

## 不同消解法测定茶叶中4种元素含量

孙 艺<sup>1,2,3</sup>, 罗小宝<sup>1,2,3</sup>

(1. 广东省食品工业研究所有限公司, 广东 广州 511442;

2. 广东省食品工业公共实验室, 广东 广州 511442;

3. 广东省食品质量监督检验站, 广东 广州 511442)

**摘要:**采用超级微波消解、普通微波消解、湿法消解三种消解方法,结合电感耦合等离子体发生光谱仪(ICP-OES)测定了茶叶中钙、铁、锌、镁4种营养元素的含量。通过比较三种消解方法的实验时长、消解效果、精密度以及回收率,探索超级微波消解技术的适用性和优势。研究表明超级微波法对于有机物含量较多的、成分复杂的茶叶样品有良好的消解效果,且消解速度明显优于其他两种消解方法。因此,超级微波消解法可以作为茶叶中元素分析有效的前处理方法大大提高工作效率,测定结果准确可信。

**关键词:**超微波消解;普通微波消解;湿法消解;茶叶样品;营养元素

中图分类号:TS272.7

文献标志码:A

文章编号:1674-4942(2021)02-0172-05

## Determination of Four Nutrient Elements in Tea by Different Digestion Methods

SUN Yi<sup>1,2,3</sup>, LUO Xiaobao<sup>1,2,3</sup>

(1. Guangdong Food Industry Research Institute Co., Ltd., Guangzhou 511442;

2. Guangdong Province Public Laboratory Of Food Industry, Guangzhou 511442;

3. Guangdong Food Quality Supervision And Inspection Station, Guangzhou 511442)

**Abstract:**The content of Calcium, Iron, Zinc, and Magnesium in tea were determined by using three digestion methods including super microwave digestion, ordinary microwave digestion and wet digestion, combined with inductively coupled plasma generation spectrometer (ICP-OES). The applicability and advantages of the super microwave digestion technology were explored by comparing the experimental time, digestion effect, precision of the measurement result and recovery rate of the three digestion methods. Studies have shown that the super microwave method had a good digestion effect for tea samples with a large amount of organic matters and complex ingredients, and the digestion speed was significantly better than the other two digestion methods. In summary, the super microwave digestion method could be used as an effective pretreatment method for element analysis in tea, which greatly improved the work efficiency with the accurate and reliable measurement results.

**Keywords:**super microwave digestion; common microwave digestion; wet digestion; tea sample; nutrient elements

矿物质元素在人体生化过程中起重要作用,是人体所不可缺少的营养物质,是生物体维持正常机能所必须的<sup>[1]</sup>。如今人们越来越重视食品营养成分的种类和含量,而矿物质元素几乎都是通过食物进入人体。

茶叶是中国人的一种传统食品,构成茶叶的有机化合物或以无机盐形式存在的基本元素有30余种,主要为磷、钾、硫、钙、镁、铁、铜、铝、锰、硼、锌、钼等<sup>[2]</sup>,茶叶中含有的营养元素中,很大部分与人体健康有着密切关系,如钙、铁、锌、镁等,缺钙会导致成人骨质疏松,容易骨折;缺铁会导致贫血,引起疲劳乏力、头晕、心

收稿日期:2021-01-28

第一作者:孙艺(1987—),广东广州人,工程师,研究方向为食品生物技术检验。E-mail:727877858@qq.com

悸等。

在食品元素的分析中,常需将样品用酸消解成透明澄清的溶液再进行测定,这种过程称为样品消解,样品消解的水平直接影响食品营养元素测定的准确性,食品标准中常用的消解方法有湿法消化法、微波消解法等<sup>[3]</sup>,其中微波消解法中有一种超级微波消解技术为最近十年国内引进国外技术发展起来的元素分析前处理技术。该方法采用反应釜一体承压消解技术,具有温度和压力耐受性高,样品消解效率高,消解效果好等特点。茶叶中的有机物成分较多<sup>[4]</sup>,消解难,耗时长。本实验采用超级微波消解技术结合 ICP-OES(电感耦合等离子发射光谱仪)对茶叶中钙、铁、锌、镁4种营养元素进行测定,对比其实验时长、消解效果和测定结果回收率,探索超级微波消解技术的适用性和优势。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材 料

市面购买绿茶

### 1.2 实验试剂

标准溶液:钙(3750  $\mu\text{g/mL}$ )、镁(1000  $\mu\text{g/mL}$ )、锌(75.0  $\mu\text{g/mL}$ )、铁(125  $\mu\text{g/mL}$ ),国家有色金属及电子材料分析测试中心;试剂:优级纯硝酸,苏州精瑞化学股份有限公司;超纯水:由 Milli-Q 纯水系统提供(Millipore,电阻率 18.2  $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ ,英国)<sup>[7]</sup>。

### 1.3 仪 器

Agilent 5110 VDV ICP-OES,安捷伦科技有限公司;Ultra CLAVE 超级微波消解平台,意大利迈尔斯通公司;ETHOS UP 普通微波消解平台,意大利迈尔斯通公司;HT-300 电热板,广州格丹纳仪器有限公司;ME303E/02 电子天平,梅特勒-托利多仪器有限公司。

### 1.4 消解程序

(1)超级微波消解程序。升温 10 min 到温度 110  $^{\circ}\text{C}$ , 900 w;升温 16 min 到 200  $^{\circ}\text{C}$ , 1 200 w;升温 5 min 到 220  $^{\circ}\text{C}$ , 1 200 w;220  $^{\circ}\text{C}$  保持 10 min, 1 200 w;消解完成降温,消解过程中压力 40.0 Bar。

(2)普通微波消解程序。升温 10 min 到温度 130  $^{\circ}\text{C}$ , 1 800 w;130  $^{\circ}\text{C}$  保持 5 min, 1 800 w;升温 10 min 到 150  $^{\circ}\text{C}$ , 1 800 w;升温 10 min 到 180  $^{\circ}\text{C}$ , 1 800 w;220  $^{\circ}\text{C}$  保持 15 min, 1 800 w;消解完成降温。

(3)湿法电热板消解程序。升温 4 min 到温度 120  $^{\circ}\text{C}$ ;120  $^{\circ}\text{C}$  保持 1 h;升温 3 min 到 180  $^{\circ}\text{C}$ ;180  $^{\circ}\text{C}$  保持 1 h;升温 3 min 到 220  $^{\circ}\text{C}$ ;220  $^{\circ}\text{C}$  直至消解完成,降温。

### 1.5 ICP-OES 工作参数

用波长校正液校正 ICP-OES 仪器,使波长误差达到测定要求,仪器工作参数为:射频功率 1.20 kW,双通道玻璃气旋雾室,辅助气流量 1.0 L/min,等离子体流量 12.0 L/min,雾化气流量 0.7 L/min。测量方式为轴向模式和径向模式;轴向,测量时间 7 s,冲洗时间 20 s,检测大部分金属元素和部分非金属元素;径向,测量时间 5 s,冲洗时间 20 s。

### 1.6 实验方法

#### 1.6.1 标准工作曲线的配制

标准使用溶液的配制,将各元素标准溶液逐级稀释,并用 5%  $\text{HNO}_3$  溶液定容,配制成标准系列。其中钙配制成 3.75、7.50、15.0、37.5、60.0、90.0 和 150.0  $\mu\text{g/mL}$  的标准系列;铁配制成 0.125、0.25、0.50、1.25、2.00、3.00 和 5.00  $\mu\text{g/mL}$  的标准系列;镁配制成 1.00、2.00、4.00、10.0、16.0、24.0、40.0  $\mu\text{g/mL}$  的标准系列;锌配制成 0.075、0.15、0.30、0.75、1.20、1.80、3.00  $\mu\text{g/mL}$  的标准系列。

#### 1.6.2 样品前处理及消解

超级微波消解法:将茶叶粉碎后,称取 2 份平行样品约 0.2 g(精确到 0.000 1 g)于石英试管中,再加 5 mL 硝酸-水(2:1)后加盖,用 Ultra CLAVE 超级微波消解系统设置程序并启动消解。待消解完成后,转移至洗净的 25 mL 容量瓶中,并用少量超纯水洗涤 2~3 次,洗涤液合并于对应的容量瓶,定容、摇匀,待测,同时做试

剂空白以消除试剂误差,消解总时长为1.5 h。

普通微波消解法:将茶叶粉碎后,称取2份平行样品0.2 g(精确到0.000 1 g)于聚四氟乙烯管中,再加5 mL硝酸后在赶酸器上于125 ℃预消解1 h,冷却后补加硝酸1 mL,加盖,用普通微波消解系统,设置程序并启动消解。待消解完成后,在赶酸器上于145 ℃赶酸至1~2 mL,冷却后转移至洗净的25 mL容量瓶中,并用少量超纯水洗涤2~3次,洗涤液合并于对应的容量瓶,定容、摇匀,待测,同时做试剂空白,以消除试剂误差,消解总时长为3 h<sup>[7]</sup>。

湿法消解法:将茶叶粉碎后,称取2份平行样品0.2 g(精确到0.000 1 g)于150 mL锥形瓶中,每个锥形瓶中再加10 mL硝酸-高氯酸(5+1)后加盖,放置过夜,翌日在电热板上消解,120 ℃,1 h;180 ℃,1 h;215 ℃至消解完成。待消解完成冷却后,转移至洗净的25 mL容量瓶中,并用少量超纯水洗涤2~3次,洗涤液合并于对应的容量瓶,定容、摇匀,待测,同时做试剂空白,以消除试剂误差,消解总时长为12 h。

三种消解方式的消解时长见表1。

表1 三种消解方式消解时长比较  
Table 1 Comparison of digestion time of three digestion methods

消解方式	超级微波消解	普通微波消解	湿法消解
消解时长/h	1.5	3	12

### 1.6.3 测定

在ICP-OES仪器最优状态下测定标准物质浓度、样品空白浓度、样品试液浓度、加标样品浓度等,计算出结果。每个试样测定前用体积分数为2%的硝酸冲洗仪器15 s。

### 1.6.4 数据处理

用ICP-OES仪器自带软件进行测定结果计算。

### 1.6.5 统计分析

分析茶叶中4种营养元素的线性范围、方法检出限、准确度和回收率,用三种前处理消解方法获得的元素精密度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 线性范围及方法检出限

在试验条件下,测定4种元素的线性范围及检出限,其标准曲线的相关系数都大于0.999 5,线性良好。空白重复测定20次,测定各元素的方法检出限,见表2。

表2 4种营养元素检出限及线性方程  
Table 2 Detection limits and linear equations of four nutrient elements

元素	线性方程	相关系数	检出限/(mg/kg)
钙	$Y = 5\,673.324\,148\,49 \times X + 531.007\,539\,81$	0.999 91	0.147
铁	$Y = 12\,493.669\,978\,46 \times X + 345.875\,123\,4$	0.999 57	0.001
锌	$Y = 34\,082.915\,358\,43 \times X + 92.530\,849\,21$	0.999 77	0.070
镁	$Y = 5\,456.947\,232\,07 \times X + 50.191\,012\,59$	0.999 88	0.287

### 2.2 精密度

利用超级微波-ICP-OES测定了绿茶的钙、铁、锌、镁的含量,6次重复测定的RSD均<5%,精密度良好,结果见表3。

普通微波-ICP-OES测定了绿茶的钙、铁、锌、镁的含量,6次重复测定的RSD均<5%,精密度良好,结果见表4。

表3 茶叶4种营养元素含量精密度情况(超级微波消解)

Table 3 Precision of four nutrient elements in tea (super microwave digestion)

元素	含量/(mg/kg)						RSD/%
	第1次	第2次	第3次	第4次	第5次	第6次	
钙	3 170	3 162	3 140	3 189	3 166	3 172	0.50
铁	109	111	105	107	105	110	2.38
锌	48.3	50.0	49.1	48.8	47.9	48.4	1.52
镁	1 780	1 765	1 777	1 792	1 768	1 779	0.54

表4 茶叶4种营养元素含量精密度情况(普通微波消解)

Table 4 Precision of four nutrient elements in tea (ordinary microwave digestion)

元素	含量/(mg/kg)						RSD/%
	第1次	第2次	第3次	第4次	第5次	第6次	
钙	3 002	3 010	3 020	3 101	3 014	3 099	1.52
铁	99.8	101	103	98.9	99.6	108	3.34
锌	46.3	48.3	49.5	47.6	46.8	48.9	2.57
镁	1 705	1 722	1 745	1 737	1 720	1 711	0.88

湿法-ICP-OES测定了绿茶的钙、铁、锌、镁的含量,6次重复测定的RSD均<5%,精密度良好,结果见表5。

表5 茶叶4种营养元素含量精密度情况(湿法消解)

Table 5 Precision of four nutrient elements in tea (wet digestion)

元素	含量/(mg/kg)						RSD/%
	第1次	第2次	第3次	第4次	第5次	第6次	
钙	3 199	3 180	3 155	3 124	3 188	3 169	0.85
铁	108	105	104	108	107	112	2.61
锌	48.8	49.7	48.5	49.9	47.9	48.0	1.73
镁	1 799	1 756	1 785	1 765	1 749	1 780	1.07

### 2.3 准确度

准确称取样品0.2 g,平行3份,1份作为样品本底,其余2份分别加入20 mg/kg和100 mg/kg的混合标准溶液,进行加标回收试验,结果显示四种元素的加标回收率为92.2%~99.6%,实验结果准确度理想,见表6。

表6 茶叶4种营养元素加标回收情况

Table 6 Recovery of four nutrient elements in tea

元素	超级微波消解		普通微波消解		湿法消解	
	数据平均值/(mg/kg)	加标回收率/%	数据平均值/(mg/kg)	加标回收率/%	数据平均值/(mg/kg)	加标回收率/%
钙	3 167	99.1	3 041	92.2	3 169	96.4
		99.3		94.6		98.4
铁	108	98.2	102	93.0	107	96.1
		97.8		95.1		97.7
锌	48.8	98.8	47.9	95.1	48.8	99.2
		98.5		94.1		98.7
镁	1 777	97.1	1 723	96.6	1 772	99.6
		98.8		96.8		98.0

### 3 结论

本论文采用湿法消解法、普通微波消解法和超级微波消解技术结合 ICP-OES 对四种茶叶中的营养元素进行测定,并对各种消解方法的结果进行了比较。四种元素线性关系良好,检出限在 0.001 ~ 0.287 mg/kg,符合国家标准方法要求<sup>[6]</sup>,对样品进行 6 次测定,RSD 均低于 5%,回收率均在 92.2% ~ 99.6%。三种方法的精密程度、加标回收率等均满足实验室质控的要求<sup>[5]</sup>,超级微波消解时间比普通微波消解的时间少一半,为湿法消解时间的 1/8。以上研究表明超级微波法对于有机物含量较多的、成分复杂的茶叶样品,消解效果与其他两种消解方法相当,但其操作简单,并没有其他两种消解方法的步骤繁琐,消解速度也明显优于其他两种消解方法,大大提高了实验室工作效率,该工作可为科学高效地测定茶叶中营养元素含量提供更好的方法参考。

#### 参考文献:

- [1] 张意静. 食品分析[M]. 北京:中国轻工业出版社,1995.
- [2] 宛晓春. 茶叶生物化学[M]. 北京:中国农业出版社,2008.
- [3] 黄伟坤. 食品检验与分析[M]. 北京:中国轻工业出版社,1989.
- [4] 成洲. 茶叶加工技术[M]. 北京:中国轻工业出版社,2015.
- [5] 中国营养学会. 中国居民膳食营养素参考摄入量[M]. 2013 版. 北京:科学出版社,2014.
- [6] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. 实验室质量控制规范 食品理化检测:GB/T 27404—2008[S]. 北京:中国标准出版社,2008.
- [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 食品中多元素的测定:GB 5009.268—2016 [S]. 北京:中国标准出版社,2017.

责任编辑:刘 红