· 调查报告与分析 ·

广州市售普洱茶稀土元素残留现状分析*

余超,何洁仪,李迎月,林晓华,张维蔚,梁伯衡,刘于飞

摘　要:目的　了解广东省广州市售普洱茶稀土元素残留现状,为人群经普洱茶摄入稀土元素风险评估提供参考。**方法**　2013—2015 年,在广州市超市、批发市场、零售店、餐饮单位、网店 5 类场所采集 418 份普洱茶样品,采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS),依据 GB 5009.94-2012《食品安全国家标准-植物性食品中稀土元素的测定》方法进行稀土总氧化物含量测定。**结果**　418 份样品进行稀土总氧化物检测,超标 169 份(>2.0 mg/kg),超标率 40.43%,检测值范围 0.33~6.70 mg/kg,中位数 1.75 mg/kg,均值 1.95 mg/kg,P95 为 3.74 mg/kg,检测值介于 2.0~2.9 mg/kg 之间样品占比 28.23%;介于 3.0~3.9 mg/kg 之间样品占比 8.38%;介于 4.0~4.9 mg/kg 之间样品占比 1.91%;介于 5.0~10.0 mg/kg 之间样品占比 1.91%。稀土元素在生茶中的合格率高于熟茶,饼茶中的合格率高于散茶和其他形态茶,年份<5 年的茶叶合格率高于>5 年茶叶。**结论**　广州市售普洱茶稀土元素超标率较高;稀土残留情况在不同类别、形态、采样场所、年份普洱茶中存在统计学差异;普洱茶监管重点方向为熟茶、砖茶、沱茶以及年份>5 年的茶。

关键词:普洱茶;稀土;广州

中图分类号:R 195　**文献标志码:**A　**文章编号:**1001-0580(2017)12-1749-03　DOI:10.11847/zgggws2017-33-12-20

Rare earth elements residues in Pu′er tea commercially available in Guangzhou city

YU Cao, HE Jie-yi, LI Ying-yue, et al (*Department of Foodborn Diseases and Food Safety Surveillance, Guangzhou Municipal Center for Disease Control and Prevention, Guangzhou, Guangdong Province* 510440, China)

Abstract: Objective　To detect rare earth element residues in Pu′er tea commercially available in Guangzhou city and to provide basic data for assessing risk of rare earth element exposure due to Pu′er tea consumption among residents. **Methods**　A total of 418 Pu′er tea samples were collected from super markets, wholesale markets, retail stores, catering units, and online sellers in Guangzhou city from 2013 to 2015. The concentrations of the total rare earth oxides in the samples were determined with inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) using Agilent 7700 Series according to GB 5009.94-2012. **Results**　There were 169 (40.43%) of the samples being detected with over standard concentration of total rare earth oxides and the average content of total rare earth oxides was 1.95 mg/kg for all the samples, with a median of 1.75 mg/kg, a 95% quantile content of 3.75 mg/kg, and a variation range from 0.33 mg/kg to 6.70 mg/kg. The ratios of the samples with the total rare earth oxides of 2.0-3.0, 3.1-4.0, 4.1-5.0, and 5.1-10.0 mg/kg were 28.23%, 8.38%, 1.91%, and 1.91%, respectively. The qualification rates of raw tea and caky tea were higher than those of cooked tea and loose tea and the qualification rate of the tea processed within the 5 years was higher than that of the tea processed 5 or more years ago. **Conclusion**　A higher proportion of Pu′er tea commercially available in Guangzhou city was detected with over standard concentration of total rare earth oxides and the concentration of total rare earth oxides differed by the type, retailer, and the year of processing of the tea. More attentions should be paid to the monitoring on rare earth elements in cooked tea, brick tea, tuocha, and the tea processed 5 or more years ago.

Key words: Pu′er tea; rare earth element

普洱茶是以地理标志保护范围内的云南大叶种晒青毛茶为原料,采用特定加工工艺制成,具有独特品质的茶叶。广州是普洱茶重要消费地,也是普洱茶最大的集散中心和贸易场所。茶叶中稀土残留问题是当前社会关注的焦点,稀土可通过食物链富集后被人体吸收,进而影响消费者健康[1]。为掌握广州市售普洱茶稀土元素残留现状,了解不同工艺、形态、年份等因素下普洱茶稀土元素残留差异,本研究于 2013—2015 年对广州市售普洱茶样品稀土元素残留情况开展了系统性监测。现将结果报告如下。

1　材料与方法

1.1　*样品来源*　采集超市、批发市场、零售店、餐饮单位、网店 5 类场所的普洱茶样品,包括不同工艺(生茶和熟茶)、不同形态(饼茶、散茶、沱茶、砖茶)、不同年份的普洱茶样品。

1.2　*采样方法*　以顾客购买方式在广州市 8 个辖区采集 418 份普洱茶样品。其中超市采集 58 份,批

* **基金项目:** 广州市医学重点学科建设项目(2017-2019-07);广州市医药卫生科技项目(20161A010055)
作者单位: 广州市疾病预防控制中心食源性疾病与食品安全风险监测部,广东 510440
作者简介: 余超(1985-),湖南望城人,主管医师,硕士,主要从事食品安全风险监测工作。
数字出版日期:2017-5-3 9:20
数字出版网址:http://kns.cnki.net/kcms/detail/21.1234.R.20170503.0920.006.html

发市场采集 156 份,零售店采集 88 份,餐饮单位采集 61 份,网店采集 55 份。

1.3　检验方法　使用 Agilent 7700 Series 电感耦合等离子体质谱仪,依据 GB 5009.94-2012《食品安全国家标准植物性食品中稀土元素的测定》[2],采用微波消解-电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)对普洱茶进行稀土元素(以总氧化物计)检测。样品经微波消解处理为样品溶液,样品溶液经雾化、蒸发、解离、原子化和离子化等一系列过程,最后通过测量质谱的信号强度来测定试样溶液的元素浓度,进行换算后获得稀土总氧化物检测结果。

1.4　评价方法　依据 GB 2762-2005《食品中污染物限量》,GB/T 22111-2008《地理标志产品-普洱茶》标准进行评定,检测结果 >2.0 mg/kg 判定为超标[3-4]。

1.5　实验室质量控制　检验方法参照相应的国家标准,样品测定时附带测定国家一级标准物质,测定结果应在允许值范围内,要求实验室人员达到检测成分的加标回收率在 80% ~120% 后再开始检验。每一个检测样品均需进行平行测定,平行测定结果应满足分析方法的误差要求,报告检测结果平均值,所有超标样品均需复测。

1.6　统计分析　通过 Excel 2007 表汇总数据,采用 SPSS Data Document 建立分析数据库,使用 SPSS 13.0 统计软件进行数据处理,判断不同类别、形态、年份样品之间稀土元素残留差异是否有统计学意义。在分析普洱茶样品稀土残留值的分布特征时,根据监测结果将稀土元素残留范围划分为 <1.0、1.0 ~ 1.9、2.0 ~ 2.9、3.0 ~ 3.9、4.0 ~ 4.9、5.0 ~ 10.0 mg/kg共 6 个区间进行描述。

2　结　果

2.1　广州市售普洱茶稀土元素残留现状(表 1)　对 418 份样品进行监测,超标 169 份,超标率为 40.43%,检测结果范围 0.33 ~6.70 mg/kg,中位数为 1.75 mg/kg,均值为 1.95 mg/kg,P_{95} 为 3.74 mg/kg。不同类别、形态、采样场所、年份的普洱茶样品稀土元素残留情况差异均有统计学意义($P<0.05$)其中,熟茶样品中稀土元素超标率高于生茶;饼茶的超标率最低;餐饮单位来源样品超标率高于超市来源样品;年份 >5 年的样品超标率较高。

表 1　广州市售普洱茶稀土元素残留现状

项目		样品数(份)	残留量范围(mg/kg)	中位数(mg/kg)	均值(mg/kg)	P_{95}(mg/kg)	超标数(份)	超标率(%)	χ^2 值	P 值
类别	生茶	112	0.35 ~5.33	1.29	1.36	2.41	15	13.39	45.316	<0.05
	熟茶	306	0.33 ~6.70	2.00	2.17	4.03	154	50.33		
形态	饼茶	203	0.33 ~4.67	1.64	1.72	3.24	65	32.02	20.637	<0.05
	散茶	165	0.64 ~6.70	1.91	2.07	4.18	74	44.85		
	砖/沱茶	50	0.45 ~5.33	2.29	2.53	5.23	30	60.00		
采样场所	超级市场	58	0.35 ~4.23	1.67	1.71	3.28	17	29.31	11.438	<0.05
	批发市场	156	0.37 ~5.26	1.66	1.89	3.72	59	37.82		
	零售店	88	0.33 ~6.42	1.87	2.03	3.68	37	42.05		
	餐饮单位	61	0.78 ~6.70	2.03	2.26	4.92	33	54.10		
	网店	55	0.45 ~5.23	1.71	1.91	4.11	23	41.82		
年份	≤5	182	0.33 ~6.42	1.56	1.66	3.23	47	25.82	35.850	<0.05
	>5	90	0.45 ~5.33	2.06	2.19	3.73	47	52.22		
	不详	146	0.64 ~6.70	2.01	2.18	4.75	75	51.37		
合计		418	0.33 ~6.70	1.75	1.95	3.74	169	40.43		

2.2　广州市售普洱茶中稀土残留量分布范围(表 2)　稀土元素残留量 <1.0 mg/kg 的占 13.88%,介于 1.0 ~1.9 mg/kg 的占 45.69%。在超标样品中,介于 2.0 ~ 2.9 mg/kg 的占 28.23%,介于 3.0 ~ 3.9 mg/kg 的占 8.38%,介于 4.0 ~ 4.9 mg/kg 的占 1.91%,介于 5.0 ~10.0 mg/kg的占 1.91%。其中,残留量范围介于 1.0 ~2.9 mg/kg 的占 73.92%。

表 2　广州市售普洱茶稀土元素残留量分布范围

因素		样品数(份)	<1.0 mg/kg		1.0 ~1.9 mg/kg		2.0 ~2.9 mg/kg		3.0 ~3.9 mg/kg		4.0 ~4.9 mg/kg		5.0 ~10.0 mg/kg	
			份数	%	份数	%	份数	%	份数	%	份数	%	份数	%
类别	生茶	112	38	33.93	59	52.68	14	12.50	0	0.00	0	0.00	1	0.89
	熟茶	306	20	6.54	132	43.14	104	33.99	35	11.44	8	2.61	7	2.29
形态	饼茶	203	40	19.70	98	48.28	50	24.63	14	6.90	1	0.49	0	0.00
	散茶	165	15	9.09	76	46.06	54	26.60	11	6.67	5	3.03	4	2.42
	砖沱茶	50	3	6.00	17	34.00	14	28.00	10	20.00	2	4.00	4	8.00
采样场所	超级市场	58	9	15.52	32	55.17	14	24.14	2	3.45	1	1.72	0	0.00

续表 2

因素		样品数（份）	<1.0 mg/kg		1.0～1.9 mg/kg		2.0～2.9 mg/kg		3.0～3.9 mg/kg		4.0～4.9 mg/kg		5.0～10.0 mg/kg	
			份数	%	份数	%	份数	%	份数	%	份数	%	份数	%
	批发市场	156	28	17.95	69	44.23	39	25.00	13	8.33	4	2.56	3	1.92
	零售店	88	12	13.64	39	44.32	23	26.14	12	13.64	0	0.00	2	2.27
	餐饮单位	61	3	4.92	25	40.98	25	40.98	4	6.56	2	3.28	2	3.28
	网店	55	6	10.91	26	43.63	17	30.91	4	7.27	1	1.82	1	1.82
年份	≤5	182	37	20.33	98	53.85	36	19.78	9	4.95	1	0.55	1	0.55
	>5	90	11	12.22	32	35.56	27	30.00	17	18.89	1	1.11	2	2.22
	不详	146	10	6.85	61	41.78	55	37.67	9	6.16	6	4.11	5	3.42
合计		418	58	13.88	191	45.69	118	28.23	35	8.38	8	1.91	8	1.91

3　讨　论

本研究对广州市 418 份普洱茶样品监测结果表明，广州市售普洱茶稀土残留情况比较严重，稀土元素超标率达到 40.43%。有研究显示，稀土元素吸收进入人体后经血液循环途径通过血-脑屏障进入脑部，并在脑中具有明显的蓄积性，一定剂量下可诱发神经毒性效应，抑制中枢神经系统，干扰神经内分泌功能[5-6]。自然人群通过食物链长时间暴露于低剂量稀土下可干扰儿童正常生长发育与智商形成，对成人血压、脉搏、神经反射、血细胞、血钙、血糖等产生不良影响[7-8]。因此，对茶叶中稀土元素残留情况开展监测与评估具有重要意义。

造成普洱茶稀土元素残留量较高的主要原因：(1)茶树对土壤中稀土元素具有强富集性。普洱茶传统产区云南省属于稀土矿区，土壤中稀土本底含量较高，加上茶树的强富集属性，导致普洱茶叶中稀土含量普遍较高[9]。(2)稀土微肥与农药在茶叶种植过程中大量使用。汪东风等[10]研究发现，稀土可以增加茶叶产量、提高茶叶品质、增强茶树抗性。由于稀土的增产助长效应，部分茶农出于经济利益考虑，在茶叶生长过程超量使用稀土化肥与农药[11-12]。骆和东等[13]研究后认为，在茶树生长过程中使用稀土微肥，是茶叶中稀土残留主要来源之一。(3)茶叶稀土元素检测方法变更。2012 年实施的《植物性食品中稀土元素的测定》[2]采用电感耦合等离子体质谱法，检测精度进一步提升，检测标的总稀土氧化物所包含的稀土元素增加至 16 个(旧版检测方法仅包含 5 个)，导致检测结果和超标率均升高[14]。(4)环境污染。环境污染使普洱茶种植区域范围内土壤中稀土含量人为增加，导致茶树通过根系富集的稀土含量也相应增加[15]。

广州市售普洱茶稀土元素残留在熟茶、砖茶和餐饮单位来源茶中较严重，相关部门可据此确定监管重点方向。稀土元素在茶叶中残留多少与叶片位置呈良好的线性相关，茶树新梢中芽部的稀土含量最低，根茎和老叶稀土含量均高于芽部[16]。生茶对原料要求较高，以茶尖嫩芽为主，而熟茶的原料以根茎老叶为主，导致生熟普洱茶稀土元素残留存在差异。不同冲泡方式下普洱茶稀土元素浸出实验结果表明，稀土元素在普洱茶冲泡过程中析出比例介于 5.73% ～7.01%，结合膳食调查、茶叶消费、不同食品稀土摄入贡献率、每日允许摄入量(acceptable daily intake, ADI)值等数据进行初步评估，广州市居民人群经普洱茶摄入稀土元素风险较低[17-18]。

参考文献

[1] 骆和东，王文伟，王婷婷，等. 我国茶叶中稀土元素残留现状及限量标准的探讨[J]. 中国食品卫生杂志，2014，26(5)：481－485.

[2] 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.

[3] 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. GB/T 22111-2008 地理标志产品 普洱茶[S]. 北京：中国标准出版社，2008.

[4] 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.

[5] Chen ZY. Accumulation and toxicity of rare earth elements in brain and their potential effects on health[J]. Rural Eco-Environment，2005，21(4)：72－73，80.

[6] Fan GQ，Zheng HL，Yuan ZK. Effects of thulium exposure on IQ of children[J]. J Environ Health，2007，22(4)：256－258.

[7] 范广勤，郑辉烈，刘勇，等. 稀土暴露与儿童生长发育的相关性研究[J]. 中国公共卫生，2003，19(11)：1283－1284.

[8] 袁兆康，刘勇，俞慧强，等. 血稀土负荷水平与居民健康状况关系的研究[J]. 中国公共卫生，2003，19(2)：133－135.

[9] 郭俊明，杜瑛. 植物体中稀土元素的含量分布及其某些影响因素(续完)[J]. 四川稀土，1996，(1)：10－12.

[10] 汪东风，邵学广，王常红，等. 稀土对茶园增产及品质影响的风险[J]. 作物学报，2000，4：455－461.

[11] 王常红，汪东风，杨进华，等. 稀土对茶树生殖生长的影响[J]. 茶叶科学，2000，20(1)：55－58.

[12] Wang DF，Wang CH，Ye S，et al. Effects of spraying rare earths on contents of rare earth elements and effective components in tea[J]. J Agric Food Chem，2003，51(23)：6731－6735.

[13] 骆和东，王文伟，王婷婷，等. 福建省地产茶叶中稀土元素残留状况的研究[J]. 中国食品卫生杂志，2014，26(6)：609－615.

[14] 中华人民共和国卫生部，中国国家标准化管理委员会. GB 5009.94－2003 植物性食品中稀土的测定[S]. 北京：中国标准出版社，2003.

[15] 陈巧，李明晖，林丽容，等. 闽东茶区土壤、树根、茶叶稀土含量测定及相关性的研究[J]. 质量技术监督研究，2013，28(4)：19－23.

[16] 刘帅帅，李烨，王旻. 国内对茶叶中稀土元素的研究进展[J]. 茶叶通讯，2010，37(4)：18－22.

[17] 余超，广州市居民经普洱茶摄入稀土元素水平及风险研究[D]. 广州：中山大学，2016.

[18] 朱为方，徐素琴，张辉，等. 稀土区儿童智商调查研究：Ⅰ. 赣南稀土区生物效应研究[J]. 科学通报，1996，41(10)：914.

收稿日期： 2016－12－28　　（张翠编辑　吴少慧校对）