工作室

Fund: Supported by Science and Technology Innovation of Fujian Agriculture and Forestry University in 2016 (CXZX2016102), Modern Agricultural Industry Technology System Funded Projects, The Project Supported by Department of Human Resources and Social Security of Fujian Province Supporting Project—Skill Master Studio of Tea-appraisal-technician GUO Ya-Ling

*通讯作者: 郭雅玲, 教授, 主要研究方向为茶叶加工与质量评价研究。E-mail: yaling7819@126.com

*Corresponding author: GUO Ya-Ling, Professor, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China. E-mail: yaling7819@126.com

KEY WORDS: Oolong tea; health; trace element; atomic absorption spectroscopy; inductively coupled plasma mass spectrometry; inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

1 引言

茶叶饮料是世界三大无酒精饮料之一, 我国将茶叶作为饮料已有数千年的历史。茶叶中含有丰富的有机成分及微量元素, 当前茶叶中经过分离鉴定的已知化合物有 500 多种, 其中的茶多酚、咖啡碱、茶色素、茶多糖、维生素、氨基酸和芳香物质等具有药用价值, 同时, 茶叶中还含有人体所必需的全部 14 种微量元素^[1]。

乌龙茶为六大茶类之一, 其加工制作工艺在六大茶类中最为复杂, 但它所具有的内含物质也最为丰富多样。经研究表明, 乌龙茶具有抗氧化、防治心血管疾病、抗糖尿病、抗突变及抑制癌症、抗过敏等保健功效, 这与其丰富的内含物质有着极其重要的关系^[2,3], 当然, 其含有的丰富的微量元素也是保健功效的重要组成成分之一^[4]。

一般认为, 在人体内含量小于 0.01% 的元素称为微量元素, 它与人体的健康有着非常密切的联系^[5]。在很多生化反应中, 酶的金属组分起着传递电子的作用, 例如, 含 Fe 元素的蛋白质(如细胞色素、铁硫蛋白等), 是生物体氧化还原反应中的主要电子载体, 这种转移电子的功能主要借助于铁离子在二价铁和三价铁 2 种氧化态中穿梭震荡而实现的^[6]; 再者, 微量元素可以作为体内各种酶的组成成分与激活剂^[7], 实验研究表明^[8], 酶中的金属元素若是去除后, 酶的催化活性会大大降低。在核酸中也含有多种的微量元素, 它是遗传信息的载体^[7]。微量元素是任何生命体中唯一不能在体内自行合成的营养素, 元素如果不能及时补充, 生命活动的过程就会受阻、中止或死亡^[8]。微量元素的补充只能通过消化系统和呼吸系统从水、食物、空气中获得。茶叶含有丰富的微量元素, 因此, 将饮茶作为人体补充微量元素的方法之一是具有可行性的。

2 微量元素与人体健康关系

人体中的微量元素分为必需微量元素、可能必需微量元素、非必需的无害微量元素、有害微量元素。人体的必需微量元素缺乏又被称为“隐形饥饿”, 由微量元素的缺乏而引起的疾病现在越来越受到人类广泛的重视。有研究表明^[8], 有 82.8% 的疾病与人体某些元素的代谢紊乱(如过量或缺失)有关。微量元素在人体内的功能主要有协助输送常量元素、作为酶的组成成分或激活剂、参与激素作用、参与维生素的结构、影响核酸代谢和平衡人体生理功能等作用^[7,9]。陈兆和等^[10]认为, 冠心病的发生与铬、锌、铜、硒、镁、锰、锗等有着很大的相关性。赵德山等^[11]测定了精神分裂症患者红细胞中微量元素的含量, 发现精神分裂症组

的人红细胞中铜、钙和铁明显高于正常人组, 且病龄越大的患者血清中的铜、铁、钙和镁的含量越低。一些研究表明^[8], 生命元素或金属元素对癌症具有双重作用, 有些元素能诱发和助长肿瘤的生长, 如砷、镉、镍、铅和镭等, 而有些元素能明显抑制肿瘤的发展, 如铜、硒、铂的化合物等, 因此, 利用微量生命元素或金属络合物来治疗癌症是有着非常大的可能性的^[8]。

在人体所需的微量元素中, 每种微量元素都有其价值所在。铁是血红蛋白的重要组分, 但如果铁摄入量过多, 可能会引起呕吐、肠胃炎等症状, 比较严重时可能会昏迷^[12]。缺锌时, 青少年会出现生长发育迟缓, 食欲不振, 味觉、嗅觉丧失等情况, 孕妇缺锌时可能致使胎儿畸形^[13]。人体出现铜代谢紊乱时, 可能会产生大脑和脑干部位的病变^[13]。硒可使致癌物质在体内进行代谢, 具有中度的抑癌作用^[14], 但过量接触硒可能会出现皮肤病等症状^[15]。缺锰会导致智力呆滞、出现骨骼病等症状^[16]。其他微量元素也都与人类的身体健康息息相关, 它们或参与体内某种酶的合成, 或作为酶发挥作用的辅助因子等。

微量元素与人体疾病息息相关, 当微量元素缺失时会造成人体疾病的发生, 微量元素过量时又会导致微量元素中毒症状, 把握好人体日微量元素摄入量对于人体的健康有着极其重要的作用。茶叶中除了含有人体必需的 14 种微量元素外, 还含有一些重金属元素^[17], 因此, 如何健康地饮用茶叶对于人体中微量元素的摄入与其对人体健康的影响有着十分重要的作用。

3 乌龙茶中微量元素含量

3.1 乌龙茶干茶中微量元素含量

与其他茶类一样, 在乌龙茶中, 其所具有的营养保健作用不仅与其自身所含有的丰富的有机物有关系, 还与它自身所含丰富的微量元素有着十分重要的关系。康海宁等^[18]利用电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)对来自不同产区的 29 种茶叶干茶(其中乌龙茶有 21 种)中的 13 种元素进行测定, 发现茶叶干茶中的矿质元素含量基本可以作为茶叶产地和茶叶品种的判别指标之一。周长会等^[19]对不同地区茶叶中(包含乌龙茶)微量元素的含量进行了测定, 通过聚类分析以用来粗略地判别不同产地不同品种茶叶间性质的相同度及亲缘关系。王士霞等^[20]对 5 个品种的茶样中的微量元素进行测定, 比较了不同茶类间微量元素的含量, 认为铁观音和崂山绿茶中 Zn 和 Cu 的含量较高, 建议多喝这 2 种茶。陈念贻等^[21]通过对茶叶中微量元素含

量的测定,利用所测得的结果运用向量机法对红茶、绿茶和乌龙茶进行判别,发现其判别正确率达到了90%~95%。表明华^[22]通过对两种凤凰茶中微量元素含量的测定,发现所测2种茶叶中微量元素含量高低顺序均为:Ca>Mg>Mn>Fe>Zn>Cu,且品质优的茶叶中微量元素的含量会高于品质较差的茶叶。

可见,乌龙茶干茶中所含有的微量元素的种类与含量都是非常丰富的,通过对乌龙茶干茶中微量元素含量的测定,不但能用来评估饮用乌龙茶对人体健康带来的影响,还能将之用于茶类的判定,茶叶产地的判定,以及茶叶质量的判定等。但人类对于茶叶的应用主要为饮用其所浸泡后的溶液,因此研究微量元素在茶叶中的溶出情况对于研究饮茶对人类健康带来的影响相对更有意义。

3.2 乌龙茶茶汤中微量元素溶出率

通常情况下,茶叶的使用价值为饮用其沸水浸泡液,因此,茶叶中含有的多种微量元素能否被人体吸收与其溶出率有很大关系^[23]。

在20世纪90年代,就有学者对乌龙茶中的矿质元素进行了测定。孙威江等^[24]对福建乌龙茶茶汤中的11种矿质元素溶出量进行了测定,发现乌龙茶中,除了有人体需要的宏量元素外,还含有丰富的微量元素,并且呈现出了一定的规律性。姚剑亭等^[25]用电感耦合等离子体原子发射光谱法(inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, ICP-AES)对乌龙茶茶汤中的几种微量元素含量进行测定,结果显示,茶汤中Cu、Pb、Cr的含量都远低于我国茶叶卫生标准中规定的最高含量限值,同时,结果表明,茶汤中微量元素的溶出率随茶叶浸泡次数的增多而迅速降低。黄蕨等^[26]对乌龙茶茶汤中重金属的含量测定表明,一个人在日耗茶叶10g的情况下,所摄入的重金属远低于重金属日允许摄入量,对于人体的危害有限,因此,茶是一种安全健康的饮品,可放心饮用。胡颖等^[27]通过测定14种茶样(乌龙茶2种)的微量元素含量时发现,微量元素的溶出主要出现在茶汤浸泡的前20min,并证明茶叶中有50%~60%的元素可溶于热水,人们通过饮用即可直接从茶汤中获得。

乌龙茶中不仅含有丰富的宏量元素,同时也含有丰富的微量元素。作为人们日常饮用的饮料,茶叶中微量元素含量的丰富性,对于人类身体健康有着重要的影响。通过综合前人研究的结果发现,在乌龙茶中,干茶中所含有的微量元素,茶汤中几乎都能检测到,但茶汤中的微量元素溶出量有限。重金属等元素在茶汤中的含量都远远低于我国茶叶卫生标准中规定的最高含量限值,对人体的危害有限,因此,茶叶对人类来说,是安全健康的,通过饮用茶叶浸泡出的茶汤,对于人体补充必需微量元素有着重要的意义,因此,测定茶汤中微量元素的溶出量对于评价饮用茶叶对人体健康带来的影响,显得更符合实际。

4 乌龙茶微量元素检测技术的研究概况

在目前的研究中,应用于茶叶中微量元素的测定方法主要有:ICP-AES、ICP-MS、原子吸收光谱法(atomic absorption spectroscopy, AAS)、原子荧光光谱法(atomic fluorescence spectroscopy, AFS)等^[28-31]。随着科学技术的发展,对于微量元素测定的方法逐渐在向更加高效、更加快捷的方向发展。

4.1 AAS法

AAS是通过测量电磁辐射被所测物质产生的蒸汽中原子的吸收强度的一种分析方法^[32]。原子吸收光谱仪是由光源、光学系统、检测系统、原子化系统和显示装置5大部分组成。当前运用较多的原子化方法主要有火焰原子化法、石墨炉原子化法、氢化物原子化法等。原子化效率的高低直接影响到测量的准确度和灵敏度^[32]。而当前现行国标推荐的对于食品中铅含量的测定方法是石墨炉原子吸收光谱法^[33],因此,原子吸收光谱法对于茶叶中微量元素含量的测定是较为可靠的方法。

王士霞等^[20]使用火焰型原子吸收光谱法对安溪铁观音、福州茉莉花茶等5种不同类型茶叶中的Ca、Mg、Fe、Cu、Zn5种微量元素进行测定,结果表明,5种茶叶中都含有所测的微量元素,Ca、Mg含量都明显高于其余3种微量元素的含量。李晶^[29]运用原子吸收光谱仪对几种茶叶中铜、锌、铁、锰4种元素的含量进行了测定,发现乌龙茶中锰元素含量相对较高。胡贤旺^[34]运用AAS法对武夷岩茶中6种矿物元素含量进行了测定,结果表明武夷岩茶中含有较高的钾、钙、铁、镁,而锌、铜的含量则相对较低。李宏坤等^[35]用火焰原子吸收光谱法对乌龙茶中的铜和铁元素进行了测定,结果表明,所有样品中铜元素的含量都低于国家最大限量标准,是安全的,且铁元素的含量较为丰富,因此,饮茶能补充人体所需的微量元素铜和铁。

AAS法对于茶叶中微量元素的含量能较为准确地进行测定,但AAS法仍有其自身的缺陷,从所有已发表的文献中可以看出,AAS法无法对多元素同时分析,并且对于一些难溶的元素,其测定灵敏度较低,再者,其标准工作曲线的线性范围较窄,用于实际的工作时,较为不便^[32]。

4.2 ICP-AES法

ICP-AES是以电感耦合等离子炬为激发光源,使原子或离子受激而发射特征光谱的一类光谱分析方法。ICP-AES分析技术在20世纪60年代提出并开始发展^[36],目前,其被广泛运用于环境、地矿、生物、食品、医学等多个领域中的多元素分析,且它的分析技术和仪器已日臻完善。ICP-AES在茶叶中不仅用于微量元素含量的测定,还用于常量元素含量等的测定,是茶叶中元素测定较为常用的方法之一。

陈凤玲等^[37]运用 ICP-AES 法对台湾乌龙茶茶汤中的 5 种微量元素进行了测定, 发现 2 次冲泡, 微量元素的溶出量是不同的。谭惠仁^[38]运用 ICP-AES 不仅测了干茶中微量元素的含量, 还用此法测了茶汤中微量元素的含量, 结果表明此法能较为准确地测定茶叶中的微量元素含量。陈大勇等^[39]也用同种方法对茶叶浸泡液进行了微量元素含量的测定, 通过验证表明, 该实验方法可靠, 测定的数据可信度高。张春和^[40]用 ICP-AES 法对铁观音中锰、锌、铜 3 种元素的溶出特性进行了测定, 结果发现, 放置过夜的茶水所含有的微量元素溶出量会比浸泡 30 min 的茶汤中微量元素的含量高, 因此, 隔夜茶应少喝。

ICP-AES 法具有分析速度快、灵敏度高、准确度和精密度高、测定范围广、能同时测定多种元素等优势, 但有些具有相似的化学性质的元素, 用该方法较难辨别分析^[36,38,41]。

4.3 ICP-MS 法

ICP-MS 是 20 世纪 80 年代发展起来的一种新的元素分析技术, 这项技术已从最初在地质学科研究的应用迅速发展到广泛应用于环境、高纯材料、生物、医学、冶金、核工业、石油、半导体工业、农业、食品等领域^[42-48], 成为公认的最强有力的一种新型痕量元素和同位素分析技术^[49,50]。

ICP-MS 的特点是灵敏度高, 有极低的检出限、极宽的动态线性范围、谱线简单、干扰少、分析精密度高、分析速度快、可提供同位素信息, 便于与其他进样技术联用等^[51-54]。目前, ICP-MS 与高效液相色谱、气相色谱、离子色谱以及毛细管电泳等分离技术的联用已成为元素形态分析的发展趋势^[55]。

在对茶叶中元素含量的分析研究中, 有很多学者应用了 ICP-MS 的方法。王文伟等^[56]运用了 ICP-MS 方法对福建省主要产茶区的产地和市场随机抽取的 9 个茶叶品种共 112 份样品中的 14 种元素进行了测定, 结果发现, 福建省所产的茶叶中都富含锰、铝、铁、锌、铜、铬、镉、砷、铅等有害元素污染水平较轻, 且不同地区不同茶叶中元素含量存在差异。陈锋^[57]应用 ICP-MS 的方法分别对岩茶干茶中的稀土元素和茶汤中稀土元素的溶出量进行了测定, 并将之进行对比, 结果显示, 茶叶浸泡后稀土元素浸出率是较低的。谭惠仁^[38]运用微波消解-ICP-AES 法, 微波消解-ICP-MS 法, 微波消解-AFS 法对茶叶中几种有害元素进行测定与比较, 结果显示, ICP-MS 具有更低的检出限, 能检测出 ICP-AES 法检测不出的元素。

此外, ICP-MS 法还被多位学者用于对茶叶原产地的判别。Pilgrim 等^[58]利用 ICP-MS 技术结合同位素比值质谱(isotope ratio mass spectrometry, IRMS)技术对来自亚洲的(中国、中国台湾、印度、伊拉克)红茶、绿茶、乌龙等 103 个茶样进行产地判别, 通过检测 20 种元素(Ti, Cr, Ni, Co 等)

并结合主成分分析, 成功区分了各国的茶叶和来自印度的 3 个产地的茶叶。Moreda Pineiro 等^[59]利用 ICP-MS 测定了 Co, Cr, Cs, Cu, Ni, Pb, Rb, Ti 和 V 痕量元素的含量, 运用电感耦合等离子体发射光谱仪(inductively coupled plasma optical emission spectroscopy, ICP-OES)检测了 Al, Ba, Ca, Fe, Mg, Mn, Sr 和 Zn 元素的含量, 并且运用主成分分析(principal component analysis, PCA)、聚类分析(cluster analysis, CA)、线性判别分析(linear discriminant analysis, LDA)和簇类独立软模式法(soft independent modeling of class analogy, SIMCA)统计分析了来自亚洲和非洲不同种类的茶叶, 利用线性判别分析对产自非洲和亚洲的茶叶原产地的判定准确率分别高达 100%和 94.4%; 对中国、印度和斯里兰卡的茶叶可以 100%正确判定其原产地。Ana 等^[60]结合 ICP-AES 和 ICP-MS 对产自孟加拉、布隆迪、中国、印度、日本等 10 个亚洲国家和非洲国家的 15 种茶叶进行元素含量分析, 结果表明利用元素含量的差异可以区分产自非洲、亚洲以及中国和其他亚洲国家的茶叶。国内的康海宁等^[18]也做过类似的实验。

综上所述, 3 种测定茶叶中微量元素的方法有着其自身的优劣, 原子吸收光谱法是较为传统的用于测定茶叶中元素含量的方法, 国标中也多用该方法, 分析速度较快, 但其具有的缺陷较 ICP-MS 法和 ICP-AES 法多, 该方法无法同时进行多元素的测定, 且灵敏度较低, 检出限高, 标准工作曲线的线性范围较窄, 但在用于测定含量较高的元素时, 准确性较为良好, 且分析速度也较快。相比之下, ICP-AES 与 ICP-MS 都具有很高的精确度和灵敏度, 且分析速度快, 能同时测定多种元素, 检出限都很低, 标准曲线的线性范围都较宽。但 ICP-AES 和 ICP-MS 两者也有差异, 与 ICP-AES 相比, ICP-MS 具有更低的检出限, 且其具有测定同位素的能力, 但 ICP-AES 法在测定含量较高的元素时, 其准确度会更高, 因此, 在应用中, 有人会把 2 种方法结合使用, 以提高测量的准确度及使用范围^[40]。

5 展 望

茶为国饮, 民不可一日无茶, 茶叶对于人类的重要性不言而喻, 而茶叶中的微量元素又是与人类生活息息相关。在此对乌龙茶中微量元素含量的测定进行展望: (1)在评价茶叶中微量元素含量对人体健康带来的影响时, 建议用茶汤中微量元素的含量来评价其对人体健康带来的影响相对更符合实际; (2)可尝试通过建立适当的模型, 来判别茶叶的原产地, 以此来建立适用于茶叶中地理标志产品鉴定的方法; (3)应尽早建立测定茶汤中微量元素含量的标准方法, 为测定茶汤中微量元素的含量提供方法依据; (4)在选用测定乌龙茶中微量元素的方法时, 最好能多种方法结合使用, 以提高测定效率, 减少实验误差。

参考文献

- [1] 范兆义, 洪德臣, 李楠. 茶叶中的多种生命元素成分[J]. 江西中医学院学报, 1996, 1(3): 28-29.
Fan ZY, Hong DC, Li N. A variety of life elements in tea [J]. J Jiangxi Univ Tradit Chin Med, 1996, 1(3): 28-29.
- [2] 蓝雪铭, 刘志彬, 倪莉. 乌龙茶保健功效的研究进展[J]. 中国食品学报, 2014, 2(2): 201-207.
Lan XM, Liu ZB, Ni L. The research of health benefits in Oolong tea [J]. J Chin Inst Food Sci Tech, 2014, 2(2): 201-207.
- [3] 郭晓娜, 郭雅玲, 廖泽明, 等. 乌龙茶抗氧化活性研究态势[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 6(12): 4115-4120.
Guo XN, Guo YL, Liao ZM, *et al.* Oolong tea antioxidant activity research situation [J]. J Food Safe Qual, 2014, 6(12): 4115-4120.
- [4] 史习舜, 彭仙娥, 周紫荆, 等. 乌龙茶水浸出物中 21 种微量元素含量分析[J]. 福建茶叶, 2004, (3): 26-27.
Shi XS, Peng XE, Zhou ZJ, *et al.* Oolong tea extract of 21 kinds of trace elements content's analysis [J]. Tea Fujian, 2004, (3): 26-27.
- [5] 葛亚龙, 唐志华. 微量元素与人体健康[J]. 饮料工业, 2013, 16(3): 4-6.
Ge YL, Tang ZH. Trace elements and human health [J]. Beverage Ind, 2013, 16(3): 4-6.
- [6] 牛芸民, 杨天林. 若干重要微量元素生物化学功能及其与人体健康的关系[J]. 微量元素与健康研究, 2014, 31(2): 78-80.
Niu YM, Yang TL. Some important biochemical function of trace metal elements and its relationship with human health [J]. Stud J Trace Elem Health, 2014, 31(2): 78-80.
- [7] 钟秀倩, 钟俊辉. 微量元素与人体健康[J]. 现代预防医学, 2007, 34(1): 61-63.
Zhong XQ, Zhong JH. Trace elements and human health [J]. Mod Prev Med 2007, 34(1): 61-63.
- [8] 吕选忠, 于宙, 王广仪. 元素生物学[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2011.
Lv XZ, Yu Z, Wang GY. Elements of biology [M]. Hefei: Press of University of Science and Technology of China, 2011.
- [9] 党雄英. 浅谈微量元素与人体健康[J]. 甘肃科技纵横, 2013, 42(7): 1672-6375.
Dang XY. Introduction to trace elements and human health [J]. Sci Technol Inform Gansu, 2013, 42(7): 1672-6375.
- [10] 陈兆和, 杨德忠. 微量元素对老年人健康的作用与危害[J]. 广东微量元素科学, 2002, 9(8): 1-7.
Chen ZH, Yang DZ. Trace elements and the function of the elderly health and hazards [J]. Guangdong Trace Elem Sci, 2002, 9(8): 1-7.
- [11] 赵德山, 何邦平, 王颖, 等. 脑卒中与微量元素关系调查[J]. 中国慢性病预防与控制, 1994, 2(3): 100-102.
Zhao DS, He BP, Wang Y, *et al.* Relationship between cerebral apoplexy and trace elements [J]. Chin J Prev Control Chron Dis, 1994, 2(3): 100-102.
- [12] 孔祥瑞. 必需微量元素的营养、生理及临床意义[M]. 合肥: 安徽科学技术出版社, 1991.
Kong XR. Necessary trace elements nutrition, physiological and clinical implications [M]. Hefei: Anhui Science and Technology Publishing House, 1991.
- [13] 陈陵, 刘长贞. 缺锌综合症[J]. 新医学, 1993, 24(2): 105.
Chen L, Liu CZ. Zinc deficiency syndrome [J]. J New Med, 1993, 24(2): 105.
- [14] 王广仪. 微量元素与亚健康[J]. 微量元素与健康研究, 2010, 27(4): 54-57.
Wang GY. Trace elements and health [J]. Stud J Trace Elem Health, 2010, 27(4): 54-57.
- [15] 张天锡. 人体硒代谢与疾病[J]. 微量元素, 1989, (3): 1-4.
Zhang TX. Human selenium metabolism and disease [J]. J Trace Elem, 1989, (3): 1-4.
- [16] 张辉, 赵尹霄, 杨丽霞, 等. 微量元素与人体健康[J]. 职业与健康, 2000, 16(12): 89-92.
Zhang H, Zhao YX, Yang LX, *et al.* Trace elements and human health [J]. J Occup Health, 2000, 16(12): 89-92.
- [17] 周娜, 白艳艳, 王文伟, 等. 福建省不同品种茶叶中重金属元素含量的调查分析[J]. 中国卫生检验杂志, 2014, 24(13): 1948-1950.
Zhou N, Bai YY, Wang WW, *et al.* The investigation and analysis of heavy metal element content in different varieties of tea in Fujian province [J]. Chin J Health Lab, 2014, 24(13): 1948-1950.
- [18] 康海宁, 杨妙峰, 陈波, 等. 利用矿质元素的测定数据判别茶叶的产地和品种[J]. 岩矿测试, 2006, 25(1): 22-26.
Kang HN, Yang MF, Chen B, *et al.* Use of mineral elements measuring data judging tea producing area and variety [J]. Rock Miner Anal, 2006, 25(1): 22-26.
- [19] 周长会, 高宴梓, 祁正兴, 等. 茶叶中微量元素的主成分分析和聚类分析[J]. 南阳理工学院学报, 2012, 4(2): 104-106.
Zhou CH, Gao YZ, Qi ZX, *et al.* Trace elements in tea of principal component analysis and cluster analysis [J]. J Nanykn Inst Technol, 2012, 4(2): 104-106.
- [20] 王士霞, 王亦军, 张静. 原子吸收光谱法测定比较 5 种不同品牌茶叶中微量元素含量[J]. 分析测试技术与仪器, 2010, 16(2): 93-96.
Wang SX, Wang YJ, Zhang J. Using Atomic absorption spectrometry to compare the content of trace elements in 5 kinds of trace elements [J]. Anal Test Technol Instrum, 2010, 16(2): 93-96.
- [21] 陈念胎, 陆文聪, 陈瑞兰等. 支持向量机-微量元素分析法判别乌龙茶、红茶与绿茶[J]. 计算机与应用化学, 2002, 19(6): 719-720.
Chen NY, Lu WC, Chen RL, *et al.* Support vector machine (SVM) and trace elements analysis method discriminant in oolong tea, black tea and green tea [J]. Comput Appl Chem, 2002, 19(6): 719-720.
- [22] 衷明华. 凤凰茶中微量元素的初级形态分析及溶出率比较[J]. 韩山师范学院学报, 2013, 34(6): 41-43.
Zhong MH. The primary speciation analysis and the dissolution rate of trace elements in phoenix tea [J]. J Hanshan Norm Univ, 2013, 34(6): 41-43.
- [23] 丁航, 徐美奕, 周克元, 等. 茶叶中微量元素浸出率的研究[J]. 广东微量元素科学, 2003, 10(5): 56-58.
Ding H, Xu MY, Zhou KY, *et al.* The research of the dissolution rate of trace element in tea [J]. Guangdong Trace Elem Sci, 2003, 10(5): 56-58.
- [24] 孙威江, 郭远民, 郑金凯. 福建乌龙茶的矿质营养元素[J]. 福建茶叶, 1994, (4): 18-21.
Sun WJ, GuoYM, Zheng JK. The mineral nutrition elements of Fujian oolong tea [J]. Tea Fujian, 1994, (4): 18-21.
- [25] 姚剑亭, 吴凯健, 杨伟球. ICP-AES 法测定茶汤中重金属的方法研究[J]. 环境科学与技术, 2009, 32(8): 112-114.

- Yao JT, Wu KJ, Yang WQ. ICP-AES method of determination of heavy metals in tea soup [J]. *Environ Sci Technol*, 2009, 32(8): 112–114.
- [26] 黄葳, 李国建, 袁东星. 乌龙茶叶及茶汤中菊酯类农药和重金属的残留情况[J]. *环境与健康杂志*, 2006, 23(2): 160–162.
Huang W, Li GJ, Yuan DX. The beverage of pesticide residue and heavy metal in tea and tea soup [J]. *J Environ Sci Health*, 2006, 23(2): 160–162.
- [27] 胡颖, 吴明和, 解佳佳, 等. 利用 X—荧光光谱仪对 14 种茶叶及茶汤中不同元素进行定量分析[J]. *微量元素与健康研究*, 2008, 25(3): 26–29.
Hu Y, Wu MH, Xie JJ, *et al.* Using X-fluorescence spectrometer to quantitative analysis the various elements in 14kinds of tea and tea soup [J]. *Stud J Trace Elem Health*, 2008, 25(3): 26–29.
- [28] 何志勇, 周秀艳, 陈小全, 等. 乌龙茶中的微量元素及其茶多酚的提取[J]. *微量元素与健康研究*, 2005, 22(6): 67.
He ZY, Zhou XY, Chen XQ, *et al.* Trace elements of oolong tea and tea polyphenols extraction [J]. *Stud J Trace Elem Health*, 2005, 22(6): 67.
- [29] 李晶. 茶叶中几种微量元素的测定与研究[J]. *青海师专学报(教育科学)*, 2005, (6): 36–38.
Li J. The determination and research of several kinds of trace elements in tea [J]. *J Qinghai Junior Teach Coll (Educ Sci)*, 2005, (6): 36–38.
- [30] 吕文英. 茶叶中几种微量元素的测定与研究[J]. *微量元素与健康研究*, 2001, 18(1): 51–53.
Lv WY. The determination and research of several kinds of trace elements in tea [J]. *Stud J Trace Elem Health*, 2001, 18(1): 51–53.
- [31] 谢明勇, 温辉梁. 用全反射 X 射线荧光法及氢化物发生原子吸收对福建乌龙茶进行元素分析[J]. *食品科学*, 2000, 21(1): 51–54.
Xie MY, Wen HL. Using total reflection X-ray fluorescence method and hydride generation atomic absorption to analysis trace elements in Oolong tea of Fujian province [J]. *Food Sci*, 2000, 21(1): 51–54.
- [32] 李雯, 杜秀月. 原子吸收光谱法及其应用[J]. *盐湖研究*, 2003, 11(4): 57–66.
Li W, Du XY. Atomic absorption spectrometry and its application [J]. *J Salt Lake Res*, 2003, 11(4): 57–66.
- [33] GB/T 5009. 12-2003 食品中铅的测定[S].
GB/T 5009. 12-2003 The determination of lead in food [S].
- [34] 胡贤旺. 原子吸收光谱法测定武夷岩茶中六种矿物元素[J]. *北京农业*, 2014, (3): 9–10.
Hu XW. Using atomic absorption spectrometry determination in testing the mineral elements in Wuyi rock tea [J]. *Beijing Agric*, 2014, (3): 9–10.
- [35] 李宏坤, 平红, 张民伟, 等. 火焰原子吸收光谱法测定茶叶中的微量元素[J]. *食品科技*, 2011, 36(3): 268–271.
Li HK, Ping H, Zhang MW, *et al.* Using flame atomic absorption spectrometry in determining the content of trace elements in tea [J]. *Food Sci Technol*, 2011, 36(3): 268–271.
- [36] 杨小刚, 杜昕, 姚亮. ICP-AES 技术应用的研究进展[J]. *现代科学仪器*, 2012, (3): 139–144.
Yang XG, Du X, Yao L. The research progress of ICP-AES technique application [J]. *Mod Sci Instrum*, 2012, (3): 139–144.
- [37] 陈凤玲, 陈金忠, 刘素玲, 等. ICP-AES 测定茶叶中 5 种微量元素[J]. *光谱实验室*, 2010, 27(6): 2350–2353.
Chen FL, Chen JZ, Liu SL, *et al.* Using ICP-AES in determining five kinds of trace elements in tea [J]. *Chin J Spectr Lab*, 2010, 27(6): 2350–2353.
- [38] 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.
Tan HR. ICP-AES, ICP-MS, AFS, IC analysis technique in the use of analysis and research of the trace elements in tea [D]. Guangzhou: Sun Yat-sen University, 2013.
- [39] 陈大勇, 吴新民, 陈平, 等. ICP-AES 法测定茶叶及其浸泡液中的 Cu、Zn、Fe、Mn、Pb 等微量元素[J]. *饮料工业*, 2007, 10(11): 37–40.
Chen DY, Wu XM, Chen P, *et al.* Using the ICP-AES in determining the content of Cu, Fe, Mn, Zn and Pb in tea and tea soup [J]. *Beverage Ind*, 2007, 10(11): 37–40.
- [40] 张春和. ICP-AES 测定茶叶中多种微量元素及溶出特性[J]. *分析试验室*, 2007, 26(z1): 78–80.
Zhang CH. Using the ICP-AES in determining the content and the dissolution characteristics of many kinds of trace elements [J]. *Chin J Anal Lab*, 2007, 26(z1): 78–80.
- [41] 王洁, 伊晓云, 马立锋, 等. ICP-MS 和 ICP-AES 在茶叶矿物质元素分析及产地溯源中的应用[J]. *茶叶学报*, 2015, 56(3): 145–150.
Wang J, Yin XY, Ma LF, *et al.* The application of ICP-MS and ICP-AES in analysis of mineral elements and origin traceability [J]. *Acta Tea Sin*, 2015, 56(3): 145–150.
- [42] 刘晔, 柳小明, 胡兆初, 等. ICP-MS 测定地质样品中 37 个元素的准确度和长期稳定性分析[J]. *岩石学报*, 2007, 23(5): 1203–1210.
Liu H, Liu XM, Hu ZC, *et al.* Using ICP-MS in determining the accuracy and the analysis of long-term stability of 37 elements in geological samples [J]. *Acta Petrol Sin*, 2007, 23(5): 145–150.
- [43] 张华. 电感耦合等离子体质谱在电子电器材料分析中的应用研究[D]. 北京: 首都师范大学, 2007.
Zhang H. Inductively coupled plasma mass spectrometry in the application of electrical and electronic materials analysis research [D]. Beijing: Capital Normal University, 2007.
- [44] 刘志娟. 太阳能电池用硅材料中痕量金属杂质含量的 ICP-MS 分析方法研究[D]. 西安: 西安电子科技大学, 2010.
Liu ZJ. The study of solar cells with silicon material trace metal impurity content with ICP-MS analysis method [D]. Xi'an: Xidian University, 2010.
- [45] 李香云, 练鸿振, 陈逸珺, 等. ICP-MS 法测定大鼠血清和果蔬发酵液中的微量元素[J]. *光谱学与光谱分析*, 2008, 28(9): 2181–2186.
Li XY, Lian HZ, Chen YJ, *et al.* Icp-ms method for determination of trace elements in rat serum and fruit and vegetable fermented liquid [J]. *Spectrosc Spect Anal*, 2008, 28(9): 2181–2186.
- [46] 吴莉. 电感耦合等离子体质谱/发射光谱法测定生物样品、中药及水样中的微痕量元素[D]. 成都: 四川大学, 2007.
Wu L. Determination of micro-or trace elements in biological, Chinese medicine herb and water samples by ICMP-MS/OES [D]. Chengdu: Sichun University, 2007.
- [47] 崔晓磊. 基于 ICP-MS 技术对贫铀溶解性能及血样中铂的测定方法的研究[D]. 北京: 中国人民解放军军事医学科学院, 2013.
Cui XL. Research based on ICP-MS for depleted uranium dissolution performance and determination of platinum in blood [D]. Beijing: Academy Military Medical Science, 2013.
- [48] 周雪巍, 屈雪寅, 郑楠, 等. 国产与进口品牌 UHT 牛奶中 17 种微量元素含量及差异分析[J]. *中国农业科技导报*, 2015, 17(3): 84–91.
Zhou XW, QU XY, Zheng N, *et al.* Contents of 17 trace elements and

- difference analysis in UHT milk of local and import brands [J]. *J Agric Sci Tech China*, 2015, 17(3): 84–91.
- [49] 靳新娣, 李文君, 吴华英, 等. Re-Os 同位素定年方法进展及 ICP-MS 精确定年测试关键技术[J]. *岩石学报*, 2010, 26(5): 1617–1624.
- Jin XT, Li WJ, Wu HY, *et al.* Development of Re-Os isotopic dating analytical technique and determination knowhow on ICP-MS precise dating for molybdenite [J]. *Acta Petrol Sin*, 2010, 26(5): 1617–1624.
- [50] 郑令娜, 王萌, 王华建, 等. 基于 ICP-MS 的蛋白质定量方法[J]. *化学进展*, 2010, 22(11): 2199–2206.
- Zheng LN, Wang M, Wang HJ, *et al.* Protein quantitative method based on ICP-MS [J]. *Process Chem*, 2010, 22(11): 2199–2206.
- [51] Dri KE, Jarvis AL, Gray RSH. 电感耦合等离子体质谱手册[M]. 北京: 原子能出版社, 1997.
- Dri KE, Jarvis AL, Gray RSH. *Hand book of inductively coupled plasma mass spectrometry* [M]. Beijing: Atomic Energy Press, 1997.
- [52] Simon K, Karl H, JH. Tracing the geographical origin of food: The application of multi-element and multi-isotope analysis [J]. *Trends Food Sci Technol*, 2005, (16): 555–567.
- [53] Gonzalvez A, Armenta S, Dela GM. Trace-element composition and stable-isotope ratio for discrimination of foods with protected designation of Origin [J]. *Trends Anal Chem*, 2009, 28(11): 1259–1311.
- [54] Heumann K G, Gallus S M, Radlinger G, *et al.* Precision and accuracy in isotope ratio measurements by plasma source mass spectrometry [J]. *J Anal Atom Spectrom*, 1998, (13): 1001–1008.
- [55] 祖文川, 汪雨, 李冰宁, 等. ICP-MS 相关联用技术在食品元素形态分析中的应用及进展[J]. *质谱学报*, 2013, 34(4): 247–256.
- Zu WC, Wang Y, Li BN, *et al.* The application and development of elemental speciation analysis in foods by ICP-MS related hyphenated Technique [J]. *J Chin Mass Spectr Soc*, 2013, 34(4): 247–256.
- [56] 王文伟, 骆和东, 周娜, 等. 福建省地产茶叶中 14 种元素的分析与研究[J]. *中国食品卫生杂志*, 2011, 23(3): 265–269.
- Wang WW, Luo HD, Zhou N, *et al.* Fourteen kinds of elements in teas from Fujian province [J]. *Chin J Food Hyg*, 2011, 23(3): 265–269.
- [57] 陈锋. 福建省武夷岩茶中稀土元素的研究[D]. 福州: 福建农林大学, 2014.
- Chen F. Study on rare earth elements of Wuyi rock tea in Fujian province [D]. Fuzhou: Fujian Agriculture and Forestry University, 2014.
- [58] Pilgrim TS, Watling RJ. Application of trace element and stable isotope signatures to determine the provenance of tea (*Camellia sinensis*) samples [J]. *Food Chem*, 2010, 118(4): 921–926.
- [59] Moreda-Pineiro A, Fisher A. The classification of tea according to region of origin using pattern recognition techniques and trace metal data [J]. *J Food Compos Anal*, 2003, 16(2): 195–211.
- [60] Ana M, Andrew F. Preliminary study using trace element concentrations and a chemometrics approach to determine the geographical origin of tea [J]. *J Anal At Spectrom*, 1998, (13): 521–525.

(责任编辑: 姜姗)

作者简介

严文滨, 硕士研究生, 福建农林大学园艺学院茶学系。

E-mail: 878736854@qq.com

郭雅玲, 教授, 福建农林大学茶叶研究所副所长, 主要研究方向为茶叶加工与品质评价研究。

E-mail: yaling7819@126.com