

江西茶鲜叶中重金属状况多变量分析

熊春红¹, 曹芳², 涂北平³, 彭康年¹, 黄晓君¹, 谢明勇^{*1}

(1. 食品科学与技术国家重点实验室,南昌大学,江西 南昌 330047; 2. 江西省农产品质量安全检测中心,江西 南昌 330047;
3. 南昌市青山湖区质量技术监督分局,江西 南昌 330012)

摘要: 对江西省 5 个茶区的 88 个茶鲜叶(新叶、老叶)样,以国标方法测定重金属 Cu、Pb、Cd、As、Hg、Cr 含量。结果显示,老叶、新叶和鲜叶聚类分析结果不完全相同,但均分为 5 组,无明显自然地域界限,6 种重金属聚类组间差异显著($P < 0.05$);经交叉验证的判别分析,区分老叶与新叶的正确率为 87.5%,说明老叶与新叶差异明显,判别新叶是否高山组的正确率为 77.3%。以改进的 Nemerow 综合污染指数(NIPI)评价重金属状况并进行简单对应分析显示,老叶主要为轻度污染,新叶总体未污染,处于警戒水平,赣中赣南茶区新叶安全,其余新叶为警戒水平。结论表明:江西茶鲜叶重金属茶区间有一定差异但自然地域界限不明显;种植环境平均良好,路边组与高山组无明显差异。

关键词: 茶鲜叶;重金属;多变量分析

中图分类号: TS 207.5, S 571.1 文献标识码: A 文章编号: 1673-1689(2012)01-055-06

Multivariate Analysis of Heavy Metals in Fresh Tea Leaves from Jiangxi Province

XIONG Chun-hong¹, CAO Fang², TU Bei-ping³, PENG Kang-nian¹,
HUANG Xiao-jun¹, XIE Ming-yong^{*1}

(1. State Key Laboratory of Food Science and Technology, Nanchang University, Nanchang 330047, China; 2. Monitoring Center for Quality and Safety of Agricultural Products of Jiangxi Province, Nanchang 330047, China; 3. Qingshanhu District Sub-Bureau of Quality and Technical Supervision, Nanchang 330012, China)

Abstract: Totally 88 fresh tea leaves samples (including new leaves and old leaves) from 5 producing districts in Jiangxi province were analyzed for the contents of Cu, Pb, Cd, As, Hg and Cr according to relevant national standards. The results reveal that cluster groups are not quite the same for new leaves, old leaves and fresh leaves although 5 groups were obtained each, which indicates that there are no clear natural separatrix, but there are significant differences within cluster groups for each heavy metal ($P < 0.05$). By discriminant analysis with leave-one-out cross-validation, 87.5% of fresh leaves were correctly discriminated into new or old one for their significant differences, while just 77.3% were correctly discriminated into mountain group or not. By simple correspondence analysis for data of improved Nemerow integrated pol-

收稿日期: 2011-03-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(20462005)。

作者简介: 熊春红(1971-),女,江西进贤人,食品科学与工程博士研究生,副教授,主要从事食品营养与安全研究。Email: hongyu_9567@163.com

*通信作者: 谢明勇(1957-),男,江西宜春人,教授,博士研究生导师,主要从事天然产物的研究与开发。Email: myxie@ncu.edu.cn

lution index (NIPI) of the six metals, old leaves reach to slightly polluted level while just pre-cautious for new leaves with safe for middle and south district in Jiangxi and pre-cautious for others. In conclusion, there is a slight difference among heavy metals in fresh leaves from various producing districts in Jiangxi but without clear natural separatrix. It's good and uniform or similar in natural producing condition in Jiangxi and there are no great differences between mountain group and road one.

Key words: fresh tea leaves, heavy metals, multivariate analysis

茶鲜叶是制茶的直接原料,也恰能反映茶树重金属历年积累和土壤转移等不可逆因素的基础污染,其代表性优于商品茶叶。商品茶的重金属污染还有加工、大气沉降附着等诸多因素,但多可清除或控制。作为世界上约 2/3 人口消费的饮料^[1],监测茶鲜叶的重金属基础污染状况意义明显。目前我国茶叶已有相关限量标准,重金属是 Cu、Pb、Cd、As、Hg、Cr,检测分析多是针对商品茶,茶鲜叶研究不多。通常,检测获得的原始数据不仅庞大繁杂,而且在数量级上相差甚大,不能直接看出重金属的整体状况即集合特征。而多变量分析方法在研究 n 个观测对象之集合特征上具有优势^[2-5],有助于分析茶鲜叶重金属整体特征。

中国茶叶产量居世界第一,江西是江南茶区主产区之一,地处绿茶金三角地区,茶业历史已超过二千多年。2008 年,江西省政府提出做大、做优、做强江西茶产业,建立了中部最大的绿茶聚散地—南昌茶叶交易市场,并计划到 2012 年,有机、绿色茶叶的生产面积要占茶园总面积的 50% 以上。因此摸清茶叶重金属现状有助于更好规范和分级利用宜茶园区,促进江西省认证规范工作。

1 材料与方法

1.1 仪器、试剂与样品

Milli-Q® Academic 超纯水系统:美国 Millipore 公司产品;WX-4000 微波消解仪:上海屹尧分析仪器有限公司产品;AFS-230E 原子荧光光度计:北京海光仪器公司产品;PE-AA700 原子吸收光谱仪:美国 PerkinElmer 公司产品。试剂均为优级纯。所有器皿洗净后于质量分数 10% 硝酸溶液浸泡 48 h,超纯水(电阻率 18.2 MΩ·cm)冲洗 5 次,晾干。各元素标准储备液购自国家标准物质中心。

江西主要有 5 个茶产区,采样茶区及编号如下:A 赣西北:九江县(A1-A3, A7-A8)、永修县(A4-

A6);B 赣东北:浮梁(B1-B5)、铅山(B6-B7)、婺源(B8-B9)、玉山县(B10-B13);C 南昌周围:南昌县(C4-C6)、进贤县(C7-C10)和梅岭(C1-C3, C11-C12);D 赣中:遂川县(D1-D5);E 赣南:崇义县(E1-E6)。同一县内,选取若干规模性茶园为采样单元,包括路边园和海拔 300 米以上的高山园。每单元 33~67 hm²,按“随机”原则采样,S 形布点 5~7 个,于布点附近茶树采摘生长期小于 12 个月的新叶及同株近根部的老叶各约 100 g,同单元老叶、新叶分别混匀,每单元得样品 2 个,老叶、新叶分别得高山样 24 个,路边样 20 个,共 88 个鲜叶样。鲜叶经自来水、超纯水清洗 3 次;130 °C 杀青 5 min 后于 80 °C 烘干,再摊凉。玛瑙研钵研磨,尼龙筛过筛取 ≤ 75 μm 样。

1.2 试验方法

参照 GB/T 5009.13-2003《食品中铜的测定》,GB/T 5009.12-2010《食品中铅的测定》,GB/T 5009.15-2003《食品中镉的测定》,GB/T 5009.11-2003《食品中总砷的测定》,GB/T 5009.123-2003《食品中铬的测定》和 GB/T 5009.17-2003《食品中总汞的测定》分析测定。质控标品为国家一级标准物质 GBW10016 茶叶。每个样重复测定 3 次,取平均值。数据分析采用 Minitab15 和 SPSS17.0。

2 结果与分析

2.1 江西茶鲜叶 6 种重金属含量统计性描述及比较

表 1 显示,老叶中 Pb、Hg、Cr 含量均极显著($P < 0.01$)高于新叶,表明三者随生长时间累积效果极显著。但新叶的 Cu 含量极显著($P < 0.01$)高于老叶,说明 Cu 优势向新生叶传输以满足生长需要,而新叶成为老叶的过程中流失 Cu。各元素变异系数均较大,说明江西茶鲜叶元素差别较大,与种植环境、管理水平等亦有关,因此中位数更具有代表性。

表 1 茶鲜叶重金属元素的统计性描述 ($n=44$, mg/kg)

Tab.1 Descriptive statistical results of tested heavy metals in fresh tea leaves ($n=44$, mg/kg)

项目	Cu ^{**}		Pb ^{**}		Cd		As		Hg ^{**}		Cr ^{**}	
	老叶	新叶	老叶	新叶	老叶	新叶	老叶	新叶	老叶	新叶	老叶	新叶
平均值	13.75	8.60	0.53	1.36	0.091	0.099	0.12	0.11	0.0041	0.0115	1.65	2.56
中位数	15.53	8.32	0.48	1.36	0.070	0.085	0.10	0.07	0.0034	0.0047	1.44	2.38
均值标准误	0.92	0.53	0.05	0.09	0.009	0.010	0.01	0.02	0.0003	0.0022	0.16	0.19
标准差	6.12	3.50	0.36	0.59	0.060	0.087	0.10	0.13	0.0023	0.0145	1.03	1.24
最小值	4.44	3.92	0.01	0.35	0.015	0.020	0.02	0.01	0.0007	0.0008	0.25	0.31
最大值	24.01	25.22	1.34	3.14	0.215	0.347	0.38	0.52	0.0104	0.0783	4.06	5.28
变异系数/%	44.5	40.7	67.4	42.9	66.3	67.7	76.5	120.0	54.5	125.4	62.6	48.5
峰度	-1.48	11.1	-0.32	0.67	-0.95	6.07	-0.15	4.06	0.11	9.79	-0.33	-0.78
偏度	-0.22	2.64	0.56	0.63	0.57	2.16	0.87	2.21	0.93	2.73	0.78	0.11

注：“**”表示该元素的新叶和老叶含量差异极显著 ($P<0.01$),峰度、偏度无量纲。

2.2 江西茶鲜叶重金属状况的聚类分析

采用离差平方和法, Euclidean 距离量度, 重金属原始分析数据经变量标准化后聚类, 结果见表 2。

从表 2 可见, 以老叶、新叶、全鲜叶聚类分析的结果不同, 但均可分为 5 组, 无明显自然地域界限,

说明江西茶鲜叶重金属状况受自然地域以外的因素影响明显, 而且老叶与鲜叶结果接近, 综合考虑, 采用鲜叶聚类更全面。鲜叶聚类组间差异见表 3, 树状图见图 1。

表 2 茶园分组概况、聚类组号及各茶园 NIPI 值

Tab.2 Groups numbering for tea gardens and its cluster result with NIPI value each

茶园编号	赣西北								赣东北						
	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7
海拔分组	S	S	S	S	S	S	L	S	L	L	L	L	S	S	S
新叶 NIPI	0.62	0.67	0.69	0.51	0.75	0.78	0.69	0.55	0.32	0.76	0.22	0.96	0.70	0.66	0.66
老叶 NIPI	0.73	0.66	0.61	0.75	0.69	1.31	0.81	0.68	0.45	0.76	0.70	1.50	0.76	0.91	1.19
新叶聚类	1	2	2	1	2	2	3	4	3	5	3	5	4	1	2
老叶聚类	1	2	2	1	2	3	1	4	4	4	1	3	4	5	3
鲜叶聚类	1	2	2	1	2	3	2	4	1	3	1	3	4	5	3
茶园编号	赣东北						南昌周围								
	B8	B9	B10	B11	B12	B13	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9
海拔分组	S	S	L	S	S	L	L	L	S	L	L	S	L	L	L
新叶 NIPI	0.26	0.62	0.67	0.57	0.55	0.59	0.50	0.98	0.72	0.72	0.59	1.01	0.28	0.77	0.39
老叶 NIPI	0.43	0.45	0.79	1.60	0.67	1.60	0.77	1.08	1.22	1.44	0.83	1.06	1.31	0.87	0.91
新叶聚类	1	4	3	4	4	4	1	2	2	1	4	4	3	5	3

续表 2

	赣东北						南昌周围								
老叶聚类	4	4	5	4	4	3	1	5	3	1	3	3	1	3	2
鲜叶聚类	4	4	5	4	4	2	1	2	3	1	3	4	1	3	2
	南昌周围			赣中			赣南								
茶园编号	C10	C11	C12	D1	D2	D3	D4	D5	E1	E2	E3	E4	E5	E6	
海拔分组	L	S	L	S	S	L	L	S	L	L	S	S	S	S	
新叶 NIPI	0.64	0.82	0.79	0.37	0.35	0.30	0.42	0.39	0.25	0.73	0.25	0.63	0.28	0.55	
老叶 NIPI	1.18	1.05	1.28	1.48	0.49	1.02	0.99	0.41	0.49	1.38	1.53	0.54	0.57	0.73	
新叶聚类	3	2	2	1	1	1	4	2	3	5	1	4	1	4	
老叶聚类	3	4	2	1	4	1	4	1	5	5	1	4	4	4	
鲜叶聚类	2	3	2	1	4	1	4	5	5	3	1	4	4	4	

注: L—路边组, S—高山组

表 3 鲜叶聚类组间差异的方差分析 (One-way ANOVA) 结果 (mg/kg)

Tab. 3 One-way ANOVA results of cluster groups for fresh tea leaves (mg/kg)

聚类组	Cu		Pb		Cd		As		Hg		Cr	
	新叶	老叶	新叶	老叶	新叶	老叶	新叶	老叶	新叶	老叶	新叶	老叶
1	6.67c	5.51b	0.74a	1.63a	0.04c	0.08b	0.15a	0.05b	0.0037ab	0.0077b	1.01cd	1.51c
2	18.64a	10.53a	0.49ab	1.47a	0.12a	0.10b	0.05b	0.05b	0.0053a	0.0336a	1.64bc	2.51b
3	19.45a	9.51a	0.49ab	1.42a	0.12a	0.17a	0.21a	0.16b	0.0047a	0.0072b	2.67a	3.89a
4	13.49b	8.65a	0.29b	0.85b	0.07bc	0.08b	0.07b	0.08b	0.0027b	0.0034b	1.80b	3.00b
5	8.45c	9.76a	0.90a	1.20ab	0.15a	0.06b	0.20a	0.36a	0.0053a	0.0053b	0.48d	1.03c
F 值	22.31	3.59	4.47	4.52	5.81	5.38	8.91	9.66	2.91	16.52	7.07	13.46
相伴概率 P	0.000	0.014	0.005	0.004	0.001	0.002	0.000	0.00	0.034	0.000	0.000	0.000

注: a, b, c 字母不同表示同一元素的聚类组间差异显著 ($P < 0.05$)。无字母或字母相同则同一元素聚类组间无显著差异。

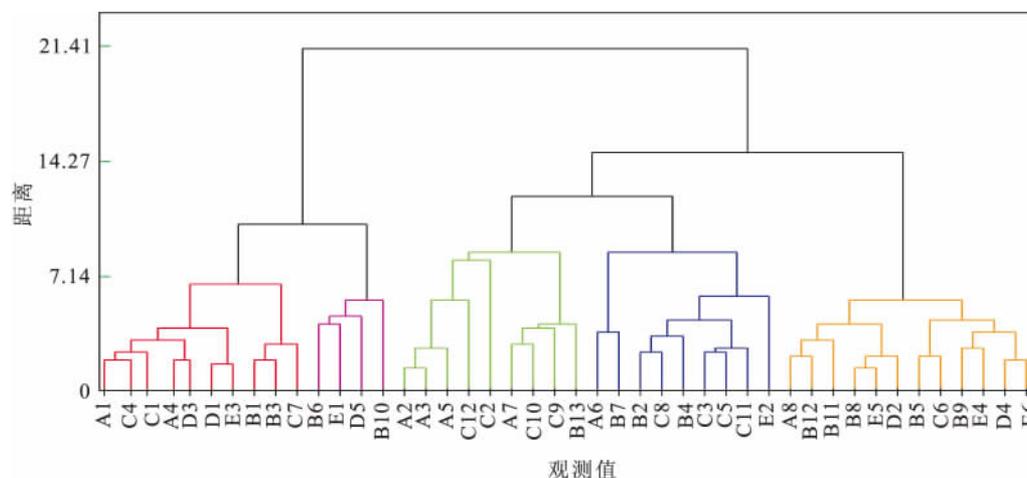


图 1 江西茶鲜叶聚类树状图

Fig. 1 Hierarchical cluster results or dendrogram of the fresh tea leaves in Jiangxi province

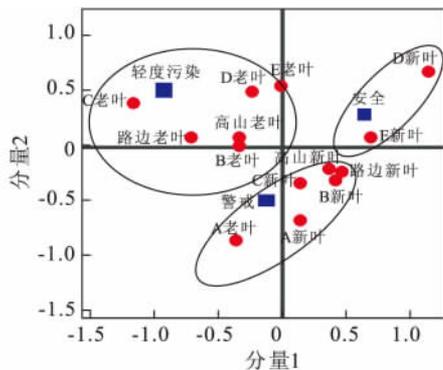


图2 鲜叶分组与污染程度简单对应分析的对称图
Fig. 2 Symmetric plot showing groups of fresh leaves and pollution status by simple correspondence analysis

距离为 8.764 处,图1聚为5类,从左起依次对应表3的第1、5、2、3、4聚类组,分别有10、4、9、9、12个茶园。表3显示,同元素同种鲜叶的组间差异均显著($P < 0.05$),聚类效果好。第3组茶园6种元素均较高,其次为第2组As、Cr稍低,第5组Cu稍低,Cr较低,第1组为Pb、As含量较高组,第4组6元素均较低。D区茶园未出现在第2、3组,主要聚在第1、4组,说明最清洁。E区茶园也主要聚在第4组,污染小。A区、C区茶园未聚于第5组,新叶Cu、Cr不低。C区茶园主要聚于第2、3组,污染最明显,A区次之,聚于第2、1组。B区虽主要聚于第4组,但在5个聚类组中均有分布,差别最大。

2.3 江西茶鲜叶判别分析

采用留一交叉验证法,分别以老叶、新叶、全鲜叶重金属原始数据进行茶区、高山组与路边组、老叶与新叶分类的判别分析。结果显示:判别全鲜叶是老叶或新叶的正确率为87.5%,说明江西茶老叶重金属与新叶差异非常明显,重金属随生长时间会明显加剧积累或转移,与2.1的分析基本一致。判别新叶是否来自于高山组的正确率为77.3%,说明路边组新叶与高山新叶有一定差异但不显著。其余判别正确率在29.5%~60.2%,判别效果不佳,说明江西茶鲜叶重金属基于人为划定的茶区间差异不大,即无明显自然地地域界限,结果与聚类分析一致,但各区均有污染水平差异显著的各类茶园。

2.4 江西茶鲜叶分组与污染程度的对应分析

结合商品茶限量标准,初拟茶鲜叶限量值(表4),以改进的单因子污染指数(Pollution index, PI)和Nemerow综合污染指数(Nemerow integrated pollution index, NIPI)^[6]评价各茶园鲜叶重金属总

体状况,结果见表2。 $NIPI \leq 0.6$,安全; $0.6 < NIPI \leq 1$,警戒水平; $1 < NIPI \leq 2$,轻度污染; $2 < NIPI \leq 3$,中度污染; $3 < NIPI$,重度污染。

$$PI = C / X_a \quad C \leq X_a$$

$$PI = 1 + (C - X_a) / (X_c - X_a) \quad X_a < C \leq X_c$$

$$PI = 2 + (C - X_c) / (X_p - X_c) \quad X_c < C \leq X_p$$

$$PI = 3 + (C - X_p) / (X_p - X_c) \quad C > X_p$$

$$NIPI = [(PI_{max}^2 + PI_{ave}^2) / 2]^{1/2}$$

鲜叶重金属不同污染水平限量值见表4。

表4 鲜叶重金属不同污染水平限量值(mg/kg)

Tab. 4 Limited values for each pollution level of heavy metals in fresh tea leaves(mg/kg)

重金属	限量值/(mg/kg)		
	X_a	X_c	X_p
Cu	21.0	30 ^a 有机茶	60 ^b 绿色茶
Pb	1.4	2 ^{ab} 有机茶、绿色茶	5 ^{cd} 无公害茶,食品
Cd	0.7	1 ^c	—
As	1.4	2 ^c	—
Hg	0.2	0.3 ^c	—
Cr	3.5	5 ^e	—

注:C:鲜叶中各重金属的含量; X_a :建议的茶鲜叶限量值,以非清洗及后期加工增加污染共30%计^[7], $X_a = X_c - 30\% X_c$; X_c :国内现有相关标准中最低限量值; X_p :国内现有相关标准中最高限量值;—:没有更高限量值,未设置。a:NY 5196-2002《有机茶》;b:NY/T 288-2002《绿色食品茶》;c:NY 5244-2004《无公害食品 茶叶》;d:GB 2762-2005《食品中污染物限量》;e:NY 659-2003《茶叶中铬、镉、汞、砷及氟化物限量》。

由于5个茶区采样数各不相同,因此以每区各级污染程度茶园的的比例进行简单对应分析,同法进行路边组与高山组新叶、老叶各级污染程度的简单对应分析,结果如图2所示,老叶主要为轻度污染,新叶总体未污染,处于警戒水平;D、E茶区新叶安全,其余茶区新叶为警戒水平。高山组与路边组污染水平差异不显著。对应结果与聚类分析结果基本一致。

3 结语

多变量分析有助于进一步揭示n个观测对象(多茶园)的集合特征(多种重金属的整体状况)。3种多变量分析方法从不同角度揭示出:江西茶鲜叶重金属茶区间有一定差异但自然地地域界线不明显;种植环境比较平均良好,路边组与高山组无明显差

异;新叶未污染,但警戒水平高,应引起重视;老叶 工全茶粉时应引起重视。
有轻度污染,在进一步以粗老茶加工茶叶食品、加

参考文献(References):

- [1] Karak T, Bhagat R M. Trace elements in tea leaves, made tea and tea infusion: A review[J]. **Food Research International**, 2010, 43(9): 2234—2252.
- [2] Jalali M. Multivariate statistical analysis of potassium status in agricultural soils in Hamadan, western Iran[J]. **Pedosphere**, 2010, 20(3): 293—303.
- [3] Amaya F U, Cristina L M, Enrique R, et al. Source identification of heavy metals in pastureland by multivariate analysis in NW Spain[J]. **Journal of Hazardous Materials**, 2009, 165: 1008—1015.
- [4] Chen Y X, Yu M G, Xu J, et al. Differentiation of eight tea (*Camellia sinensis*) cultivars in China by elemental fingerprint [J]. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, 2009, 89: 2350—2355.
- [5] Biljana S, Nataša D M. Chemometric interpretation of heavy metal patterns in soils worldwide[J]. **Chemosphere**, 2010, 80: 1360—1369.
- [6] Yang Z P, Lu W X, Long Y Q, et al. Assessment of heavy metals contamination in urban topsoil from Changchun City, China[J]. **Journal of Geochemical Exploration**, 2011, 108: 27—38.
- [7] Han W Y, Zhao F J, Shi Y Z. Scale and causes of lead contamination in Chinese tea[J]. **Environmental Pollution**, 2006, 139: 125—132.

科 技 信 息

英国食品研究协会预测 2012 年食品与饮料行业趋势

据澳大利亚媒体报道,英国利兹海德食品研究协会(Leatherhead Food Research)预测 2012 年食品和饮料行业将呈现 10 大趋势:

Health and wellness :食品与饮料企业将把减盐、减糖以及健康声称列为首要任务。

Sustainability: 2012 年企业将继续沿着提高生产效率与供应效率向更加注重伦理道德的方向迈进。这包括减少包装计划、更加注重道德采购政策、减少食品运输里程(消费者与食物原产地之间的距离)等。

Convenience: 开发“即食饭菜”的新形式。

Flavour solutions : 为了增强食品风味,可使用柠檬香草、大蒜、姜的混合物以及海藻作为咸味增强剂。此外,消费者寻求更多的风味尝试,例如在黑巧克力中使用薰衣草。

‘Free from’ foods market : 由于越来越多的消费者认为远离工业制成食品有利于自身健康,因此厂家会强调产品的健康功效并推广传统工艺加工而成的食品。

On-going demand for “natural”: 目前厂家对于“天然食品”的宣传力度略有下降,大型跨国公司 will 将权衡成本与回报的比重以更好的开发天然食品。

The budget conscious still seek affordable luxuries: 厂家尽力降低产品的成本推出一些“廉价奢侈品”,例如餐包与超值包。

Quality linked to location: 消费者将会更加注重食品的产地以及来源。

Over 55 and fitter than ever: 随着人们工作年限的延长以及人们对积极健康生活方式的追求,满足特定需求的功能性配料领域将会得到发展(如 glucosamine, omega-3 产品)。

softer claims: 食品监管政策的变化会影响产品的生产方式。厂家将致力于采用更温和的表达方式向消费者传递信息。

[消息来源] Australian Food News. Top food and drink trends identified for 2012 [EB/OL]. (2011—12—5), [2011—12—20]. <http://www.ausfoodnews.com.au/2011/12/05/>