

研究報告

全反射 X 光螢光光譜儀 -應用於茶葉微量元素的測定

高怡婷¹ 劉恩妤¹ 鍾欣芸¹ 王秋嫻² 劉瓊霖³

【摘要】本研究利用全反射 X 光螢光光譜儀及感應耦合電漿質譜儀測定經由酸消化的茶葉中所含之微量元素，包括 Mn、Fe、Ni、Cu、Zn 及 Sr 等。進行分析之材料是來自於市面上所販售之 9 種不同種類（紅茶、綠茶及烏龍茶）及等級的茶葉。試驗結果顯示，以全反射 X 光螢光光譜儀與感應耦合電漿質譜儀所檢測出之 Mn、Fe、Ni 及 Sr 等四種重金屬元素測值大致相近，顯示以 TXRF 檢測此四種重金屬含量，具有其可信度。在不同品牌的茶葉檢測方面，天仁品牌的綠茶、原片鮮綠茶及烏龍茶的 Mn、Fe、Ni、Zn 及 Cu 元素的含量有較立頓品牌綠茶和烏龍茶、台大實驗林茶葉及有機茶高之趨勢；台大實驗林茶葉的各種微量元素含量皆低於其他品牌。

【關鍵詞】全反射 X 光螢光光譜儀、茶葉、微量元素

Research paper

Trace Element Analysis of Tea Samples by Total -Reflection X-Ray Fluorescence

Yi-Ting Kao¹ En-U Liu¹ Hsin-Yun Chung¹ Chiu-Hsuan Wang² Chiung-Pin Liu³

【Abstract】Total-Reflection X-ray Fluorescence Spectrometer (TXRF) and Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) were used for the simultaneous determination of trace elements (Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Sr) in tea samples which were prepared by acid digestion. In this study, 9 tea samples, which were collected with different kinds (green, red, and black tea) and/or qualities were analyzed from the market. The contents of Mn, Fe, Ni and Sr in tea leaves was almost the same values by ICP and TXRF analyzed, representing accuracy by TXRF. In terms of different brand tea samples, the contents of Mn, Fe, Ni, Zn and Cu in Ten Ren green tea, Ten Ren whole laves fresh green tea and Ten Ren oolong tea were significantly higher than the samples of Lipton green Tea, Lipton oolong tea, Organic tea and Taiwan

1. 國立中興大學森林系研究生

Graduate Student, Department of Forestry, National Chung Hsing University, Taichung Taiwan.

2. 行政院農委會林業試驗所集水區經營組技佐

Junior technical specialist, Division of Watershed Management, Taiwan Forestry Research Institute, Taipei Taiwan.

3. 國立中興大學森林系副教授，通訊作者

Associate professor, Department of Forestry, National Chung Hsing University, Taichung Taiwan.

Corresponding author.

University Forest Experimental tea. All kinds of trace elements in samples of Taiwan University Forest Experimental tea is significantly lower than other teas.

【Key words】 Total-Reflection X-ray Fluorescence (TXRF), Tea, Trace elements

一、前言

茶是世界上最受歡迎的飲料之一，依文獻記載，中國人飲茶的歷史最早可追溯至西元前兩千七百三十七年的神農氏；自唐朝以來，飲茶一直被文人雅士們視為一門精湛的技藝及學問；明代李時珍《本草綱目》記載：「神農嘗百草，日遇七十二毒，得茶而解之。」，由此可知，茶除了具有保健的功效之外，亦能預防及治療許多疾病。茶葉除具有茶多酚、咖啡鹼、茶色素、茶多糖、維生素、氨基酸和芳香物質等有藥用價值的主要有機物外，亦含有許多礦物質和微量元素，包括人體必需元素如 K、Ca、Mn、Cr、Ni、Zn、Fe、Cu 等和有害健康的元素如 Pb、As、Cd 等，這些元素和人體健康有著重要的關係，因此，茶葉中的微量元素的測定是研究茶葉的重要內容之一 (Xie *et al.*, 1998)。

近年來由於工業的快速發展，導致環境污染問題日益嚴重，空氣、水及廢棄物等除含有有機污染物外，另還有無機污染物如氮、磷之無機化合物和重金屬等，其中又以重金屬的危害最為嚴重，因其具有非生物降解之特性 (Hsu and Liao, 2006)，故於環境中具累積性及低移動性，其中以 As、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb 及 Zn 等之化合物在工業及農業上普遍被使用 (林浩潭等, 2002)，上述有害重金屬可經由空氣污染、水污染及土壤污染等在一些對重金屬耐受力較高之農作物中累積，如茶樹在鎘污染的環境中，茶樹的主根與吸收根對阻止土壤鎘向新梢轉移會有緩衝及屏障作用，但對根部易造成毒害 (Sill *et al.*, 2006)。一旦這些重金屬元素經人食用吸收後可能引起神經系統、消化系統及皮膚病等各種症狀，過量的累積會造成不可復原的慢性危害，甚致導致死亡，如 1983 年發生在桃園縣觀音鄉的鎘米事件。因此農作物

對人體有害重金屬含量的分析就益顯重要。

重金屬(微量元素)的常用測定方法有原子吸收分光光度法(AAS)、石墨爐原子吸收光譜法(GFAAS)、火焰原子吸收光譜法(FAAS)、感應偶合電漿-原子發射光譜法(ICP-AES)、感應偶合電漿質譜法(ICP-MS)等，而全反射 X 光螢光光譜儀(Total-Reflection X-ray Fluorescence Spectrometer, TXRF)是自 1971 年發展起來的一種現代多元素分析儀器，TXRF 是以 X 光激發待測之元素，並偵測原子從激發態回到基態時所釋放出之螢光，再由 Si (Li) 固態偵測器偵測，來判定所測元素之種類及含量，具有快速、非接觸、非破壞性及多元素分析等特點 (Klockenkämper, 1997)。因具有檢測限低、靈敏度高，準確度和精確度高、定量容易(同時測定至 25 種元素只需一種內標元素)、操作方便、日常消耗費用低等優點，近年來在環境、醫藥、工業、生物、礦物、藝術和考古等許多領域皆有廣泛的應用 (Yap and Gunawardena, 1989; Mukhtar *et al.*, 1991; Carvalho *et al.*, 1996; Kump *et al.*, 1997; Holynska *et al.*, 1998; Liendo, 1999; von Bohlen, 2004)。

本試驗主要以新式的全反射 X 光螢光光譜儀和傳統常用的感應偶合電漿-原子發射光譜儀來分析比較市面上不同來源茶葉重金屬之含量，除評估 TXRF 在分析植體重金屬的精確度和準確度外，並比較市面上不同來源茶葉重金屬(微量元素)之含量，期能尋得最快速且理想之分析方法，並能應用全反射 X 光螢光光譜儀於其他材料重金屬含量的分析上。

二、材料與方法

(一) 試驗材料

本試驗分析之材料是來自於市面上所販售之 9 種茶葉 (A：立頓紅茶；B：立頓茗閒情活

綠茶；C：立頓茗閒情烏龍茶；D：天仁綠茶；E：天仁原片鮮綠茶；F：天仁烏龍茶；G：有機茶；H：台大實驗林茶葉；I：雲南茶葉。

(二) 試驗方法

將茶葉均勻平鋪於直徑 10 cm 之鋁箔圓盤中，接著將鋁箔圓盤置於溫度設定為 $50\pm 2^\circ\text{C}$ 之烘箱中烘至絕乾後，利用磨粉機磨成粉末，再以網目為 0.149 mm 之標準篩過篩。隨後精秤 1 g 磨成粉末狀之絕乾茶葉，置於 500°C 之高溫灰化爐中 4 小時。灰化完全後，以 3.75 mL HCl 及 1.25 mL HNO_3 (HCl : HNO_3 = 3 : 1) 於 $25\pm 2^\circ\text{C}$ 的環境下進行酸消化(Wannaz *et al.*, 2006)。消化完全後分別以全反射 X 光螢光光譜法 (Total-Reflection X-ray Fluorescence Spectrometer, TXRF, Italy) 及感應耦合電漿-原子發射光譜法 (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry, ICP-AES, Leeman Labs. USA) 分別測定 Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Cr 等 7 種微量重金屬濃度。

(三) 試驗資料處理和分析

使用上述以 TXRF 和 ICP-AES 分別測定

重覆 10 次所得之濃度，各別換算為每公克茶葉含有的微量重金屬微克數。本試驗使用 SAS system verion 9.1 軟體進行分析，平均值差異性之比較係使用最小顯著差異測驗法 (Least significance difference test, LSD)。

三、結果與討論

首先為試驗 TXRF 的準確度和精確度，先以全反射 X 光螢光光譜儀分析濃度為 18.6 mg L^{-1} 之重金屬元素標準品 (Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn)(圖 1)，重覆 12 次，結果測值分別為 17.2 ± 0.8 、 17.2 ± 0.6 、 17.7 ± 1.2 、 18.3 ± 1.4 、 18.9 ± 0.9 、 18.0 ± 0.6 、 $18.4\pm 0.5 \text{ mg L}^{-1}$ (表 1)。比較測定結果可以發現，所測標準品測得值和標準值之精確度和準確度均佳，其變異度和差異度皆小於 10%，其中又以 Zn 的準確度最高，其差異度為 0.98%；Cr 的準確度最低其差異度為 7.56%，說明以 TXRF 同步分析溶液中重金屬元素之濃度，是一值得信賴的可行方法。

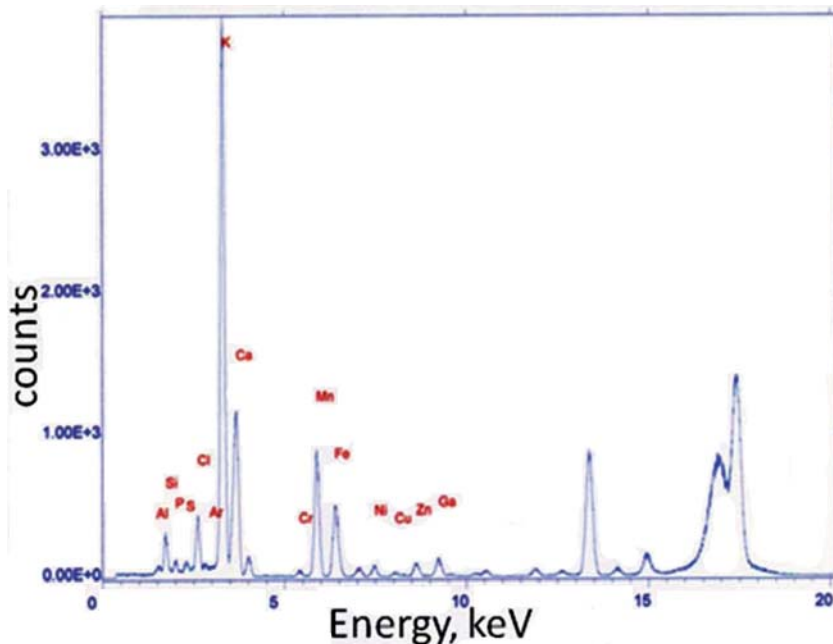


圖 1. 酸消化後有機茶的全反射 X 光螢光圖譜

Fig. 1. Total-reflection X-ray fluorescence spectrum of digested leaves of organic tea.

圖 1 為經由酸消化前處理的茶葉，使用 TXRF 分析所測出的圖譜之一，由此同步分析圖譜可發現茶葉中含有非常豐富的微量元素 (Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn)，其中又以 Mn 和 Fe 的成分濃度最高，Mn 是動物和人體代謝必需的微量元素，它構成體內若干酶的活性基因或輔助因子，動物缺 Mn 會引起骨骼生長不良，

鐵是血紅蛋白和肌紅蛋白的組成，缺鐵會引起貧血 (Taylor, 1985; Mann and Truswell, 1998)。在過去的報告中，已証實茶葉中含有相當豐富的微量元素，飲茶的同時可以補充微量元素 (Pelus *et al.*, 1994; Fennema, 1996; Costa *et al.*, 2002; Han and Li, 2002)。

表 1. 以全反射 X 光螢光光譜儀分析標準液中 Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn 的成份濃度

Table 1. Analytical results for the concentration of Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn in the standard solution by TXRF

Element	Certified values	Determined values	Relative difference
	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹	%
Cr	18.6	17.2 ± 0.8	-7.5
Mn	18.6	17.2 ± 0.6	-7.5
Fe	18.6	17.7 ± 1.2	-4.8
Co	18.6	18.3 ± 1.4	-1.6
Ni	18.6	18.9 ± 0.9	1.6
Cu	18.6	18.0 ± 0.6	-3.2
Zn	18.6	18.4 ± 0.5	-1.1

圖 2 至圖 7 為以 TXRF 與 ICP 所檢測不同來源茶葉，7 種微量元素之差異。Mn 元素平均含量在 309.06-1377.47 $\mu\text{g g}^{-1}$ ，不同來源茶葉有顯著差異，其中綠茶 Mn 含量明顯高於其他茶種。Costa 等人 (2002) 也發現，Mn 含量在全發酵茶為 $110.0 \pm 2.7 \mu\text{g g}^{-1}$ ；部分發酵茶為 $1782.3 \pm 130.1 \mu\text{g g}^{-1}$ ；綠茶為 $1486.6 \pm 36.2 \mu\text{g g}^{-1}$ 。而 Xie 等人 (1998) 在試驗

中國不同產區和等級的 39 種茶葉中，Mn 含量在 160-1500 $\mu\text{g g}^{-1}$ 。根據過去的文獻記載 (Powell *et al.*, 1998)，茶樹對 Mn 有富集作用 (enrichment)，使茶葉中的 Mn 比其他植物高，Mn 是人體必需的微量元素，茶葉中的 Mn 能清除自由基，抑制脂質過氧化，然而，對於茶葉中與 Mn 的溶出和生物作用機轉的研究仍然是欠缺的。

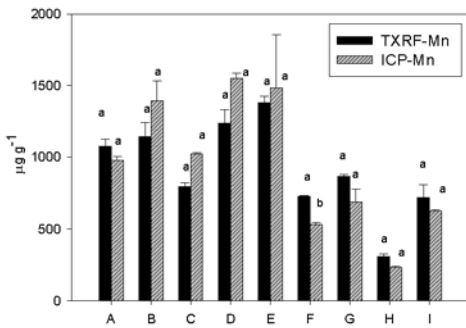


圖 2. Mn 含量在不同來源茶葉以 TXRF 和 ICP 的分析結果，使用顯著差異法，英文字母不同，表示差異顯著 (P<0.05)

Fig. 2. Concentration of Mn in eight different tea samples by ICP and TXRF analysis. Values with different letters are significantly different at 5% significant level by least significance difference test, LSD.

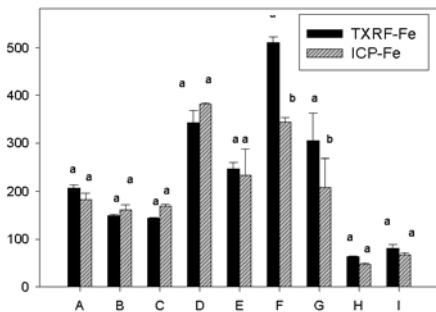


圖 3. Fe 含量在不同來源茶葉以 TXRF 和 ICP 的分析結果，字母說明如圖 2。

Fig. 3. Concentration of Mn in eight different tea samples by ICP and TXRF analysis. Letters denoted. as Fig. 2.

Fe 元素含量的檢測方面，除了天仁烏龍茶和有機茶葉外，其餘的茶葉以 ICP 與 TXRF 所檢測出之測值並無顯著的差異。天仁烏龍茶的 Fe 含量明顯高於其他茶樣，有可能和茶葉採摘時間、部位及炒製方法有關係。在 Ni 元素含量的檢測方面，除了立頓紅茶和立頓茗閒情活綠茶兩種茶葉外，其餘茶葉都檢測出具有 Ni 元

素的含量，且 ICP 與 TXRF 的測值相近。實驗結果也發現，若茶葉當中 Fe 和 Ni 的含量較高時，TXRF 之測值會遠高於 ICP，推測此情形可能是在 TXRF 檢測時，樣本濃度稀釋倍率較大，而導致數值偏差程度大幅增加。又以 TXRF 檢測 Ni 元素時，由於立頓紅茶和立頓茗閒情活綠茶之 Ni 含量較低，故無測值，顯示在低濃度時，TXRF 對於 Ni 元素的敏感度低於 ICP。

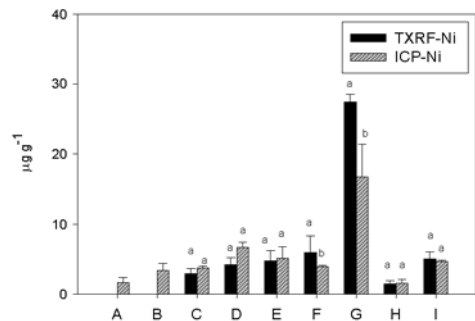


圖 4. Ni 含量在不同來源茶葉以 TXRF 和 ICP 的分析結果，字母說明如圖 2。

Fig. 4. Concentration of Ni in eight different tea samples by TXRF and ICP analysis. Letters denoted as Fig.2.

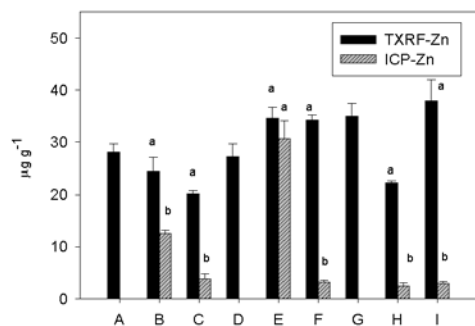


圖 5. Zn 含量在不同來源茶葉以 TXRF 和 ICP 的分析結果，字母說明如圖 2。

Fig. 5. Concentration of Zn in eight different tea samples by TXRF and ICP analysis. Letters denoted as Fig.2.

在 Zn 元素含量的檢測方面，TXRF 的測值遠高於 ICP。不同茶葉以天仁品牌系列、有機茶和雲南茶葉的 Zn 含量顯著高於其他茶種。Salvador 等人 (2002) 發現市面上茶葉的 Zn 含量從無測值到 $4.47 \mu\text{g g}^{-1}$ ；Xie 等人 (1998) 在試驗中國不同產區和等級的 39 種茶葉 (綠茶、紅茶、烏龍茶) 中，Zn 含量從 20 到 $60 \mu\text{g g}^{-1}$ 。在以上的文獻中均提出，氣候和茶葉的種植作業方式，如土壤、灌溉水、和施肥等都會明顯影響到茶葉中的微量元素，因此，茶葉來自不同產區，其化學成份會有顯著差異。Zn 能促進為維生素 B 群的正常吸收，參與胰島素的組成和核酸的合成，人體缺 Zn 會影響食慾，還會引起智力缺陷和神經機能異常 (Shils *et al.*, 1994)，茶葉中的 Zn 含量豐富，多飲茶也能補充一定的 Zn，防止 Zn 的缺乏。在 Cu 元素含量的檢測方面，TXRF 的測值亦高於 ICP，其可能導致原因為 TXRF 之載片容易有 Cu 元素之殘留。

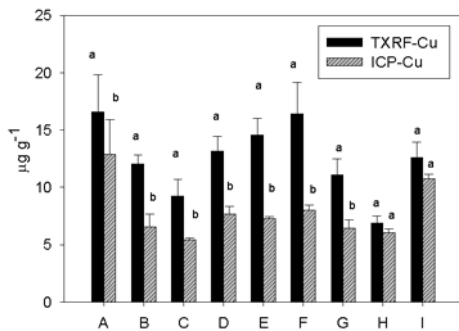


圖 6. Cu 含量在不同來源茶葉以 TXRF 和 ICP 的分析結果，字母說明如圖 2。

Fig. 6. Concentration of Cu in eight different tea samples by TXRF and ICP analysis. Letters denoted as Fig.2.

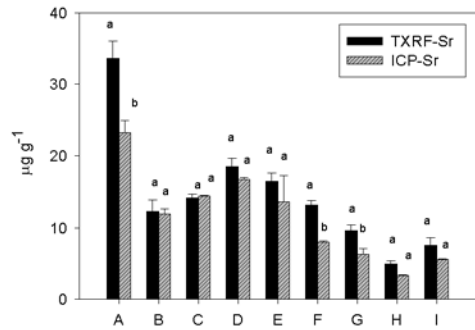


圖 7. Sr 含量在不同來源茶葉以 TXRF 和 ICP 的分析結果，字母說明如圖 2。

Fig. 7. Concentration of Sr in eight different tea samples by TXRF and ICP analysis. Letters denoted as Fig.2.

總結上述結果，以 TXRF 與 ICP 所檢測出之 Mn、Fe、Ni 及 Sr 等四種重金屬元素測值大致相近，顯示以 TXRF 檢測此四種重金屬含量，具有其可信度，但以 TXRF 及 ICP 分析 Zn 和 Cu 兩種元素的測值差異頗大，若要應用 TXRF 檢測 Cu 元素之含量，需將載片充分清洗，防止有污染情形的發生，而 Zn 於 TXRF 測值之可信度較高於 ICP。天仁品牌的綠茶、原片鮮綠茶及烏龍茶的 Mn、Fe、Ni、Zn 及 Cu 元素的含量有較立頓品牌綠茶、烏龍茶、台大實驗林茶葉及有機茶高之趨勢，而 Mn 元素在立頓品牌的紅茶、綠茶及烏龍茶含量僅次於天仁品牌的茶葉；立頓品牌紅茶的 Cu 含量為 $12.86 \mu\text{g g}^{-1}$ ，皆遠高於其他品牌茶葉之含量；台大實驗林茶葉的各種重金屬含量皆低於其他品牌，推測可能與其生長環境有關。因為茶葉中的微量元素主要來自土壤，因此微量元素的含量也因產地而有所不同。Xin 等人 (1998) 的研究也發現，茶葉中的元素濃度會因產區不同而有明顯的差異，部分原因可能在於不同產區土壤的因素，部分在於外部環境 (如溫度、水) 的差異。

四、結論

茶葉中含有相當豐富的微量元素 (Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn)，其中又以 Mn 和 Fe 的成分濃度最高，因此，茶葉是一種有利於人體補充微量元素的飲料。其微量元素含量隨茶葉種類不同而有差異。TXRF 和 ICP 相較之下，不僅所需的樣本量較少，且能同步進行多種元素的分析，然而傳統的 X 光螢光光譜儀的靈敏度由於受到散射效應的影響，使其對於極微量的元素分析仍有其限制，而經改良過後的全反射 X 光螢光光譜儀則能克服此限制，是一種靈敏、快速、簡便的現代多元素儀器分析方法。以 TXRF 與 ICP 所檢測出之 Mn、Fe、Ni 及 Sr 等四種重金屬元素測值大致相近，而 Zn 於 TXRF 測值之可信度較高於 ICP，故應用 TXRF 分析不同材料的重金屬含量是絕對可使用的。

五、參考文獻

- 林浩潭、翁愷慎、李國欽 (2002) 食品中重金屬含量及管制標準。行政院農業委員會農業藥物毒物試驗所。
- von Bohlen, A. (2004) Quantitative Analysis of Minor and Trace Elements in Historical Varnishes Using Total Reflection X-Ray Fluorescence. *Analytical Letters* 37: 491-498.
- Carvalho, M. L., M. A. Barreiros, M. M. Costa, M. T. Ramos and M. I. Marques (1996) Study of heavy metals in Madeira wine by total reflection X-ray fluorescence analysis. *X-ray Spectroscopy* 25: 29-32.
- Costa, L. M., S. T. Gouveia and J. A. Nobrega (2002) Comparison of heating extraction procedures for Al, Ca, Mg and Mn in tea samples. *Analytical Sciences* 18: 313-318.
- Fennema, O. R. (1996) *Food Chemistry*, (3rd ed.), Marcel Dekker, Inc, New York.
- Han, L. X. and R. Li (2002) Determination of minerals and trace elements in various tea by ICP-AES. *Spectroscopy and Spectral Analysis* 22: 304-306.
- Hołyńska, B., M. Olko, B. Ostachowicz, J. Ostachowicz, D. Węgrzynek, M. Claes, R. Van Grieken, P. de Bokx, P. Kump, M. Necemer (1998) Performance of total reflection and grazing emission X-ray fluorescence spectrometry for the determination of trace metals in drinking water in relation to other analytical techniques. *Journal of Analytical Chemistry* 362: 294-298.
- Hsu, F. L. and H. C. Liao (2006) Removal of heavy metal contaminants by lignocellulose. *Quarterly Journal of Chinese Forestry* 39 (3):409-419.
- Klockenkämper, R. (1997) *Total-Reflection X-ray Fluorescence Analysis*. Wiley, New York.
- Kump, P., M. Necemer and M. Veber (1997) Determination of Trace Elements in Mineral Water Using Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectrometry after Preconcentration with Ammonium Pyrrolidinedithiocarbamate. *X-ray Spectroscopy* 26: 232-236.
- Liendo, J. A., A. C. González, C. Castelli, J. Gómez, J. Jiménez, L. Marcó, L. Sajo-Bohus, E. D. Greaves, N. R. Fletcher and S. Bauman (1999) Comparison between proton-induced x-ray emission (PIXE) and total reflection x-ray fluorescence (TXRF) spectrometry for the elemental analysis of human amniotic fluid. *X-ray Spectroscopy* 28: 3-8.
- Mann, J. and A. S. Truswell (1998) *Essentials of Human Nutrition*. Oxford University Press, New York.
- Mukhtar, S., S. J. Haswell, A. T. Ellis and D. T. Hawke (1991) Application of total-reflection x-ray fluorescence spectrometry to elemental determinations in water, soil and sewage sludge samples. *Analyst* 116:333-338.

- Powell, J. J. T.J. Burden and R. P. Thompson (1998) In vitro mineral availability from digested tea: a rich dietary source of manganese. *Analyst* 123: 1721-1724.
- Pelus, E., J. Arnaud, V. Ducros, H. Faure, A. Favier and A. M. Roussel (1994) Trace element (Cu, Zn, Fe, Mn, Se) intakes of a group of French men using the duplicate diet technique. *International Journal of Food Sciences & Nutrition* 45: 63-70.
- Salvador, M. J., G.N. Lopes, V. F. Nascimento and O. L. Zucchi (2002) Quality control of commercial tea by X-ray fluorescence. *X-ray Spectroscopy* 31: 141-144.
- Shils, M. E., J.A. Olson and M. Shike (1994) *Modern Nutrition in Health and Disease*; Lea and Febiger: Malvern, PA.
- Sill, Y. Z., J. Y. Ruan, L. F. Ma, W.Y. Han and F. Wang (2006) Absorption and accumulation of As and Cd in tea. *Journal of Ecology and Rural Environment* 22: 70-75.
- Taylor, A. (1985) *Essential Trace Elements*. Saunders, London, U.K.
- Wannaz, E.D., H. A. Carreras, C. A. Pérez and M. L. Pignata (2006) Assessment of heavy metal accumulation in two species of *Tillandsia* in relation to atmospheric emission sources in Argentina. *Science of the Total Environment* 361: 267- 278.
- Xie, M., A. von Bohlen, R. Klockenkämper, X. Jian and K. Günther (1998) Multielement analysis of Chinese tea (*Camellia sinensis*) by total-reflection X-ray fluorescence. *Z Lebensm Unters Forsch A* 207: 31-38.
- Yap, C. T. and K.V. R. Gunawardena (1989) TXRF spectrometric analysis of major elements in mineral sands. *Applied Spectroscopy* 43: 702-704.