

## 茶叶中重金属检测的质量控制及标准物质研究进展

段凤敏<sup>1</sup>, 孙力元<sup>1</sup>, 保志娟<sup>2\*</sup>

(1. 云南省计量测试技术研究院, 云南昆明 650228; 2. 云南农业大学烟草学院, 云南昆明 650201)

**摘要** 综述了茶叶中重金属的检测方法如光谱分析法、液相色谱法、试纸快速检测法等的研究进展, 重点着眼于检测过程中的内部质量控制措施, 介绍了茶叶标准物质的研究进展, 并对茶叶标准物质的发展前景进行了展望。

**关键词** 茶叶; 重金属; 质量控制; 检测方法; 标准物质

中图分类号 TS 272.7 文献标识码 A

文章编号 0517-6611(2020)23-0031-04

doi: 10.3969/j.issn.0517-6611.2020.23.008

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



### Research Progress of Quality Control of Heavy Metal Detection and Reference Materials in Tea

DUAN Feng-min<sup>1</sup>, SUN Li-yuan<sup>1</sup>, BAO Zhi-juan<sup>2</sup> (1. Yunnan Institute of Measuring and Testing Technology, Kunming, Yunnan 650228; 2. College of Tobacco Science, Yunnan Agricultural University, Kunming, Yunnan 650201)

**Abstract** This review summarized the research progress of heavy metal detection methods in tea, such as spectroscopic analysis, liquid chromatography and rapid test strip test methods. It focused on the internal quality control measures in the detection process, and introduced the research progress of tea reference materials. The prospects for the development of tea reference materials were prospected.

**Key words** Tea; Heavy metal; Quality control; Detection method; Reference material

随着城市化、工业化、汽车尾气排放以及农业的集约化经营, 重金属污染已经成为环境和农业研究亟需解决的问题之一。根据 2014 年全国土壤污染调查公报显示, 我国耕地镉、汞、砷、铜、铅、铬、锌、镍的污染物点位超标率分别为 7.0%、1.6%、2.7%、2.1%、1.5%、1.1%、0.9%、4.8%<sup>[1]</sup>。重金属可以通过土壤、大气沉积、降雨和灌溉等方式进入农作物生长环境, 影响植物的正常生理活动及生长发育, 最终影响植株的产量和品质<sup>[2]</sup>。在植物体内, 重金属逐渐聚集, 浓度不断提高, 在很长时间不被微生物所分解, 并通过食物链富集到各生物群体, 从而危害人体健康<sup>[3]</sup>。重金属进入人体后, 能与蛋白质和酶等发生强烈的相互作用, 使其失去活性, 也能在人体的某些器官中累积, 造成慢性中毒, 如水俣病、儿童血铅超标等事件。因此, 人们对重金属离子污染引起的生态危机和生态后果予以高度重视。

茶叶是世界三大天然饮料之一, 而中国是世界茶叶的发源地, 茶叶生产和出口的大国。茶叶是我国非常重要的农产品, 据中国茶叶流通协会关于《2019 中国茶叶消费市场报告》<sup>[4]</sup> 统计, 2018 年国内茶叶内销量达 191.05 万 t, 茶叶市场内销额达 2 661 亿元, 特别是近年来人们对健康生活的重视, 茶叶因其抗氧化、抗衰老、降脂、减肥等显著的保健功能, 得到越来越多消费者的认可, 人们对茶叶产品质量的要求也越来越高。通常情况下, 茶叶中重金属的检测一般都是痕量级的, 检测过程中需要根据被测元素的特点, 选择适宜的前处理方式和检测方法, 考虑方法检出限、精密性、回收率等要求, 采用合适的质量控制措施, 方能确保检测结果的准确、可信, 为茶叶产品质量控制、消费者健康安全提供有意义的指导。对此, 笔者综述了茶叶常见重金属检测的方法, 重

点着眼于茶叶重金属检测过程中质量控制方法, 并列出了目前茶叶类标准物质的研制情况, 以期对茶叶中重金属检测工作提供有价值的指导。

#### 1 茶叶中重金属检测限量及方法标准

目前涉及到茶叶重金属有害物质的限量标准主要是食品安全国家标准 GB 2762—2017《食品中污染物限量》<sup>[5]</sup> 及农业部标准 NY 659—2003《茶叶中铬、镉、汞、砷及氯化物限量》<sup>[6]</sup>、NY/T 288—2018《绿色食品 茶叶》<sup>[7]</sup>, 涉及的重金属限量分别为铅 5.0 mg/kg、铬 5.0 mg/kg、镉 1.0 mg/kg、汞 0.3 mg/kg、砷 2.0 mg/kg、铜 30.0 mg/kg。涉及茶叶重金属检测方法的标准主要是 GB 5009.268—2016《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》<sup>[8]</sup> 和 GB/T 30376—2013《茶叶中铁、锰、铜、锌、钙、镁、钾、钠、磷、硫的测定——电感耦合等离子体原子发射光谱法》<sup>[9]</sup>, 2 个标准采用的方法主要是电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法和电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)。

#### 2 茶叶中重金属检测方法及应用

**2.1 样品的前处理** 元素前处理的传统方法为干灰化法和湿法消解法 2 种<sup>[10]</sup>。干灰化法是将有机物在高温下灼烧, 剩下的灰分用稀酸溶解; 这种方法操作简便, 但是时间长, 且铅、汞、砷等元素在高温下易损失。湿法消解是使用浓酸分解有机物, 这种方法比较温和, 但酸用量较大, 样品的空白值比较高。故很多研究者进行了方法改进, 现在重金属前处理比较常用的方法是微波消解法<sup>[11]</sup>, 也有研究采用酸提取法、悬浮液直接进样法<sup>[12]</sup>、超声辅助液相萃取法<sup>[13]</sup>、金属有机骨架固相萃取法<sup>[14]</sup>等进行处理。

#### 2.2 样品的检测方法

**2.2.1 原子光谱法。**目前茶叶中重金属元素的检测方法有多种, 但是原子光谱和质谱法仍然是首选<sup>[15-16]</sup>。原子吸收光谱法(AAS)、原子荧光光谱法(AFS)、电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)都属于原子光谱分析法。原子吸收

**基金项目** 国家质检总局科技计划项目(2017QK191); 云南农业大学大学生科技创新创业训练计划项目(2018-180)。

**作者简介** 段凤敏(1978—), 女, 云南凤庆人, 高级工程师, 硕士, 从事化学计量及标准物质研究。\* 通信作者, 副教授, 博士, 硕士生导师, 从事化学计量及标准物质研究。

**收稿日期** 2020-04-26

光谱法按照原子化器的不同又可以分为火焰原子化法 (FAAS)<sup>[17]</sup> 和石墨炉原子化法 (GFAAS)<sup>[18-19]</sup>, 常用于检测铅、镉、铬、铜等元素。不同的茶叶品种、不同的前处理方法和仪器条件的细微差别, 都可能导致测定结果差别较大。吴爱美<sup>[20]</sup> 采用石墨炉原子吸收光谱法测定茶叶中铅、铬、镉元素, 结果表明, 茶叶样品中铅含量为 0.072 4~4.896 0 mg/kg, 铬含量为 0.709~2.489 mg/kg, 镉含量为 0.025~0.357 mg/kg。Gomes 等<sup>[21]</sup> 用火焰原子化法和发射光谱测定了茶叶样品中的 8 种金属元素 (钙、铜、铁、镁、锰、锌、钠和钾), 测定结果符合不确定度要求。

原子荧光光谱法是利用金属元素被还原为氢化物后, 进入原子化器中分解为原子态, 在相应的空心阴极灯的激光照射下产生荧光, 测量待测元素激发后荧光强度进行定量分析的方法。原子荧光光谱法常用于检测砷、汞等元素。刘凡等<sup>[22]</sup> 采用原子荧光光谱法测定了原料茶叶样本中砷、汞的含量, 检测结果显示, 所采集的 46 个茶叶原料样本中砷含量为 0.35~2.03 mg/kg, 汞含量为 0.013~0.100 mg/kg, 有个别样本的砷含量超标。

原子发射光谱法 (AES) 具有灵敏度高、测定速度快且可同时测定多元素的优点, 尤其是结合电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-AES) 已经广泛用于多种介质中金属元素的分析。沈明丽等<sup>[23]</sup> 用 ICP-AES 法测定了 13 种茶叶样品及国家标样 (GBW 10052 绿茶) 中的钙、镁、铜、锌等 9 种元素。李玉红等<sup>[24]</sup> 用 ICP-AES 法同时测定茶叶中镉、铜、锌、砷、

镓、铅、钛等共 23 种元素含量, 测定结果 RSD 为 0.24% (Co)~6.59% (K), 该方法能够满足分析要求, 但从试验数据可以看出, 试验茶叶样品中的砷、铬和铅元素含量均超出食品安全国家标准和行业标准限量要求。Ghuniem 等<sup>[25]</sup> 用 ICP-AES 法重点分析红、黑、绿茶叶中的铅、镉、铬等元素, 测定结果符合不确定度要求。

**2.2.2 电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS)。**由于检出限低、精密度高、检测速度快, 并可以实现多元素同时测定, 电感耦合等离子体质谱法已经成为痕量元素的主要分析方法。董瑞等<sup>[26]</sup> 用该方法测定了茶叶中的铅、砷、铬和镉 4 种元素, 检出限均可达到 0.005 mg/kg。刘文政等<sup>[27]</sup> 采用此法对市售茶叶中的铅、镉、铬、铜、砷等 10 种金属元素进行了测定, 检出限为 0.41~1.28  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 加标回收率为 90.2%~106.8%。也有研究者利用同位素稀释与 ICP-MS 联用测定茶叶中的铅, 提高了方法的准确度和精密度<sup>[28]</sup>。由于电感耦合等离子体质谱法的优越性能, 与液相色谱、离子色谱能技术联用后可以实现茶叶中金属元素的形态分析<sup>[29-30]</sup>。

从上述光谱检测方法在茶叶重金属检测中的应用 (表 1) 可以看出, 越是精密仪器, 或者越是痕量检测, 试验设计越需要考虑多种质量控制措施, 如配制标准曲线, 研究试验精密度和加标回收率, 采用内标溶液、调谐液等方式, 标准物质验证环节等, 通过上述质控措施和验证方法, 为试验数据的准确性和真实性提供了进一步的佐证。

表 1 光谱分析法在茶叶重金属检测中的应用

Table 1 Application of spectral analysis in the detection of heavy metals in tea

样本资料 Data of sample	检测方法 Detection method	检测元素 Detection element	前处理方法 Pre-treatment	质控措施 Quality control measures		验证方法 Verification method	参考文献 Reference
				标准溶液 Standard solution	其他 Other		
陕西毛尖、炒青茶叶 Shaanxi Maojian, fried green tea leaves	GFAAS	Pb、Cr、Cd、	微波消解	Pb、Cd、Cr 标准溶液	精密度 1.466%~3.515%, 回收率 82.36%~105.51%	—	[31]
陕南市售 Commercially available in southern Shaanxi	AFS ICP-AES	As、Hg Cd、Cu、As、Pb、Cr	微波消解	As、Hg 标准溶液 元素标准储备液	精密度 1.05%~6.59%, 回收率 94.6%~105.3%	茶叶标准样品 GBW 07605	[24]
贵州采集样品 Collected samples in Guizhou	ICP-AES	Pb、As、Cd、Cr	微波消解	标准物质 (国家有色金属及电子材料分析测试中心)	精密度 4.6%~6.7%, 回收率 87.8%~105.5%	绿茶标准物质 GBW 10052	[32]
贵州黔南地区绿茶茶样 Green tea in Qiannan area of Guizhou	ICP-MS	Cd、Cr、Cu、Pb、As	微波消解	Cd、Cr、Cu、Pb、As 单元素溶液标准物质 (国家有色金属及电子材料分析测试中心)	精密度 1.9%~7.2%, 加标回收率 90.2%~106.8%, 质谱调谐液、内标物	茶叶标准物质 GBW 10016 (国家标准物质中心)	[28]
市售银针、铁观音、大红袍、普洱和台湾高山茶 Commercially available silver needle, Tieguanyin, Dahongpao, Pu'er and Taiwan high mountain tea	ICP-MS	As、Cd、Cr、Cu、Pb	微波消解	多元素标准储备液 (美国 SPEX 公司)	精密度 1.5%~8.9%	绿茶标准物质 GBW 10052 (中国地球物理地球化学勘查研究所)	[33]

**2.2.3 液相色谱法与电化学法。**随着色谱技术的发展, HPLC 法也被证实可用于无机元素的分析。苏新国等<sup>[34]</sup> 采

用四-(对氨基苯基)-吡啶 (T4-APP) 柱前衍生结合高效液相色谱法对比了 4 种凤凰单枞乌龙茶及其茶汤中铜、镍、锡、

铅、镉、汞的含量,结果表明,低山区茶叶在冲泡过程中有 4.19  $\mu\text{g/g}$  的铅存在于茶汤,虽然低于国家卫生标准的 5.0  $\mu\text{g/g}$ ,但其饮用安全性仍值得重视。李培等<sup>[35]</sup>利用同位素镱阳极溶出伏安法测定茶叶样品中铅元素含量,并与国标方法的测定结果比较,发现 2 种方法的测定结果相关系数  $r=0.9979$ ,结果密切相关。方波阳极溶出伏安法是测定痕量金属离子的一种高灵敏度方法, Melucci 等<sup>[36]</sup>用该法测量了茶叶中的汞、铜、铅、镉和锌,并用标准物质菠菜叶 NIST-SRM 1570a、番茄叶 NIST-SRM 1573a 和苹果叶 NIST-SRM 1515 进行了验证,验证结果符合要求。

**2.2.4 茶叶重金属的快速测定法。**除了上述方法外,茶叶中重金属的快速测量法还有试纸法、能量色散 X 射线荧光光谱法(EDXRF)和激光诱导击穿光谱技术(LIBS)等。周睿璐等<sup>[37]</sup>利用重金属与三苯甲烷类碱性染料显色反应的特征,以定量滤纸为纸基,孔雀石绿为显色剂,快速检测茶叶中铅含量,并将该试纸测定结果与分光光度法进行比较,结果大致吻合。EDXRF 是一种无损快速检测技术,因其快速、无损等优势在地质、矿产、材料等领域有较为广泛的应用。为实现茶叶中重金属污染物的快速检测,李国权等<sup>[38]</sup>采用 X 射线荧光峰值法快速无损测定茶叶中钙、镁、铁、镍、铜、锌和铅等 11 种元素的质量分数,通过不同的预处理方法,建立茶

叶的 X 射线荧光校正模型,并与电耦合等离子体发射光谱仪测量结果进行了对比,从文献资料可以看出,此项技术目前还处于研究阶段。

LIBS 法无需样品前处理,检测速度快,可多元素同时检测,还可以实现原位、远程检测,已经应用于工业生产、环境监测、食品安全等多个领域。于巧玲等<sup>[39]</sup>采用激光诱导击穿光谱快速检测茶叶中铬元素,结果表明,铬元素特征谱线位于 427.48 nm 处,强度好,适合定量分析,谱线强度和样品浓度的标准曲线方程相关系数为 0.9910。

随着检测技术的不断发展和进步,因为时限、成本、准确度等要求,快速、灵敏、无损的多元素在线检测的方法将得到进一步研究和开发,并在茶叶重金属检测方面得到进一步的推广和应用。

**2.3 云南茶叶中重金属检测的相关研究** 云南是中国茶叶的发源地,同样,电感耦合等离子体质谱法在云南茶叶中重金属检测中也得到了运用和推广,如缪德仁等<sup>[40]</sup>、颜媛等<sup>[41]</sup>、唐琦平等<sup>[42]</sup>、肖涵等<sup>[43]</sup>、瞿燕等<sup>[44]</sup>采用电感耦合等离子体质谱法分别对云南凤庆、保山、大理、临沧、德宏、红河和普洱等地不同的茶叶中不同元素含量进行测定,同时采取了系列质控措施保证了测量结果的可靠性。具体应用见表 2。

表 2 电感耦合等离子体质谱法在云南茶叶重金属检测中的应用

Table 2 Application of inductively coupled plasma mass spectrometry in heavy metal detection of Yunnan tea

样本类型 Sample type	样本来源 Sample source	检测元素 Detection element	质控措施 Quality control measure	参考文献 Reference
杀青毛茶 Kill out raw tea	云南凤庆	Cu, Pb, Zn, Cd, Cr, As	—	[40]
绿茶、红茶、普洱生茶、普洱熟茶 Green tea, black tea, raw Pu'er tea, ripe Pu'er tea	云南保山	As, Cd, Cr, Ni, Pb	多元素混合标准液 Rh, Re 内标溶液	[41]
—	云南保山、德宏、大理、临沧	Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, Ti, V, Zn	多元素混合标准溶液(美国 Agilent); 内标溶液 Rh, Re 标准溶液(国家有色金属及电子材料分析测试中心); 调谐溶液是 Li, Co, Y, Ce, Tl 混合标准溶液(美国 Agilent)	[42]
—	云南红河	V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb	多元素混合标准溶液(美国 Agilent), 调谐溶液(Li, Co, Y, Ce, Tl 混合标准溶液(美国 Agilent)), 内标溶液(Rh, Re 标准溶液)(国家有色金属及电子材料分析测试中心)	[43]
绿茶 17 种、红茶 5 种、普洱生茶 9 种、普洱熟茶 12 种 17 kinds of green tea, 5 kinds of black tea, 9 kinds of raw Pu'er tea, 12 kinds of ripe Pu'er tea	云南普洱	As, Pb, Cd, Cr, Cu	多元素混合标准溶液(美国 Agilent); 内标溶液; Rh, Re 标准溶液(国家有色金属及电子材料分析测试中心)	[44]

### 3 茶叶标准物质

如前所述,在对茶叶中的重金属检测过程中,检测方法对检测结果的影响很大,每种检测方法因其原理不同,前处理方式不同,有其最适宜的检测对象、检测范围、检出限,为确保检测结果真实、可靠,在检测过程中必须采取必要的质量控制措施来确保检测操作和活动的质量,进而确保测试数据真实、有效。

标准物质(reference material, RM)是具有一种或多种足够均匀和很好地确定了特性,用以校准测量装置、评价测量方法或给材料赋值的一种材料或物质<sup>[45]</sup>。标准物质的特

性适用于测量或标称特性检测中的预期用途<sup>[46]</sup>。标准物质作为分析测量行业中的“量具”,在校准测量仪器和装置、评价测量分析方法、测量物质或材料特性值和考核分析人员的操作技术水平,以及在生产过程中产品的质量控制等领域起着不可或缺的作用。在上述针对茶叶中重金属检测的研究中,试验设计考虑了内部质量控制措施,包括标准曲线、调谐液、试验精密度评价和加标回收试验等,部分试验还采用了标准物质验证措施进行溯源或者校准,但是由于所用的部分标准物质不是茶叶基体标准物质,因此测定的匹配程度不够好,所以检测结果的准确性和可靠性仍值得怀疑。另外,由

于茶叶基体复杂,不同品种和产区的茶叶基体效应<sup>[33]</sup>也不一致,因此,在测定茶叶重金属含量时,为消除基体效应干扰,应当尽可能保证校准曲线或标准溶液的基体与待测样品的基体相同或一致,所以茶叶基体标准物质对茶叶检测技术

的发展有着重要的影响,对茶叶检测工作过程质量控制的意义和作用突显。目前我国可以检索到的茶类基体标准物质共计2种8个,其中一级标准物质7个,二级标准物质1个,相关标准物质简要情况如表3所示。

表3 茶叶类标准物质

Table 3 Reference materials of tea leaves

标准物质编号 No. of reference materials	中文名称 Chinese name	生产单位 Manufacturer	认定元素 Identified element
GBW07605	茶叶成分分析标准物质	地球物理地球勘查研究所	银、铝、砷、钡、钙、镉、钴、铬、铈、铜、铁等50多种元素
GBW08505	茶叶成分分析标准物质	中国科学院生态环境研究中心	砷、钡、镉、铈、铜、铁、镧、锰、钠、镍、铅等23种元素
GBW08513	茶树叶片成分分析标准物质	中国科学院生态环境研究中心	砷、钡、钙、镉、铈、铜、铁、钾、镧、镁、锰、锌、溴、钴、铈、铬、汞、钨、钇、铪等31种元素
GBW10016	生物成分分析标准物质——茶叶	地球物理地球化学勘查研究所	银、铝、砷、钡、钙、镉、钴、铬、铈、铜、铁等50多种元素
GBW10052	生物成分分析标准物质(绿茶)	中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所	银、铝、砷、钡、钙、镉、钴、铬、铈、铜、铁等50多种元素
GBW08516	茶叶中氟成分分析标准物质	浙江省医学科学研究院	氟元素(64.3±5.4)μg/g
GBW10083	茶叶中农药和无机元素成分分析标准物质	中国计量科学研究院	钾、钙、磷、镁、铝、锰、铁、锌、铜、钡、镍、铅、铈、镉
GBW(E)080001	茶树叶片成分分析标准物质	中国科学院生态环境研究中心	砷、钡、溴、钙、镉、铈、钴、铬、铈、铜、铁等31种元素

从表3可以看出,面对目前我国不同品种、不同产地的茶叶产品,茶类标准物质远远不能满足我国目前茶叶产业发展和茶叶产品质量控制工作的需要,所以茶叶基体标准物质的研究应该有很大的发展空间。

#### 4 结语

不同的重金属检测方法,因其原理不同、前处理方式不同,有最适宜的检测对象、检测范围、检出限。每种检测方法有其优越性,同时也有一定的局限性,不论是现有经典的传统检测方法升级和完善,还是新型快速、现场检测方法的发展,在检测过程中必须考虑相应的质量控制措施,确保检测工作的质量,实现测试数据真实、有效。标准物质因其特定的预期用途,在未来的检测工作中将发挥越来越重要的作用。

#### 参考文献

- [1] 岳敏慧,王朋,禹明慧,等.云南地区土壤重金属污染危害及其防治措施建议[J].农业科学,2019,9(4):278-289.
- [2] SHAHID M, DUMAT C, KHALID S, et al. Foliar heavy metal uptake, toxicity and detoxification in plants; A comparison of foliar and root metal uptake[J]. Journal of hazardous materials, 2017, 325: 36-58.
- [3] MORCILLO P, ESTEBAN M Á, CUESTA A. Heavy metals produce toxicity, oxidative stress and apoptosis in the marine teleost fish SAF-1 cell line[J]. Chemosphere, 2016, 144: 225-233.
- [4] 李佳禾. 2019中国茶叶消费市场报告[J]. 茶世界, 2019(11): 43-51.
- [5] 国家卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中污染物限量: GB 2762—2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [6] 中华人民共和国农业部. 茶叶中铬、镉、汞、砷及氟化物限量: NY 659—2003[S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.
- [7] 中华人民共和国农业农村部. 绿色食品 茶叶: NY/T 288—2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2013.
- [8] 国家卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中多元素的测定: GB 5009. 268—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [9] 国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 茶叶中铁、锰、铜、锌、钙、镁、钾、钠、磷、硫的测定——电感耦合等离子体原子发射光谱法: GB/T 30376—2013[S]. 北京: 中国标准出版社, 2013.
- [10] 侯芳. 茶叶中重金属检测研究概述[J]. 洛阳理工学院学报(自然科学

版), 2010, 20(1): 14-17.

- [11] PODWIKA W, KLESZCZ K, KROŚNIAK M, et al. Copper, manganese, zinc, and cadmium in tea leaves of different types and origin[J]. Biol Trace Elem Res, 2018, 183: 389-395.
- [12] 向素雯, 刘素纯. 茶叶中重金属铅、镉的研究进展[J]. 食品工业科技, 2015, 36(15): 386-389.
- [13] HABIBIYAN A, EZODDIN M, LAMEI N, et al. Ultrasonic assisted switchable solvent based on liquid phase microextraction combined with micro sample injection flame atomic absorption spectrometry for determination of some heavy metals in water, urine and tea infusion samples[J]. Journal of molecular liquids, 2017, 242: 492-496.
- [14] WU Y Z, XU G H, WEI F D, et al. Determination of Hg (II) in tea and mushroom samples based on metal-organic frameworks as solid phase extraction sorbents[J]. Microporous and mesoporous materials, 2016, 235: 204-210.
- [15] SZYMZYCHA-MADEJA A, WELNA M, POHL P. Elemental analysis of teas and their infusions by spectrometric methods[J]. Trends in analytical chemistry, 2012, 35: 165-181.
- [16] ZHANG J, YANG R D, LI Y C, et al. Distribution, accumulation, and potential risks of heavy metals in soil and tea leaves from geologically different plantations[J/OL]. Ecotoxicology and environmental safety, 2020, 195 [2020-01-15]. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110475>.
- [17] BRZEZICHA-CIROCKA J, GREMBECKA M, SZEFER P. Monitoring of essential and heavy metals in green tea from different geographical origins[J]. Environ Monit Assess, 2016, 188: 1-11.
- [18] POURRAMEZANI F, MOHAJERI F A, SALMANI M H, et al. Evaluation of heavy metal concentration in imported black tea in Iran and consumer risk assessments[J]. Food science & nutrition, 2019, 7(12): 4021-4026.
- [19] PRKIĆA, JURICA, GILJANOVIĆ J, et al. Monitoring content of cadmium, calcium, copper, iron, lead, magnesium and manganese in tea leaves by electrothermal and flame atomizer atomic absorption spectrometry[J]. Open chemistry, 2017, 15(1): 200-207.
- [20] 吴爱美. 池州市茶叶中重金属元素铅镉铜砷汞的测定分析[J]. 南方农业, 2019, 13(16): 50-53.
- [21] GOMES D A S, DOS SANTOSALVES J P, DA SILVA E G P, et al. Evaluation of metal content in tea samples commercialized in sachets using multivariate data analysis techniques [J/OL]. Microchemical journal, 2019, 151 [2020-01-15]. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.104248>.
- [22] 刘凡, 张元勤. 乐山市茶园土壤及茶叶重金属调查与分析[J]. 湖北农业科学, 2018, 57(21): 115-117, 120.

(下转第43页)

- 1996,93(16):8771-8775.
- [42] SHI S P, MORITA H, WANIBUCHI K, et al. Enzymatic synthesis of plant polyketides[J]. *Current organic synthesis*, 2008, 5(3): 250-266.
- [43] 李孟军, 史占良, 郭进考, 等. 植物酰基载体蛋白基因家族序列分析[J]. *华北农学报*, 2010, 25(S1): 1-6.
- [44] KOGLIN A, MOFID M R, LÖHR F, et al. Conformational switches modulate protein interactions in peptide antibiotic synthetases[J]. *Science*, 2006, 312(5771): 273-276.
- [45] 李璐, 梁倩, 安茜, 等. 紫苏  $\beta$ -酮脂酰 ACP 合成酶基因家族生物信息学分析[J]. *山西农业科学*, 2017, 45(3): 321-324.
- [46] 郝青婷. 陆地棉  $\beta$ -酮脂酰-ACP 合成酶II(KASII) 家族基因鉴定与功能分析[D]. 太谷: 山西农业大学, 2018, 59.
- [47] KACHROO A, SHANKLIN J, WHITTLE E, et al. The *Arabidopsis* stearyl-acyl carrier protein-desaturase family and the contribution of leaf isoforms to oleic acid synthesis[J]. *Plant molecular biology*, 2007, 63(2): 257-271.
- [48] TAHA R S, ISMAIL I, ZAINAL Z, et al. The stearyl-acyl-carrier-protein desaturase promoter (*Des*) from oil palm confers fruit-specific GUS expression in transgenic tomato[J]. *Journal of plant physiology*, 2012, 169(13): 1290-1300.
- [49] WANG H L, CAO F L, ZHANG X W, et al. Cloning and expression of stearyl-ACP desaturase and two oleate desaturases genes from *Ginkgo biloba* L. [J]. *Plant molecular biology reporter*, 2013, 31(3): 633-648.
- [50] 刘新亮, 蔡金峰, 王欢利, 等. 银杏 *GbSAD* 基因对非生物胁迫的响应及原核表达[J]. *东北林业大学学报*, 2015, 43(12): 1-6.
- [51] NAKANO C, OZAWA H, AKANUMA G, et al. Biosynthesis of aliphatic polyketides by type III polyketide synthase and methyltransferase in *Bacillus subtilis*[J]. *Journal of bacteriology*, 2009, 191(15): 4916-4923.
- [52] JEZ J M, AUSTIN M B, FERRER J L, et al. Structural control of polyketide formation in plant-specific polyketide synthases[J]. *Chemistry & biology*, 2000, 7(12): 919-930.
- [53] 刘晶莹, 佟少明, 侯和胜. 芪合酶基因的研究进展与应用现状[J]. *天津农业科学*, 2015, 21(4): 24-27.
- [54] AUSTIN M B, BOWMAN M E, FERRER J, et al. An aldol switch discovered in stilbene synthases mediates cyclization specificity of type III polyketide synthases[J]. *Chemistry & biology*, 2004, 11(9): 1179-1194.
- [55] COSTAGLIOLI P, JOUBÈS J, GARCIA C, et al. Profiling candidate genes involved in wax biosynthesis in *Arabidopsis thaliana* by microarray analysis[J]. *Biochimica et Biophysica Acta*, 2005, 1734(3): 247-258.
- [56] JAMES D W, JR, LIM E, KELLER J, et al. Directed tagging of the *Arabidopsis* *FATTY ACID ELONGATION1 (FAE1)* gene with the maize transposon *Activator*[J]. *The plant cell*, 1995, 7(3): 309-319.
- [57] GAGNE S J, STOUT J M, LIU E, et al. Identification of olivetolic acid cyclase from *Cannabis sativa* reveals a unique catalytic route to plant polyketides[J]. *Proceedings of the national academy of sciences*, 2012, 109(31): 12811-12816.
- [58] 麦麦提艾力·阿卜杜纳斯尔, 马纪. 新型多功能蛋白家族 DABB 类蛋白研究进展[J]. *基因组学与应用生物学*, 2018, 37(12): 5460-5472.
- [59] FUKUDA I, ITO A, HIRAI G, et al. Ginkgolic acid inhibits protein SUMOylation by blocking formation of the E1-SUMO intermediate[J]. *Chemistry & biology*, 2009, 16(2): 133-140.
- [60] SCHULTZ D J, WICKRAMASINGHE N S, KLINGE C M. Chapter six - Anacardic acid biosynthesis and bioactivity[M]//ROMEO J T. *Recent advances in phytochemistry*. Amsterdam: Elsevier, 2006: 131-156.
- [61] ECKERMANN C, MATTHES B, NIMTZ M, et al. Covalent binding of chloroacetamide herbicides to the active site cysteine of plant type III polyketide synthases[J]. *Phytochemistry*, 2003, 64(6): 1045-1054.

(上接第 34 页)

- [23] 沈明丽, 许丽梅, 肖肖萌, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定茶叶中的微量元素[J]. *中国农学通报*, 2018, 34(31): 72-75.
- [24] 李玉红, 赵维, 古元梓. 电感耦合等离子体发射光谱法测定茶叶中元素[J]. *广州化工*, 2017, 45(8): 118-120.
- [25] GHUNIEM M M, KHORSHED M A, RDA M, et al. Assessment of the potential health risk of heavy metal exposure from the consumption of herbal, black and green tea[J]. *Journal of scientific & technical research*, 2019, 16(1): 11810-11817.
- [26] 董瑞, 刘艳明, 赵发, 等. 电感耦合等离子体质谱法同时测定茶叶中的铅、砷、镉、镉[J]. *食品安全导刊*, 2019(27): 80-81.
- [27] 刘文政, 贾亚琪, 李磊, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法同时测定茶叶中的 10 种金属元素[J]. *微量元素与健康研究*, 2020, 37(1): 50-53.
- [28] 刘岗松, 张建辉, 汪霞丽, 等. 不完全消解-同位素稀释-电感耦合等离子体质谱法测定茶叶中铅的含量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2018, 9(18): 4935-4939.
- [29] 章剑扬, 王国庆, 马桂岑, 等. 离子色谱-电感耦合等离子体质谱联用测定茶叶中 4 种砷形态[J]. *中国食品学报*, 2017, 17(7): 255-262.
- [30] 陈贵宇, 潘煜辰, 李清清, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子质谱法分析富硒茶叶中硒的形态[J]. *食品科学*, 2018, 39(8): 155-159.
- [31] 董照峰, 赵宇, 李俊, 等. 商洛市茶园产地环境及茶叶重金属污染风险评估及修复[J]. *江苏农业科学*, 2019, 47(3): 227-232.
- [32] 刘松, 周富强, 李雪澜, 等. 微波消解-ICP-AES 法同时测定贵州茶叶中的砷、铅、镉、镉[J]. *食品工业*, 2019, 40(12): 334-337.
- [33] 唐爱玲. 微波消解-四级杆电感耦合等离子体质谱法测定茶叶中有益和有害金属[J]. *安徽农业科学*, 2017, 45(31): 91-93.
- [34] 苏新国, 段俊. 凤凰单枞乌龙茶重金属污染风险评估[J]. *食品科学*, 2008, 29(7): 375-377.
- [35] 李培, 杨琰宇, 谢云飞, 等. 差分脉冲伏安法检测茶叶中痕量铅的研究[J]. *食品工业科技*, 2015, 36(23): 301-305.
- [36] MELUCCI D, LOCATELLI M, LOCATELLI C. Trace level voltammetric determination of heavy metals and total mercury in tea matrices (*Camellia sinensis*) [J]. *Food and chemical toxicology*, 2013, 62: 901-907.
- [37] 周睿璐, 付大友, 李雪梅, 等. 试纸法快速检测茶叶中铅含量的研究[J]. *应用化工*, 2017, 46(7): 1318-1320, 1324.
- [38] 李国权, 邢为飞, 戚雪勇, 等. X-射线荧光峰值法测定茶叶中无机元素质量分数[J]. *江苏大学学报(自然科学版)*, 2016, 37(5): 536-540.
- [39] 于巧玲, 吕鹏程, 杜府. 茶叶中镉的激光诱导击穿光谱快速检测及等离子体参数[J]. *化工技术与开发*, 2019, 48(4): 30-33, 47.
- [40] 缪德仁, 李晓, 杨婉秋. 云南凤庆茶叶中铜、铅、锌、镉、铬和砷的健康风险评估[J]. *昆明学院学报*, 2019, 41(3): 56-60.
- [41] 颜媛, 张琼, 朱丽江, 等. 云南省保山市不同茶叶中重金属浸出特征分析[J]. *昆明学院学报*, 2016, 38(3): 43-48, 61.
- [42] 唐琦平, 王学伟, 缪德仁. 云南省不同产区普洱生茶中金属元素浸出特性分析[J]. *昆明学院学报*, 2016, 38(6): 38-42.
- [43] 肖涵, 申亮, 李焯. 云南省红河州茶叶中重金属含量及相关性分析[J]. *昆明学院学报*, 2015, 37(3): 30-33.
- [44] 瞿燕, 高原, 杨婉秋. 云南省普洱市茶叶中重金属及稀土总量分析[J]. *昆明学院学报*, 2015, 37(6): 34-38.
- [45] 李红梅. 标准物质质量控制及不确定度评定[M]. 北京: 中国质检出版社, 2014.
- [46] 国家质量监督检验检疫总局. 标准物质通用术语和定义: JJF 1005-2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.