

凤冈锌硒茶中微量元素锌、硒的含量测定

曾倩^{1*}, 冯华², 方榕泽¹, 王祥培³, 吴红梅^{1#}, 向丽萍^{2#}

¹贵州中医药大学, 贵州 贵阳

²遵义市产品质量检验检测院, 贵州 遵义

³贵州民族大学, 贵州 贵阳

收稿日期: 2021年12月9日; 录用日期: 2022年4月2日; 发布日期: 2022年4月6日

摘要

目的: 测定凤冈锌硒茶原材料、半成品和成品中微量元素锌、硒元素的含量, 并对其进行差异性分析, 以期对凤冈锌硒茶进行质量控制。方法: 采用湿法消解和微波消解对18批不同加工阶段凤冈锌硒茶样品进行前处理, 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法对凤冈锌硒茶加工过程中锌、硒元素含量进行测定, 并对其含量进行系统差异性分析及系统聚类分析。结果: 凤冈锌硒茶各加工阶段茶叶锌、硒元素的含量测定结果均在标准范围内, 且各加工阶段茶叶锌、硒元素的含量无显著差异($P > 0.05$), 与系统聚类分析结果一致。结论: 研究表明, 凤冈锌硒茶中锌、硒元素含量在各加工过程中无明显差异, 表明其受加工工艺的影响较小。

关键词

凤冈锌硒茶, 微量元素, 含量测定, 质量控制

Determination of Trace Elements Zinc and Selenium in Fenggang Zinc Selenium Tea

Qian Zeng^{1*}, Hua Feng², Rongze Fang¹, Xiangpei Wang³, Hongmei Wu^{1#}, Liping Xiang^{2#}

¹Guizhou University of Traditional Chinese Medicine, Guiyang Guizhou

²Zunyi Product Quality Inspection and Testing Institute, Zunyi Guizhou

³Guizhou Minzu University, Guiyang Guizhou

Received: Dec. 9th, 2021; accepted: Apr. 2nd, 2022; published: Apr. 6th, 2022

*第一作者

#通讯作者。

文章引用: 曾倩, 冯华, 方榕泽, 王祥培, 吴红梅, 向丽萍. 凤冈锌硒茶中微量元素锌、硒的含量测定[J]. 食品与营养科学, 2022, 11(2): 95-102. DOI: 10.12677/hjfn.2022.112012

Abstract

Objective: To determine the contents of trace elements zinc and selenium in raw materials, semi-finished products and finished products of Fenggang zinc and selenium tea, and to analyze their differences, in order to control the quality of Fenggang zinc and selenium tea. **Methods:** Eighteen batches of Fenggang zinc-selenium tea samples in different processing stages were pretreated by wet digestion and microwave digestion. The contents of zinc and selenium in Fenggang zinc-selenium tea samples during processing were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), and their contents were analyzed by systematic difference analysis and systematic cluster analysis. **Results:** The contents of zinc and selenium in Fenggang Zinc and Selenium tea at different processing stages were all within the standard range, and there was no significant difference in the contents of zinc and selenium in Fenggang zinc and selenium tea at different processing stages ($P > 0.05$), which was consistent with the results of systematic cluster analysis. **Conclusion:** The study showed that the contents of zinc and selenium in Fenggang Zn-selenium tea had no significant difference in each processing process, indicating that the processing technology had little influence on the tea.

Keywords

Fenggang Zinc Selenium Tea, Trace Elements, Content Determination, Quality Control

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 前言

据统计,世界上已有近 60 个国家种植茶叶,有 160 多个国家有饮用茶的习惯,全球消费者约有 20 多亿,茶叶年消耗量超过 300 万吨,且仍在增长[1]。由此可见,世界茶产业非常活跃。作为世界茶的鼻祖,中国茶业在世界上也占有重要地位。我国是世界上最早种茶的国家,也是种植、加工和出口茶叶的大国,茶叶出口约占总产量的 1/3 左右[2] [3]。在中国,茶产业常作为一个地区的主导产业、支柱产业、潜导产业或是基础产业,是区域经济发展的重要组成部分。因此,茶产业发展的好对茶地域的经济基础和茶业的发展具有举足轻重的作用。而茶叶在我国重点产茶县中,有 90%以上小型茶叶加工厂存在着分布不合理、设施老化、加工工艺不规范、产品质量不稳定、感观品质较差、卫生指标不合格等问题,这严重影响着茶叶的品质及消费者的体验[4]。此外,茶叶的品质还与自身的品种、产地、采收及加工方法有关。而市场上茶叶质量优劣的评定绝大部分取决于茶叶生产加工过程加工师傅的经验,如感官评定等,这些人为因素严重影响着茶叶品质的稳定[5]。因此,现阶段对茶叶的质量控制尤为重要。

凤冈县是中国贵州省遵义市辖县,其面积有 1883 平方公里,是“中国富锌富硒有机茶之乡”“中国长寿之乡”。因其土壤中含有丰富锌、硒元素,种植的茶叶中也含有锌与硒两种元素,因此也成为全球著名凤冈锌硒茶的唯一产地。“凤冈锌硒茶”获得中国驰名商标和“贵州三大名茶”称号,目前全县茶园面积近 50 万亩,茶农 20 万人[6] [7]。凤冈县的茶园主要集中在散户茶农手中,并没有进行组织化管理,且各加工阶段的工艺没有一个统一的标准,这给“凤冈锌硒茶”的质量带来了巨大的挑战风险[8]。

锌、硒元素是人体必不可少的元素,与人体各生命活动息息相关,锌能与核酸等物质结合形成锌酶,

它在蛋白质、糖的代谢、脂肪中发挥着举足轻重的作用，如它能提高胰岛素水平，并能抵抗和消灭体内的病原[9]。硒能保护心血管和心脏处于功能正常的状态，具有很强的抗氧化、消除自由基作用、增加免疫力，是谷胱甘肽过氧化物酶的重要组分[10]。已有调查证实，人们在食物中日摄入的硒元素低于标准摄入量。因此使得富含锌硒元素的凤冈锌硒茶备受关注，凤冈锌硒茶因富含锌硒等微量元素而闻名。但目前关于凤冈锌硒茶中锌、硒元素的含量还没有研究报道。因此，现阶段对凤冈锌硒茶的锌、硒元素的含量检测尤为重要。

因此，本研究采用 ICP-MS 对凤冈锌硒茶代表性微量元素锌、硒元素在各加工阶段的含量进行测定，旨在探究锌硒元素在各加工阶段的变化规律，其结果可为凤冈锌硒茶的质量控制及功能性评价提供参考。

2. 仪器与试剂

2.1. 仪器

原子吸收分光光度计 hx072、原子荧光光谱仪 hx128，美国 CEM 公司 Mars-6 型微波消解仪；Milli-Q Integral 5 超纯水机(默克公司)；ME204E 电子天平(梅特勒公司)等。

2.2. 药材

药材来源见表 1，氧化锌(ZnO, CAS 号: 1314-132): 纯度 > 99.99%，硒标准溶液(GSB G 62029-90)。

Table 1. Sources of medicinal materials

表 1. 药材来源表

编号	样品	采收地点	编号	样品	采收地点	编号	样品	采收地点
S1	1 号茶叶原料	当门	S7	1 号茶叶半成品	当门	S13	1 号茶叶成品	当门
S2	2 号茶叶原料	尾后头	S8	2 号茶叶半成品	尾后头	S14	2 号茶叶成品	尾后头
S3	3 号茶叶原料	长田	S9	3 号茶叶半成品	长田	S15	3 号茶叶成品	长田
S4	4 号茶叶原料	消坑头	S10	4 号茶叶半成品	消坑头	S16	4 号茶叶成品	消坑头
S5	5 号茶叶原料	代家土	S11	5 号茶叶半成品	代家土	S17	5 号茶叶成品	代家土
S6	6 号茶叶原料	青杜溪大土	S12	6 号茶叶半成品	青杜溪大土	S18	6 号茶叶成品	青杜溪大土

2.3. 试剂

硝酸(HNO₃)、高氯酸(HClO₄)、盐酸(HCl)、氢氧化钠(NaOH)、过氧化氢(H₂O₂)、硼氢化钠(NaBH₄)、铁氰化钾[K₃Fe(CN)₆]，所有试剂均为优质纯、水为去离子水。

3. 方法与结果

3.1. 溶液的配制

锌标准系列溶液：先取 1000 mL 容量瓶 1 个，精密称取 1.2447 g (精确至 0.0001 g) 氧化锌，加少量硝酸溶液(1 + 1)，加热溶解，冷却后加水定容至 1000 mL，混匀，既得锌标准储备液(1000 mg/L)；再取适量储备液配成 10.0 mg/L 的锌标准中间液；后分别吸取锌标准中间液加硝酸溶液(5 + 95)稀释成质量浓度分别为 0 mg/L、0.1 mg/L、0.2 mg/L、0.4 mg/L、0.8 mg/L 和 1 mg/L 的锌标准系列溶液。

硒标准系列溶液：取 10 mL 容量瓶 1 个，准确吸取 1.00 mL 硒标准溶液(1000 mg/L)于容量瓶中，加盐酸溶液(5 + 95)定容至刻度，混匀，备用。即得 100 mg/L 硒标准储备液；再取适量硒标准储备液制成 1.00 mg /L 的硒标准中间液；后分别吸取硒标准使用液(1.00 mg/L) 0 mL、0.500 mL、1.00 mL、2.00 mL 和 3.00 mL 于 100 mL 容量瓶中，加入铁氰化钾溶液(100 g/L) 10 mL，用盐酸溶液(5 + 95)定容

至刻度, 混匀, 待测。此硒标准系列溶液的质量浓度分别为 0 $\mu\text{g/L}$ 、5.00 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ 和 30.0 $\mu\text{g/L}$ 。

3.2. 样品前处理

微波消解(锌元素): 精密称取凤冈锌硒茶各加工阶段样品约 0.2 g (± 0.001 g)于消解罐中, 加入 5 mL 硝酸进行消解, 消解条件见表 2。冷却后取出消解罐, 在赶酸仪上于 140 $^{\circ}\text{C}$ ~160 $^{\circ}\text{C}$ 赶酸至 1 mL 左右。待消解罐冷却后, 将溶液转移至 20 mL 容量瓶中, 用去离子水洗涤消解罐 2~3 次, 合并洗涤液, 定容至刻度, 混匀, 备用。空白试验方法同步。

Table 2. Microwave digestion procedure

表 2. 微波消解程序

阶段	功率/W	程序升温时间/min	温度/ $^{\circ}\text{C}$	保持时间/min
1	1800	3	80	2
2	1800	3	120	3
3	1800	3	160	5
4	1800	2	180	20

湿法消解(硒元素): 精密称取凤冈锌硒茶各加工阶段样品共 18 个批次 1.0 g (± 0.001 g)置于锥形瓶中, 各加 10 mL 硝酸 - 高氯酸(9 + 1), 盖上表面皿, 放置过夜。次日加几粒玻璃珠于锥形瓶中, 在电热板上以 100 $^{\circ}\text{C}$ 加热半小时, 后升温继续消解, 此过程需及时补加硝酸。直至溶液清亮无色并伴有白烟产生时, 停止补加液体, 继续加热, 至体积剩余 2 mL 左右, 冷却, 再加 5 mL 盐酸溶液(6 mol/L), 继续加热至溶液变为清亮无色并伴有白烟出现, 视为消解完成, 后冷却转移至 10 mL 容量瓶中, 加入 2.5 mL 铁氰化钾溶液(100 g/L), 加水至刻度, 混匀, 放置待测。同时做试剂空白试验。

3.3. 仪器条件

3.3.1. 锌测定仪器参考条件

根据各自仪器性能调至最佳状态。

3.3.2. 硒测定仪器参考条件

根据各自仪器性能调至最佳状态。参考条件为: 负高压 340 V; 灯电流 100 mA; 原子化温度 800 $^{\circ}\text{C}$; 炉高 8 mm; 载气流速 500 mL/min; 屏蔽气流速 1000 mL/min; 测量方式标准曲线法; 读数方式峰面积; 延迟时间 1 s; 读数时间 15 s; 加液时间 8 s; 进样体积 2 mL。

3.4. 标准曲线的制作

3.4.1. 锌元素标准曲线

将锌标准系列溶液按质量浓度由低到高的顺序分别导入火焰原子化器, 原子化后测其吸光度值, 以质量浓度为横坐标, 吸光度值为纵坐标, 制作标准曲线。

3.4.2. 硒元素标准曲线

以盐酸溶液(5 + 95)为载流, 硼氢化钠碱溶液(8 g/L)为还原剂, 待读数稳定之后, 将硒标准系列溶液按质量浓度由低到高的顺序分别导入仪器, 测定其荧光强度, 以各质量浓度为横坐标, 荧光强度为纵坐标, 制作标准曲线。

3.5. 试样测定

3.5.1. 锌元素测定

在与测定标准溶液相同的实验条件下，将空白溶液和试样溶液分别导入火焰原子化器，原子化后测其吸光度值，与标准系列比较定量。

3.5.2. 硒元素测定

在与测定标准系列溶液相同的实验条件下，将空白溶液和试样溶液分别导入仪器，测其荧光值强度，与标准系列比较定量。

3.6. 标准曲线的绘制

锌、硒元素标准溶液按照设定的条件进行测定及制作标准曲线，结果锌的线性方程为 $Y = 0.1861X + 0.0123$ ($R^2 = 0.9957$)、硒的线性方程为 $Y = 88.857X + 5.6059$ ($R^2 = 0.9998$)，锌、硒元素分别在质量浓度为 $0 \text{ mg/L} \sim 1 \text{ mg/L}$ 、 $0 \text{ } \mu\text{g/L} \sim 30 \text{ } \mu\text{g/L}$ 区间呈现良好的线性关系，详情见图 1，图 2。

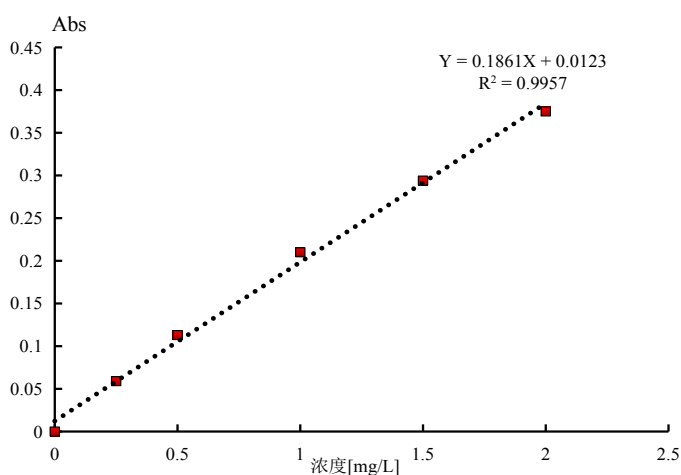


Figure 1. Standard curve of zinc

图 1. 锌元素标准曲线

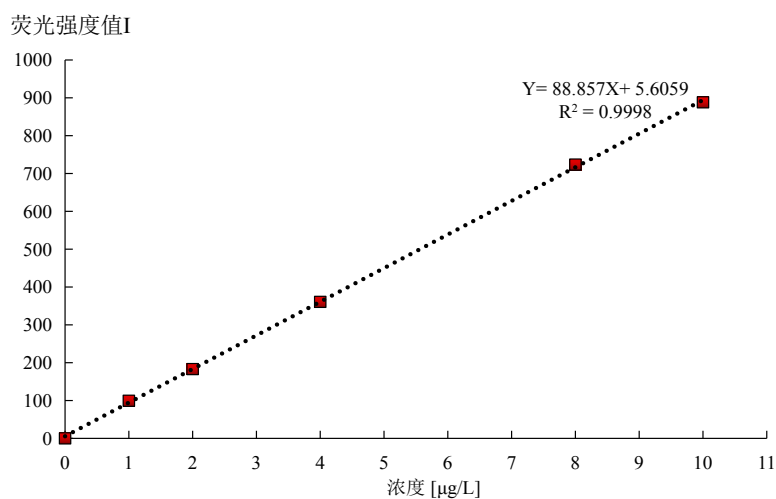


Figure 2. Standard curve of selenium

图 2. 硒元素标准曲线

4. 实验结果

4.1. 含量测定结果及差异性分析

本试验通过测定凤岗锌硒茶原材料、半成品和成品中微量元素硒与锌的含量, 原材料中硒与锌的元素含量分别为 0.0423 ± 0.0090 mg/kg、 42.6667 ± 4.2699 mg/kg。半成品中硒、锌元素的含量为 0.0468 ± 0.0070 mg/kg、 41.6833 ± 1.9608 mg/kg。成品中硒、锌元素的含量在 0.0453 ± 0.0102 mg/kg、 44.4167 ± 2.1106 , 现有标准规定茶叶的硒含量 $0.25\sim 3.50$ mg/kg, 锌含量 $40\sim 100$ mg/kg, 6 批凤岗锌硒茶成品微量元素均在标准范围内, 通过 SPSS26.0 统计各加工阶段锌硒元素含量, 结果发现, 各加工阶段的硒、锌元素含量无显著差异($P > 0.05$)。具体见表 3、图 3。

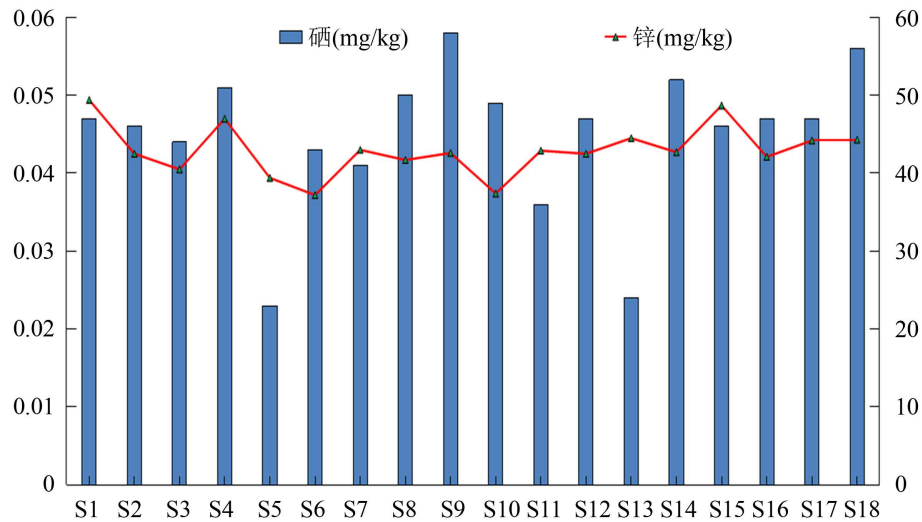


Figure 3. Visualization of detection results of Zinc and selenium elements in Fenggang Zinc and selenium tea
图 3. 凤岗锌硒茶锌硒元素检测结果可视化

Table 3. Detection results of zinc and selenium elements in Fenggang Zinc and selenium tea
表 3. 凤岗锌硒茶锌硒元素检测结果

样品	硒(mg/kg)	锌(mg/kg)	样品	硒(mg/kg)	锌(mg/kg)	样品	硒(mg/kg)	锌(mg/kg)
S1	0.047	49.4	S7	0.041	43.0	S13	0.024	44.5
S2	0.046	42.5	S8	0.050	41.7	S14	0.052	42.7
S3	0.044	40.5	S9	0.058	42.6	S15	0.046	48.7
S4	0.051	47.0	S10	0.049	37.4	S16	0.047	42.1
S5	0.023	39.4	S11	0.036	42.9	S17	0.047	44.2
S6	0.043	37.2	S12	0.047	42.5	S18	0.056	44.3

4.2. 含量测定结果聚类分析

用 SPSS26.0 软件进行系统聚类, 将不同加工阶段凤岗锌硒茶微量元素锌、硒的含量标准化组成 18×2 阶原始数据矩阵, 采用组间连接法, 利用欧式距离(Euclidean)作为样品的测度。详细结果见图 4。18 个批次样品并未以同一加工阶段聚为一类, 而是相互之间交叉聚为 3 个大类, 结果表明不同加工阶段凤岗锌硒茶微量元素锌、硒的含量并未表现出明显差异, 与系统差异性分析结果一致。

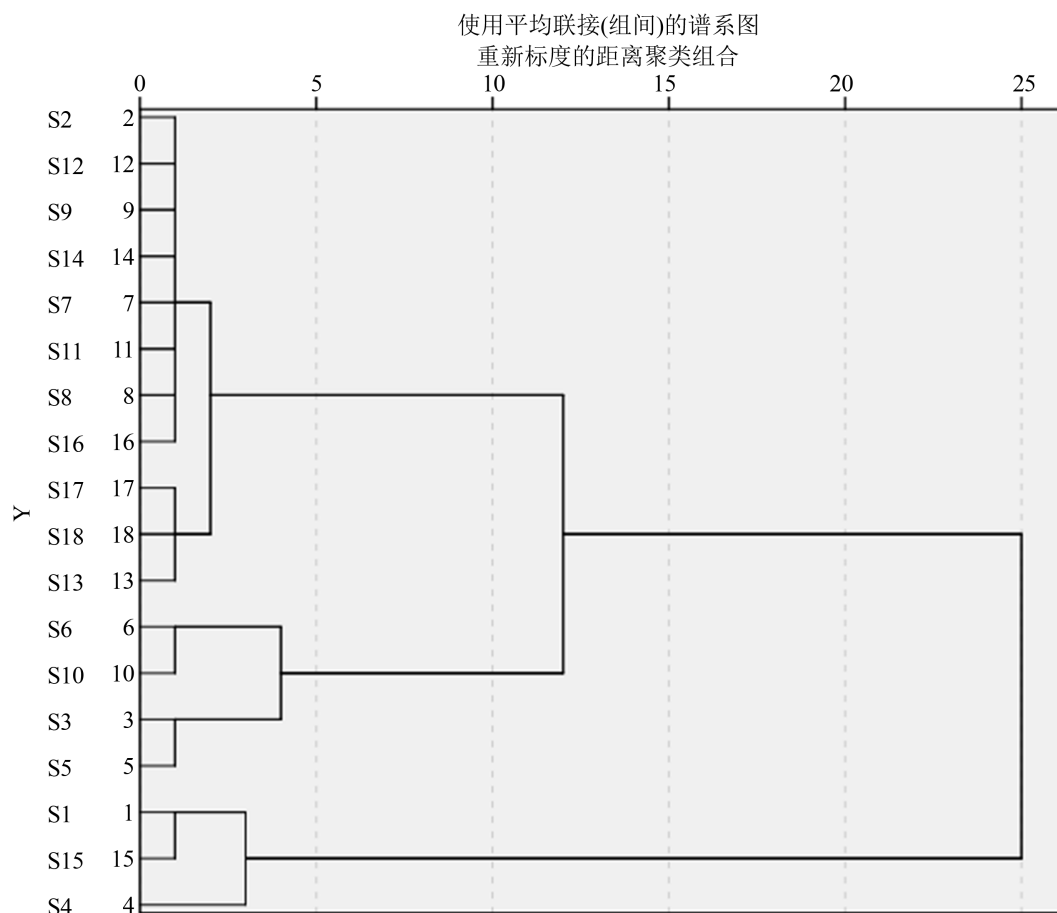


Figure 4. Cluster analysis of zinc and selenium contents of trace elements in 18 batches of Fenggang Zn-selenium tea at different processing stages

图 4. 不同加工阶段 18 批凤岗锌硒茶微量元素锌、硒含量的聚类分析

5. 讨论

茶来源于山茶科植物茶(*Camellia sinensis* O. ktunze)的叶子经过加工制成, 属于茶界三大非酒精饮料之一[11]。饮茶除可生津止渴, 安心益气, 轻身耐老, 还能防疾治病, 中医称之为“茶疗”, 其地位仅次于水[12] [13] [14]。茶叶的化学成分研究现已较为明确, 主要含有的钾、钙、锌、硒等属人体需要的元素及叶绿素、碳水化合物、酶、蛋白质、咖啡因、茶氨酸、黄酮类化合物等为主[15]。而在加工过程中, 这些成分的含量是否处于动态变化, 目前还未有相关研究。

凤岗锌硒茶中含有丰富的锌硒元素, 锌硒元素作为人体代谢及组成的重要元素, 在一些生理代谢功能中具有不可或缺的作用[16]。在生理状态下, 锌能与核酸等物质结合所形成的锌酶进而参与机体内部蛋白质、脂肪、糖的代谢[17] [18]。此外, 锌还能提高胰岛素水平[9], 预防癌症及心血管疾病等作用[19]。硒是谷胱甘肽过氧化物酶的重要组分, 不仅具有很强的抗氧化、消除自由基作用[10], 还具有保护心血管和心脏的正常状态作用[20]。更有研究表明长期给予大鼠凤岗锌硒茶能增加组织中硒的水平[21]。

6. 小结

本研究采用 ICP-MS 检测比较凤岗锌硒茶各加工阶段含量变化, 结果显示各加工阶段茶叶的锌硒元素无显著差异, 这提示凤岗锌硒茶在加工过程中锌硒元素含量受加工工艺的影响较小。

基金项目

贵州省科技计划项目(黔科合支撑[2019]2385 号)。贵州省创新公共服务平台能力提升(黔科中引地[2021]4008)。

参考文献

- [1] 刘春腊, 徐美, 刘沛林, 穆松林. 中国茶产业发展与培育路径分析[J]. 资源科学, 2011, 33(12): 2376-2385.
- [2] 张贵生. 国内外茶叶标准研究进展[J]. 国外医学(卫生学分册), 2009(6): 395-398.
- [3] 江帆. 茶叶经济与管理[M]. 厦门: 厦门大学出版社, 2008.
- [4] 王庆, 申卫伟. 中国茶产业转型升级的思考与建议[J]. 中国茶叶加工, 2010(3): 4-9.
- [5] 周琼琼, 孙威江. 代谢组学技术及其在茶叶研究中的应用[J]. 天然产物研究与开发, 2015, 27(10): 1821-1826.
- [6] 任佳捷. 乡村振兴战略下凤冈县茶叶营销策略分析[J]. 山西农经, 2021(19): 182-183.
- [7] 陈贤, 陈菲烟, 刘思哲, 姜贵和. 凤冈锌硒茶产业高质量发展的实践与启示[N]. 贵州日报, 2020-11-25(10).
- [8] 刘茜. 乡村振兴战略背景下农村电商产业融合模式分析[J]. 河北农机, 2021(1): 77-78.
- [9] 吴露霞. 锌元素对人体健康的影响[J]. 微量元素与健康研究, 2002, 19(4): 81-82.
- [10] 关玉梅. 硒与缺硒对机体的影响[J]. 微量元素与健康研究, 2002, 19(4): 82-83.
- [11] Ma, J.Q., Yao, M.Z., Ma, C.L., *et al.* (2014) Construction of a SSR-Based Genetic Map and Identification of QTLs for Catechins Content in Tea Plant (*Camellia sinensis*). *PLoS ONE*, **9**, e93131. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0093131>
- [12] Peng, C.Y., Cal, H.M., Zhu, X.H., *et al.* (2016) Analysis of Naturally Occurring Fluoride in Commercial Teas and Estimation of Its Daily Intake through Tea Consumption. *Journal of Food Science*, **81**, H235-H239. <https://doi.org/10.1111/1750-3841.13180>
- [13] 许家和. 茶——防治心血管病饮用佳品[J]. 心血管病防治知识(科普版), 2017(5): 42-44.
- [14] 朱强强, 孙膜, 张云鹤, 等. 茶叶组分促进皮肤伤口愈合作用研究进展[J]. 安徽农学通报, 2019, 25(9): 13-16+18.
- [15] 黄玉梅, 余小荔. 茶的主要化学成分及其对人体的保健作用[J]. 农业考古, 2009(5): 240-243.
- [16] 熊又升. 锌硒元素与动植物营养生理健康的关系分析[C]//中国化学会. 中国化学会第一届农业化学学术讨论会论文集. 北京: 中国化学会, 2019: 2.
- [17] 张莹, 刘树芳. 微量元素锌与人体健康[J]. 科技资讯, 2019, 17(5): 253-254.
- [18] 曹继琼, 何长华. 锌缺乏对人体健康的影响[J]. 现代医药卫生, 2014, 30(7): 1016-1019.
- [19] 梁鸿. 茶叶中的硒、锌元素营养价值的研究现状[J]. 中国食物与营养, 2011, 17(3): 66-68.
- [20] 王蔚, 郭雅玲. 茶功能性成分对肺癌作用机制的研究进展[J]. 中草药, 2017, 48(17): 3654-3661.
- [21] 黄琳艳, 李义, 石富国, 周旭美, 潘虹. 凤冈锌硒茶中硒元素在大鼠体内组织中分布研究[J]. 现代医药卫生, 2019, 35(3): 332-335+341.