

Characteristics of Organic Selenium Contents in Natural Tea of China and Discussion on the Quality Standard

Chunyu Ai¹, Baojun Zhang^{1,2*}, Ping Yuan¹, Xianglei Cheng¹, Hongping Cai¹, Hairong Li²

¹Jiangxi Province Key Laboratory of Preventive Medicine, School of Public Health, Nanchang University, Nanchang Jiangxi

²Key Laboratory of Land Surface Pattern and Simulation, Institute of Geographic Sciences and Natural Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing
Email: zhangbaojun@ncu.edu.cn

Received: May 4th, 2019; accepted: May 18th, 2019; published: May 27th, 2019

Abstract

[Objective] In order to discuss the classification of quality standard of selenium (Se) in tea naturally produced in China, contents of the total Se, the organic Se and its percents were analyzed based on the bibliographic database. **[Method]** This study totally selected 65/15 pieces of organic Se data records for tea/tea soup from the database, analyzed contents and percents of organic Se in natural tea grouped by types, areas and the Se extracted and measured methods, and their relationships to the total Se, and primarily put forward the quality standards of the natural tea and Se-enriched tea. **[Result]** More studies had been conducted upon the organic Se in tea especially the green tea since 2013. In general, content of the organic Se in tea was $0.74 \pm 0.94 \text{ mg kg}^{-1}$ ($0.03 \sim 5.54 \text{ mg kg}^{-1}$, $n = 65$), accounting for 87.6% of the total Se ($0.85 \pm 1.07 \text{ mg kg}^{-1}$, $n = 65$). Similarly, the average of the organic Se in tea soup was $0.43 \pm 0.27 \mu\text{g}/100\text{ml}$ ($0.15 \sim 0.99 \mu\text{g}/100\text{ml}$, $n = 15$), which approximately accounted for 91.2% of the total amount ($0.40 \pm 0.28 \mu\text{g}/100\text{ml}$, $n = 15$). Though the organic Se content was relatively higher in green tea, its percent was not so, and no significant differences were found between different types of tea ($P > 0.05$). The contents of organic Se and their percents in tea produced in Enshi, Hubei were much higher, but no significant differences were observed among other areas ($P > 0.05$). The Se extracted and measured methods, direct or indirect, would probably underestimate the contents of organic Se in tea to a certain extent. A positive correlation existed between the organic Se and total Se contents in tea or tea soup ($P < 0.05$), nevertheless, the organic Se percents firstly increased with the total Se and then tended to be stable gradually. Five grades, namely, V ($< 0.20 \text{ mg kg}^{-1}$), IV ($0.20 \sim 0.40 \text{ mg kg}^{-1}$), III ($0.40 \sim 0.60 \text{ mg kg}^{-1}$), II ($0.60 \sim 1.00 \text{ mg kg}^{-1}$) and I ($\geq 1.00 \text{ mg kg}^{-1}$), with a percent of $\geq 70\%$ for organic Se in tea or soup, were validated according to the total Se contents in natural tea based on our results and some issued quality standards of tea in China. As the contents of total Se, organic Se and its percent in the natural Se-enriched samples were higher than those in the ordinary samples ($P < 0.05$), this study further divided the natural Se-enriched tea into 3 grades, namely III ($0.40 \sim 0.60 \text{ mg kg}^{-1}$), II ($0.60 \sim 1.00 \text{ mg kg}^{-1}$) and I ($1.00 \sim 4.00 \text{ mg kg}^{-1}$), with a percent of not less than 80% for organic Se. **[Conclusion]** The established grading method based on the total Se contents combined with the organic percents in tea or tea soup is easily operated and the results are

*通讯作者。

reliable, which will not only be benefit to better development and market supervision of natural tea, but also assure the health and safety of human body.

Keywords

Natural Se-Enriched Tea, Organic Selenium, Tea Soup, Quality Standard

中国天然茶叶硒的含量特征及其质量标准探讨

艾春月¹, 张宝军^{1,2*}, 袁 萍¹, 程祥磊¹, 蔡红平¹, 李海蓉²

¹南昌大学公共卫生学院, 江西省预防医学重点实验室, 江西 南昌

²中国科学院地理科学与资源研究所, 陆地表层格局与模拟重点实验室, 北京

Email: zhangbaojun@ncu.edu.cn

收稿日期: 2019年5月4日; 录用日期: 2019年5月18日; 发布日期: 2019年5月27日

摘 要

[目的]通过建立我国天然茶叶有机硒数据库, 分析茶叶总硒含量、有机硒含量及其比例特征, 探讨我国天然茶叶硒的质量划分标准。[方法]本研究从中、英文数据库文献中共遴选出茶叶/茶汤有机硒数据记录65/15条, 重点分析了不同种类、产地、硒提取测定方式天然茶叶有机硒的含量与比例及其与总硒含量之间的关系, 同时, 结合我国有关硒质量标准, 初步提出了我国天然茶叶和天然有机富硒茶的质量标准。[结果]自2013年来关于茶叶特别是绿茶有机硒的研究相对较多。总体上, 我国茶叶有机硒的含量为 $0.74 \pm 0.94 \text{ mg kg}^{-1}$ ($0.03 \sim 5.54 \text{ mg kg}^{-1}$, $n = 65$), 约占总硒($0.85 \pm 1.07 \text{ mg kg}^{-1}$, $n = 65$)的87.6%。相似地, 茶汤中有机硒均值为 $0.43 \pm 0.27 \text{ } \mu\text{g}/100\text{ml}$ ($0.15 \sim 0.99 \text{ } \mu\text{g}/100\text{ml}$, $n = 15$), 约占总硒($0.40 \pm 0.28 \text{ } \mu\text{g}/100\text{ml}$, $n = 15$)的91.2%。虽然绿茶有机硒含量较高, 但是, 各类茶叶之间并无明显差异($P > 0.05$)。除湖北恩施茶叶中的有机硒含量及其比例相对较高外, 其它各产地茶叶之间并无明显差异($P > 0.05$)。此外, 硒提取测定方式(直接法或间接法)均可能对茶叶有机硒含量有一定的低估。茶叶或茶汤中的有机硒含量与总硒含量具有显著正相关关系($P < 0.05$), 而茶叶有机硒的比例随总硒含量升高则呈先升高而后逐步趋于稳定的趋势。考虑到上述结果及我国茶叶硒有关质量标准, 将我国天然有机富硒茶分为5级: V ($< 0.20 \text{ mg kg}^{-1}$, 以总硒计, 下同)、IV ($0.20 \sim 0.40 \text{ mg kg}^{-1}$)、III ($0.40 \sim 0.60 \text{ mg kg}^{-1}$)、II ($0.60 \sim 1.00 \text{ mg kg}^{-1}$)和I ($\geq 1.00 \text{ mg kg}^{-1}$), 同时, 茶叶或茶汤有机硒比例 $\geq 70\%$ 。由于天然富硒茶叶或茶汤总硒含量、有机硒含量及其比例均高于普通茶叶($P < 0.05$), 本研究参照有关富硒茶质量标准又将天然富硒有机茶分为3级, 即III级($0.40 \sim 0.60 \text{ mg kg}^{-1}$)、II 级($0.60 \sim 1.00 \text{ mg kg}^{-1}$)和I级($1.00 \sim 4.00 \text{ mg kg}^{-1}$), 且有机硒的比例不低于80%。[结论]以茶叶总硒含量为基础并结合茶叶或茶汤有机硒比例进行分级的办法易于操作且结果可靠, 它不仅有利于我国天然富硒茶叶的良性发展和市场监管, 也有利于保证人体的健康和安安全。

关键词

天然茶叶, 有机硒, 茶汤, 质量标准

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

【研究意义】硒(selenium, Se)是人体必需的微量元素之一,它在自然界中主要有四种价态: Se(VI)、Se(IV)、Se(0)、和 Se(-II) [1]。茶树是一种富硒能力较强的植物,且硒在茶叶中主要以有机硒的形式存在 [2]。与无机硒相比,有机硒具有更安全、更有利于人体吸收和利用等优点。因而,富硒茶等有机硒含量较高的产品近年来发展迅速,已经成为当前的研究热点之一 [3]。虽然大量的研究已表明硒对人体健康具有重要的积极作用,但是,我国生态环境硒水平却普遍不高。茶叶作为世界上消费最广泛的一种饮料原料,我国各族人民也普遍具有饮茶的习惯,因此,了解我国天然茶叶有机硒的含量状况不仅可以更好地为我国茶叶硒的质量标准研制和我国富硒茶叶的生产和管理提供必要的数据库,而且,也有利于对饮茶人群进行硒日摄入量的科学评价。【前人研究进展】据统计,全球包括西欧等发达国家在内约有 5~10 亿人可能存在硒摄入量不足的问题 [4]。对我国来说,约有 72% 的国土面积存在不同程度的缺硒现象,其中 1/3 为严重缺硒区,估计约有 1 亿多人口因膳食硒摄入不足可能处于低硒状态 [5] [6]。人体硒缺乏与多种疾病有关,比如,克山病、大骨节病等地方病的发生和流行就与自然生态环境中硒的严重不足直接相关 [7]。此外,由于生物体内硒的安全阈值较窄 [8],硒摄入过多也会产生疲劳、脱发、指甲脱落和易怒等症状 [9]。对于硒缺乏地区而言,目前,国内外许多国家和地区普遍采用土施或叶面喷施等外源硒肥添加的方式来提高人体膳食硒的摄入。值得注意的是,微量元素硒是否为植物特别是水稻、小麦等主要农作物所必需尚无定论,且不同植物从土壤中摄取硒的能力也各不相同 [10]。除食物外,饮茶也是人体硒摄入的重要途径之一 [11]。作为硒蓄积植物,茶树种植面积及环境适应性以及普及程度均明显高于其它植物 [12]。与普通茶叶相比,富硒茶叶水提物具有更高的抗氧化能力,其中,富硒绿茶含硒量(特别是有机硒)越高越有利于肠道微生物的生长和繁殖 [13] [14]。有研究表明,茶叶根系硒浓度高达 4000 mg kg^{-1} 也没有明显的中毒症状,且在硒非富集和轻富集茶叶中主要以 SeMet 形式存在,而在硒超富集茶叶中则以 SeMeCys 形式存在 [15]。不过,恩施矿区茶叶中 70% 以上的硒以 SeCys₂ 形式存在,其富集机理目前尚难以解释 [16]。

【本研究切入点】我国学者已对富硒茶叶中硒的赋存形态及其浸出率进行了较为充分的研究,不过,这些茶叶样品多来自于湖北恩施、陕西紫阳等地或为喷施植物硒强化剂的茶叶。不论富硒茶或非富硒茶,有机硒特别是蛋白硒均为其最主要的赋存形态,还有少部分硒与核酸和多糖结合 [17]。例如,紫阳和恩施富硒茶中硒蛋白分别占样品总硒的 51.65% [18] 和 94.22% [19]。与此同时,不同富硒茶叶硒的浸出率差异也比较大(25.6%~75.1%),且浸出液中亚硒酸盐等一般不超过 10% [20]。与天然富硒茶叶相比,人工增硒茶叶有机硒比例要低 10%,而其茶汤硒的浸出率却为天然茶叶的 2.4 倍 [21]。虽然这些茶叶均可达到我国《富硒茶》(GH/T 1090-2014) [22] 含硒量标准($0.2\sim 4.0 \text{ mg kg}^{-1}$),但是,考虑到这一标准含硒量范围较为宽泛且我国《食品中污染物限量》(GB2762-2012) [23] 删除了硒(以总硒计)等指标,亟需对我国茶叶硒特别是有机硒质量标准进行研究。由于外源硒肥形式多样,且硒肥施用量、施肥方式、施肥时期等存在较大差异,本研究仅考虑天然未施硒茶叶。【拟解决的关键问题】本研究从中国知网(CNKI)和 Web of Science 检索平台共收集并筛选出发表于 2001~2018 年间的 20 篇目标文献和 80 条有效数据记录(关于中国茶叶或茶汤有机硒),旨在统计分析天然茶叶和茶汤中硒特别是有机硒的含量与分布特征,并在此基础上初步提出并讨论天然茶叶(含富硒茶叶)的质量标准划分原则,希望为我国茶叶有机硒标准的研制提供一定的数据库基础和科学依据。

2. 数据与方法

2.1. 文献检索

本研究于 2018 年 7 月 10 日分别对主要中、英文数据库所收录的各类文献进行检索，检索的时间范围为 1950~2018。其中，以“茶叶” + “有机硒”为检索词对中国知网数据库进行全文检索，共检索到 526 篇相关文献；以“tea” + “Se”为检索词对 Web of Science 进行主题检索，共检索到 1105 篇相关文献。后续的文献筛选工作即以此为基础。

2.2. 文献筛选

文献筛选过程主要从文献类型和文献内容两个方面进行控制(图 1)。为了保证数据来源的可靠性并尽量减少重复文献，首先从上述检索文献中排除了综述、会议论文或摘要、报刊等类型的资料；然后，认真查阅每一篇文献的摘要或全文，剔除茶叶产地不是中国、外源施用硒肥、正文中无法获取茶叶或茶汤总硒及有机硒含量(或无机硒含量)的文献。此外，因其中一篇文献[24]茶叶有机硒的提取方式与常规方法差异较大，故也不予考虑。最终，共筛选到 20 篇目标文献，其中包含中、英文文献分别为 17 篇和 3 篇。

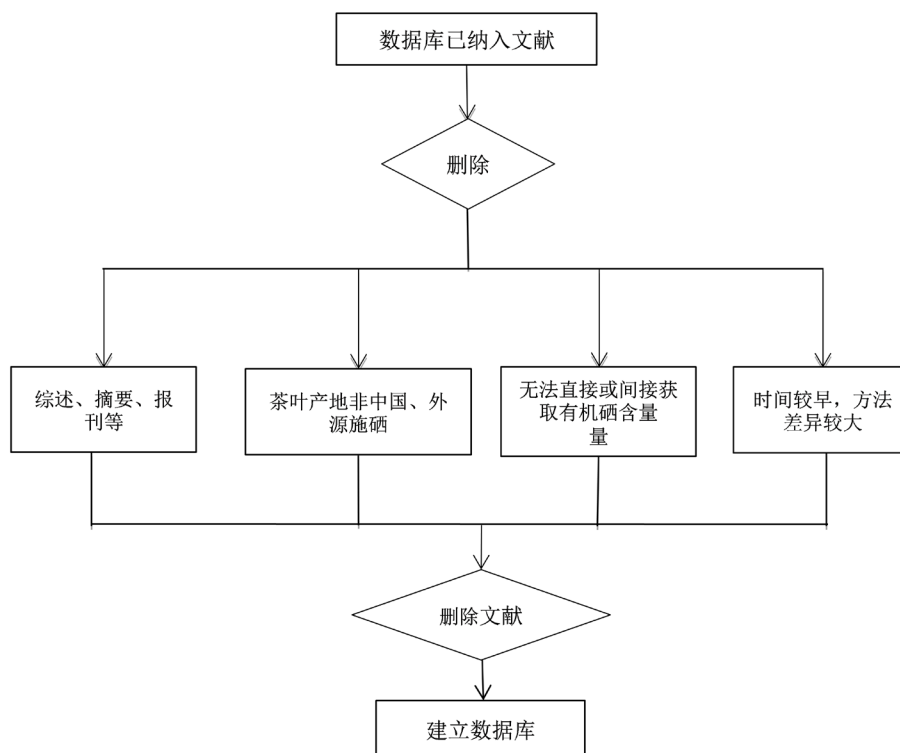


Figure 1. Literature screening flow chart
图 1. 文献筛选流程图

2.3. 数据库的建立

首先将目标文献按照篇名、作者、出版年份、茶叶种类、总硒含量、有机硒或无机硒含量、测定方式等信息为字段依次输入 Excel 表格，若一篇文献中包含的数据记录不止一条则逐条录入；然后，对全部数据记录进行重复性检查和一致性处理，如数据记录的单位转化、有效数字修约、错误结果修正等；最后，根据提取到的有关数据计算茶叶或茶汤有机硒(适用于仅有无机硒含量的数据记录)的含量及其占茶

叶或茶汤总硒的比例(%)。为便于后续统计分析,茶叶与茶汤有关数据进行了分类整理。

据此,以茶叶为研究对象的数据记录共计 65 条,分别来源于 14 篇中文文献和 2 篇英文文献,其硒含量以 mg kg^{-1} 来表示;以茶汤为研究对象的数据记录共计 15 条,来源于 3 篇中文文献和 1 篇英文文献,其硒含量以 $\mu\text{g}/100\text{ml}$ 茶汤来表示(若数据结果以 $\mu\text{g}/\text{g}$ 茶汤形式表示,将其转化为 $\mu\text{g}/100\text{ml}$)。茶叶中有机硒的比例为有机硒的含量(或总硒减去无机硒得到)除以茶叶总硒含量,茶汤中有机硒的比例为有机硒的含量(或总硒减去无机硒得到)除以茶汤总硒含量。不论茶叶或茶汤,有机硒的比例均以百分数(%)来表示。

2.4. 统计与制图

虽然少数目标文献中的数据为多个样品的平均值,但是,由于无法获取每个样品的原始结果,故本研究中将其作为一条数据记录进行处理。同时,也有 1 篇文献[25]中的数据为同一茶叶样品多次实验的测定结果,且有机硒含量及其比例(89.4%~91.3%, $n = 4$)之间无明显的差异,因此,按 1 条数据记录处理并取其算术平均值。所有样品的总硒、有机硒含量等以均值 \pm 标准差的方式表示。变量之间的相关性分析采用皮尔逊(Pearson)系数来表示。单因素方差分析(ANOVA)时,方差齐或不齐分别采用 LSD、Dunnett's T3 进行检验,其显著性水平为 0.05。统计分析和图表通过 SPSS17、Excel2007 等软件完成。

3. 结果与讨论

3.1. 一般描述

本研究涉及的目标文献发表于 2001~2018 年间,其中,前期(2001~2012)为零星研究阶段,十二年间仅有 5 篇相关文献;后期(2013~2018)则有持续报道,年均发表文献数量为 3 篇左右。显然,近 5 年来不同学者对茶叶或茶汤中有机硒的研究相对较多。这与国家食品安全标准《食品中污染物限量》(GB 2762-2017)取消了硒的限量规定在时间上基本吻合[26]。此外,从研究对象的产地来看,绝大部分的茶叶样品来自于湖北恩施和陕西紫阳,这与两地是我国较早发现的富硒地区且当地气候条件比较适宜茶树生长有着非常密切的联系[27]。

总体来看,我国茶叶总硒和有机硒的含量分别为 $0.85 \pm 1.07 \text{ mg kg}^{-1}$ ($0.11\sim 6.54 \text{ mg kg}^{-1}$, $n = 65$)和 $0.74 \pm 0.94 \text{ mg kg}^{-1}$ ($0.03\sim 5.54 \text{ mg kg}^{-1}$, $n = 65$),茶叶中有机硒的比例约占 87.6%(表 1)。相似地,茶汤总硒和有机硒的含量分别为 $0.43 \pm 0.27 \mu\text{g}/100\text{ml}$ ($0.15\sim 0.99 \mu\text{g}/100\text{ml}$, $n = 15$)和 $0.40 \pm 0.28 \mu\text{g}/100 \text{ ml}$ ($0.10\sim 0.96 \mu\text{g}/100\text{ml}$, $n = 15$),茶汤中有机硒的比例约占 91.2%。受我国居民饮茶习惯等因素影响,绿茶是本研究中最主要的茶叶种类[28]。比如,目标文献中绿茶的数据记录数为 51 条(茶叶 46 条与茶汤 5 条),占总数的 60%以上(51/80)。此外,红茶、黑茶、绞股蓝茶等也有一定的研究。

3.2. 茶叶中总硒、有机硒的含量特征

3.2.1. 不同种类茶叶总硒、有机硒的含量特征

不同种类的茶叶其含硒水平及有机硒比例存在一定的差异(表 1)。无论总硒还是有机硒,各类茶叶含硒水平均为:绞股蓝茶 > 绿茶 > 未知 > 青茶 > 藤茶 > 红茶。其中,绿茶和绞股蓝茶中有机硒的含量相对较高(约为 0.85 mg kg^{-1}),而红茶中有机硒的含量最低(仅为 $0.34 \pm 0.23 \text{ mg kg}^{-1}$, $n = 8$),前者约为后者的 2.5 倍。不过,各类茶叶中有机硒的比例则为:青茶 > 红茶 > 未知 > 绿茶 > 藤茶 > 绞股蓝茶。这一结果明显与茶叶总硒及有机硒含量的排序不同。除数量较少的青茶、藤茶和绞股蓝茶外,红茶有机硒的比例($92.0 \pm 6.3\%$, $n = 8$)最高,它比绿茶($85.2 \pm 13.0\%$, $n = 46$)平均高 6.8 个百分点。进一步的方差分析表明:总硒含量、有机硒含量及有机硒比例的 F 值分别为 0.490、0.463 和 0.817(对应的 P 值分别为 0.782、0.803 和 0.543),说明不同茶叶种类之间的差异均未达到显著性水平($P > 0.05$)。

Table 1. Contents of total Se, organic Se and its proportions in different types of tea
表 1. 不同种类茶叶的总硒含量、有机硒含量及其比例

	种类 Type	极小值 Min.	极大值 Max.	均值 Average	标准差 SD	<i>n</i>
总硒含量/mg kg ⁻¹ Total Se	绿茶	0.11	6.54	0.96	1.23	46
	红茶	0.17	0.95	0.38	0.26	8
	绞股蓝茶	0.48	1.73	1.11	0.88	2
	青茶	0.56	0.56	0.56	-	1
	藤茶	0.48	0.48	0.48	-	1
	未知	0.19	1.54	0.67	0.45	7
	总体	0.11	6.54	0.85	1.07	65
有机硒含量/mg kg ⁻¹ Organic Se	绿茶	0.03	5.54	0.84	1.08	46
	红茶	0.15	0.86	0.34	0.23	8
	绞股蓝茶	0.42	1.29	0.86	0.62	2
	青茶	0.55	0.55	0.55	-	1
	藤茶	0.41	0.41	0.41	-	1
	未知	0.17	1.27	0.59	0.37	7
	总体	0.03	5.54	0.74	0.94	65
有机硒比例/% Percent of organic Se	绿茶	27.3	98.7	85.2	13.0	46
	红茶	77.9	97.7	92.0	6.3	8
	绞股蓝茶	74.8	87.6	81.2	9.1	2
	青茶	98.0	98.0	98.0	-	1
	藤茶	84.0	84.0	84.0	-	1
	未知	82.6	95.6	88.8	4.0	7
	总体	27.3	98.7	86.5	11.6	65

注：“未知”表示文献中无法获知具体的茶叶种类；“-”表示无值。

3.2.2. 不同产地茶叶总硒、有机硒的含量特征

如表 2 所示, 不同产地茶叶的总硒含量依次为: 产地不详($0.96 \pm 1.68 \text{ mg kg}^{-1}$, $n = 15$) > 湖北恩施($0.88 \pm 0.90 \text{ mg kg}^{-1}$, $n = 42$) > 安徽天方($0.53 \pm 0.02 \text{ mg kg}^{-1}$, $n = 3$) > 陕西紫阳($0.47 \pm 0.44 \text{ mg kg}^{-1}$, $n = 2$) > 湖南保靖($0.41 \pm 0.11 \text{ mg kg}^{-1}$, $n = 3$)。相似地, 不同产地的茶叶有机硒含量依次为: 湖北恩施($0.79 \pm 0.81 \text{ mg kg}^{-1}$, $n = 42$) \approx 产地不详($0.79 \pm 1.41 \text{ mg kg}^{-1}$, $n = 15$) > 安徽天方($0.45 \pm 0.01 \text{ mg kg}^{-1}$, $n = 3$) > 陕西紫阳($0.38 \pm 0.32 \text{ mg kg}^{-1}$, $n = 2$) > 湖南保靖($0.36 \pm 0.08 \text{ mg kg}^{-1}$, $n = 3$)。可见, 无论总硒或有机硒, 湖北恩施茶叶的含硒水平均高于其它产地。

对于有机硒的比例来说, 仍然是湖北恩施的茶叶最高, 为 $90.6 \pm 6.7\%$ ($n = 42$), 而产地不详的茶叶有机硒比例最低, 仅为 $75.7 \pm 16.9\%$ ($n = 15$)。除此之外, 其它产区的茶叶有机硒比例均在 80%~90% 范围内波动。方差分析的结果也表明: 除了湖北恩施的茶叶有机硒比例显著高于产地不详的茶叶外 ($P < 0.05$), 其它各产地茶叶之间并无明显差异 ($P > 0.05$)。

Table 2. Contents of total Se, organic Se and its proportions in different areas of China
表 2. 不同产地茶叶的总硒含量、有机硒含量及其比例

产地 Area	变量 Variable	总硒含量/mg kg ⁻¹ Total Se	有机硒含量/mg kg ⁻¹ Organic Se	有机硒比例/% Percent of organic Se
	均值	0.53	0.45	83.7
安徽天方 (n = 3)	标准差	0.02	0.01	2.9
	极小值	0.52	0.44	80.5
Tianfang, Anhui	极大值	0.55	0.46	86.2
	均值	0.88	0.79	90.6
湖北恩施 (n = 42)	标准差	0.90	0.81	6.7
	极小值	0.16	0.15	66.0
Enshi, Hubei	极大值	4.34	3.87	98.7
	均值	0.41	0.36	87.9
湖南保靖 (n = 3)	标准差	0.11	0.08	7.6
	极小值	0.29	0.27	79.2
Baojing, Hunan	极大值	0.48	0.43	93.1
	均值	0.47	0.38	83.7
陕西紫阳 (n = 2)	标准差	0.44	0.32	9.6
	极小值	0.16	0.15	76.9
Ziyang, Shaanxi	极大值	0.78	0.6	90.5
	均值	0.96	0.79	75.7
不详 (n = 15)	标准差	1.68	1.41	16.9
	极小值	0.11	0.03	27.3
Unknown	极大值	6.54	5.54	91.1

3.2.3. 不同提取测定方式茶叶有机硒的含量与比例

差减法是目前最常用的茶叶有机硒含量测定方法，即分别测定茶叶的总硒和无机硒含量，然后，以总硒减去无机硒得到(本文称为“间接法”)。也有报道中采用透析袋法[3] [17]或不同种类有机硒加和法[18]进行有机硒的测定(本文称为“直接法”)。统计结果表明，通过直接法和间接法测定的茶叶有机硒含量为 $0.49 \pm 0.08 \text{ mg kg}^{-1}$ ($n = 4$)和 $0.76 \pm 0.97 \text{ mg kg}^{-1}$ ($n = 61$)，分别占总硒含量($0.60 \pm 0.12 \text{ mg kg}^{-1}$ 和 $0.86 \pm 1.11 \text{ mg kg}^{-1}$)的 82.0%和 86.8%。由此可知，直接法获取的茶叶有机硒比例约比间接法低 5 个百分点。

透析袋可以直接用于茶叶等物质中的有机硒和无机硒分离，不过，其分离效果与透析袋的截留分子量大小关系非常密切。比如，截留分子量为 100Da 时只能将富硒酵母中绝大部分的有机硒(主要是硒蛋白等大分子)留在袋内[3]。通过茶叶中硒蛋白、硒多糖和硒核酸等含量测定求和的方法也可计算茶叶有机硒比例。如谢娟平(2016) [18]采用此法测得茶叶有机硒的比例不到 80% (仅为 76.9%)，说明除了硒蛋白、硒多糖等大分子外，茶叶中的少部分有机硒还可能以硒氨基酸等其它小分子形式存在。更为确凿的证据是，高柱等(2014) [17]同时采用了透析袋法和加和法来考察茶叶中有机硒的比例，发现加和法得到的有机硒比例约为透析袋法的 $83.7 \pm 3.4\%$ (81.5%~87.6%, $n = 3$)。

而间接法则大多采用超纯水[19]或一定比例的稀盐酸[29]来浸提并测定茶叶中的无机硒,然后,以总硒减去无机硒含量得到有机硒的含量。若茶叶中天然存在或在一定条件下可水解产生少部分小分子含硒氨基酸等物质,则很可能造成对茶叶有机硒含量或比例的低估。田鄂等(2014) [19]使用环己烷对水提无机硒溶液连续萃取3次,减少了小分子有机硒对无机硒测定结果的干扰,得到茶叶有机硒的比例约为94.2%。这一数值明显高于我国天然茶叶中有机硒的比例($86.5 \pm 11.6\%$, $n = 65$) (表1)。综上所述,若直接法(如透析袋法)对易流失含硒有机小分子物质考虑不周将造成对茶叶有机硒含量的低估,而间接法特别是较强浸提液(如1:1盐酸溶液, v/v)提取无机硒时也很容易将少部分可溶性有机硒当作无机硒来看待,从而也造成一定的低估。因此,除浸泡温度、时间、次数等浸提条件外[18],提取测定方式对茶叶有机硒含量的影响也不容忽视。

3.3. 茶叶总硒与有机硒之间的相关关系

我国天然茶叶有机硒的含量随总硒含量升高而升高,两者的相关系数高达0.996 ($n = 65$)。根据线性拟合方程($y = 0.8687x + 0.0062$, $n = 65$)可知推断,茶叶总硒每升高 100 mg kg^{-1} ,有机硒的含量平均能增加 86.87 mg kg^{-1} (图2, $P < 0.05$)。然而,茶叶有机硒比例与总硒之间的关系却并非如此。如图3 ($P < 0.05$)所示,有7个茶叶样品有机硒的比例低于75%,其中, <50%、50%~60%、60%~70%和70%~75%的样本数分别为1、1、2和3。除此之外,其它茶叶(58/65)有机硒的比例高达 $89.5 \pm 6.0\%$ ($n = 58$)。总体上,我国天然茶叶有机硒的比例随茶叶总硒含量的升高略有增加($y = 0.0083x + 0.08578$, $n = 65$)。

3.4. 茶汤中有机硒的比例及其与茶叶总硒的关系

茶汤中有机硒的含量范围为 $0.10\sim 0.59 \mu\text{g}/100\text{ml}$ ($n = 15$),其占总硒($0.16\sim 0.62 \mu\text{g}/100\text{ml}$, $n = 15$)的比例为64.7%~100.0%。总体上,茶汤有机硒的含量随茶叶总硒含量的升高而增加,两者呈显著的正相关关系($r = 0.996$, $n = 15$, $P < 0.05$);而茶汤中有机硒的比例虽然也随茶叶总硒含量的升高而增加,但两者之间的相关性明显减弱,相关系数仅为0.489 ($n = 15$)。且不同产地、不同种类茶叶浸出液的硒含量并无明显差异($P > 0.05$)。

不同产地、种类及是否天然富硒茶汤总硒含量、有机硒含量及其比例如表3所示。茶汤有机硒研究的茶叶全部来自陕西紫阳($n = 10$)和湖北恩施($n = 5$)两地,且前者有机硒的含量和比例均明显高于后者($P < 0.05$)。与数量较少的红茶、绞股蓝茶、青茶、黑茶、花茶等其它茶叶种类($n = 9$)相比,绿茶($n = 6$)茶汤中的总硒含量、有机硒含量及其比例均无明显差异($P > 0.05$)。然而,天然富硒茶叶($n = 11$)泡制的茶汤中其总硒含量、有机硒含量及其比例均显著高于非富硒茶叶($n = 4$) ($P < 0.05$)。

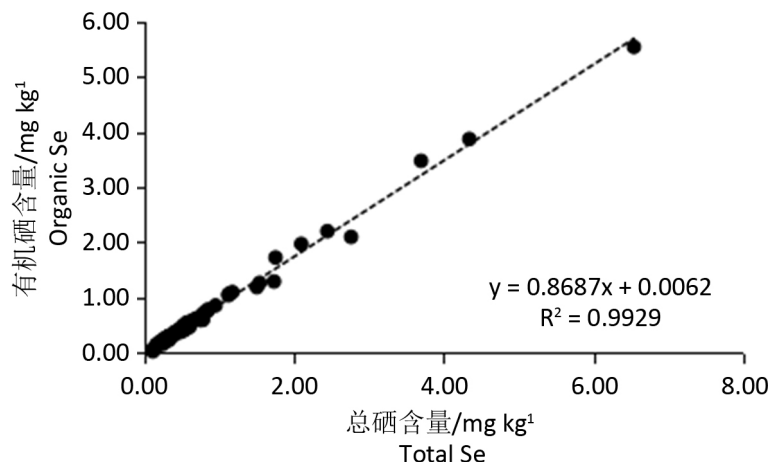


Figure 2. Relationship between organic Se contents and total Se in natural tea
图2. 天然茶叶中有机硒与总硒含量之间的关系

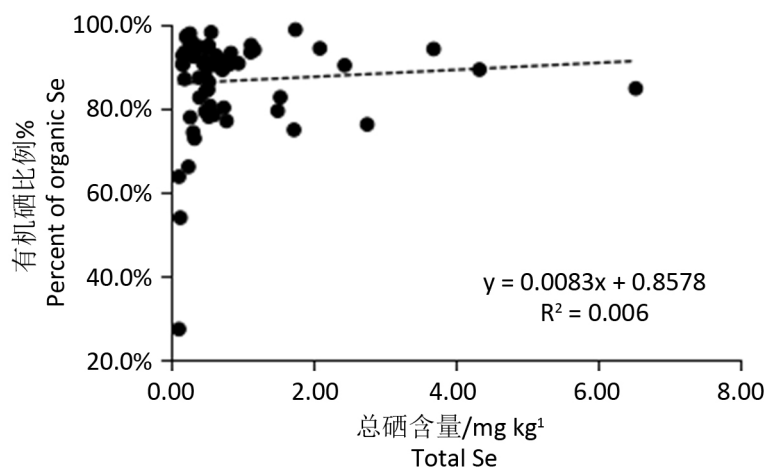


Figure 3. Relationship between organic Se percents and total Se contents in natural tea

图 3. 天然茶叶中有机硒比例与总硒含量之间的关系

Table 3. Contents of total Se, organic Se and its proportion in tea soups

表 3. 茶汤中的总硒含量、有机硒含量及其比例

分类 Classification	名称 Name	总硒含量/ mg kg^{-1} Total Se	有机硒含量/ mg kg^{-1} Organic Se	有机硒比例/% Percent of organic Se	n
产地 Area	陕西紫阳	$0.53 \pm 0.28^*$	$0.51 \pm 0.27^*$	$95.7\% \pm 2.6\%^*$	10
	湖北恩施	0.24 ± 0.11	0.18 ± 0.10	$71.7\% \pm 6.1\%$	5
种类 Type	绿茶	0.45 ± 0.13	0.40 ± 0.14	$87.7\% \pm 9.8\%$	6
	其它	0.43 ± 0.35	0.39 ± 0.35	$87.6\% \pm 14.4\%$	9
天然富硒 Natural Se-enriched	是	$0.52 \pm 0.27^*$	$0.49 \pm 0.27^*$	$94.2\% \pm 5.6\%^*$	11
	否	0.19 ± 0.03	0.14 ± 0.03	$69.8\% \pm 5.2\%$	4

注: *表示组间差异 0.05 显著水平。

3.5. 天然茶叶硒的质量标准划分

按照总硒含量并结合茶叶样本量的分布共分为五组, 即 V 级($<0.20 \text{ mg kg}^{-1}$)、IV 级($0.20 \sim 0.40 \text{ mg kg}^{-1}$)、III 级($0.40 \sim 0.60 \text{ mg kg}^{-1}$)、II 级($0.60 \sim 1.00 \text{ mg kg}^{-1}$)和 I 级($>1.00 \text{ mg kg}^{-1}$) (表 4)。统计结果表明: 随总硒含量的升高, 茶叶有机硒的含量逐步升高, 而茶叶有机硒的比例则呈先升高(从 74.8%到 88.4%)然后逐步趋于稳定(为 88%左右)的变化规律(表 4)。总体来看, 全部天然茶叶中仅有 4 个样品的有机硒比例低于 70% (分别为 27.3%、53.8%、63.6%和 66.0%), 而绝大部分茶汤样品中有机硒的比例均超过了 70% (来自于湖北恩施的 1 个黑茶和 1 个青茶茶汤有机硒比例分别为 64.7%和 66.6%)。考虑到茶叶或茶汤有机硒提取测定(直接法或间接法)时均有对结果低估的可能, 本研究初步提出以茶叶总硒含量(分为 5 级)、茶叶有机硒比例($\geq 70\%$)及茶汤有机硒比例($\geq 70\%$)作为我国天然茶叶中硒的质量划分标准。

早在 2005 年, 我国《食品中污染物限量》(GB 2762-2005) [30]就限定粮食类食物硒的含量不得超过 0.3 mg kg^{-1} , 但是, 这一标准并没有对茶叶硒含量上限进行约束。近年来, 为了促进和适应我国富硒产品的开发和富硒产业的发展, 新版的《食品中污染物限量》(GB 2762-2012、GB 2762-2017) [23] [26]则取消了食物中硒的限量指标。关于富硒茶, 我国供销合作行业标准(GH/T1090-2014) [22]中规定其硒含量范围为 $0.2\sim 0.4 \text{ mg kg}^{-1}$, 这一标准值明显低于我国茶叶总硒水平($0.85 \pm 1.07 \text{ mg kg}^{-1}$, $n = 65$), 也不利于我国富硒茶产业的发展

及富硒茶产品的开发。虽然我国富硒茶农业标准(NY/T 600-2002) [31]规定茶叶中硒含量应为 0.25~4.00 mg kg⁻¹, 但是, 这一范围由于过于宽泛并不利于分级管理。因此, 很有必要探讨一下我国富硒茶的质量标准。

天然富硒茶叶是天然茶叶最重要的组成部分, 当然, 其质量标准自然应更为严苛。为此, 本研究参照上述有关硒国家标准值(包括上限值和下限值)及我国茶叶中硒的含量特征, 将天然富硒茶分为三组, 即 III 级(0.40~0.60 mg kg⁻¹)、II 级(0.60~1.00 mg kg⁻¹)和 I 级(1.00~4.00 mg kg⁻¹)。同时, 根据茶叶和茶汤中硒的组成情况提出我国天然富硒茶中有机硒的比例应不低于 80%。最新调查发现, 我国消费者每日茶叶(以绿茶为准)的消费量一般为 3~5 g [28], 且在最佳冲泡条件下(水温 95℃、时间 3 min、冲泡 2 次)茶叶硒的浸出率通常可以达到 30%以上[18]。也有报道称天然富硒茶汤中硒的浸提率为 8.3%~50% [20]。这样, 假定正常成年人每天消费 5 g 天然富硒茶叶、茶叶硒的浸出率为 30%, 则人体硒的摄入量为 0.6~6.0 μg d⁻¹, 占中国居民膳食硒推荐摄入量(60 μg d⁻¹) [32]的 0.1%~10%。由表 4 可知, 随着茶叶总硒含量的升高其有机硒的比例逐步趋于稳定甚至会略有降低, 这就意味着茶叶总硒含量越高, 人体摄入的无机硒的量也会越多。一般来说, 人体有机硒的摄入相对安全, 而无机硒的大量摄入则具有一定的潜在健康危害[33]。所以, 对天然富硒茶, 除了总硒含量外, 有机硒的比例必然是一个关键的质量指标。

Table 4. Classification of Se quality standard for the natural tea and its statistical results

表 4. 天然茶叶硒的质量标准划分及其统计结果

级别 Grade	总硒范围 Range of total Se	总硒均值/mg kg ⁻¹ Average of total Se	有机硒均值/mg kg ⁻¹ Average of organic Se	有机硒比例/% Percent of organic Se	<i>n</i>
V	<0.20	0.153	0.120	74.8	8
IV	[0.20~0.40)	0.291	0.256	88.0	14
III	[0.40~0.60)	0.499	0.441	88.4	18
II	[0.60~1.00)	0.755	0.664	87.7	12
I	≥1.00	2.447	2.143	88.2	13

4. 结论与展望

基于对近 20 年文献数据库中茶叶或茶汤中总硒、有机硒数据的分析和讨论, 本研究初步建立了我国天然茶叶和天然富硒茶叶的质量标准划分原则, 即以茶叶总硒含量为基础并结合茶叶或茶汤有机硒比例进行分级。我国天然有机硒茶质量标准的制定, 综合考虑了茶叶及茶汤中的总硒和有机硒等指标, 符合我国基本国情, 这不仅有利于我国富硒茶产品的快速、有序发展, 最大程度地保证人体的健康和安全, 也便于有关部门对我国天然硒茶进行科学、规范的市场监管。考虑到外源硒肥在其形态、添加方式、施用量等方面存在的较大差异, 及茶树硒营养运移、硒形态转化等因素对茶叶硒累积的重要影响, 对于外源施硒条件下的我国茶叶硒质量标准的研究将另文分析。

基金项目

国家自然科学基金项目(41671500; 41161016); 江西省创新课题(CX2017211)。

参考文献

- [1] Stolz, J.E., Basu, P., Santini, J.M. and Oremland, R.S. (2006) Arsenic and Selenium in Microbial Metabolism. *Annual Review of Microbiology*, **60**, 107-130. <https://doi.org/10.1146/annurev.micro.60.080805.142053>
- [2] 胡秋辉, 潘根兴, 丁瑞兴. 低硒土壤茶园茶叶富硒方法及其富硒效应[J]. 南京农业大学学报, 1999, 22(3): 91-94.
- [3] 周琼, 赵松. 富硒酵母中有机硒含量测量方法的探究[J]. 广州化工, 2017, 45(21): 121-123.

- [4] 梁东丽, 彭琴, 崔泽玮, 王丹, 李哲, 黄杰, Quang, T.D. 土壤中硒的形态转化及其对有效性的影响研究进展[J]. 生物技术进展, 2017, 7(5): 374-380.
- [5] 赵中秋, 郑海雷, 张春光, 马建华. 《中国居民膳食营养素参考摄入量》2013 修订版简介[J]. 生态学杂志, 2003, 22(1): 22-25.
- [6] 黄青青, 陈思杨, 王琪, 乔玉辉, 江荣风, 李花粉. 亚硒酸盐/硒酸盐及相互作用对水稻吸收及转运硒的影响[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(11): 2098-2103.
- [7] Zhang, B.J., Yang, L.S., Wang, W.Y., Li, Y.H. and Li, H.R. (2011) Environmental Selenium in the Kaschin-Beck Disease Area, Tibetan Plateau, China. *Environmental Geochemistry and Health*, **33**, 495-501. <https://doi.org/10.1007/s10653-010-9366-y>
- [8] Zhou, Q., Lei, M., Li, J., Wang, M., Zhao, D., Xing, A. and Zhao, K. (2015) Selenium Speciation in Tea by Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Coupled to High-Performance Liquid Chromatography after Derivatization with 2,3-Diaminonaphthalene. *Journal of Separation Science*, **38**, 1577-1583. <https://doi.org/10.1002/jssc.201401373>
- [9] Chen, S., Zhu, S. and Lu, D. (2015) Solidified Floating Organic Drop Microextraction for Speciation of Selenium and Its Distribution in Selenium-Rich Tea Leaves and Tea Infusion by Electrothermal Vapourisation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Food Chemistry*, **169**, 156-161. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.07.147>
- [10] Fordyce, F.M., Zhang, G.D., Green, K. and Liu, X.P. (2000) Soil, Grain and Water Chemistry in Relation to Human Selenium-Responsive Diseases in Enshi District, China. *Applied Geochemistry*, **15**, 117-132. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(99\)00035-9](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(99)00035-9)
- [11] 胡海涛, 袁林喜, 郑璞, 尹雪斌, 朱元元, 刘志奎, 焦文宁. 4 种食用菌硒积累能力比较与硒形态研究[J]. 中国食用菌, 2012, 31(3): 38-41.
- [12] 仲娜, 王小如, 陈登云. 有机硒的研究进展[J]. 中国药事, 2007, 21(4): 268-271.
- [13] Molan, A.L. (2013) Antioxidant and Prebiotic Activities of Selenium-Containing Green Tea. *Nutrition*, **29**, 476-477. <https://doi.org/10.1016/j.nut.2012.08.003>
- [14] Molan, A.L., Flanagan, J., Wei, W. and Moughan, P.J. (2009) Selenium-Containing Green Tea Has Higher Antioxidant and Prebiotic Activities than Regular Green Tea. *Food Chemistry*, **114**, 829-835. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.10.028>
- [15] Zhao, H., Huang, J., Li, Y., Song, X.W., Luo, J.L., Yu, Z. and Ni, D.J. (2016) Natural Variation of Selenium Concentration in Diverse Tea Plant (*Camellia sinensis*) Accessions at Seedling Stage. *Scientia Horticulturae*, **198**, 163-169. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2015.11.026>
- [16] Yuan, L., Zhu, Y., Lin, Z.Q., Banuelos, G., Li, W. and Yin, X.B. (2013) A Novel Selenocystine-Accumulating Plant in Selenium-Mine Drainage Area in Enshi, China. *PLoS ONE*, **8**, e65615. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0065615>
- [17] 高柱, 蔡荟梅, 彭传燧, 董阳阳. 富硒茶叶中硒的赋存形态研究[J]. 中国食物与营养, 2014, 20(1): 31-33.
- [18] 谢娟平. 紫阳富硒茶中硒的赋存形态及浸出率研究[J]. 食品研究与开发, 2016, 37(9): 156-159.
- [19] 田鄂, 周灵. 恩施富硒茶有机硒含量与硒溶出率测定[J]. 农业与技术, 2014, 34(12): 5-7.
- [20] 陈永波, 刘淑琴, 王衣玲, 黄光昱, 胡百顺, 牟敏, 秦邦. 富硒茶中硒的浸出率及有效性评价[J]. 微量元素与健康研究, 2016, 33(5): 46-47.
- [21] 章发盛. 人工增硒和天然富硒茶叶有机硒含量与硒溶出率比较研究[J]. 农业与技术, 2017, 37(23): 16-17.
- [22] 中华全国供销合作总社. GH/T1090-2014 富硒茶[S]. 2014.
- [23] 中华人民共和国卫生部. GB2762-2012 食品安全国家标准食品中污染物限量[S]. 2012.
- [24] 秦昉. 植物中有机硒含量的测定[J]. 无锡轻工大学学报, 1998, 17(4): 76-79.
- [25] 孙新涛, 马往校, 张双隽. 食品中有机硒的测定方法的研究[J]. 陕西农业科学, 2014, 60(2): 35-37.
- [26] 中华人民共和国国家卫生与计划生育委员会/国家食品药品监督管理总局. GB2762-2017 食品安全国家标准食品中污染物限量[S]. 2017.
- [27] 徐庆国, 刘红梅, 黄丰. 我国富硒农产品开发与推广的探讨[J]. 作物研究, 2013, 27(5): 461-464.
- [28] 管曦, 杨江帆, 谢向英, 林畅, 李静芸. 基于 CKB 数据的中国茶叶消费行为研究[J]. 茶叶科学, 2018, 38(3): 287-295.
- [29] 刘铁兵, 屠海云, 陈美春, 翁昆, 郭小青, 吕敏媛, 张贤忠. 茶叶中有机硒的检测方法研究[J]. 浙江科技学院学报, 2013, 25(5): 373-379.
- [30] 中华人民共和国卫生部/中国国家标准化管理委员会. GB2762-2005 食品中污染物限量[S]. 2005.

- [31] 中华人民共和国农业部. NY/T600-2002 富硒茶[S]. 2002.
- [32] 程义勇. 《中国居民膳食营养素参考摄入量》2013 修订版简介[J]. 营养学报, 2014, 36(4): 313-317.
- [33] 陈春秀, 戴媛媛, 贾磊, 孙学亮, 董玉波. 不同形态硒在水产养殖中的生物利用和毒性研究进展[J]. 海洋湖沼通报, 2018(1): 96-102.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2166-613X, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: hjfn@s@hanspub.org