

风险监测

鄂东南地区砖茶和绿茶中稀土含量及暴露水平

周妍, 闻胜, 张颖, 杨涵, 郑孝杰, 黄文耀

(湖北省疾病预防控制中心 应用毒理湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430079)

摘要:目的 研究砖茶和绿茶中稀土含量以及饮茶地区居民饮茶摄入的稀土暴露水平。方法 用微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定砖茶和绿茶中稀土含量,采用点评估方法计算暴露水平。结果 砖茶中稀土含量为 4.09~8.01 mg/kg,绿茶中稀土含量为 0.53~1.42 mg/kg,砖茶中稀土含量远高于绿茶。鄂东南地区砖茶和绿茶中稀土元素主要为 Ce、La、Nd、Y 和 Sc 5 种,在砖茶和绿茶中这 5 种稀土元素含量之和占稀土总量的比例分别为 82.60% (4.51/5.46) 和 88.12% (0.89/1.01)。结论 饮用绿茶的稀土平均暴露量和最大暴露量分别为 0.05 和 0.17 $\mu\text{g}/\text{kg BW}$,饮用砖茶的稀土平均暴露量和最大暴露量分别为 0.27 和 0.91 $\mu\text{g}/\text{kg BW}$,均小于目前提出的稀土每日允许摄入量(ADI)值。

关键词:茶; 砖茶; 绿茶; 稀土; 暴露评估; 含量; 湖北; 食品污染物

中图分类号:R155.5;S571.1;O614.33 文献标志码:A 文章编号:1004-8456(2015)06-0683-04

DOI:10.13590/j.cjfh.2015.06.019

Concentration and exposure of rare earth elements in brick tea and green tea from southeast of Hubei Province

ZHOU Yan, WEN Sheng, ZHANG Ying, YANG Han, ZHENG Xiao-jie, HUANG Wen-yao

(Hubei Provincial Center for Disease Control and Prevention, Hubei Provincial

Key Laboratory for Applied Toxicology, Hubei Wuhan 430079, China)

Abstract: Objective This study aims to investigate the rare earth elements (REEs) levels in brick tea and green tea, and estimate the intakes of REEs to the tea consumption population. **Methods** Altogether 30 tea samples were collected from southeast of Hubei Province. REEs in brick tea and green tea were detected by microwave digestion and inductively coupled plasma mass spectrometry. **Results** The concentration of REEs in brick tea and green tea were 4.09-8.01 and 0.53-1.42 mg/kg, respectively, and the content of REEs in the brick tea which were made by older tea leaves was significantly higher than green tea. Ce, La, Nd, Y and Sc were the main elements among 16 REEs, all together accounting for 82.60% (4.51/5.46) in brick tea and 88.12% (0.89/1.01) in green tea. **Conclusion** In the average exposure level, the exposure of REEs from green tea and brick tea were 0.05 and 0.27 $\mu\text{g}/\text{kg BW}$. In the high exposure level, the exposure of REEs from green tea and brick tea were 0.17 and 0.91 $\mu\text{g}/\text{kg BW}$. All the exposure were less than the current advised ADI values.

Key words: Tea; brick tea; green tea; rare earth; exposure assessment; content; Hubei; food contaminant

我国是世界主要产茶国之一,饮茶在我国有着悠久的历史 and 传承。砖茶是紧压茶中的一种,以老叶、茶茎,有时还配以茶末压制成的块状茶,长期饮用砖茶,能够帮助消化,有效促进调节人体新陈代谢,对人体起着一定的保健和疾病预防作用。在西藏、内蒙古、甘肃、新疆、青海、四川等地区,特别是

少数民族地区居民有长期大量饮用砖茶的习惯^[1]。稀土元素(RE)包括元素周期表第Ⅲ类副族元素钪、钇和镧系元素共 17 种,因其特殊的理化特性,广泛用于工业生产。20 世纪 70 年代后,我国将稀土元素作为植物生长剂在农业上应用,获得一定的增产效益^[2-3]。最近的研究表明^[4-7],长期低剂量暴露或摄入可能会对人体健康产生不良后果,可在骨骼、某些器官中蓄积,对人体肝肾、免疫系统造成健康损害;对稀土矿区自然人群流行病学调查表明^[8-10]:该矿区儿童因长期低剂量摄入稀土元素,头发和血样中稀土元素明显偏高,对儿童智力、生长发育等方面产生不良影响。

收稿日期:2015-09-11

基金项目:湖北省卫生厅青年科技人才项目(QJX2010-36)

作者简介:周妍 女 主管技师 研究方向为食品安全与理化检验

E-mail:zy_hbcdc@163.com

通讯作者:黄文耀 男 主任技师 研究方向为理化检验

E-mail:313234967@qq.com

茶叶中稀土主要来源于土壤、灌溉水或稀土肥料等^[11]。研究发现^[12-16]:茶叶中稀土元素,其含量高低与茶树叶片的生长期有密切的关系,即在同样的生态条件下,生长期越长,叶片越老,其对稀土元素的积累就越高。砖茶中高氟、高铝以及其带来的危害已经受到人们的重视,但对于砖茶中稀土元素的含量以及其暴露水平却鲜见报道。本研究以产自湖北省东南地区的砖茶和绿茶为研究对象,测定茶叶中稀土元素含量,分析其成分特征,并结合砖茶和绿茶消费地区茶叶摄入量,计算饮茶摄入的稀土暴露水平。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 样品采集和制备

随机抽取湖北省咸宁市年生产砖茶万吨以上的某茶厂15份砖茶样品,该厂制作砖茶的茶叶原料主要来自鄂东南地区,产品主要销往内蒙古、新疆、甘肃、宁夏等省区。在湖北省咸宁市超市和集贸市场随机购买15份市售本地产绿茶样品。砖茶样品采用梅花布点从1 kg砖茶上取得约50 g样品干燥、磨碎、混匀、过40目筛,绿茶样品干燥、磨碎、混匀、过40目筛。

1.1.2 主要仪器与试剂

820-MS电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS,美国Varian)、微波消解仪、恒温消解仪、超纯水净化装置、酸重蒸馏装置。

15种稀土元素混合标准溶液(GSB 04-1789-2004, 100 μg/ml)、钪标准品溶液(GSB 04-1750-2004, 1 000 μg/ml)、内标溶液铈(GSB 04-1746-2004)、内标溶液铟(GSB 04-1731-2004)、内标溶液镱(GSB 04-1745-2004)均购自国家有色金属及电子材料分析测试中心,内标溶液浓度为1 000 μg/ml;标准参考物质为茶叶粉(GBW07605,地矿部物化探研究所);调谐溶液(10 μg/ml,美国Spectrum),所用试剂均为分析纯试剂,硝酸和盐酸为优级纯重蒸酸。

1.2 方法

1.2.1 检测方法

按照GB 5009.94—2012《植物性食品中稀土元素的测定》^[17],对茶叶样品中钪(Sc)、钇(Y)、镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、钐(Sm)、铕(Eu)、钆(Gd)、铽(Tb)、镝(Dy)、铥(Ho)、铒(Er)、铥(Tm)、镱(Yb)、镱(Lu)等16种稀土元素进行检测(17种稀土元素中钷在自然界非常稀有,未检测)。为了考察测定方法和过程的可靠性和准确性,测试

过程中每批样品均分析了标准参考物质茶叶粉(GBW07605),测定值均在标称值范围内。

1.2.2 暴露量计算

应用点评估模型,对饮茶型地区居民饮茶摄入稀土元素进行暴露量计算,公式如下:

$$\text{稀土暴露量}(\mu\text{g}/\text{kg BW}) = \text{稀土含量}(\text{mg}/\text{kg}) \times \text{食物加工因子} \times \text{日消费量}(\text{g})/60(\text{kg})$$

其中食物加工因子指稀土在茶汤中溶出率,为20%,计算平均暴露量时,采用茶叶稀土平均含量和平均消费量;计算最大暴露量时,采用茶叶稀土平均含量和每日最大茶叶消费量(50 g);体重按60 kg计。

1.2.3 仪器条件

电感耦合等离子体质谱仪,具体工作参数见表1。微波消解仪,升温程序为室温以5 °C/min的升温速率升至120 °C,保持5 min,以10 °C/min的升温速率升至180 °C,保持15 min。

表1 ICP-MS工作参数

Table 1 Working parameters of ICP-MS

参数	设定值	参数	设定值
功率/W	1 400	分析模式	定量模式
冷却气流量/(L/min)	18	数据采集模式	跳峰
辅助气流量/(L/min)	1.80	扫描次数	5
屏蔽气流量/(L/min)	0.16	离子透镜1/V	-2.00
喷雾器流量/(L/min)	0.98	离子透镜2/V	-158.00
采样深度/mm	7.00	离子透镜3/V	-194.00

2 结果与分析

2.1 茶叶中稀土的含量

砖茶和绿茶样品中稀土元素含量(含量均为氧化物总量,下同)的测定结果如表2所示。结果表明:砖茶中稀土元素含量分布在4.09~8.01 mg/kg之间,均值为5.46 mg/kg;绿茶中稀土元素含量分布在0.53~1.42 mg/kg之间,均值为1.01 mg/kg。砖茶中稀土含量远高于绿茶中稀土含量,GB 2762—2005《食品中污染物限量》^[18]中规定茶叶中稀土(氧化物总量)的限量值为2 mg/kg,砖茶中稀土含量均超标,绿茶中稀土含量均未超标。

石元值等^[19]对我国各地1 245份茶叶中稀土氧化物总量研究结果表明,茶叶中稀土含量中值约为2 mg/kg,含量范围介于未检出~13.80 mg/kg之间;许凌等^[20]对全国的209份茶样中进行测定,稀土含量主要分布在0.5~15 mg/kg之间;福建乌龙茶茶园茶叶中稀土含量范围为0.4~11.2 mg/kg^[21];贵州绿茶中的稀土元素含量范围为0.072~16.99 mg/kg^[22];本研究中鄂东南地区的茶叶中稀土含量范围为0.53~8.01 mg/kg,基本与同类研究结果一致。

表2 砖茶和绿茶样品中稀土元素含量
Table 2 Concentration of rare earth elements (REEs)
in brick tea and green tea

序号	砖茶样品			绿茶样品		
	REE _{s16} /(mg/kg)	REE _{s5} /(mg/kg)	比值 /%	REE _{s16} /(mg/kg)	REE _{s5} /(mg/kg)	比值 /%
1	4.78	3.90	81.59	0.88	0.78	88.64
2	4.37	3.61	82.61	1.42	1.24	87.32
3	6.47	5.33	82.38	0.81	0.70	86.42
4	5.46	4.42	80.95	1.09	0.95	87.16
5	4.09	3.53	86.31	0.80	0.69	86.25
6	4.59	3.76	81.92	1.24	1.07	86.29
7	6.21	5.15	82.93	1.20	1.05	87.50
8	6.77	5.58	82.42	0.53	0.47	88.68
9	4.36	3.57	81.88	0.72	0.63	87.50
10	4.21	3.44	81.71	1.27	1.11	87.40
11	5.76	4.63	80.38	0.70	0.61	87.14
12	4.94	4.11	83.20	0.92	0.80	86.96
13	8.01	6.66	83.15	0.95	0.82	86.32
14	7.43	6.20	83.45	1.31	1.15	87.79
15	4.50	3.74	83.11	1.38	1.21	87.68

注:REE_{s16}代表16种稀土元素氧化物总量;REE_{s5}代表5种轻稀土元素(Sc、Y、La、Ce和Nd)氧化物总量;比值为REE_{s5}/REE_{s16}

茶叶中稀土元素的含量因产地、栽培条件、茶叶新梢部位等不同而不同^[23],杨秀芳等^[12]研究发现:茶树新梢的稀土元素,其含量高低与茶树叶片的生长期也有密切的关系,茶树新梢中芽部的稀土含量最低,嫩茎和不同位置的叶片稀土含量均高于芽部。茶叶中稀土调查研究表明:乌龙茶、黑茶等老叶茶的稀土含量要高于绿茶、花茶和红茶^[24],乌龙茶稀土残留量小于2 mg/kg的茶叶比例低于50%,其他茶类如绿茶、花茶等,其稀土残留量小于2 mg/kg的茶叶比例均在70%以上^[19]。本研究用老叶、茶茎做成的砖茶中稀土含量远高于绿茶中稀土含量与文献报道一致。取自四川、湖北、湖南和浙江等地35份砖茶的稀土含量范围为3.4~8.3 mg/kg^[25],与鄂东南砖茶中稀土元素含量分布(4.09~8.01 mg/kg)较为接近。

2.2 茶叶中稀土构成比例

鄂东南地区茶叶中5种轻稀土元素(Sc、Y、La、Ce和Nd)所占稀土氧化物总量比例较大,在砖茶和绿茶中这5种稀土元素之和占稀土总量的比例分别为82.60%(4.51/5.46)和88.12%(0.89/1.01),其原因是中国土壤中稀土含量主要以轻稀土为主^[26],且茶叶对稀土的吸收主要以轻稀土为主^[27]。

徐子刚等^[28]分别对9种茶叶(包括绿茶、花茶、红茶、黑茶等)中的稀土元素进行了分析检测发现,茶叶中轻稀土元素质量浓度都较高,其质量浓度占被测稀土总质量浓度的80%以上;贵州绿茶中稀土元素以轻稀土镧、铈、钕、钇和铈为主,这5种元素含量比例占稀土总量的86.5%^[22],但贵州绿茶中稀土元素平均含量以镧最高,而鄂东南地区茶叶中以

铈最高,可能与中国各地区土壤稀土含量分布不均匀有关^[27,29]。

尽管鄂东南地区绿茶和砖茶都以5种轻稀土元素为主,但是这5种稀土的构成比有区别,如图1所示,绿茶中前5种稀土构成比例分别为Ce(26.85%)>Sc(19.84%)>La(16.97%)>Y(12.80%)>Nd(10.83%),而砖茶中前5种稀土构成比例分别为Ce(35.70%)>La(16.09%)>Nd(12.14%)>Y(9.93%)>Sc(8.69%),假定鄂东南地区土壤中稀土元素构成比相似,茶树生长期越长,叶片越老,Ce更容易累积,含量增加较多,而Sc含量随茶叶生长增加较少。

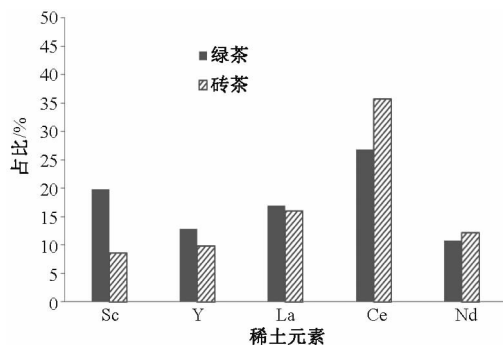


图1 绿茶和砖茶中5种轻稀土元素所占稀土总量比例

Figure 1 5 kinds of light rare earth elements (REEs) proportions of the total REEs in brick tea and green tea

2.3 饮茶型地区居民中稀土的暴露水平

由于试验方法不同,不同时期提出的稀土的日容许摄入量(ADI)值不一致,早期由宏观毒理学研究结果提出的ADI值偏高^[30]。朱为方等^[31]在赣南稀土区生物学效应研究中,通过人群食谱中稀土分布调查和某些健康指标调查以及结合动物试验结果分析,算出稀土区成人日摄入量(以稀土氧化物计)为6.0~6.7 mg即属不安全量,根据与对照区成人日摄入量(3.3 mg)分析比较,提出ADI值为4.2 mg。XU^[32]根据RE对肝脏毒性的研究结果,按La(NO₃)₃经口摄入无作用剂量为2 mg/kg,建议成人(按体重60 kg计)ADI值为0.12~1.2 mg(2~20 μg/kg BW)。

通过喝茶摄入的稀土元素主要是茶汤中的稀土含量。对不同稀土水平的茶样浸出率试验结果表明^[25]:将原茶样及磨碎样分别以长时沸水浸提,稀土氧化物浸出率在20%以内;汪东风等^[33]用ICP-MS分析了安徽省郎溪茶场的茶叶及茶园土壤中的稀土元素含量、组成及存在状态。结果亦表明人们喝茶时摄入的稀土元素不足茶叶中稀土含量的1/4。

根据科学膳食结构,成人正常每日摄入食物量在1.0~1.5 kg之间,假若茶叶占全天摄食贡献度的1%,绿茶冲饮量按每日每人15 g计算,大多数少

数民族每人每年饮用砖茶 5 kg^[34], 砖茶煮饮量也按每日每人 15 g 计算; 砖茶中稀土含量分布为 4.09 ~ 8.01 mg/kg, 均值为 5.46 mg/kg, 绿茶中稀土含量分布为 0.53 ~ 1.42 mg/kg, 均值为 1.01 mg/kg。

饮用绿茶的稀土平均暴露量和最大暴露量分别为 0.05 和 0.17 $\mu\text{g}/\text{kg BW}$, 饮用砖茶的稀土平均暴露量和最大暴露量分别为 0.27 和 0.91 $\mu\text{g}/\text{kg BW}$, 均小于目前提出的稀土 ADI 值。其中绿茶和砖茶的最大暴露量占最小 ADI 值 (2 $\mu\text{g}/\text{kg BW}$) 的比例分别为 8.5% 和 45.5%。本研究中茶叶的稀土暴露水平存在一定的不确定性, 主要表现在计算采用茶叶消费量为估计平均值和缺乏权威的稀土 ADI 值。

3 小结

① 砖茶中稀土含量分布为 4.09 ~ 8.01 mg/kg, 绿茶中稀土含量分布为 0.53 ~ 1.42 mg/kg, 砖茶中稀土含量远高于绿茶中稀土含量。鄂东南地区茶叶中 5 种轻稀土元素 (Sc、Y、La、Ce 和 Nd) 所占稀土总量比例较大, 在砖茶和绿茶中这 5 种稀土元素之和占稀土总量的比例分别为 82.6% 和 87.3%。

② 饮用绿茶的稀土平均暴露量和最大暴露量分别为 0.05 和 0.17 $\mu\text{g}/\text{kg BW}$, 饮用砖茶的稀土平均暴露量和最大暴露量分别为 0.27 和 0.91 $\mu\text{g}/\text{kg BW}$, 均小于目前提出的稀土 ADI 值。

参考文献

- [1] 段继业. 社会科学视野中的砖茶[J]. 茶叶科学, 2011, 31(2): 143-151.
- [2] WANG J C, LIU X S, YANG J, et al. Development and prospect of rare earth functional biomaterials for agriculture in China[J]. Journal of Rare Earths, 2006, 24(S1): 427-431.
- [3] 秦俊法, 陈祥友, 李增禧. 稀土的生物学效应[J]. 广东微量元素科学, 2002, 9(3): 1-16.
- [4] 陈祖义. 稀土元素的脑部蓄积性、毒性及其对人群健康的潜在危害[J]. 生态与农村环境学报, 2005, 21(4): 72-73.
- [5] 陈祖义, 朱旭东. 稀土元素的骨蓄积性、毒性及其对人群健康的潜在危害[J]. 生态与农村环境学报, 2008, 24(1): 88-91.
- [6] 秦俊法, 陈祥友, 李增禧. 稀土的毒理学效应[J]. 广东微量元素科学, 2002, 9(5): 1-10.
- [7] 秦俊法, 陈祥友, 李增禧. 稀土的人体健康效应[J]. 广东微量元素科学, 2002, 9(6): 1-17.
- [8] TONG S L, ZHU W Z, GAO Z H, et al. Distribution characteristics of rare earth elements in children's scalp hair from a rare earths mining area in southern China[J]. Environmental Science and Health, 2004, 39(9): 2517-2532.
- [9] 范广勤, 郑辉烈, 刘勇, 等. 稀土暴露儿童生长发育的相关性研究[J]. 中国公共卫生, 2003, 19(11): 1283-1284.
- [10] 朱为方, 徐素琴, 张辉, 等. 稀土区儿童智商调查研究——赣南稀土区生物效应研究[J]. 科学通报, 1996, 41(10): 914-916.
- [11] 王兆荣, 张汉昌, 支霞臣. 植物中的稀土元素地球化学特征[J]. 稀土, 1996, 17(5): 66-68.
- [12] 杨秀芳, 徐建峰, 翁昆, 等. 茶树成熟新梢不同部位元素含量研究[J]. 中国茶叶加工, 2008(3): 18-20.
- [13] 卫生部饮茶型氟中毒专家调查组. 饮茶型氟中毒病区居民总摄入量研究[J]. 中国地方病学杂志, 2000, 19(6): 436-438.
- [14] 孙殿军, 刘立志. 我国饮茶型氟中毒研究的回顾及展望[J]. 中国地方病学杂志, 2005, 24(1): 41-42.
- [15] 赵晓宇. 砖茶中氟、铝等元素的含量及其区域健康风险[D]. 北京: 中国科学院地理科学与资源研究所, 2007.
- [16] 李海蓉, 刘庆斌, 王五一, 等. 砖茶对牧民铝总摄入量影响[J]. 中国公共卫生, 2007, 23(4): 429-430.
- [17] 中华人民共和国卫生部. GB 5009. 94—2012 植物性食品中稀土元素的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.
- [18] 中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会. GB 2762—2005 食品中污染物限量[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.
- [19] 石元值, 韩文炎, 马立锋, 等. 茶叶中稀土氧化物总量现状及其溶出特性研究[J]. 茶叶科学, 2011, 31(4): 349-354.
- [20] 许凌, 周卫龙, 徐建峰, 等. 茶叶中稀土元素含量的测定[J]. 中国茶叶加工, 2008(1): 45-46.
- [21] 林锻炼. 福建乌龙茶园土壤与茶叶中稀土含量及其相关性[J]. 中国茶叶, 2011(10): 20-24.
- [22] 向丽萍, 王奥, 罗砚文, 等. 贵州绿茶中的稀土元素含量特征[J]. 湖北农业科学, 2014, 53(1): 197-199.
- [23] 郭勇全, 肖萍, 李文蕊. 茶叶中稀土元素及其健康效应[J]. 食品与发酵科技, 2010, 46(5): 65-69.
- [24] 杨秀芳, 孔俊豪, 赵玉香. 不同稀土含量水平茶叶中稀土浸出率研究[J]. 中国茶叶加工, 2012(1): 14-17.
- [25] 杨秀芳, 孔俊豪, 高玉萍, 等. 我国茶叶稀土问题现状与研究[J]. 中国茶叶加工, 2012(1): 4-7.
- [26] 中国科学院高能物理研究所中子活化分析实验室. 中子活化分析在环境学、生物学和地学中的应用[M]. 北京: 原子能出版社, 1992: 32-59.
- [27] 徐鸿志, 陈志伟, 房琳. 茶叶中稀土元素分布的地域性特征[J]. 湖北农业科学, 2007, 46(5): 779-782.
- [28] 徐子刚, 姚琪, 林少美. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定茶叶中的稀土元素[J]. 浙江大学学报: 理学版, 2007, 34(2): 197-200.
- [29] 王立军, 王玉琦, 章申. 中国不同类型土壤中稀土元素的形态分布特征[J]. 中国稀土学报, 1997, 15(1): 64-69.
- [30] 陈祖义, 朱旭东. 稀土元素日允许摄入限量的差异与农用安全性讨论[J]. 生态与农村环境学报, 2006, 22(3): 93-96.
- [31] 朱为方, 徐素琴, 邵萍萍. 赣南稀土区生物效应研究——稀土日允许摄入量[J]. 中国环境科学, 1997, 17(1): 63-66.
- [32] XU H E. The progress of resource, environment and health in China[M]. Beijing: Peking University Medical Press, 2004: 43-64.
- [33] 汪东风, 赵贵文, 叶盛. 茶叶中稀土元素的组成及存在状态[J]. 茶叶科学, 1999, 19(1): 41-46.
- [34] 孙殿军, 孙玉富. 砖茶含氟量综述[J]. 中国地方病学杂志, 2002, 21(6): 515-518.