

# 富硒茶叶中硒的溶出特征\*

陈英贺, 缪德仁, 肖涵\*\*

(昆明学院 化学化工学院, 云南 昆明 650214)

**[摘要]** 采用纯水浸泡方法研究了富硒茶叶中硒的可浸出特征, 电热板消解-ICP-MS 对不同浸泡温度及浸泡时间下富硒茶(大叶种绿茶、大叶种黄茶和小叶种绿茶)中硒的溶出特性进行了研究. 结果表明, 大叶种绿茶、大叶种黄茶和小叶种绿茶中硒的溶出率分别为: 13.26%、17.90%和17.10%, 溶出率较低, 严重制约着硒从茶产品到人体的传递效率; 富硒茶叶中硒的溶出率随溶出时间的增加和浸泡温度的提升而增加, 在0~30 min内, 溶出率随着时间增长持续上升, 上升速度最快的阶段为0~5 min, 其后逐渐趋缓, 当浸提时间超过60 min后, 浸出接近平衡状态; 对大叶种茶而言, 溶出温度相较于溶出时间的影响更显著, 小叶种茶则与之相反; 当浸泡温度高于25℃时, 在120 min内, 富硒小叶种茶叶中硒的溶出率随溶出时间呈对数形式增加, 相关性和拟合度优于大叶种茶叶.

**[关键词]** 硒; 富硒茶叶; 溶出特征; 大叶种茶叶

**[中图分类号]** S571.1 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1674-5639(2024)03-0051-06

**DOI:** 10.14091/j.cnki.kmxyxb.2024.03.007

硒(Se)是人体必需的微量元素, 对人体的健康发挥着不可或缺的作用<sup>[1-3]</sup>. 硒在人体中可与蛋白质(特别是酶蛋白)相结合, 进而展现出强大的抗氧化能力, 对维护人体免疫、预防癌症、延缓衰老、防治心血管疾病等方面具有显著效果<sup>[4,5]</sup>, 但其安全剂量范围较窄. 许多国家都提出了人体硒摄入量的建议标准. 部分国家不同年龄段人体的每日摄入量(Recommended Dietary Allowance, RDA)和每日最大摄入量(Upper Limit, UL)建议见表1. 然而, 硒在自然界中分布不均, 我国半数以上地区为低硒地区, 当地居民难以从日常饮食中摄取足量硒. 相对地, 我国也存在富硒地区, 如湖北恩施, 云南临沧等地. 这些地区的茶树硒富集效率高, 是补充硒元素的便利选择.

表1 部分国家和地区推荐硒的安全摄入量范围

μg/d

美国、加拿大、澳大利亚、新西兰			欧洲			中国		
年龄段	UL	RDA	年龄段	UL	RDA	年龄段	UL	RDA
婴儿(0~6月)	45	15	婴儿(0~6月)	25	10~20	婴儿(0~6月)	45	15
婴儿(7~12月)	60	20	婴儿(7~12月)	30	15~30	婴儿(7~12月)	60	20
儿童(1~3岁)	90	20	儿童(1~3岁)	60	20	幼儿(1~3岁)	90	20
儿童(4~8岁)	150	30	儿童(4~6岁)	01	30	儿童(4~6岁)	120	25
儿童(9~13岁)	280	40	儿童(7~10岁)	015	40	儿童(7~9岁)	150	30
青少年(14~18岁)	400	55	青少年(11~14岁)	03	50	儿童(10~12岁)	200	35
成人	400	55	15岁及以上	03	55	青少年(13~15岁)	250	40
						16岁及以上	400	55

\* [收稿日期] 2024-05-11

[作者简介] 陈英贺, 男, 黑龙江哈尔滨人, 昆明学院在读硕士研究生, 研究方向为有机资源开发及利用.

\*\* [通信作者] 肖涵, 女, 云南大理人, 昆明学院副教授, 博士, 研究方向为环境分析和食品分析, E-mail: 1565173587@qq.com.

[基金项目] 国家自然科学基金项目(31960057, 32360375).

富硒茶因其作为功能性食品补充剂而引起了人们的广泛关注<sup>[6]</sup>。茶树具有很强的硒积累能力,并能有效地将无机形式的硒转化为更安全、生物利用度更高的有机化合物(如硒氨基酸、硒蛋白、硒多糖和硒多酚)。饮用茶汤依然是食用茶叶的主要方式。显然,茶叶中硒的可溶出性(溶出效率)决定了硒从茶产品到人体的传递效率。研究<sup>[7]</sup>表明,茶叶中的硒主要以茶蛋白或络合状态赋存,难于浸提,其水可溶出率通常仅为总量的1/3。

茶叶中硒溶出受众多因素干扰,就加工方式而言,不同加工工艺茶叶总溶出率差异较大(6%~70%)<sup>[8,9]</sup>。王艳树等<sup>[10]</sup>研究表明,红茶、乌龙茶由于加工过程中揉捻破坏严重,溶出率达到峰值时间高于绿茶;周琼等<sup>[11]</sup>研究表明,袋泡茶虽茶叶粉碎程度高,但由于包装材料的影响,溶出过程中茶叶的浸润度不足,首次溶出率不高(约30%)。就冲泡条件而言,茶叶中硒的大部分可在10 min内被溶出,多次冲泡时,前3次溶出率最高,冲泡温度、时间是影响溶出的主要因素<sup>[12,13]</sup>。现有研究尚未涉及茶叶原料来源对硒溶出特性的影响,且目前鲜有针对不同种属原料(如大叶种茶和小叶种茶)茶叶中硒的溶出特性方面的研究。基于此,本文拟以大叶种富硒茶(绿茶和黄茶)和小叶种富硒茶(绿茶)为研究对象,对比研究不同浸泡时间和浸泡温度下两者硒的溶出特征,以期对富硒茶叶的冲泡方式提供科学依据。

## 1 方法与材料

### 1.1 供试茶叶样品的选择

分别选取云南临沧市和云南普洱市所产的富硒大叶种茶叶为大叶种茶叶样品,且所采样品嫩度基本一致(一芽、二至三叶)。通过“市购”方式获取湖北恩施的富硒茶叶为小叶种茶叶样品。供试茶叶样品的基本信息汇总于表2之中。

表2 供试茶叶样品的基本信息

来源	茶叶类型	Se含量/( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )
云南临沧	大叶种绿茶	318
湖北恩施	小叶种绿茶	297
云南普洱	大叶种黄茶	528

### 1.2 硒溶出试验

为保证受试样品浸泡时分散性和比表面积一致,所有样品均低温干燥(45℃)并研磨至60目。

分别称取2.000 g处理好的茶叶样品于100 mL聚乙烯离心管中,加入50 mL不同温度(4, 25, 50, 70, 80, 94℃)的超纯水慢速(20 r/min)搅拌浸泡,并分别于不同时间(0.5, 1, 5, 10, 30, 60, 120 min)抽提溶出液,并冷却至室温。

吸取冷却后的浸提液10.0 mL于150 mL锥形瓶中,加入5~8 mL浓硝酸(优级纯),过氧化氢(优级纯)辅助下电热板热消解至透明,挥干消解液至3~5 mL,转移并定容至10.0 mL,采用ICP-MS测定消解液硒含量(仪器工作条件见表3)。每一试验平行3次,同时加带空白。

表3 ICP-MS仪器测定的条件

指标名称	参数	指标名称	参数
RF射频功率	1 550 W	雾化室温度	3℃
等离子体气体流量	14 L/min	蠕动泵	90 r/min
载气流量	0.8 L/min	样品提取速率	0.5 mL/min
补偿气流量	1.05 L/min	积分时间	0.02 s
CCT氦气流量	1.4 L/min	数据采集方式	跳峰
雾化器	MicroMist(双通道)	提取透镜1	-37 V
RF功率	1 550 W	提取透镜2	-200 V
RF匹配	18 W	Omega偏转电压	-120 V
采样深度	7~8 mm	Omega透镜电压	64 V
载气	11~12 L/min	Q1入口	-1 V

续表 3

指标名称	参数	指标名称	参数
雾化室温度	2 ℃	碰撞/反应气	H <sub>2</sub>
碰撞池聚焦	-2 V	碰撞/反应气流速	6 mL/min
碰撞池入口	-50 V	Deflect	-5 V
碰撞池出口	-68 V	Plate Bias	-60 V

## 2 结果与讨论

### 2.1 茶叶中硒单次冲泡溶出特征

茶叶中矿质元素溶出率的高低受茶叶中矿质元素的含量、赋存形态、茶叶嫩度、破碎程度和冲泡方式等多种因素的影响, 且浸泡时间和浸泡温度的影响最为强烈<sup>[7,14]</sup>. 多数研究采用茶水质量比为 1: (25 ~ 150)、水温 85 ~ 95 ℃、5 min (或 3 ~ 10 次) 或“一锅煮”的方式长时间浸泡<sup>[11,14]</sup>. 考虑到国人的冲泡习惯, 本研究选取茶水比为 1:25、加入沸水一次浸泡 5 min 的方式对富硒茶叶中硒的溶出特性进行研究.

结果表明, 大叶种绿茶、大叶种黄茶和小叶种绿茶单次沸水浸泡, 硒的溶出率分别为: 13.26%、17.90% 和 17.10%, 与黄琳艳<sup>[8]</sup>的研究结论基本一致 (茶叶中硒的溶出率在 6% ~ 70% 之间), 但远低于章发盛<sup>[7]</sup>和周琼等<sup>[11]</sup>所报道的研究结论 (硒的首次溶出率在 30% 左右). 浸泡 5 min 时, 大叶种黄茶的溶出率 (17.90%) 高于大叶种绿茶 (13.26%), 与小叶种绿茶相近 (17.1%). 大叶种茶叶上表皮、下表皮、栅栏组织和海绵组织均较厚, 冲泡中溶胀不充分, 导致其单次溶出率低于小叶种绿茶, 而黄茶揉捻和轻度发酵工艺破坏了细胞壁的完整性, 有助于硒元素的快速溶出, 此结果与王艳树等<sup>[10]</sup>研究一致.

张柳叶等<sup>[15]</sup>对不同粒径大叶种茶叶中矿质元素的溶出特性进行了研究, 结果表明, 部分矿质元素 (Al、Mn、Cu、Ni 和 Ge) 的溶出率随茶叶粒径的减小而增大, 而部分矿质元素 (Cr) 的溶出率则受粒径变化的影响较小. 由于本研究聚焦于不同品种茶叶中硒的溶出特征, 因此并未开展粒径对硒溶出率的影响方面的试验. 总体而言, 不同品种茶叶中硒的溶出率较低 (13% ~ 18%), 严重制约着硒从茶产品到人体的传递效率.

### 2.2 茶叶中硒的溶出率随浸泡温度和时间的变化规律

供试茶叶中硒的溶出率随浸泡温度和时间的变化规律试验结果汇总于表 4 之中.

表 4 富硒茶叶中硒的溶出率随浸泡温度和时间的变化

茶叶类型	浸泡时间/min	不同温度下的溶出率/%					
		4 ℃	25 ℃	50 ℃	70 ℃	80 ℃	94 ℃
大叶种绿茶	0.5	3.14	4.85	6.47	10.44	10.97	11.02
	1	3.42	4.77	10.05	12.24	13.26	13.59
	5	5.97	8.29	9.63	12.78	12.70	13.26
	10	8.16	8.64	11.56	12.07	14.14	18.32
	30	6.70	8.19	12.79	13.08	16.74	17.89
	60	6.78	7.22	12.40	13.89	16.24	18.69
	120	6.61	7.59	13.12	14.36	18.36	18.56
大叶种黄茶	0.5	1.89	7.40	10.21	12.32	12.46	12.48
	1	3.16	4.23	10.87	12.29	14.53	15.42
	5	4.52	8.21	11.30	12.75	13.00	17.90
	10	5.52	10.32	12.55	16.00	17.05	17.43
	30	6.11	9.37	14.57	15.32	19.07	15.82
	60	5.91	9.71	13.35	12.06	16.40	15.13
	120	6.22	9.26	13.84	16.54	18.38	18.70

续表4

茶叶类型	浸泡时间/min	不同温度下的溶出率/%					
		4℃	25℃	50℃	70℃	80℃	94℃
小叶种绿茶	0.5	10.07	10.08	11.59	11.40	12.33	11.98
	1	10.43	11.67	11.95	12.03	13.43	14.34
	5	10.12	12.84	15.59	16.14	17.33	17.10
	10	13.00	14.68	15.86	17.63	18.12	19.57
	30	16.48	16.54	16.09	18.44	20.18	19.27
	60	18.57	18.27	17.12	18.94	22.23	20.16
	120	18.76	18.94	18.88	20.90	22.57	24.18

注：试验条件下，沸水温度实测为 $(94 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 。

所有茶样体现了一致的溶出特征：就浸提水温而言，浸泡温度正向促进了茶叶中硒的溶出，即一定时间内，溶出率随温度的升高而增加。就浸提时间而言，0.5 min内，茶叶中（大叶种和小叶种）硒的溶出率均低于12%，并在5 min内迅速得以提高。此后，随着时间的延长，硒的溶出率持续增加，但增幅趋于平缓；浸泡时间超过60 min后，浸泡时间对溶出率的影响微弱，浸出接近平衡状态，达到饱和点。

大叶种茶硒的溶出率与小叶种茶有明显差异：大叶种茶叶中硒的溶出率（低于20%，最高仅达18.7%）低于小叶种茶硒溶出率（高于20%，最高达24.18%）。大叶种茶样“溶出温度-溶出率”系列曲线更为接近，曲率更高，“溶出时间-溶出率”系列曲线相对分散，说明对大叶种茶而言，溶出时长的影响不如溶出温度的影响高。小叶种茶样“溶出时间-溶出率”系列曲线更为接近，曲率更高，说明对于小叶种茶而言，溶出温度的影响小于溶出时间。考虑到茶样经过同样的研磨和过筛程序，其粒径相似，大叶种茶样和小叶种茶样溶出特征的差异可能是因为大叶种茶细胞大，其上表皮、下表皮、栅栏组织和海绵组织均较厚<sup>[16]</sup>，需要高温加速水分子进入茶叶颗粒，溶胀海绵组织，从而加速硒溶出。各时间点大叶种绿茶硒溶出率未见显著高于小叶种绿茶，与已有研究结论<sup>[17]</sup>，大叶种茶一旦泡发后可溶出物要高于小叶种不同。就加工方式而言，高温、长时间浸泡条件下，大叶种黄茶的硒溶出率高于大叶种绿茶，可能是揉捻加工时释出的细胞液中硒元素，在后期轻度发酵过程中与蛋白质、多糖等大分子有机物结合，在低温或短时间浸泡条件下难以充分释出。

为进一步考察不同浸泡温度下，浸泡时间对富硒茶叶中硒溶出率的影响，本研究对不同温度下，溶出率与浸泡时间趋势线相关关系进行拟合，所得结果汇总于表5之中。

表5 不同温度下茶叶中硒的溶出率与浸泡时间之间的相关关系

茶叶类型	浸泡温度/℃	拟合方程	相关系数( $R^2$ )
大叶种绿茶	4	$y = 0.72\ln(x) + 4.24$	0.624
	25	$y = 0.55\ln(x) + 5.86$	0.485
	50	$y = 1.1\ln(x) + 8.55$	0.829
	70	$y = 0.57\ln(x) + 11.4$	0.822
	80	$y = 1.18\ln(x) + 12.0$	0.881
	94	$y = 1.29\ln(x) + 13.7$	0.775
大叶种黄茶	4	$y = 0.76\ln(x) + 3.04$	0.911
	25	$y = 0.72\ln(x) + 6.75$	0.512
	50	$y = 0.73\ln(x) + 10.7$	0.843
	70	$y = 0.56\ln(x) + 12.6$	0.337
	80	$y = 1.02\ln(x) + 13.6$	0.669
	94	$y = 0.73\ln(x) + 13.8$	0.472

续表 5

茶叶类型	浸泡温度/℃	拟合方程	相关系数( $R^2$ )
小叶种绿茶	4	$y = 1.79\ln(x) + 9.9$	0.867
	25	$y = 1.62\ln(x) + 11.1$	0.979
	50	$y = 1.25\ln(x) + 12.5$	0.939
	70	$y = 1.71\ln(x) + 12.7$	0.967
	80	$y = 1.95\ln(x) + 13.7$	0.991
	94	$y = 1.89\ln(x) + 13.9$	0.926

注:  $y$  为溶出率 (%),  $x$  为溶出时间 (min).

拟合结果表明, 当浸泡温度高于 25 ℃ 时, 120 min 内富硒小叶种茶叶中硒的溶出率随溶出时间呈对数形式增加, 相关性和拟合度优于大叶种茶叶. 与小叶种茶叶相比, 大叶种茶叶片呼吸作用强烈, 根系发达深入, 根际细胞受表土硒影响较小, 对人为富硒过程响应较为迟缓<sup>[17]</sup>, 这就可能导致硒在大叶种茶叶中的浸出率、形态分布与小叶种之间存在着较大的差别.

为了对饮用富硒茶的安全性进行探讨, 本研究参考各国所推荐的硒每日摄入量 (表 5), 采用本研究所获得的最高溶出率的极端条件, 在不考虑其他饮食摄入硒的情况下, 成人以富硒茶补硒所需摄入量, 所得结果列于表 6 之中.

表 6 成人每日达正常补硒和硒毒害所饮用的茶叶量

茶叶类型	Se 含量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$	最高溶出率/%	补硒需饮用的茶叶量/g	
			推荐摄入量	毒害摄入量
大叶种绿茶	318	18.69	926	6 731
小叶种绿茶	297	24.18	766	5 567
大叶种黄茶	528	18.70	557	4 052

计算结果表明, 即使饮用本研究所采用的大叶种黄茶样品, 在最高溶出率的条件下, 成人每日需饮用 557 g 茶叶溶出的茶汤方可满足人体日常补硒之要求. 只有当成人每日饮用超过 4 052 g 茶叶溶出的茶汤, 方可造成硒中毒, 显然, 该饮茶量已远超成人正常饮茶的习惯 (4 ~ 10 g/d). 由此可见, 饮用富硒茶进行补硒安全性较高.

### 3 结论

通过以上研究, 可以得到如下结论:

- 1) 尽管样品茶叶已达到富硒标准, 但各样品茶叶中硒的溶出率较低 (13% ~ 18%), 严重制约着硒从茶产品到人体的传递效率.
- 2) 硒在大叶种茶叶中的溶出率要略低于小叶种茶叶, 揉捻发酵等产生细胞破坏的加工工艺能有效提高茶叶硒溶出率.
- 3) 茶叶中硒的溶出率随溶出时间的增加和浸泡温度的提升而逐渐增加. 对大叶种茶中硒的溶出而言, 浸泡温度的影响高于浸泡时间, 小叶种茶则相反.
- 4) 饮用富硒茶补硒安全性较高, 富硒茶可作为长期、方便的膳食来源.

### [参考文献]

- [1] 张浩, 刘本国, 王猷胜, 等. 中国富硒茶的研究进展与展望 [J]. 茶叶通讯, 2023, 50 (1): 13-23.
- [2] YANG J, ZHANG H, CHANG Y. Research on strategies for the development of selenium-enriched tea in ankang city of shaanxi province in the context of targeted poverty alleviation [J]. Asian Agricultural Research, 2021, 12 (5): 7-10.
- [3] RAYMAN M P. Food-chain selenium and human health; emphasis on intake [J]. British Journal of Nutrition, 2008, 100 (2): 254-268.

- [4] RAYMAN M P. Selenium and human health [J]. *The Lancet*, 2012, 379 (9822): 1256-1268.
- [5] GENCHI G, LAURIA G, CATALANO A, et al. Biological activity of selenium and its impact on human health [J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2023, 24 (3): 2633.
- [6] WANG K, FANG Q, HE P, et al. Unveiling the potential of selenium-enriched tea: Compositional profiles, physiological activities, and health benefits [J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2024, 145: 104356.
- [7] 章发盛, 石艳. 天然富硒茶和人工增硒茶硒溶出率比较分析及饮用安全性评价 [J]. *现代食品*, 2017 (15): 101-104.
- [8] 黄琳艳, 李义, 石富国, 等. 凤冈锌硒茶中硒元素在大鼠体内组织中分布研究 [J]. *现代医药卫生*, 2019, 35 (3): 332-335.
- [9] 陈玉真, 单睿阳, 王峰, 等. 天然硒在茶园土壤-茶树-茶汤中吸收转运特征 [J]. *茶叶学报*, 2019, 60 (3): 106-113.
- [10] 王艳树, 贺海云, 斯琴朝克图, 等. 红茶、青茶和绿茶茶汤中硒溶出动态特性研究 [J]. *食品研究与开发*, 2022, 43 (15): 55-60.
- [11] 周琼, 蒲娜. 袋泡富硒绿茶的硒浸出率及影响因素探究 [J]. *湖北农业科学*, 2020, 59 (20): 145-149.
- [12] 祁菊芳. 天然富硒苦荞茶硒溶出特征及不同水质对茶汤品质影响 [D]. 银川: 宁夏大学硕士学位论文, 2024.
- [13] 唐宁, 杨永贵, 熊嘉成, 等. 菊花茶中重金属和微量元素溶出特性研究 [EB/OL]. (2024-02-23) [2024-05-10]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.6005.06.20240222.0859.002.html>.
- [14] 郑宏彬. 恩施富硒茶中硒的溶出特征及生物活性研究 [D]. 武汉: 华中农业大学硕士学位论文, 2018.
- [15] 张柳叶, 侯顺, 肖涵, 等. 不同粒径大叶种茶叶中矿质元素的溶出特性 [J]. *昆明学院学报*, 2023, 45 (6): 38-43.
- [16] 李崇兴. 基于形态鉴定及叶片解剖结构对云南白莺山古茶树资源的聚类分析 [C]//云南省科学技术协会, 中共普洱市委, 普洱市人民政府. 第七届云南省科协学术年会论文集(专题一): 科普助力精准扶贫. 普洱: 普洱市人民政府, 2017: 562-574.
- [17] 王丹. 云南大叶种茶中亲水性成分分析方法与鲜甜滋味特点研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学硕士学位论文, 2022.

## Dissolution Characteristics of Selenium in Selenium-Enriched Tea Leaves

CHEN Yinghe, MIAO Deren, XIAO Han

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Kunming University, Kunming, Yunnan, China 650214)

**Abstract:** The leachable characteristics of selenium in selenium-enriched tea leaves were investigated by pure water immersion method, and the dissolution characteristics of Se in selenium-enriched teas (large-leafed green tea, large-leafed yellow tea and small-leafed green tea) were investigated by electrothermal plate ablation-ICP-MS with different immersion temperatures and immersion times, with a view to providing a basis for the nutritional value of selenium-enriched teas for human beings. The results showed that the dissolution rates of Se in large-leaf green tea, large-leaf yellow tea and small-leaf green tea were 13.26%, 17.90% and 17.10%, respectively, and the dissolution rates were low, which seriously restricted the efficiency of selenium transfer from tea products to the human body; the dissolution rate of Se in selenium-enriched tea increased gradually with the increase of the time of dissolution and the elevation of the infusion temperature, and the rate of dissolution in the range of 0-30 min increased continuously with the growth of time, and the fastest rate of rise was in the range of 0-30 min and the rate of increase was in the range of 0-30 min and the rate of dissolution in the range of 0-30 min. continued to rise, the fastest rate of increase in the stage of 0-5 min, followed by a gradual slowdown, when the extraction time of more than 60min, the leaching is close to the equilibrium state; for the large-leafed species of tea, the dissolution temperature is more significant in comparison with the effect of the dissolution time, and the small-leafed species of tea is the opposite of it; when the steeping temperature is higher than 25 °C, within 120 min, the dissolution rate of selenium in selenium-enriched small-leafed species of tea leaves with the dissolution time showed a increased logarithmically, and the correlation and fit were better than that of the large-leafed tea leaves.

**Key words:** selenium; selenium-enriched tea; dissolution characteristics; large-leaf tea

(责任编辑: 陈伟超)