

Міністерство освіти і науки України
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна
Навчально - науковий інститут екології
Кафедра екології та менеджменту довкілля

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА
магістра
на тему
ДОСВІД ВИРОЩУВАННЯ ЧАЮ (CAMELLIA SINENSIS)
В УКРАЇНІ: ЕКОЛОГІЧНИЙ АСПЕКТ

Виконав: студент 2 курсу, групи ДЕ-62
спеціальності : 101 «Екологія»
(шифр і назва напрямку підготовки, спеціальності)

_____/Максим МАЛИГІН
(підпис) (ім'я та прізвище)
Керівник _____/_____/Андрій АЧАСОВ
(підпис) (ім'я та прізвище)
Рецензент _____/_____
(підпис) (ім'я та прізвище)

«До захисту допущено»
в. о. завідувача кафедри _____/_____/Андрій АЧАСОВ
(підпис) (ім'я та прізвище)
Нормоконтроль _____/_____/Інна МИРОНОВА
(підпис) (ім'я та прізвище)
Секретар ЕК _____/_____/Світлана БУРЧЕНКО
(підпис) (ім'я та прізвище)

Харків – 2024 року

5. Надати рекомендації щодо забезпечення якості та безпеки українського чаю.
6. Зробити висновки проведеної роботи.

4. План роботи

№ з/п	Назви етапів роботи
1.	Провести огляд літератури за темою "Екологічний аспект вирощування чаю <i>Camellia sinensis</i> в Україні".
2.	Розробити методику оцінки вмісту мінеральних елементів у чаї та ґрунті.
3.	Провести аналіз зразків чаю та ґрунту з використанням ICP-OES і PCA.
4.	Дослідити селективне поглинання елементів українською субпопуляцією <i>Camellia sinensis</i> .
5.	Розрахувати індекс небезпеки для споживачів українського чаю.
6.	Надати рекомендації щодо покращення екологічних умов вирощування <i>Camellia sinensis</i> в Україні.
7.	Підготувати висновки та практичні рекомендації на основі результатів дослідження.

5. Дата видачі завдання _____ 08.05.2023 р. _____

Студент

підпис

Максим МАЛИГІН

ім'я і прізвище.....

Керівник роботи

підпис

проф. Андрій АЧАСОВ

посада, ім'я і прізвище

АНОТАЦІЯ

**ДОСВІД ВИРОЩУВАННЯ ЧАЮ (*CAMELLIA SINENSIS*) В УКРАЇНІ:
ЕКОЛОГІЧНИЙ АСПЕКТ**

Максим МАЛИГІН

Кваліфікаційна робота «Досвід вирощування чаю (*Camellia sinensis*) в Україні: екологічний аспект» містить 48 сторінок, 3 розділи, 8 таблиць, 4 рисунки, 13 формул, 71 використане джерело.

Мета роботи: обґрунтування безпеки споживання українського чаю, вирощеного з *Camellia sinensis*, та підтвердження його географічного походження через аналіз вмісту мінеральних елементів.

Актуальність теми: наукове дослідження екологічних аспектів вирощування чаю в Україні, зокрема аналіз його безпеки та використання елементного складу для географічної ідентифікації, є важливим через відсутність аналогічних досліджень у країні.

Вперше визначено вміст мінеральних елементів в українському чаї з *Camellia sinensis*. Підтверджено, що український чай має унікальний елементний склад, який слугує ідентифікатором географічного походження. Встановлено відсутність потенційних неканцерогенних ризиків для споживачів українського чаю. Доведено селективне поглинання елементів рослиною, що відрізняє українську субпопуляцію *Camellia sinensis* від інших.

Практичне значення: результати можуть використовуватися для географічної ідентифікації продукту, оцінки безпеки напоїв, отриманих з рослинної сировини, та для розвитку чайного виробництва в Україні.

Ключові слова: ЧАЙ, *CAMELLIA SINENSIS*, ГЕОГРАФІЧНА ІДЕНТИФІКАЦІЯ, МІНЕРАЛЬНІ ЕЛЕМЕНТИ, СЕЛЕКТИВНЕ ПОГЛИНАННЯ, ЕКОЛОГІЧНА БЕЗПЕКА.

ABSTRACT

EXPERIENCE OF TEA (CAMELLIA SINENSIS) CULTIVATION IN UKRAINE: ECOLOGICAL ASPECT

Maksym MALYGIN

The qualification paper "Experience of Tea (*Camellia sinensis*) Cultivation in Ukraine: Ecological Aspect" comprises 48 pages, 3 sections, 8 tables, 4 figures, 13 formulas, and 71 references.

Objective: to substantiate the safety of consuming Ukrainian tea made from *Camellia sinensis* and to confirm its geographical origin through the analysis of mineral element content.

Relevance: Scientific research into the ecological aspects of tea cultivation in Ukraine, particularly the analysis of its safety and the use of its elemental composition for geographical identification, is significant due to the absence of similar studies in the country.

For the first time, the mineral element content of Ukrainian tea made from *Camellia sinensis* was determined. It was confirmed that Ukrainian tea has a unique elemental composition that serves as a reliable indicator of its geographical origin. The absence of potential non-carcinogenic risks for Ukrainian tea consumers was established. The selective uptake of elements by the plant was demonstrated, distinguishing the Ukrainian subpopulation of *Camellia sinensis* from others.

Practical significance: The results can be used for the geographical identification of products, safety assessment of beverages derived from plant-based materials, and the development of tea production in Ukraine.

Keywords: TEA, CAMELLIA SINENSIS, GEOGRAPHICAL IDENTIFICATION, MINERAL ELEMENTS, SELECTIVE UPTAKE, ECOLOGICAL SAFETY.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	7
РОЗДІЛ 1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	10
1.1.Поширення <i>Camellia sinensis</i> в Україні.....	10
1.2.Ідентифікація географічного походження чаю.....	10
1.3.Екологічні умови зростання <i>Camellia sinensis</i>	11
1.4.Оцінка здатності рослин накопичувати елементи.....	13
1.5.Нормування забруднюючих речовин у чаю та тизанах.....	16
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	18
2.1.Відбір зразків сировини та ґрунту.....	18
2.2.Технологія виробництва чаю.....	18
2.3.Методи визначення вмісту елементів.....	19
2.4.Визначення вмісту елементів методом ICP-OES.....	19
2.5.Метод головних компонент (РСА).....	20
2.6.Коефіцієнт біологічного поглинання.....	21
2.7.Коефіцієнт біологічної рухливості.....	22
2.8.Оцінка потенційної не канцерогенної токсичності.....	22
РОЗДІЛ 3 ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ ЕКСПЕРИМЕНТУ.....	25
3.1.Визначення вмісту елементів в ґрунті.....	25
3.2.Визначення вмісту елементів в чаю.....	27
3.3.Багатовимірний аналіз.....	29
3.4.Розрахунок коефіцієнтів біологічного поглинання.....	32
3.5.Розрахунок коефіцієнтів біологічної рухливості.....	33
3.6.Розрахунок та оцінка індексу небезпеки.....	34
ВИСНОВКИ ТА РЕКОМЕНДАЦІЇ	38
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	39

ВСТУП

Чай (харчовий продукт із листя *Camellia sinensis* (L.) Kuntze) є звичайним напоєм половини населення планети. Його світове виробництво постійно зростало і досягло у 2023 році 7.1 млн. тон [1].

З метою виробництва чаю чайна рослина була поширена людиною зі її батьківщини в Юньнань-Гуйчжоуському нагір'ї (сучасна територія Китаю, Індії, М'янми, Таїланду, Лаосу, В'єтнаму) на всі континенти, крім Антарктиди. Так звані «старі» чайні європейські регіони включають Грузію та Азорські острови (Португалія). До «нових» чайних європейських регіонів, що розвиваються після 1999 року, належать Німеччина, Великобританія, Франція, материкова Португалія, Італія, Швейцарія та Нідерланди [2].

Безпека чаю має критично значення як для чайної промисловості, так і для здоров'я споживачів. Залишки важких металів й пестицидів (у тому числі як джерела важких металів) становлять небезпеку для здоров'я людини [3].

Одним зі способів забезпечення якості та безпеки є простежуваність чаю як харчового продукту, що включає географічну ідентифікацію його походження [4], оскільки певні регіони світу мають унікальні умови вирощування та традиційні практики, які впливають на якісні характеристики та безпеку виробленого чаю [3].

У зв'язку з відсутністю промислового вирощування чайної рослини в Україні наукові дослідження безпеки чаю українського виробництва не проводилися. Треба підкреслити, що одним із важливих аспектів вказаних наукових проблем безпеки чаю є вивчення селективного поглинання чайною рослиною елементів із ґрунту. У доступній науковій літературі дані про оцінку поглинання рухомих форм елементів чайною рослиною відсутні. Принаймні аналіз відкритих джерел не виявив публікацій на дану тему.

Темою кваліфікаційної роботи є екологічний аспект досвіду вирощування чаю (*Camellia sinensis*) в Україні. Мета роботи: доказ безпеки споживання українського чаю з рослини *Camellia sinensis* та використання вмісту елементів чаю для географічної ідентифікації чаю як локального харчового продукту.

Об'єкт дослідження: український чай з плантації "Жорнина", розташованої в заповідному урочище місцевого значення "Широкий" (м. Мукачево, Закарпатська обл., Україна).

Предмет дослідження: вміст мінеральних елементів чаю та ґрунту чайної плантації "Жорнина".

Основною гіпотезою дослідження є гіпотеза про відсутність потенційних неканцерогенних ризиків для споживачів українського чаю з точки зору середньодобої дози споживання харчового продукту та відповідності концентрацій потенційно токсичних елементів нормам. Додатково було висунуто гіпотезу про відмінність вмісту мінеральних елементів українського чаю від інших європейських чаїв, що може слугувати надійним ідентифікатором географічного походження продукту.

Також було висунуто гіпотезу про відсутність залежності вмісту елементів у готовому чаю та вмісту їх рухомих форм у ґрунті, що має бути як доказом селективного поглинання елементів рослиною української субпопуляції грузинської популяції *Camellia sinensis*, так й доказом відмінності цього поглинання від інших популяцій та видів рослин.

Для доказу безпеки споживання українського чаю та використання вмісту елементів чаю для географічної ідентифікації продукту було необхідно виконати наступні завдання:

1. Провести літературний огляд на наступні теми:
 - a. ідентифікація географічного походження чаю
 - b. екологічні умови зростання *Camellia sinensis*
 - c. оцінка здатності рослин накопичувати елементи
 - d. нормування забруднюючих речовин у чаю та тизанах
2. Провести відбір зразків сировини та проб ґрунту
3. Провести:
 - a. аналіз вмісту елементів метолом головних компонент
 - b. розрахунок коефіцієнтів біологічного поглинання

с. розрахунок коефіцієнтів біологічної рухливості

д. розрахунок індексу небезпеки

Методи дослідження. Вміст елементів в чаю та ґрунті плантації було визначено методом оптичної спектрометрії з індуктивно-зв'язаною плазмою (ICP-OES). Метод головних компонент (PCA) було використано для аналізу даних вмісту елементів та підтвердження географічного походження готового чаю. Селективне поглинання елементів чайною рослиною було вивчено формуванням акумулятивних рядів валових та рухомих форм елементів. Оцінка потенційної не канцерогенної токсичності чаю була проведена методом індексу безпеки.

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше визначено вміст мінеральних елементів українського чаю з *Camellia sinensis* та доведено, що українській чай відрізняється вмістом елементів від інших європейських чаях, що слугує надійним ідентифікатором географічного походження продукту.

Доведена наявність селективного поглинання мінеральних елементів рослиною української субпопуляції грузинської популяції *Camellia sinensis*.

Доведено, що вміст мінеральних елементів українського чаю не представляє потенційних неканцерогенних ризиків для майбутніх споживачів.

Практичне значення одержаних результатів. Результати роботи доводять можливість зіставлення літературних даних про вміст елементів у рослинах різних географічних територій між собою, навіть якщо ці дані не були отримані в рамках одного дослідження, що дозволяє використовувати літературні дані для географічної ідентифікації чаїв.

Результат застосування оптичної спектрометрії з індуктивно-зв'язаною плазмою (ICP-OES) демонструє її ефективність як у науковому, так і комерційному плані, оскільки дозволяють отримувати дані вмісту елементів з мінімальними витратами часу і ресурсів.

Фактично апробовано методику оцінки потенційної не канцерогенної токсичності будь-якого виду напоїв, які готуються шляхом екстракції водою будь-яких рослинних матеріалів (чай, кава, трави).

РОЗДІЛ 1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Поширення *Camellia sinensis* в Україні

На території України експериментальні та дослідно-виробничі посадки чайної рослини були створені у 1949-52 рр. у Закарпатській, Чернівецькій областях та Криму у рамках проєкту АН СРСР. В 1954 р. розміри дослідно-виробничих ділянок чаю на Закарпатті досягли 75 га. Проєкт був згорнутий після суворої зими 1953/54 рр. та зміни суспільно-політичної ситуації [5].

Зберіглася лише ділянка 2 га досвіду з вирощування чаю під пологом лісу. На її основі у 1993 році було створено заповідне урочище місцевого значення "Широкий". Систематичний догляд за посадками чаю припинився на початку ХХІ століття і ділянка була закинута аж до відновлення частини, що найбільш зберіглася, в 2019 в рамках волонтерського проєкту «Чайна плантація Жорнина». Сировина була використана для виробництва дослідних партій українського чаю з метою розробки технології виробництва та експертної оцінки якості [6].

1.2. Ідентифікація географічного походження чаю

Ідентифікація географічного походження готового чаю важлива як доказ його походження (автентичності) та якості [4]. Обидві характеристика мають прямий вплив на ціну реалізації продукту. Сталим механізмом захисту географічного походження є реєстрація географічного зазначення походження продукту харчування та його сертифікація [7]. Простежуваність походження харчових продуктів є поширеною практикою в багатьох країнах з розвинутою економікою [4].

Ретельний огляд Shuai та ін. [4] присвячено використанню комбінування інструментальних та хемометричних методів аналізів для встановлення географічного походження китайського чаю (продукту та/або сировини). Інструментальні методи визначення складу та вмісту ділитися на "відбитки пальців"

(fingerprinting) стабільних ізотопів, есенціальних та потенційно токсичних елементів, біологічних метаболітів. Вибір інструментального методу аналізу залежить як від доступності потрібного обладнання, так від ефективності, зручності та підсумкової вартості його використання.

Хемометрія обробляє експериментальні дані інструментальних вимірювань вмісту елементів. Найчастіше використовуються метод головних компонент (PCA), лінійний дискримінантний аналіз (LDA) та ієрархічний кластерний аналіз (HCA), оскільки вони особливо корисні для виявлення прихованих закономірностей у немаркованих даних. В окремих статтях були використані: метод опорних векторів (SVM), дискримінантний аналіз ортогональних часткових найменших квадратів (OPLS-DA), SLDA (роздільний LDA), штучна нейронна мережа зворотного поширення (BP-ANN) та дерево прийняття рішень (DT) [4].

Система простежуваності географічного походження захищає як виробників, так і кінцевих споживачів від неякісної, а також можливо небезпечної продукції [4].

У єдиному на даний момент дослідженні вмісту елементів у європейських чаях (вирощених та вироблених у різних чайних садах, розташованих у Італії, Швейцарії, Великобританії, Нідерландах, Німеччині та Португалії) успішно застосовано метод PCA [8].

Сталий підхід використовувати отримані дані вмісту елементів для оцінки безпеки для людини чаю як харчового продукту розглянуто в підрозділі 2.7.

1.3. Екологічні умови зростання *Camellia sinensis*

Екологічні умови навколишнього середовища мають вирішальне значення не тільки для здоров'я рослин, але також для забезпечення безпеки та якості чаю як харчового продукту, виробленого з листя *Camellia sinensis* [9]. Ці умови охоплюють такі фактори як - якість ґрунту, клімат, доступність води та наявність забруднюючих речовин, таких як пестициди та важкі метали, особливо при використанні добрив [10].

Чай віддає перевагу субтропічному клімату з достатньою кількістю опадів, в ідеалі від 1200 до 2500 мм на рік. Недостатня кількість води може призвести до стресу, який може поставити під загрозу здатність рослини виробляти високоякісне листя, багате антиоксидантами [11]. З іншого боку надмірна вологість збільшує ризик грибкових захворювань, що може вимагати використання фунгіцидів, залишки яких можуть вплинути на безпечність чаю.

Регулярний моніторинг рівня пестицидів є важливим для забезпечення дотримання стандартів безпеки. Впровадження належної сільськогосподарської практики, включаючи методи органічного землеробства, може допомогти зменшити ці ризики та підвищити безпеку продуктів *Camellia sinensis* [10].

Camellia sinensis процвітає на добре дренованих кислих ґрунтах із діапазоном рН від 4,5 до 6,0. Зазвичай шар ґрунту глибиною 1,5-2 м ідеальний для чайного куща, проте рослина також може добре рости на ґрунті глибиною 60-100 см [12]. Більшість живильних коренів куща розташовані в шарах ґрунту до 50 см [13].

Розподіл елементів у ґрунтах залежить від геологічних відмінностей, що призводить до відмінностей в змісті елементів ґрунтів чайних плантацій в різних регіонах міру [14]. Треба окремо зазначити, що величезна різниця в поглинанні елементів була неодноразово продемонстрована не тільки між видами рослин, а також між генотипами одного виду [15].

Ґрунт, як основне джерело, забезпечує велику кількість мінеральних елементів (Fe, Mn, B, Sr, Mo, Se, V, Co, Cu, Ni, Zn) й поживних речовин для росту чайної рослини. Вміст мінеральних елементів у чайному листі також впливає на якість виробленого чаю, що далі впливає на здоров'я людини через харчовий ланцюг [8, 9, 14, 16].

Токсичні елементи, такі як важкі метали та металоїди (As, Hg, Cd, Pb) можуть поглинатися чайною рослиною із забрудненого ґрунту, ця проблема є значною через тривалий та повільний характер та незворотність [14]. При цьому рослина виявляє толерантність до високих концентрацій у ґрунтах As, Cu, Ni, та Pb [17].

Чайна рослина має сильну здатність засвоювати та зберігати деякі елементи: Ca (особливо) та S [16]; Zn і Cd [17]; бути гіперакумулятором Mn та Al [18].

На кислих ґрунтах переважає тривалентний іон алюмінію (Al^{3+}), який є дуже ризотоксичним для більшості видів рослин. Для деяких адаптованих до кислих ґрунтів рослин, включаючи чай (*Camellia sinensis*), Al^{3+} вважається корисним мінеральним елементом, котрий потрібен для росту та розвитку кореня чаю [18]. *Camellia sinensis* є однією з небагатьох рослин, що накопичують алюміній, тому чай є основним джерелом споживання цього елемента з їжею [19].

1.4. Оцінка здатності рослин накопичувати елементи

У наукових статтях використовуються різні індекси для оцінки здатності рослин накопичувати елементи. Всі вони розраховуються через співвідношення концентрацій елементів, але єдиного підходу та термінології не існує. Ґрунтуючись на ретельному огляді А. Buscaroli [20] можна виділити наступні кореневі причини негативної ситуації:

- зміна умов розрахунку індексів без зміни його назви;
- застосування різних методів підготовки проб;
- використання кількох різних термінів та аббревіатур до певного співвідношення.

Як наслідок виникають труднощі при пошуках літератури, а знайденні результати часто неможливо порівнювати між собою. Інша проблема стосується визначення рослин як гіперакумуляторів. Таки рослини повинні мати певні значення коефіцієнтів, але бракує ясності яке співвідношення повинно бути застосовано та як треба визначити концентрації елементів ґрунту. Доки що міжнародне наукове співтовариство не прийняло стандартної термінології та методів підтвердження надійності аналітичних даних [20]. Тому далі сфокусуємося на сталому способу представлення даних у наукових статтях, присвячених *Camellia sinensis* (Таблиця 1.1).

Таблиця 1.1

Представлення даних здатності *Camellia sinensis* накопичувати елементи.

Індек с	Частина рослині	Шар грунту, см	Досліджені елементи																	Джерело	
			Інші	Al	As	Ca	Cu	Co	Cd	Hg	Mg	Mn	Mo	Ni	Se	Pb	Fe	Cr	Zn		
BCF	Флеш ¹ , старе листя	20-40			+		+		+	+					+		+		+	+	[14]
	Різні частини	0-140			+		+		+						+		+		+	+	[17]
	Різні частини	0-140	К, Na, F, S, V	+		+	+	+			+	+	+	+	+		+			+	[16]
	Молоде та старе листя	0-30		+	+		+		+	+		+		+		+		+		+	+
TF	Чайне ² листя	1-5			+				+							+	+		+		[23]

1 - один бутон та три листочка; 2 – немає деталізації органу рослини.

Треба підкреслити, що різні групи, вказані в Таблиці 1.1, досліджували декілька аспектів процесу поглинання часм мінеральних елементів: вивчалися різні набори елементів [14, 21], у різних органах чайної рослини [17]; процеси реабсорбції [16]; залежність від профілю ґрунту [16, 17].

Згідно Таблиці 1.1 усталеним способом є використання фактора біоконцентрації (Bioconcentration factor, BCF) як відношення середньої концентрації елемента в певній частині (частинах) рослини до валового вмісту в ґрунті. У вітчизняній літературі цей фактор називається коефіцієнтом біологічного поглинання A_x [22].

У наукових працях, наведених у Таблиці 1.1, значення коефіцієнтів біологічного поглинання формують наступні ряди поглинання:

$$\text{Ni} > \text{Cd} > \text{Cu} > \text{Hg} > \text{Zn} > \text{Cr} > \text{Pb} > \text{As} [14] \quad (1.1)$$

$$\text{Cd} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cr} > \text{As} [17] \quad (1.2)$$

$$\text{Mn} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Hg} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{As} \approx \text{Pb} > \text{Cr} > \text{Al} [21] \quad (1.4)$$

$$\text{Cd} > \text{As} > \text{Se} > \text{Pb} [23] \quad (1.5)$$

Як можна побачити, набори мають різну кількість елементів, тому складно виявити загальні закономірності. До того ж значення коефіцієнтів біологічного поглинання чайної рослини істотно різняться. Наприклад коефіцієнти для кадмію мають значення 0,48 [23], 1,2 [21], 2,1 [17]; для цинку 0,07 [17], 0,16 [16], 0,2 [21].

Це цілком підтверджує негативні висновки, обговорені на початку цього підрозділу, стосовно відсутності у наукової спільноти єдиного методологічного підходу для визначення подібних коефіцієнтів.

В порівнянні з класичним рядом Перельмана (1.6), де в цілому слабо змінюється ряд біофільності [22], у випадку чаю природа рослини суттєво впливає на здатність поглинати окремі елементи.

$$\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Mn} > \text{Pb} > \text{Co} > \text{Cd} > \text{Fe} [22] \quad (1.6)$$

Здатність рослин поглинати рухомі форми елементів з ростових середовищ оцінюється коефіцієнтом біогеохімічної (біологічної) рухливості B_x та розраховувався як

відношення вмісту хімічного елемента у сухій речовині рослин до вмісту його рухомих форм у ґрунті [15, 24]

Результати літературного аналізу свідчать, що оцінка поглинання рухомих форм елементів чайною рослиною раніше не проводилась. Принаймні аналіз відкритих джерел не виявив публікацій на дану тему.

1.5. Нормування забруднюючих речовин у чаю та тизанах

Основним (головним) шляхом надходження потенційно токсичних елементів в організм людини є непрямий шлях через харчовий ланцюг. Тому важливий моніторинг ймовірного біо накопичення елементів, яке може вплинути на здоров'я людини [25]. Частиною такого моніторингу є нормування ГДК забруднюючих речовин у харчових продуктах.

Згідно ДСанПіН "Максимально допустимі рівні окремих забруднюючих речовин у харчових продуктах" у чаї з кущів роду Камелія та у трав'яних та фруктових настоях (оба у висушеному стані) нормується тільки вміст перхлорату (до 0,75 мг/кг, Розділ IX), інші вимоги відсутні (у тому числі у Розділі III Метали). Для продукту "Трави сушені" існує вимога до вмісту бензо(а)пірену (до 10,0 мкг/кг) та суми бензо(а)пірену, бенз(а)антрацену, бензо(б)флуорантену та хризену (до 50,0 мкг/кг) (Розділ IV) [26]. Така ситуація відповідає вимогам ст. 17 ч. 4 Закону України «Про стандартизацію» (редакція від 09.06.2022) [27], коли у разі прийняття європейського стандарту як національного забезпечується ідентичність національного стандарту відповідному європейському стандарту, у даному випадку Регламенту (ЄС) 2023/915 [28].

Водночас згідно Гігієнічних нормативів речовин, включених до «Переліку речовин, продуктів, виробничих процесів, побутових та природних факторів, канцерогенних для людини» (не поширюється на пестициди) до 1 групи відносяться речовини, канцерогенність яких для людини доведено на підставі «достатньої» ознаки. Це стосується миш'яку і його неорганічних сполук, берилію і його сполук, кадмію і його сполук, розчинних солей нікелю, хрому шестивалентного. При цьому в продуктах харчування, на відміну від в повітря та води, нормуються ГДК тільки миш'яку і його неорганічні сполук (1,0 мг/кг). До 2 групи

відносяться речовини, канцерогенність яких для людини високо ймовірна на підставі «обмеженої» ознаки. Це стосується неорганічних сполук свинцю, але тільки для інгаляційного та нашкірного шляху надходження до організму [29].

З точки зору харчового ланцюга важливо нормування вмісту елементів в ґрунтах. В ґрунтах не нормуються ГДК вказаних в документі берилію, кадмію, нікелю, але нормуються ГДК миш'яку і його неорганічні сполук (2,0 мг/кг) та хрому шестивалентного (6.0 мг/кг у перерахунку на CrO₃).

Вимоги Регламенту (ЄС) 2023/915 про максимальні рівні певних забруднюючих речовин у продуктах харчування стосуються вмісту піролізидинових алкалоїдів та перхлоратів. Вимоги до перхлорату (п. 6.3.2) та металів (Розділ 3) в чаю та у трав'яних та фруктових національне законодавство наслідуює з цього документу [28]. Тобто вимоги до вмісту металів відсутні.

Вміст піролізидинових алкалоїдів у чаях (*Camellia sinensis*) та ароматизованих чаях як в сушених продуктах встановлено на рівні 150 мкг/кг (п. 2.4.4), теж саме для немовлят і маленьких дітей на рівні 75 мкг/кг (п. 2.4.5). Для немовлят і дітей раннього віку у рідкому продукті 1,0 мкг/кг (п. 2.4.6).

Максимальний міст піролізидинових алкалоїдів у трав'яних настоях та інгредієнти повинен бути 200 мкг/кг, з окремими рослинами 400 мкг/кг (пп. 2.4.7, 2.4.8), однак ці норми не поширюється на продукти для немовлят і маленьких дітей [28].

Таким чином, вимога контролю вмісту піролізидинових алкалоїдів відрізняє сучасні національні нормативні вимоги від вимог європейському стандарту.

Окремо треба додати, що згідно Рекомендації Комісії (ЄС) 2024/907 від 22 березня 2024 року щодо моніторингу нікелю в продуктах харчування держави-члени у співпраці з операторами ринку харчових продуктів повинні протягом 2025-27 років контролювати наявність нікелю в продуктах харчування, у тому числі у чаю [30].

Стосовно міжнародних стандартів можна стверджувати, що у випадку чаю як харчового продукти без домішок вони є неефективними у сенсі ст. 17 ч. 2. Закону України «Про стандартизацію» [27], оскільки згідно CXS 193-1995 Загальному стандарту щодо забруднювачів і токсинів в їжі та кормах (Codex Alimentarius) вимоги до чаю відсутні [31].

РОЗДІЛ 2 МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Відбір зразків сировини та проб ґрунту

Сировиною для зразка чаю "Червений Шаркань"^(ТМ), використаного у цьому дослідженні, були молоді листя (флеші, бутон та два листочка) зібрані в червні 2023 року вручну з кущів української субпопуляції грузинської популяції *Camellia sinensis* віком 74 роки, відновлених у 2019 році на експериментальній ділянці плантації Жорнина (заповідне урочище «Широкий», Закарпаття, Україна, 48°28'33"N 22°42'48"E). Сировина була використана для виробництва чаю за технологією сильно-ферментованих улунів (див. підрозділ 2.2).

Відбір проб ґрунту проводився одночасно з збором флешів.

Об'єднана проба ґрунту була сформована з п'яти точкових проб з шару ґрунтового профілю 0-50 см, відібраних методом "конверту" на експериментальній ділянці плантації згідно вимогам ДСТУ 4287:2004 [32]. У процесі відбору точкових проб неоднорідностей шару ґрунту у місцях відбору візуально не було виявлено. Об'єднану пробу ґрунту залишали висихати на повітрі природним шляхом, потім коріння та залишки рослин були видалені вручну. Далі проба була просіяна через нейлонове сито, поміщена в поліетиленовий пакет і зберігалася в кімнатних умовах для подальшого аналізу.

2.2. Технологія виробництва чаю

Зразок чаю "Червений Шаркань"^(ТМ) був виготовлений в червні-липні 2023 року за класичної ручною технологією. Основні технологічні етапи виробництва улунів: зав'ялювання, скручування, ферментація / аерація, сушіння [33]. Етап ферментації вимагає постійного струшування свіжого листя, яке чергується з перервами для аерації [34]. Технологія сильно-ферментованих улунів поєднує в собі особливості процесу виробництва та якісні особливості як улунів, так і чорного (червоного) чаю [35].

Готовий чай зберігався у стандартній світлонепроникній паперовій упаковці при кімнатній температурі.

2.3. Методи визначення вмісту елементів

Для практичних цілей методи аналізу, які використовуються для визначення вмісту елементів у проаналізованих статтях, можуть бути поділені на три групи [2, 4]:

- полум'яна атомно-абсорбційна спектрометрія (FAAS) [36, 37] та атомно-абсорбційна спектрометрія з графітовою піччю (GF-AAS) [8, 23, 38, 39];

- оптична спектрометрія (ICP-OES) [40, 41, 42], атомно-емісійна спектрометрія (ICP-AES) [21], мас-спектрометрія з індуктивно-зв'язаною плазмою (ICP-MS) [21, 43, 44, 45]; досить екзотична лазерно-індукована спектроскопія пробую (LIBS) [45];

- специфічні методи для окремих елементів (наприклад, безполум'яна атомно-абсорбційна спектрометрія для ртуті, або гідридний метод) [8].

Для аналізу вмісту 13 з 14 елементів (Ag, Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Se, V і Zn) у європейські чаях було використано атомно-абсорбційну спектроскопію з графітовою піччю (GF-AAS). Вміст Hg вимірювали окремо атомно-абсорбційною спектрометрією з попереднім термічним розкладанням та амальгуванням (TDA-AAS) [8].

Істотним недоліком методів першої групи є неможливість одночасного визначення кількох елементів, що призводить до збільшення загальної вартості та часу аналізу окремого зразка, що у разі наявності партій зразків є критичним. Цього недоліку позбавлені методи другої групи, тому широко використовуються AES/OES спектрометрії з індуктивно-зв'язаною плазмою. Хоча точність ICP-MS набагато перевершує можливості ICP-AES/OES у порівнянні з ними ICP-MS складна в експлуатації та дорога [4].

2.4. Визначення вмісту елементів методом ICP-OES

Дослідження зразка українського чаю "Червений Шаркань"^(TM) (2023) проводилось в аналітичній лабораторії ВСП "Інститут здоров'я рослин" (м. Черкаси)

методом оптичної спектрометрії з індуктивно-зв'язаною плазмою (ICP-OES). Визначення вмісту вологи зразка чаю проводилось згідно ГОСТ 27548-97 (чинний в Україні станом на 02.12.2024) [46].

На першому етапі вміст 19 елементів у зразку чаю (Al, B, Fe, Cd, Ca, Co, Si, Mg, Mn, As, Cu, Mo, Ni, Hg, Pb, Se, Sr, Cr, Zn) було досліджено згідно методики SAC 03-2023 [47], яка включає виконання вимірювань вмісту хімічних елементів методом ICP-OES згідно ISO 22036: 2024 [48] після мікрохвильового кислотного розкладання згідно ISO 16729:2013 [49]. Ці дослідження проводились поза сферою акредитації лабораторії.

Після отримання результатів для As, Hg, Cd, Mo, Se та Pb за межами кількісного визначення, другим етапом ці елементи були досліджені повторно з того ж самого зразка, що дозволило отримати значення вмісту кадмію та зменшити межу кількісного визначення миш'яку, ртуті і свинцю. Повторний аналіз вмісту молібдену та селену не проводився, оскільки дослідження ґрунту також виявили вміст цих елементів за межами кількісного визначення.

Визначення вмісту 19 елементів в ґрунті (Al, As, B, Fe, Cd, Ca, Co, Si, Mg, Mn, Cu, Mo, Ni, Hg, Pb, Se, Sr, Cr, Zn) в ґрунті виконано методом оптичної спектрометрії з індуктивно-зв'язаною плазмою (ICP-OES) згідно ISO 22036:2024 [48] після мікрохвильового кислотного розкладання згідно ISO 16729:2013 [49].

Визначення вмісту рухомих сполук 9 елементів в ґрунті виконано методом оптичної спектрометрії з індуктивно-зв'язаною плазмою (ICP-OES) згідно ISO 22036:2024 [48] після буферній амонійно-ацетатній витяжці з рН 4,8 згідно стандартів: марганцю п. 9.1 [50], цинку [51], кадмію [52], заліза [53], кобальту [54], міді [55], нікелю [56], хрому [57], свинцю [58].

Всі результати дослідження надані на повітряно-сухий стан зразків.

2.5. Метод головних компонент (PCA)

Метод головних компонентів (principal component analysis, PCA) — це статистичний метод, який використовується для оцінки даних шляхом перетворення

складного набору змінних у простіший набір спостережень, потенційно пов'язаних одне з одним. Це перетворення призводить до нового набору некорельованих змінних, відомих як головні компоненти. PCA створює лінійне перетворення, яке встановлює нову систему координат для вихідного набору даних, де перша вісь — перший головний компонент — фіксує найбільшу дисперсію, за якою йде друга вісь, яка враховує наступну найбільшу дисперсію, і так далі. Важливим елементом техніки PCA є розуміння того, як відхилення від вихідних даних розподіляються між основними компонентами, оскільки не існує універсального підходу для кожного типу даних. Це розуміння виникає в результаті аналізу зв'язків між головними компонентами та вихідними даними [59].

Для розрахунків було використано PCA в XLSTAT Basic, версія 2024.2.2.1422 (Lumivero, Denver, CO, USA).

2.6. Розрахунок коефіцієнтів біологічного поглинання

Коефіцієнт біологічного поглинання A_x (коефіцієнт біоконцентрації, BCF) є важливим кількісним показником для оцінки забруднення сільськогосподарських культур і часто використовується для оцінки перенесення металів із ґрунту в рослини, оскільки рівні токсичних елементів можуть змінюватися залежно від виду рослин [61].

Коефіцієнт біологічного поглинання оцінює здатність рослин акумулювати елементи через співвідношення вмісту елемента в рослині до ґрунтів

$$A_x (\text{BCF}) = C_p / C_s \quad (2.1)$$

де C_p (мг/кг) — середня концентрація елемента у сухої фітомасі рослині, C_s (мг/кг) — середня концентрація елемента в ґрунту [22].

У нашому випадку використовується концентрація елементів у готовому чаї, виготовленому з чайних флешів.

2.7. Розрахунок коефіцієнтів біологічної рухливості

Доступність елементів рослинам і ступінь використання ними рухомих форм елементів, що містяться в ґрунті, характеризує порівняння складу сухої речовини рослин і рухомих форм елементів (водорозчинних, сольових), що витягуються з ґрунтів слабкими розчинниками. Це відношення називають *коефіцієнтом біологічної рухливості* (B_x), який у більшості елементів, як правило, набагато вищий, ніж A_x , розрахований для валового вмісту.

Коефіцієнт біогеохімічної (біологічної) рухливості розраховувався як відношення вмісту хімічного елемента у сухій речовині рослин до його рухомих форм у ґрунті [24]

$$B_x = C_p / C_{s^*} \quad (2.2)$$

де C_p (мг/кг) — середня концентрація елемента у сухої фітомасі рослині, C_{s^*} (мг/кг) — середня концентрація рухомих форм елемента в ґрунті [24].

Розрахунок коефіцієнту біологічної рухливості дозволяє оцінити доступність елементів ґрунту для рослин та сформувані на його основі акумулятивний ряд рухомих форм елементів.

2.8. Оцінка потенційної не канцерогенної токсичності методом індексу небезпеки

Індекс небезпеки визначається як зважена сума показників впливу хімічних речовин, що входять до складу суміші. На практиці його розраховують за допомогою відношення середньодобової дози споживання (ADD) та пероральної референтної дози (RfD) для кожного елемента суміші:

$$HI = ADD_1 / RfD_1 + ADD_2 / RfD_2 + \dots + ADD_n / RfD_n \quad (2.3)$$

де ADD це середньодобової дози споживання елемента, RfD референтна доза, відповідно $1 / RfD$ є ваговим коефіцієнтом.

Кожен член у рівнянні (2.3) відображає внесок окремого елемента в токсичну дію суміші і називається коефіцієнтом небезпеки (HQ).

Референтна доза RfD (Reference Dose) — це стандартна доза добового споживання, запропонована Агентством з охорони навколишнього середовища США (USA EPA) [61]. Числове значення RfD встановлено не всім дослідженим елементам. Значення RfD досліджених елементів вказано в Таблиці 2.1.

Таблиця 2.1

Значення добової стандартної дози споживання RfD елементів

Еле-мент	RfD мг / кг х доба	Еле-мент	RfD мг / кг х доба	Еле-мент	RfD мг / кг х доба	Еле-мент	RfD мг / кг х доба
Al	1E0 ¹	Co	3E-4	Mo	5E-3	Sr	6E-1
As	3E-4	Cd	5E-4 ³ (вода)	Ni	2E-2	Fe	7E-1 ⁵
B	2E-1	Hg	2E-4 ⁴	Pb	3,6E-3 ¹	Cr (VI) ⁶	3,0E-3
Cu	4E-2 ²	Mn	1,4E-1	Se	5E-3	Zn	3E-1

¹ - отримано розрахунковим способом з тимчасової допустимої тижневої норми споживання (PTWI), наведеної Всесвітньою організацією охорони здоров'я (WHO) [43]; ² - використані дані роботи [43]; ³ – використано дані роботи [42]; ⁴ - використані дані роботи [21]; ⁵ - використані дані робіт [38, 42]; ⁶ – RfD_{Cr(III)} значно вище і дорівнює 1,5 мг / кг х доба [62].

Для розрахунку середньодобової дози споживання елемента використовуються найпростіший підхід, коли всі елементи, що містяться в сухому чаї, повністю переходять у настій і споживаються людиною.

$$ADD = C \times IR / BW \times 1000 \quad (2.4)$$

де C (мг/кг) — середня концентрація елемента в сухому чаю, IR (г/доба) — середньодобове споживання сухого чаю окремою людиною, BW (кг) — середня маса тіла дорослої людини [8, 43].

Отримане з рівняння (2.3) числове значення HI є індексом, що «викликає занепокоєння». Мається на увазі, що числове значення не інтерпретується як число ризику. Наприклад, хоча вище значення HI вказує на більше занепокоєння щодо

можливих наслідків для здоров'я, $HI = 8$ ні обов'язково вказує на небезпеку, яка в 4 рази гірша, ніж якщо $HI = 2$.

Мета HI полягає в тому, щоб висловити або вказати ступінь занепокоєння щодо можливих токсичних ефектів від впливу суміші.

Коли $HI < 1$, це свідчить про відсутність значної небезпеки через хімічні речовини та шлях впливу, якщо є в наявності вся важлива інформація о составе суміші та відсутності взаємодії хімічних речовин.

Значення $HI = 1$ означає, що існує занепокоєння щодо потенційної токсичності та може бути використане як точка прийняття рішення для визначення того, чи є виправданою подальша оцінка чи коригувальні дії.

Значення $HI > 1$ потребує дослідження (чи доступна додаткова інформація, чи потрібно переглянути оцінку) [63].

Літературні дані середніх значень індексу небезпеки споживання чаю здебільшого < 1 , наприклад: $5,03E-1 - 6,43E-1$ [38]; $2,72E-1 - 9,70E-1$ [21], $3,6E-2 - 1,1E-1$ [8]; $4,55E-1 - 7,24E-1$ [37]. Однак у [21] індекс безпеки окремих зразків перевищував 1 та мав значення 1,114 - 1,736.

Згідно формули (2.4) початковими даними для розрахунку середньодобової дози споживання елементу ADD є добове споживання сухого чаю окремою людиною, середня вага тіла дорослої людини та середня концентрація елемента в сухому чаю.

Країною з найбільшим у світі споживанням чаю з листя *Camellia sinensis* стабільно є Туреччина, в якій на одну людину в середньому припадає 3,16 кг на рік [63], тобто приблизно 8,7 г / доба. В Україні цей показник 0,5 кг. Тому було прийнято щоденне споживання 8 г чаю на день (2,92 кг / рік).

Згідно даних «Соціально-демографічні характеристики домогосподарств» Україні в 2020-21 роках середня вага українців склала 75 кг (жінки – 71 кг, чоловіки – 80 кг) [64].

Методи визначення вмісту елементів вказані в підрозділі 2.3.

РОЗДІЛ 3 АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ОСНОВНІ
РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ

3.1. Визначення вмісту елементів в ґрунті

Результати визначення валового вмісту елементів в ґрунті чайної плантації “Жорнина” методом ICP-OES представлені в Таблиці 3.1.

Таблиця 3.1

Валові концентрації елементів в ґрунті

Показник	Al	As	B	Ca	Cr	Cd	Co	Cu	Fe	Hg
Середня концентрація елемента, мг/кг	20750	4,6	2,3	1013	24,4	0,47	8,3	2,7	15650	< 0,28
Розширена невизначеність, мг/кг	± 1487	± 1,2	± 0,7	± 65	± 4,8	± 0,17	± 1,9	± 0,7	± 1170	-
Величина ГДК з урахуванням фону, мг/кг		2,0			0,05 (VI)	1,5				2,1
Показник	Mg	Mn	Mo	Ni	Pb	Se	Si	Sr	Zn	
Середня концентрація елемента, мг/кг	2553	788	< 0,6	17,4	24,0	< 0,12	55,6	15,0	31,0	
Розширена невизначеність, мг/кг	± 251	± 92	-	± 3,6	± 4,8	-	± 9,7	± 3,2	± 5,9	
Величина ГДК з урахуванням фону, мг/кг		1500,0			32,0					

Згідно діючих Гігієнічних регламентів допустимого вмісту хімічних речовин у ґрунті [66], нормована величина ГДК наступних елементів: As, Cr, Cd, Hg, Mn, Pb. Концентрації Mn й Pb менше, а Cd й Hg значно менше норми. ГДК хрому встановлено тільки для Cr (VI), який значно небезпечніший за хром (III), хоча у кислих умовах шлунку Cr(VI) може бути відновлений до Cr(III) [41]. Вміст As у верхньому шарі

грунту гірських районів, таких як Альпи, Карпати, або Піренеї, тобто фоновий вміст, встановлює 5-10 мг [67], що добре узгоджується з отриманим значенням.

Оскільки даних щодо вмісту елементів у ґрунтах європейських плантацій відсутні [8], порівняємо отримані результати з літературними даними джерел, вказаних в Таблиці 1.1. Результати порівняння подано на Рис. 3.1

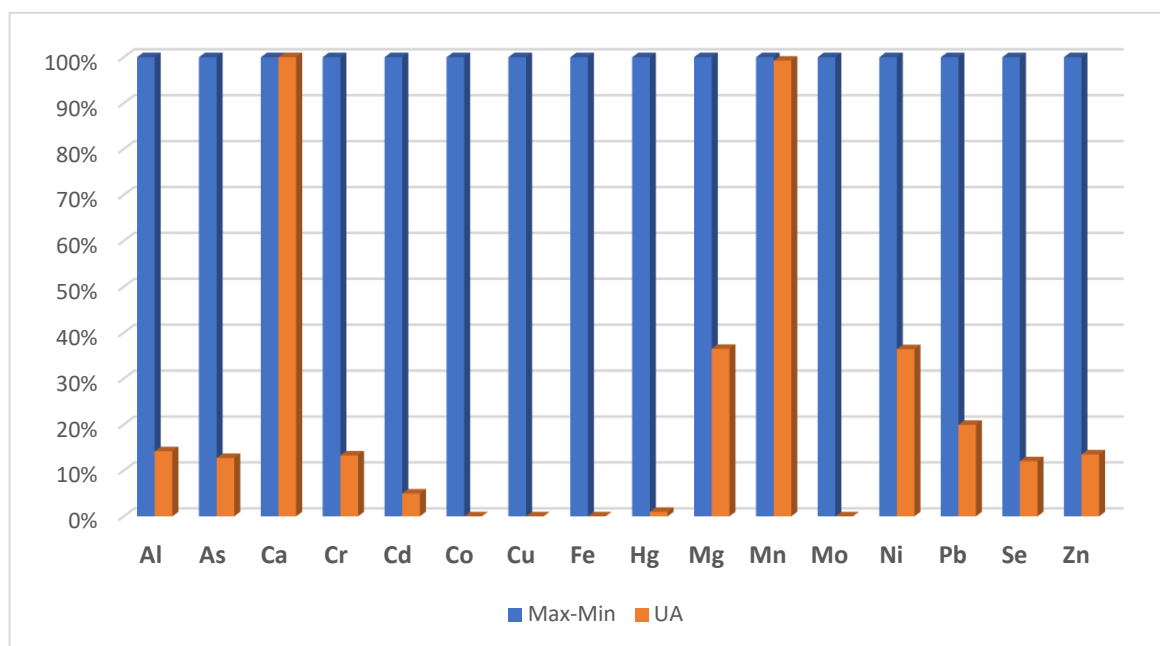


Рис. 3.1 - Нормована гістограма порівняння концентрацій елементів у ґрунті плантації “Жорнина” з літературними даними (умовні позначення: *Max* – максимальна концентрація елемента, прийнята за 100%, *UA* – відносне значення у ґрунті плантації, *Min* – мінімальне значення, прийнято за 0%)

Оскільки вміст Hg, Mo та Se виявився менше межі кількісного визначення, для цілей порівняння ця межа була прийнята за концентрацію елементів. Тільки концентрація Ca 1013 ± 65 мг/кг та Mn 788 ± 92 мг/кг близькі до максимальних літературних значень 900 мг/кг [16] та 794 мг/кг [21], відповідно. Вміст двох елементів Mg 2553 ± 251 мг/кг та Ni $17,4 \pm 3,6$ мг/кг становить менше 40% від максимальних літературних значень 7000 мг/кг [16] та 47,8 мг/кг [21] відповідно. Концентрація Pb $24,8 \pm 4,8$ мг/кг, що відповідає 20%. Концентрації решти елементів

менш 14%, при тому концентрації Co 8 мг/кг, Cu 2.7 мг/кг, Fe 15650 мг/кг та Mo <0,6 мг/кг менш мінімальних літературних значень 17,1 [16], 7,0 [14], 70100 та 2,6 мг/кг [16] відповідно.

Нормована гістограма порівняння концентрацій елементів у ґрунті плантації “Жорнина” з літературними даними (Рис. 3.1) з одного боку наявно демонструє забруднення ґрунтів чайних плантацій Китаю важкими металами (що неодноразово було вказано с літературі), а з іншого боку відсутність забруднення потенційно токсичними елементами ґрунту української чайної плантації.

3.2. Визначення вмісту елементів в чаю

Результати визначення вмісту елементів в чаю "Червений Шаркань"^(TM) методом ICP-OES представлені в Таблиці 3.2.

Таблиця 3.2

Концентрація елементів в чаю

Показник	Al	As	B	Ca	Cr	Cd	Co	Cu	Fe	Hg
Середня концентрація елемента, мг/кг	521	< 0,03	15,5	10,26	0,50	0,061	0,24	11,5	82	< 0,005
Розширена невизначеність, мг/кг	± 66	-	± 3,3	± 0,03	± 0,18	± 0,027	± 0,09	± 2,5	± 13	-
Показник	Mg	Mn	Mo	Ni	Pb	Se	Si	Sr	Zn	
Середня концентрація елемента, мг/кг	0,27	941	< 0,3	8,0	< 0,14	< 0,06	36,2	5,2	31,2	
Розширена невизначеність, мг/кг	± 0,03	± 107	-	± 1,9	-	-	± 7,3	± 1,3	± 6,0	

В Україні нормовано тільки ГДК As у харчових продуктах 1.0 мг/кг [29] (див. підрозділ 1.5). Порівняння з діючими китайськими стандартами, в яких ГДК Pb 5,0 [68], Cr 5,0, As 5,0, Cd 1,0, Hg 0,3 [69] й Cu 30 мг/кг [70], вміст потенційно токсичних елементів Cr та Cd на порядок нижче, As та Hg на два порядку (в порівнянні з

національною нормою), Cu у практично в три разі, що доводить безпеку українського чаю для споживача.

Оскільки вміст As, Hg, Mo, Pb та Se виявився менше межі кількісного визначення, для цілей порівняння ця межа була прийнята за концентрацію елементів. Результати в Таблиці 3.2.1 порівнюємо з даними набору вмісту 15 елементів у 13 європейських чаях (Ag, Al, As, Cr, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Se, Zn, V) з роботи Girolametti та ін., за виключенням з наших даних елементів B, Ca, Mg, Mo, Si та Sr, оскільки дані щодо них відсутні [8]. Результати порівняння подано на Рис. 3.2

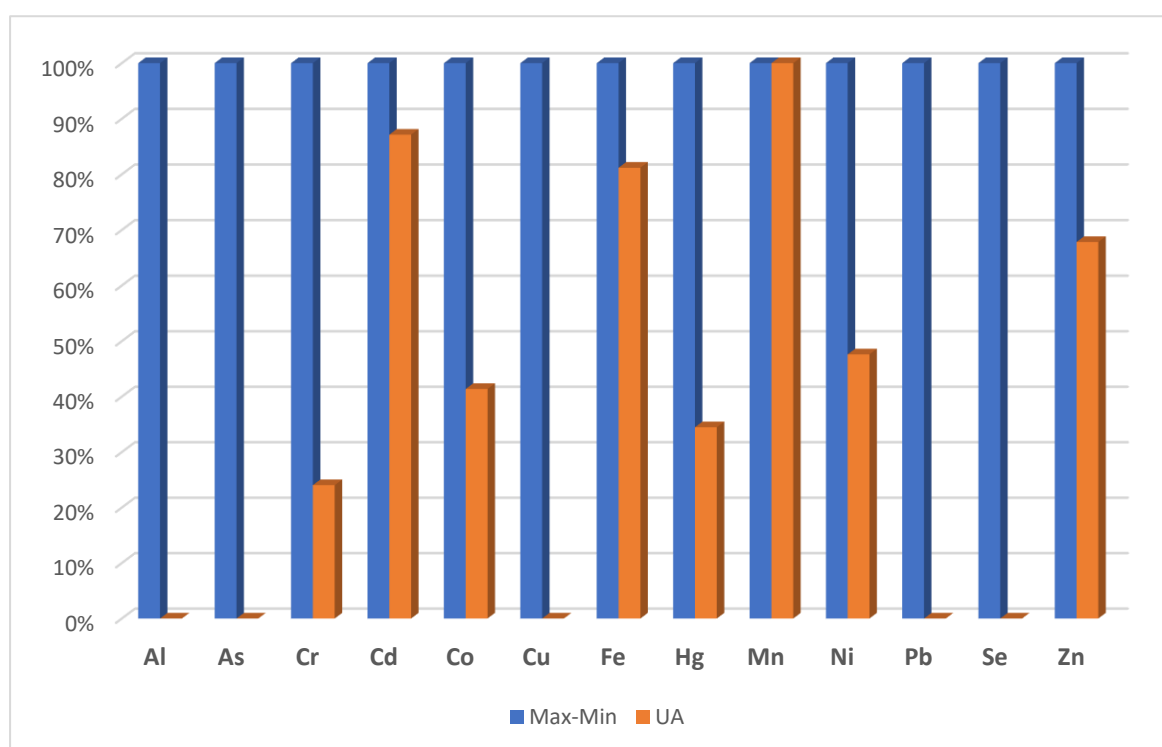


Рис. 3.2. Нормована гістограма порівняння концентрацій елементів у чаю "Червений Шаркань"^(TM) з літературними даними (умовні позначення: Max – максимальна концентрація елемента, прийнята за 100%, UA – відносне значення у ґрунті плантації, Min – мінімальне значення, прийнято за 0%)

Тільки концентрація Mn 941 ± 107 мг/кг перевищує максимальне літературне значення 709 мг/кг. Вміст елементів Cd 0.061 ± 0.027 мг/кг та Fe 82 ± 13 мг/кг становить біля 87% й 81% від максимальних літературних значень 0,1 мг/кг та 101 мг/кг відповідно. Вміст елементів Zn 31.2 ± 6.0 мг/кг становить 68% від максимального

літературного значення 46,0 мг/кг. Вміст елементів Co 0.24 ± 0.09 мг/кг та Ni $8,0 \pm 1,9$ мг/кг становить 41% й 48% від максимальних літературних значень 0,58 мг/кг та 16,8 мг/кг відповідно. Концентрації решти елементів менш 40%, при тому концентрації Al $<521 \pm 66$, As $<0,03$, Cu $11,5 \pm 2.5$ мг/кг, Pb $<0,14$ та Se <0.06 мг/кг менш мінімальних літературних значень 733, 0,09, 12,2, 0,24, 0,09 мг/кг відповідно [8].

Отримані результати дозволяють стверджувати, що український чай відрізняється від інших європейських чаїв високим вмістом Mn та низьким Al, As, Cu, Pb, Se.

3.3. Багатовимірний аналіз

Набор даних для аналізу методом головних компонент (PCA) було отримано шляхом зіставлення набору даних вмісту 15 елементів у 13 європейських чаях (Ag, Al, As, Cr, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Se, Zn, V) з роботи Girolametti та ін. [8] з отриманими даними вмісту елементів у чаї "Червений Шаркань"^(TM) (Таблиця 3.2). Таким чином у набір були включені дані концентрацій 9 співпадаючих елементів (Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn).

Mo не досліджувався в європейських чаях та виявився за межею кількісного визначення у українському. Ag був виключений з набору даних, оскільки не досліджувався у українському чаї у зв'язку з відсутністю технічної можливості лабораторії. Концентрації V з набору даних європейських чаїв та As, Hg, Se, Pb у українському чаю виявились за межами кількісного визначення (см. підрозділ 3.2). Значення вмісту всіх цих елементів не могли бути використані, оскільки метод не є стійким до пропущених значень [59].

Метод головних компонент (PCA) було застосовано до набору даних середніх концентрацій елементів в чаях, щоб зменшити розмірність матриці даних та забезпечити візуалізацію результатів для наступної інтерпретації. Відбір значущих головних компонент було здійснено 3 існуючими методами: кам'янистого осипу, Кайзера та сумарного відсотку дисперсії не менш 75% згідно розрахункових даних в Таблице 3.3.

Таблиця 3.3

Власні значення, дисперсія та її накопичування

Показник	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9
Власні числа	2,794	2,098	1,542	1,186	0,452	0,420	0,302	0,146	0,060
Дисперсія, %	31,043	23,313	17,139	13,175	5,020	4,670	3,359	1,619	0,662
Накопичування, %	31,043	54,356	71,494	84,670	89,690	94,361	97,719	99,338	100,00

Точка перелому графіку накопичування дисперсії головних компонент (Рис. 3.3) виокремлює перші 4 головні компоненти, які дають 84.67% інформативності. Використовуючи метод Кайзера відбираємо головні компоненти, власні числа яких більші за одиницю. Це теж самі перші 4 головні компоненти. Якщо відбирати головні компоненти за умови значення їх сумарного відсотку дисперсії не менше 75%, то маємо аналогічний результат.

Таким чином, всі три використаних методи відбору кількості головних компонент дають однаковий результат: PCA вилучив чотири значущих, перехресно перевірених головних компонент, на які припадало 84,67% варіабельності вихідних даних.

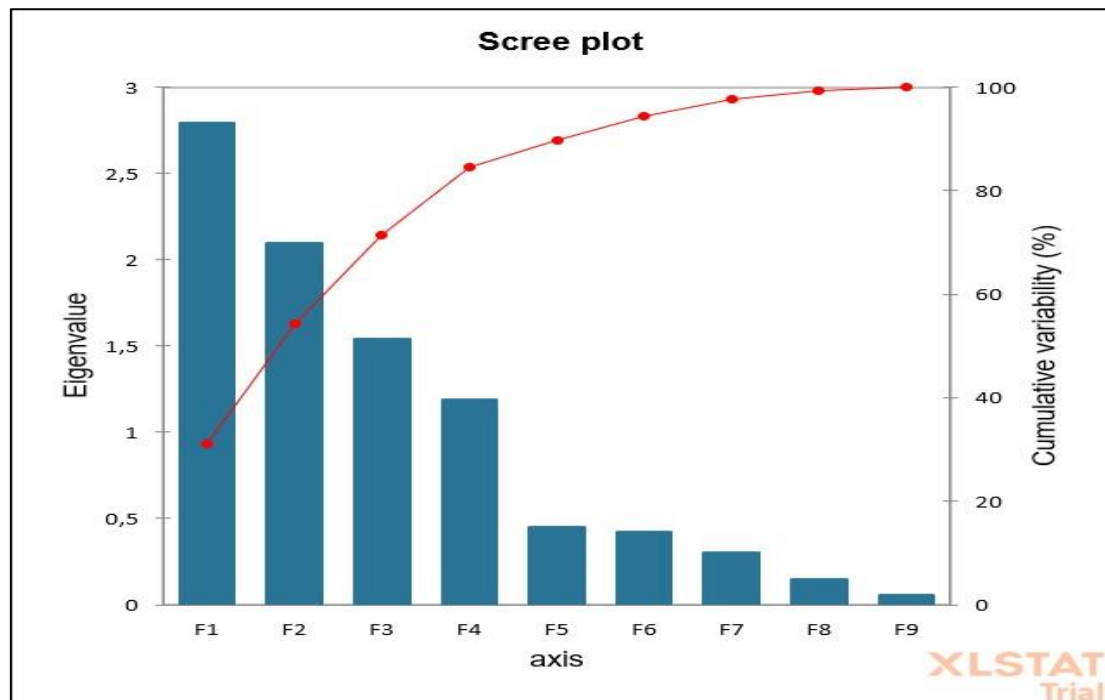


Рис. 3.3 Гістограма власних значень головних компонент та графік накопичування дисперсії

Як і в оригінальній статті [8] перша та друга головна компонента (з сумарним значенням 54,36%) показали, що зразки, зібрані в одному чайному саду, графічно близькі один до одного через схожість у складі елементів. Зразки з Німеччина характеризувалися більш високим вмістом Mn і Cd по відношенню до інших зразків. Чаї з Італії та Швейцарії, які географічно знаходяться близько один до одного (40 км), демонструють більш високий вміст Al і Ni. Зразки з Великобританія, Португалії та Нідерландів фактично злилися в одну групу з більш високим вмістом Cr, Zn і Fe. Ця група єдина, для якої зменшення розміру матриці з 16 елементів в оригінальній роботі до 9 призвело до значно гіршого поділу зразків.

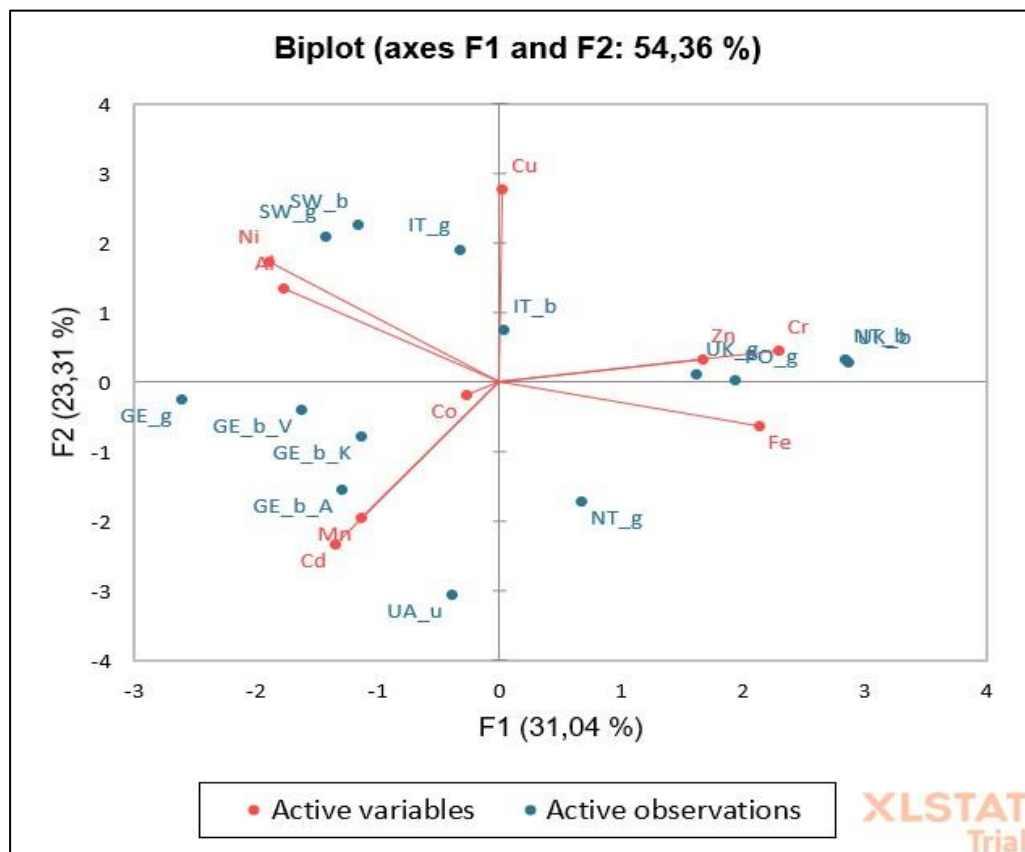


Рис. 3.4 Двовимірний графік двох перших головних компонент. Умовна кодифікація зразків чаю: Ge – Німеччина, IT – Італія, NT – Нідерланди, SW – Швейцарія, UA – Україна, UK – Великобританія, g – зелений чай, b – чорний чай, u – улун, A – Азори, K – Республіка Корея, V – В'єтнам

На цьому фоні потрібно констатувати, що графічне відокремлення положення зразка українського чаю наявно демонструє відмінність мінерального складу нашого чаю від інших європейських чаїв та доречність використання методу головних компонент.

3.4. Розрахунок коефіцієнтів біологічного поглинання

Значення коефіцієнтів біологічного поглинання елементів розраховано як співвідношення середньої концентрації елемента у сухої фітомасі рослині (Таблиця 3.2) до середньої валової концентрації елемента в ґрунті (Таблиця 3.1).

Результати розрахунку представлені в Таблиці 3.3.

Значення коефіцієнту біологічного поглинання В, Сu, Мn значно перевищує 1, для Zn практично дорівнює 1, для інших елементів менше або значно менше 1. При цьому коефіцієнти Hg, Mo, Se, Pb не обчислювалися через відсутність даних (значення концентрацій виявилися нижчими за межу виявлення).

Коефіцієнт біологічного поглинання знижувалися в наступному порядку:

$$B > Cu > Mn > Zn (\approx 1) > Si > Ni > Sr > Cd > Co > Al > Cr > Ca > Fe > Mg \quad (3.1)$$

Порівняння отриманого акумулятивного ряду з вказаними у літературі (див. підрозділ 1.4, формули 1.1 – 1.5), вказує на відмінності їх структури й значень окремих елементів.

Наприклад коефіцієнт Cd має значення 0,48 [23], 1,2 [21], 2,11 [17] та 0,13 у нашому випадку. Також коефіцієнт Zn має значення 0,08 [17], 0,2 [21], 0,48 [23] та біля 1 для нашого чаю.

Значення та структура акумулятивних рядів коефіцієнтів біологічного поглинання елементів рослиною *Camellia sinensis* суттєво відрізняються, що фактично не дозволяє використати їх для порівняння між собою селективних властивостей окремих груп рослин.

3.5. Розрахунок коефіцієнтів біологічної рухливості

Результати розрахунку представлені в Таблиці 3.4.

Таблиця 3.3

Значення коефіцієнтів біологічного поглинання A_x *Camellia sinensis*

Коефіцієнт біологічного поглинання	Al	B	Ca	Cu	Co	Cd	Mg	Mn	Ni	Si	Sr	Fe	Cr	Zn
	0,025	6,739	3E-4	4,259	2,9E-3	0,013	1,06E-4	1,194	0,460	0,651	0,347	0,005	0,02	1,006

Таблиця 3.4

Значення концентрацій й ГДК рухливих форм елементів та коефіцієнтів біологічної рухливості V_x *Camellia sinensis*

Елемент	Cu	Co	Cd	Mn	Ni	Fe	Cr	Zn
Показник								
Концентрація рухливої форми елемента, мг/кг	0,27	0,20	0,029	54,4	0,21	48,2	0,17	0,67
Розширена невизначеність, мг/кг	±0,10	±0,08	±0,013	±9,5	±0,08	±8,6	±0,07	±0,23
Величина гранично допустимої концентрації (ГДК) рухливі форми, мг/кг	3,0 ¹	5,0 ¹	-	60-140 ¹	4,0 ¹	-	6,0 ^{1,2}	23,0 ¹
Коефіцієнт біологічної рухливості V_x	42,59	1,20	2,10	17,30	38,10	1,70	2,94	46,57
Доля ГДК	0,09	0,04		0,91-0,39	0,05		0,03	0,03

¹ - Рухливу форму елемента вилучають з ґрунту ацетатно-амонійним буферним розчином з рН 4,8 [66].; ² – для Cr (III).

Значення коефіцієнтів біологічної рухливості елементів розраховуємо як співвідношення середньої концентрації елемента у сухої фітомасі рослині (Таблиця 3.2) до середньої концентрації рухливої форми елемента в ґрунту (Таблиця 3.4).

Коефіцієнт Pb не обчислювався через відсутність даних (значення концентрацій вмісту у чаю виявилися нижчими за межу виявлення).

Концентрації всіх проаналізованих рухомих форм Cu, Co, Ni, Cr, Zn, не перевищують 10% ГДК (Таблиця 3.4), окрім Mn (0.39-0.91 ГДК).

Отримані значення коефіцієнтів біогеохімічної (біологічної) рухливості *Camellia sinensis* для елементів Zn, Cu, Ni та Mn (46.57-17.30) на порядок вище за аналогічні значення дикорослих лікарських трав (2.62 - 0.62) та інших рослин. Для елементів Cr, Cd, Fe, Co така значна відмінність відсутня: 2.94 - 1.20 для чаю та 2.62 - 0.46 для лікарських трав [24]. Також значення коефіцієнтів біологічної рухливості значно перебільшують значення коефіцієнтів біологічного поглинання (Таблиця 3.1).

Коефіцієнт біологічної рухливості елементів знижується у наступному порядку:

$$\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Mn} > \text{Cr} > \text{Cd} > \text{Fe} > \text{Co} \quad (3.2)$$

Акумулятивний ряд (3.2) демонструє відсутність залежності вмісту елементів у готовому чаю та вмісту їх рухомих форм у ґрунті (Таблиця 3.4), що служить доказом істотних відмінностей селективного поглинання елементів рослиною української субпопуляції грузинської популяції *Camellia sinensis* від інших популяцій та видів рослин.

3.6. Розрахунок та оцінка індексу небезпеки

Середні концентрації елементів в сухому чаю "Червений Шаркань"^(ТМ) представлені раніше в Таблиці 3.2.

Наступні припущення було застосовано до розрахунку індексу небезпеки:

- прийнята гіпотеза, що всі елементи, що містяться в сухому чаї, повністю переходять у настій і споживаються людиною (тобто коефіцієнти переносу всіх елементів дорівнюють 1);

- для елементів, які не були виявлені у зразку, в якості концентрації були використані нижні межі виявлення;
- для розрахунку були використані найжорсткіші значення RfD;
- використана добова норма споживання чаю значно більша статистичної нормі пересічного українця та дорівнює рівню споживання просунутого любителя або експерта.

Застосування нижніх меж кількісного виявлення As, Hg, Mo, Pb, Se у якості концентрацій дозволяє проводити оцінку безпеки продукту виходячи з отриманих даних без додаткових аналітичних досліджень та зосередитися на елементах, що “викликають занепокоєння” (див. підрозділ 2.7).

Середньодобова доза споживання елемента зменшувалась у наступному порядку

Mn>Al>Fe>Zn>B>Cu>Ni>Sr>Cr>Mo>Co>Pb>Se>Cd>As>Hg

Тобто внесок Mn та Al є найвищим серед споживаних елементів. Аналогічні дані вказані у статтях [8, 21]

Отримані значення HQ окремих елементів, що потрапляють в організм людини з настоєм чаю, становили <1 та розташовані у наступному порядку:

Mn>Co>Al>Ni>Cu>Cr>Cd>Fe>Zn>As>B>Mo>Pb>Hg>Se>Sr

Згідно методики індексу небезпеки значення HI > 1 потребує додаткової оцінки (див. підрозділ 2.7), для чого потрібно провести додаткову оцінку коефіцієнту небезпеки з найбільшим вкладом, тобто марганцю з $HQ_{Mn} = 0,72$. RfD_{Mn} має середню оцінку впевненості у стабільності [62]

Таблиця 3.5

Розрахунок коефіцієнту та індексу небезпеки споживання українського чаю "Червений Шаркань"^(ТМ)

Елемент	Al	As	B	Cu	Co	Cd	Hg	Mn	Mo	Ni	Pb	Se	Sr	Fe	Cr	Zn
Показник																
Середня концентрація елемента в сухому чаю, мг/кг	521	(<) 0,03	15,5	11,5	0,24	0,06	(<) 5E-3	941	(<) 0,30	8,0	(<) 0,14	(<) 0,06	5,2	82,0	0,50	31,2
Середньо-добова доза споживання елемента, мг/кг/доба	5,56E-2	3,20E-6	1,65E-3	1,23E-3	2,56E-5	6,40E-6	5,33E-7	1,00E-1	3,20E-5	8,53E-4	1,49E-5	6,40E-6	5,55E-4	8,75E-3	5,33E-5	3,33E-3
Референтна доза, мг/кг/доба	1,00	3,00E-4	0,20	0,04	3,00E-4	5,00E-4	2,00E-4	0,14	5,00E-3	0,02	3,60E-3	5,00E-3	0,60	0,70	3,00E-3	0,30
Коефіцієнт небезпеки	5,56E-2	1,07E-2	8,27E-3	3,07E-2	0,09	1,28E-2	2,67E-3	0,72	6,40E-3	4,27E-2	4,15E-3	1,28E-3	9,24E-4	1,25E-2	1,78E-2	1,11E-2
Індекс небезпеки	1,02															

У дослідженнях європейських чаїв марганець також був елементом з найвищим середнім вмістом 322 ± 214 мг/кг. Також зафіксовано аналогічні високі концентрації елемента у корейських культиварах німецького чайного саду 628, 709 мг/кг [8]

Оскільки елементи з чайного листа спочатку вимиваються в чайний настій, а вже потім потрапляють в організм людини. Коефіцієнти перенесення Cu, Zn, As, Mn, Al та Cr є 28,7%, 19,3%, 16,2%, 22,5%, 20,2% і 42% відповідно. Коефіцієнти перенесення Cd, Pb, Hg і Ni є 6,6%, 19,8%, 45,2% і 30% відповідно [21].

Хоча вирахований коефіцієнт небезпеки марганцю близький до 1, з урахуванням коефіцієнту перенесення 22,5% значення коефіцієнту небезпеки марганцю становить 0,16 та індексу небезпеки 0,45, що можна вважати припустимим.

Також розглянемо докладніше значення коефіцієнту небезпеки кобальту $HQ_{Co} = 0,09$. Пероральна референтна доза кобальту наразі не визначена (Таблиця 2.1). У статтях використано різні значення RfD кобальту 0,043 [71], 0,02 [42] мг/кг/доба. Оскільки в цій роботі біло використано значення 0,0003 мг/кг/доба [41], отриманий коефіцієнту небезпеки кобальту можна вважати припустимим.

Таким чином кінцеве значення індексу небезпеки українського чаю дорівнює $HI = 0,45$, з урахуванням вказаних висче припущень (див. початок цього підрозділу), що дозволяє зробити висновок о можливості безпечного та корисного споживання українського чаю в майбутньому.

ВИСНОВКИ ТА РЕКОМЕНДАЦІЇ

Відсутнє забруднення потенційно токсичними елементами ґрунту української чайної плантації. З урахуванням фону валовий вміст As, Cr, Cd, Hg, Mn, Pb менше величини ГДК. Вміст рухомих форм Cu, Co, Ni, Cr, Zn значно менше, а Mn менше ГДК.

Український чай відрізняється від інших європейських чаїв високим вмістом Mn та низьким Al, As, Cu, Pb, Se, що дозволяє використовувати цю різницю для ідентифікації географічного походження методом головних компонент.

Вміст потенційно токсичних елементів в чаю (як харчовому продукту) значно менше ГДК, вказаних в національних, європейських та китайських стандартах.

Селективне поглинання елементів рослиною української субпопуляції грузинської популяції *Camellia sinensis* суттєво відрізняється як від інших популяцій *Camellia sinensis*, так від інших видів рослин.

Регулярне споживання українського чаю не несе потенційних неканцерогенних ризиків для людини.

Результати роботи доводять можливість зіставлення літературних даних про вміст елементів у рослинах різних географічних територій між собою, навіть якщо ці дані не були отримані в рамках одного дослідження, що дозволяє використовувати літературні дані для географічної ідентифікації чаїв.

Результат застосування оптичної спектрометрії з індуктивно-зв'язаною плазмою (ICP-OES) демонструє її ефективність як у науковому, так і комерційному плані, оскільки дозволяють отримувати дані вмісту елементів з мінімальними витратами часу і ресурсів.

Фактично апробовано методику оцінки потенційної не канцерогенної токсичності будь-якого виду напоїв, які готуються шляхом екстракції водою будь-яких рослинних матеріалів (чай, кава, трави).

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Thiruvengadam V., Binti Baharuddin N. H., Jeng Shiun L. Implementation of life cycle analysis on green tea process. *Heliyon*. 2023. Vol. 9, no. 5. P. e15450. URL: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e15450> (date of access: 20.11.2024).
2. Малигін М.С., Ачасов А.Б. Оцінка потенційно токсичних та есенціальних елементів в українському чаю. Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування: освіта – наука – виробництво – 2024: зб. мат. XXVI Міжнародної науково-практичної конференції (м. Харків, 17-18 квітня 2024 року). Харків: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2024. С. 48-50.
3. Detection methods, migration patterns, and health effects of pesticide residues in tea / S. Miao et al. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. 2023. URL: <https://doi.org/10.1111/1541-4337.13167> (date of access: 20.11.2024).
4. Recent techniques for the authentication of the geographical origin of tea leaves from *camellia sinensis*: A review / M. Shuai et al. *Food Chemistry*. 2022. Vol. 374. P. 131713. URL: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.131713> (date of access: 20.11.2024).
5. Жулканич Н. М. Історичні аспекти культивування теплолюбивих культур на Закарпатті (1949-1955). *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія: Історія*. 2004. № 11. С. 154–156. URL: <https://dspace.uzhnu.edu.ua/jspui/bitstream/lib/32916/1/ІСТОРИЧНІ%20АСПЕКТИ%20КУЛЬТИВУВАННЯ%20ТЕПЛОЛЮБИВИХ.pdf> (дата звернення: 20.11.2024).
6. Fedosova K., Malyhin M. H.6 Ukrainian tea habits and traditions. *Tea Cultures of Europe: Heritage and Hospitality*. 2024. P. 469–474. URL: <https://doi.org/10.1515/9783110758573-038> (date of access: 20.11.2024).
7. Про особливості правової охорони географічних зазначень для

сільськогосподарської продукції та харчових продуктів, захист прав та застосування схем якості, включаючи традиційні гарантовані особливості для сільськогосподарської продукції та харчових продуктів : Закон України від 06.09.2022 № 2572-IX : станом на 5 жовт. 2024 р. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/2572-20#Text> (дата звернення: 21.11.2024)

8. Girolametti F., Annibaldi A., Illuminati S., Damiani E., Carloni P., Truzzi C. Essential and Potentially Toxic Elements (PTEs) Content in European Tea (*Camellia sinensis*) Leaves: Risk Assessment for Consumers. *Molecules*. 2023. 28. С. 3802-3822.

9. Bursalioğlu E. The effects of fertilization on the green tea elements. *Environmental Research and Technology*. 2019. URL: <https://doi.org/10.35208/ert.495108> (date of access: 21.11.2024).

10. Monitoring of pesticide residues in South Indian tea / M. Kottiappan et al. *Environmental Monitoring and Assessment*. 2013. Vol. 185, no. 8. P. 6413–6417. URL: <https://doi.org/10.1007/s10661-012-3034-x> (date of access: 21.11.2024).

11. Identification of drought-responsive miRNAs and physiological characterization of tea plant (*Camellia sinensis* L.) under drought stress / Y. Guo et al. *BMC Plant Biology*. 2017. Vol. 17, no. 1. URL: <https://doi.org/10.1186/s12870-017-1172-6> (date of access: 01.12.2024).

12. Thomas G. V., Krishnakumar V., Prabhu S. R. New Paradigms in Soil Health Management for Sustainable Production of Plantation Crops. *Soil Health Management for Plantation Crops*. Singapore, 2024. P. 487–533. URL: https://doi.org/10.1007/978-981-97-0092-9_11 (date of access: 01.12.2024).

13. Niranjana K. S., Viswanath S. Root characteristics of tea [*Camellia sinensis* (L.) O. Kuntze] and silver oak [*Grevillea robusta* (A. Cunn)] in a mixed tea plantation at Munnar, Kerala. *Journal of Tropical Agriculture*. 2008. Vol. 46. P. 25–31.

14. Ecological risk assessment of heavy metals in tea plantation soil around Tai Lake region in Suzhou, China / X. Xu et al. *Stress Biology*. 2024. Vol. 4, no. 1. URL: <https://doi.org/10.1007/s44154-024-00149-x> (date of access: 01.12.2024).

15. Kabata-Pendias A. Trace Elements in Soils and Plants. CRC Press,

2000.

URL: <https://doi.org/10.1201/9781420039900> (date of access: 01.12.2024).

16. Distribution of mineral elements in the soil and in tea plants (*Camellia sinensis*) /

Y. Peng et al. *Journal of Elementology*. 2022. No. 3/2022. URL: <https://doi.org/10.5601/jelem.2022.27.1.2265> (date of access: 01.12.2024).

17. Distribution characteristics of potentially toxic metal(loid)s in the soil and in tea plant (*Camellia sinensis*) / Y. Peng et al. *Scientific Reports*. 2024. Vol. 14, no. 1. URL: <https://doi.org/10.1038/s41598-024-65674-1> (date of access: 01.12.2024).

18. Aluminium is essential for root growth and development of tea plants (*Camellia sinensis*) / L. Sun et al. *Journal of Integrative Plant Biology*. 2020. Vol. 62, no. 7. P. 984– 997. URL: <https://doi.org/10.1111/jipb.12942> (date of access: 01.12.2024).

19. Flaten T. P. Aluminium in tea—concentrations, speciation and bioavailability. *Coordination Chemistry Reviews*. 2002. Vol. 228, no. 2. P. 385– 395. URL: [https://doi.org/10.1016/s0010-8545\(02\)00036-x](https://doi.org/10.1016/s0010-8545(02)00036-x) (date of access: 01.12.2024).

20. Buscaroli A. An overview of indexes to evaluate terrestrial plants for phytoremediation purposes (Review). *Ecological Indicators*. 2017. Vol. 82. P. 367– 380. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2017.07.003> (date of access: 01.12.2024).

21. Accumulation of Heavy Metals in Tea Leaves and Potential Health Risk Assessment: A Case Study from Puan County, Guizhou Province, China / J. Zhang et al. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 2018. Vol. 15, no. 1. P. 133. URL: <https://doi.org/10.3390/ijerph15010133> (date of access: 01.12.2024).

22. Ачасова А. Ґрунтово-екологічні умови формування просторової неоднорідності вмісту важких металів у ґрунтах Лівобережного Лісостепу України. : дис. ... канд. с.-г. наук : 03.00.18. Харків, 2003. 262 с.

23. Rashid, M.H., Fardous, Z., Chowdhury, M.A.Z. *et al.* Determination of heavy metals in the soils of tea plantations and in fresh and processed tea leaves: an

evaluation of six digestion methods. *Chemistry Central Journal* **10**, 7 (2016).

24. Некос А.Н. Антропогенний вплив на природне середовище, Людина та довкілля. Проблеми неоекології. № 1-2, 2012, 100-107.

25. Bini C. Risk Assessment of PHEs. *PHEs, Environment and Human Health*. Dordrecht, 2014. P. 371–399. URL: https://doi.org/10.1007/978-94-017-8965-3_10 (date of access: 21.11.2024).

26. Про затвердження Змін до Державних санітарних правил і норм «Максимально допустимі рівні окремих забруднюючих речовин у харчових продуктах» та визнання такими, що втратили чинність, наказів Міністерства охорони здоров'я України від 06 травня 2003 року № 197 та від 11 грудня 2007 року № 811 : Наказ МОЗ України від 11.12.2023 № 2113 : станом на 9 лют. 2024 р. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z2261-23#Text> (дата звернення: 21.11.2024).

27. Про стандартизацію : Закон України від 05.06.2014 № 1315-VII : станом на 9 черв. 2022 р. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/1315-18#Text> (дата звернення: 21.11.2024).

28. Commission Regulation (EU) 2023/915 of 25 April 2023 on maximum levels for certain contaminants in food and repealing Regulation (EC) No 1881/2006. *Official Journal of the European Union*. 2023. Vol. L119. P. 103–157. URL: <https://eur-lex.europa.eu/eli/reg/2023/915/oj> (date of access: 02.12.2024).

29. Про затвердження Гігієнічного нормативу «Перелік речовин, продуктів, виробничих процесів, побутових та природних факторів, канцерогенних для людини» : Наказ МОЗ України від 20.06.2022 № 1054 : станом на 2 верес. 2022 р. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0910-22#Text> (дата звернення: 21.11.2024).

30. Commission Recommendation (EU) 2024/907 of 22 March 2024 on the monitoring of nickel in food. *Official Journal of the European Union*. 2024. URL: https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=OJ:L_202400907 (date of access: 02.12.2024).

31. Codex Stan 193–1995 General standard for contaminants and toxins in

food and feed CXS 193-1995. URL : https://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/shproxy/en/?lnk=1&url=https%253A%252F%252Fworkspace.fao.org%252Fsites%252Fcodex%252Fstandards%252FCXS%2B193-1995%252FCXS_193e.pdf.

32. ДСТУ 4287:2004. Якість ґрунту. Відбирання проб. На заміну ГОСТ 28168- 89 ; чинний від 2005-01-07. Вид. офіц. 10 с.

33. Compendium of Guidelines for Tea (*Camellia sinensis*). *THIE - Tea and Herbal Infusions Europe*. URL: https://thie-online.eu/files/thie/docs/2018-08-20_Compendium_of_Guidelines_for_Tea_ISSUE_5.pdf (date of access: 02.12.2024).

34. Optimizing Processing Techniques of Oolong Tea Balancing between High Retention of Catechins and Sensory Quality / X. Lu et al. *Foods*. 2023. Vol. 12, no. 23. P. 4334. URL: <https://doi.org/10.3390/foods12234334> (date of access: 02.12.2024).

35. Red Oolong tea. *Taiwan Tea and Beverage Research Station*. URL: <https://www.tbrc.gov.tw/en/ws.php?id=4866> (date of access: 02.12.2024).

36. Brzezicha-Cirocka J., Grembecka M., Szefer P. Monitoring of essential and heavy metals in green tea from different geographical origins. *Environmental Monitoring and Assessment*. 2016. Vol. 188, no. 3. URL: <https://doi.org/10.1007/s10661-016-5157-y> (date of access: 02.12.2024).

37. Determination of Ni, Cu, Cd, Zn, Pb, Cr and Mn in some black and green tea leaves and their infusions available in Bangladeshi local markets / S. Sultana et al. *Applied Chemical Engineering*. 2023. Vol. 6, no. 1. P. 28. URL: <https://doi.org/10.24294/ace.v6i1.1940> (date of access: 02.12.2024).

38. Dietary Content and Potential Health Risks of Metals in Commercial Black Tea in Kampala (Uganda) / M. Bamuwamyie et al. *Journal of Food Research*. 2017. Vol. 6, no. 6. P. 1. URL: <https://doi.org/10.5539/jfr.v6n6p1> (date of access: 02.12.2024).

39. Detection of Changes in Total Antioxidant Capacity, the Content of

Polyphenols, Caffeine, and Heavy Metals of Teas in Relation to Their Origin and Fermentation /

A. Bobková et al. *Foods*. 2021. Vol. 10, no. 8. P. 1821. URL: <https://doi.org/10.3390/foods10081821> (date of access: 02.12.2024).

40. Potential Health Risk of Aluminum in Four *Camellia sinensis* Cultivars and Its Content as a Function of Leaf Position / H. Yang et al. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 2022. Vol. 19, no. 19. P. 11952. URL: <https://doi.org/10.3390/ijerph191911952> (date of access: 02.12.2024).

41. Assessing the health risks of heavy metals and seasonal minerals fluctuations in *Camellia sinensis* cultivars during their growth seasons / F. Zaman et al. *Food and Chemical Toxicology*. 2024. P. 114586. URL: <https://doi.org/10.1016/j.fct.2024.114586> (date of access: 02.12.2024).

42. Assessment of carcinogenic and non-carcinogenic risk of exposure to potentially toxic elements in tea infusions: Determination by ICP-OES and multivariate statistical data analysis / M. Ahmed et al. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*. 2024. P. 127454. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2024.127454> (date of access: 02.12.2024).

43. Exposure and risk assessment for aluminium and heavy metals in Puerh tea / H. Cao et al. *Science of The Total Environment*. 2010. Vol. 408, no. 14. P. 2777–2784. URL: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.03.019> (date of access: 02.12.2024).

44. Kanrar B., Kundu S., Khan P. Elemental Profiling of North-East Indian Tea (*Camellia sinensis*) by ICP-MS and Assessment of Associated Health Risk. *Biological Trace Element Research*. 2022. URL: <https://doi.org/10.1007/s12011-022-03457-3> (date of access: 02.12.2024).

45. Tea geographical origin explained by LIBS elemental profile combined to isotopic information / N. Baskali-Bouregaa et al. *Talanta*. 2020. Vol. 211. P. 120674. URL: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120674> (date of access: 02.12.2024).

46. ДСТУ 8570:2015 Корми рослинні. Методи визначення розчинності та

розщеплення сирого протеїну.

47. SAC 03-2023. Продовольство, рослинний матеріал, корми – методика виконання вимірювань вмісту хімічних елементів методом атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою після мікрохвильового кислотного розкладання.

48. ISO 22036:2024. Environmental solid matrices – Determination of elements using inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). Replaces ISO 22036:2008 ; effective from 2024-01-01. Official edition. URL: <https://www.iso.org/standard/82632.html> (date of access: 02.12.2024).

49. ISO 16729:2013. Soil quality – Digestion of nitric acid soluble fractions of elements. Effective from 2013-11-01. Official edition. URL: <https://www.iso.org/standard/57562.html> (date of access: 02.12.2024).

50. ДСТУ 4770.1:2007. Якість ґрунту. Визначення вмісту рухомих сполук марганцю в ґрунті в буферній амонійно-ацетатній витяжці з рН 4,8 методом атомно- абсорбційної спектроскопії. Чинний від 2009-01-01. Вид. офіц. К : Держспоживстандарт України, 2009. 14 с.

51. ДСТУ 4770.2:2007. Якість ґрунту. Визначення вмісту рухомих сполук цинку в ґрунті в буферній амонійно-ацетатній витяжці з рН 4,8 методом атомно- абсорбційної спектроскопії. Чинний від 2007-01-01. Вид. офіц. К : Держспоживстандарт, 20079. 14 с.

52. ДСТУ 4770.3:2007. Якість ґрунту. Визначення вмісту рухомих сполук кадмію в ґрунті в буферній амонійно-ацетатній витяжці з рН 4,8 методом атомно- абсорбційної спектроскопії. Чинний від 2009-01-01. Вид. офіц. К : Держспоживстандарт, 20079.

53. ДСТУ 4770.4:2007. Якість ґрунту. Визначення вмісту рухомих сполук заліза в ґрунті в буферній амонійно-ацетатній витяжці з рН 4,8 методом атомно- абсорбційної спектроскопії. Чинний від 2009-01-01. Вид. офіц. К : Держспоживстандарт України, 2009. 14 с.

54. ДСТУ 4770.5:2007. Якість ґрунту. Визначення вмісту рухомих сполук кобальту в ґрунті в буферній амонійно-ацетатній витяжці з рН 4,8 методом

атомно- абсорбційної спектрофотометрії. Чинний від 2009-01-01. Вид. офіц. К : Держспоживстандарт України, 2009. 14 с.

55. ДСТУ 4770.6:2007. Якість ґрунту. Визначення вмісту рухомих сполук міді в ґрунті в буферній амонійно-ацетатній витяжці з рН 4,8 методом атомно-абсорбційної спектрофотометрії. Чинний від 2009-01-01. Вид. офіц. К : Держспоживстандарт України, 2009. 14 с.

56. ДСТУ 4770.7:2007. Якість ґрунту. Визначення вмісту рухомих сполук нікелю в ґрунті в буферній амонійно-ацетатній витяжці з рН 4,8 методом атомно-абсорбційної спектрофотометрії. Чинний від 2009-01-01. Вид. офіц. К : Держспоживстандарт України, 2009. 14 с.

57. ДСТУ 4770.8:2007. Якість ґрунту. Визначення вмісту рухомих сполук хрому в ґрунті в буферній амонійно-ацетатній витяжці з рН 4,8 методом атомно- абсорбційної спектрофотометрії. Чинний від 2009-01-01. Вид. офіц. К : Держспоживстандарт України, 2009. 14 с.

58. ДСТУ 4770.9:2007. Якість ґрунту. Визначення вмісту рухомих сполук свинцю в ґрунті в буферній амонійно-ацетатній витяжці з рН 4,8 методом атомно- абсорбційної спектрофотометрії. Чинний від 2009-01-01. Вид. офіц. К : Держспоживстандарт України, 2009. 14 с.

59. Tharwat A. Principal component analysis - a tutorial. *International Journal of Applied Pattern Recognition*. 2016. Vol. 3, no. 3. P. 197. URL: <https://doi.org/10.1504/ijapr.2016.079733> (date of access: 02.12.2024).

60. Profiling elements in Puerh tea from Yunnan province, China / J. Zhang et al. *Food Additives & Contaminants: Part B*. 2017. Vol. 10, no. 3. P. 155–164. URL: <https://doi.org/10.1080/19393210.2017.1278726> (date of access: 02.12.2024).

61. EPA. Terms & Acronyms : веб-сайт. URL: https://sor.epa.gov/sor_internet/registry/termreg/searchandretrieve/termsandacronyms/search.do?search=&term=reference%20dose&mat chCriteria=Contains&checkedAcronym=true&checkedTerm=true&hasDefinitions=false

(дата звернення: 02.12.2024).

62. EPA. IRIS Assessments : веб-сайт. URL: https://iris.epa.gov/AtoZ/?list_type=alpha (дата звернення: 02.12.2024).

63. EPA. Guidelines for Human Exposure Assessment EPA/100/B-19/001 https://www.epa.gov/sites/default/files/2020-01/documents/guidelines_for_human_exposure_assessment_final2019.pdf

(дата звернення: 02.12.2024).

64. FAO. Markets and Trade. Tea. : веб-сайт. URL: <https://www.fao.org/markets-and-trade/commodities/tea/en> (дата звернення: 02.12.2024).

65. Офіційний веб-сайт Державної служби статистики України. : веб-сайт. URL: <http://www.ukrstat.gov.ua> (дата звернення: 02.12.2024).

66. Про затвердження Гігієнічних регламентів допустимого вмісту хімічних речовин у ґрунті : Наказ МОЗ України від 14.07.2020 № 1595. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0722-20#Text> (дата звернення: 02.12.2024).

67. Maps of heavy metals in the soils of the European Union and proposed priority areas for detailed assessment / G. Tóth et al. *Science of The Total Environment*. 2016. Vol. 565. P. 1054–1062. URL: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.115> (date of access: 02.12.2024).

68. GB 2762-2022 National food safety standard - Limits of contaminants in food. URL: <https://www.chinesestandard.net/Related.aspx/GB2762-2022> (date of access: 02.12.2024).

69. NY 659-2003 Residue limits for chromium, cadmium, mercury, arsenic and fluoride in tea. URL: <https://www.chinesestandard.net/Related.aspx/NY659-2003> (date of access: 02.12.2024).

70. NY/T 288-2018. URL: <https://www.chinesestandard.net/Related.aspx/NYT288-2018> (date of access: 02.12.2024).

71. Aschale M., Sileshi Y., Kelly-Quinn M. Health risk assessment of

potentially toxic elements via consumption of vegetables irrigated with polluted river water in Addis Ababa, Ethiopia. *Environmental Systems Research*. 2019. Vol. 8, no. 1. URL: <https://doi.org/10.1186/s40068-019-0157-x> (date of access: 02.12.2024).