

云南省普洱市茶叶中轻稀土元素含量调查

肖涵¹,冯雷²,李焱^{3*}

(1. 昆明学院 化学科学与技术系,云南昆明 650214;2. 云南省产品质量监督检验研究院,云南 昆明 650223;
3. 北京市环境保护科学研究院 国家城市环境污染控制工程技术研究中心,北京 100037)

摘要:应用 ICP-MS 法对产自云南省普洱市的 43 种茶叶样品(绿茶 17 种、红茶 5 种、普洱生茶 9 种及普洱熟茶 12 种)中轻稀土元素(LREEs)含量进行分析. 结果表明,23.26% 的样品中稀土元素含量不符合国家食品安全标准,其中以普洱熟茶居多. 各 LREE 含量差异明显,其含量高低顺序为:Ce > La > Nd > Pr > Sm > Eu,符合稀土元素(REE)排序规律的奥多-哈金斯法则. 不同种类茶叶中 LREEs 质量分数差异大,呈现普洱熟茶 > 普洱生茶 > 红茶 > 绿茶的现象,可能与茶叶原料的生长成熟度有关. 不同种类茶叶与 LREEs 及 REO 的显著性差异表明,LREEs 可能是区别普洱茶与绿茶、红茶加工工艺的典型敏感性响应对象. 茶叶中各 LREEs 质量分数相关性较强,表明 LREEs 在样品中分馏情况趋于一致,其中 Eu 分馏效应较为明显.

关键词:普洱市;茶叶;轻稀土元素(LREE);ICP-MS

中图分类号:TS272.7 文献标识码:A 文章编号:1674-5639(2015)06-0044-05

DOI:10.14091/j.cnki.kmxyxb.2015.06.010

Analysis on the Contents of Light Rare Earth Elements in Different Types of Tea from Yunnan Pu'er

XIAO Han¹, FENG Lei², LI Ye^{3*}

(1. Department of Chemical Science and Technology, Kunming University, Yunnan Kunming 650214, China;
2. Yunnan Institute of Product Quality Supervision & Inspection, Yunnan Kunming 650223, China;
3. Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection, National Engineering Research Center
of Urban Environmental Pollution Control, Beijing 100037, China)

Abstract: ICP-MS was used to determine light Rare earth elements (LREEs) in 43 tea samples from Pu'er area (17 green tea, 5 black tea, 9 Pu'er raw tea and 12 Pu'er fermented tea). The results showed that 23.26% of samples were unqualified because of high level of LREEs (mostly Pu'er fermented tea), compared with the national standard. Each content of LREEs showed significant difference. The trend of content values showed in sequence from Ce > La > Nd > Pr > Sm > Eu, which could be in accord with the Huggins Oddo rule. Contents of LREEs in different tea types showed difference with the variation tendency showed as Pu'er fermented tea > Pu'er raw tea > black Tea > green Tea. The reason of variation might be related to the maturity of fresh tea leaves. LREEs and REO showed significant difference between different kinds of tea, which indicated that LREEs might be a sensitive factor to distinguish different processing technology between Pu'er tea and green tea and black tea. In addition, the content of LREES showed strong relevance which indicated LREES could show consistent fractionation trends in those samples, and Eu showed most effective fractionation.

Key words: Pu'er city; tea; light rare earth elements (LREEs); ICP-MS

稀土元素(Rare Earth Element, REE)是钪副族 种轻稀土元素(LREEs)(La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm 和
镧系元素及与其紧密相连的 Sc 和 Y 的统称,包括 7 Eu)和 10 种重稀土元素(HREEs)(Gd, Tb, Dy, Ho,

收稿日期:2015-10-06

基金项目:云南省科技厅应用基础研究资助项目(2013FZ102).

作者简介:肖涵(1981—),女,云南大理人,副教授,博士,主要从事分析检测研究.

* 通讯作者:李焱(1980—),女,内蒙古商都人,副研究员,博士,主要从事环境污染修复及分析检测研究, E-mail: liye@cee.cn.

Er, Tm, Yb, Lu, Sc 和 Y)^[1]. 除去自然界中尚未发现的 Pm 元素不予测定外, LREEs 共测定 La, Ce, Pr, Nd, Sm 和 Eu 等 6 种.

稀土元素在植物体内相对稳定, 进入动物或人体后具有生物蓄积性, 过量摄入稀土元素对动物及人体各器官均有毒性和诱变性^[2]. 因此, 国家食品安全标准《食品中污染物限量》(GB 2761—2012) 中明确规定, 茶叶中稀土元素总量限量[以稀土氧化物计, $\omega(\text{REO}) \leq 2.0 \text{ mg/kg}$]. 由于茶叶中稀土总量(质量分数)主要受土壤中稀土含量(质量分数, 以下同)影响^[3], 且稀土元素作为增产剂和抗病剂, 也被部分地区应用于茶园种植^[4], 因而不同产地的茶叶中稀土元素含量差异明显. 骆和东等^[5]对福建省 145 份茶叶中稀土元素进行调查分析, 发现其稀土元素超标率为 46.2%, 特别是安溪乌龙茶超标率达 84.8%. 向丽萍等^[6]对贵州绿茶中的稀土含量进行研究, 发现绿茶中 LREEs 含量分布效应与贵州典型土壤相似. 宁蓬勃等^[7]研究表明, 云南省普洱茶中稀土含量超标率高达 43%. 杨婉秋等^[8]发现云南保山不同类型茶叶中普洱茶 REO 含量平均值超过国家限量. 而聂刚等^[9]所调查分析的陕南地区 44 份茶叶中稀土元素含量全部合格. 以上文献报道中, 普洱茶、乌龙茶的 REO 含量超标率较高, 可能与制茶原料的生长成熟度较高有关.

LREEs 原子序数低, 迁移性优于 HREEs, 生物学效应更为显著, 在植物中存在较明显的分馏作用^[10]. 陈磊等^[11]、陈巧等^[3]、聂刚等^[9]、汪东风等^[12]、刘宏程等^[13]、王琼琼等^[14]和唐偲雨等^[15]对茶叶中稀土元素进行调查研究时发现 LREEs 占稀土总量的 80% 以上, 体现出轻稀土的相对富集, 一定程度上能代表总稀土含量水平, 可作为茶叶中稀土元素质量安全控制及产地溯源的重要指标之一.

云南省普洱市位于云南省西南部“三江构造带”东特提斯构造域的东段^[16], 属于澜沧江流域, 矿物质资源丰富. 该地区茶树种质资源丰富, 是云南茶叶, 特别是普洱茶代表性产区. 据统计, 其普洱茶产量占云南总产量的 26.32%^[17]. 本文对云南省普洱

市所产 44 种不同茶叶中 LREEs 含量进行分析, 以期为该产区茶叶中稀土元素质量控制及产地溯源提供依据.

1 材料与方法

1.1 实验材料

2014 年 3 月 ~ 2014 年 12 月, 通过市场采购的方式获得云南省普洱地区所产的绿茶 17 种、红茶 5 种、普洱生茶 9 种以及普洱熟茶 12 种. 稀土元素单标溶液 1 000 mg/L (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu) 购自国家有色金属及电子材料分析测试中心; Li, Co, Y, Ce, Tl 混合标准溶液(美国 Agilent, 5188 - 6564) 为调谐溶液; Rh, Re 标准溶液(国家有色金属及电子材料分析测试中心)为内标溶液.

1.2 仪器条件

ICP-MS 工作条件. 等离子体射频(RF)功率: 1 550 W; 采样深度: 10.0 mm; 载气: 1.03 L/min; 蠕动泵: 0.10 r/s; 雾化室温度: 2 °C; 等离子体模式: He 模式(碰撞反应池模式); 氦气流量: 4.3 mL/min.

1.3 实验方法

准确称取 2.000 g 茶叶干粉样品置于锥形瓶中, 加入 30 mL 混酸[V(高氯酸):V(硝酸) = 1:5], 加盖浸泡过夜后, 于电热板上加热消解至无色澄清透明, 加热赶酸, 冷却, 以 2% 硝酸溶液多次洗涤定容至 200 mL. 同法处理空白样品. 每样 3 份平行.

优化仪器条件, 在合适的仪器分辨率、灵敏度、稳定性、氧化物、双电荷参数下进行测定, 以 Li, Co, Y, Ce, Tl 混合标准溶液为调谐溶液, Rh, Re 标准溶液为内标溶液, 分步测定标准系列、空白溶液和样品溶液, 经扣除空白后计算结果.

2 结果与讨论

2.1 不同种类茶叶中稀土元素质量分数分析

采用 ICP-MS 法对 43 种不同种类的普洱市茶叶样品中各稀土元素(LREE)质量分数、LREEs 总量及国标规定的稀土氧化物总量(以稀土氧化物计, REO)质量分数进行测定, 结果列于表 1 中.

表 1 不同种类茶叶中稀土元素质量分数 ($n=43$)

mg/kg

| 元素 | 绿茶($n=17$) | | 红茶($n=5$) | | 普洱生茶($n=9$) | | 普洱熟茶($n=12$) | |
|----|--------------|-------------|-------------|-------------|---------------|-------------|----------------|-------------|
| | 平均值 | 质量分数范围 | 平均值 | 质量分数范围 | 平均值 | 质量分数范围 | 平均值 | 质量分数范围 |
| La | 0.14 ± 0.11 | 0.02 ~ 0.33 | 0.17 ± 0.19 | 0.04 ~ 0.51 | 0.20 ± 0.07 | 0.12 ~ 0.29 | 0.36 ± 0.18 | 0.13 ~ 0.69 |

续表

| 元素 | 绿茶(n=17) | | 红茶(n=5) | | 普洱生茶(n=9) | | 普洱熟茶(n=12) | |
|-------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | 平均值 | 质量分数范围 | 平均值 | 质量分数范围 | 平均值 | 质量分数范围 | 平均值 | 质量分数范围 |
| Ce | 0.26 ± 0.15 | 0.07 ~ 0.61 | 0.25 ± 0.19 | 0.12 ~ 0.59 | 0.36 ± 0.11 | 0.23 ~ 0.49 | 0.61 ± 0.26 | 0.29 ~ 1.01 |
| Pr | 0.03 ± 0.02 | 0.00 ~ 0.07 | 0.04 ± 0.04 | 0.01 ~ 0.10 | 0.04 ± 0.01 | 0.02 ~ 0.06 | 0.07 ± 0.04 | 0.03 ~ 0.14 |
| Nd | 0.11 ± 0.08 | 0.01 ~ 0.26 | 0.13 ± 0.14 | 0.03 ~ 0.37 | 0.17 ± 0.06 | 0.09 ~ 0.25 | 0.28 ± 0.14 | 0.11 ~ 0.53 |
| Sm | 0.02 ± 0.02 | 0.00 ~ 0.06 | 0.02 ± 0.03 | 0.01 ~ 0.07 | 0.04 ± 0.03 | 0.02 ~ 0.11 | 0.06 ± 0.03 | 0.02 ~ 0.11 |
| Eu | 0.01 ± 0.01 | 0.00 ~ 0.01 | 0.01 ± 0.01 | 0.00 ~ 0.02 | 0.01 ± 0.01 | 0.01 ~ 0.04 | 0.01 ± 0.01 | 0.00 ~ 0.03 |
| LREEs | 0.57 ± 0.37 | 0.11 ~ 1.32 | 0.61 ± 0.62 | 0.21 ~ 1.66 | 0.82 ± 0.23 | 0.52 ~ 1.08 | 1.38 ± 0.65 | 0.61 ~ 2.49 |
| REO | 0.99 ± 0.63 | 0.18 ~ 2.25 | 1.03 ± 1.03 | 0.35 ~ 2.79 | 1.58 ± 0.85 | 0.89 ~ 3.65 | 2.30 ± 1.13 | 0.94 ~ 4.24 |

测定结果表明,不同种类茶叶 REO 质量分数差异明显,质量分数处于 0.18 ~ 4.24 mg/kg(见表 1)之间,其质量分数高低顺序表现为:普洱熟茶 > 普洱生茶 > 红茶 > 绿茶. 普洱熟茶 REO 质量分数平均值最大为 2.30 mg/kg,绿茶 REO 质量分数平均值最小为 0.99 mg/kg. 普洱熟茶中 REO 质量分数是绿茶的 2.32 倍,质量分数最高的普洱熟茶样品中 REO 是质量分数最低的绿茶样品的 23.56 倍. 所测样品中有 10 个茶叶样品的 REO 总量已超过国标规定的 2.0 mg/kg 限量,占总数的 23.26%,超标样品数量为:绿茶 1 个,红茶 1 个,普洱生茶 1 个,普洱熟茶 7 个,普洱茶超标数量占超标茶叶总量的 80%. 其中,普洱熟茶 REO 质量分数超标情况严重,合格率仅为 41.67%.

不同种类茶叶 LREEs 质量分数高低顺序与 REO 相同,为:普洱熟茶 > 普洱生茶 > 红茶 > 绿茶,普洱熟茶 LREEs 是绿茶的 2.42 倍,质量分数最高的普洱熟茶样品中 LREEs 是质量分数最低的绿茶的 22.64 倍. 各种类间茶叶中 REO 和 LREEs 质量分数比例相近,说明茶叶中 LREEs 质量分数情况可以直接反映 REO 质量分数情况.

普洱茶的 REO 和 LREEs 总体累积量都明显高于红茶和绿茶,说明制茶原料的生长成熟度与茶叶中 REO 和 LREEs 质量分数相关,原料生长成熟度高,则茶叶中 REO 和 LREEs 质量分数高.

在不同品种的茶叶中,REO 和 LREE 质量分数变化趋势一致,表现为 Ce 质量分数最高, Eu 质量分数最低,质量分数高低顺序为: Ce > La > Nd > Pr > Sm > Eu,符合 REE 排序规律的奥多-哈金斯法则.

2.2 不同品种茶叶中 LREEs 质量分数分布

绿茶中 LREEs 质量分数差异较大,表现为 Ce 质量分数最高,平均质量分数为 0.26 mg/kg; Pr, Sm

和 Eu 质量分数较低,平均质量分数分别为 0.03, 0.02, 0.01 mg/kg. 见下图 1.

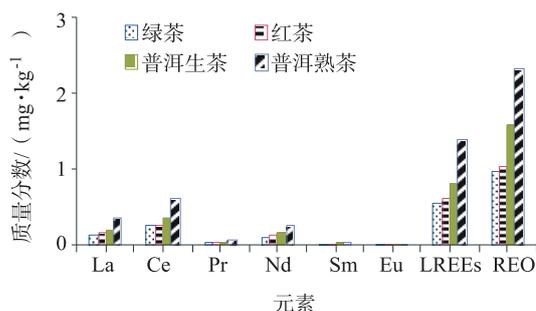


图1 不同品种茶叶中LREE元素及REO质量分数变化趋势

绿茶中各元素平均质量分数高低顺序为: Ce > La > Nd > Pr > Sm > Eu; 绿茶中各 LREE 元素质量分数的变异系数较大(见下图 2), 总体质量分数相对标准偏差为 71.86%, 各元素质量分数相对标准偏差高低表现为: Eu > La > Pr > Nd > Sm > Ce, 但元素间相对标准偏差波动不大(表 1 和图 2).

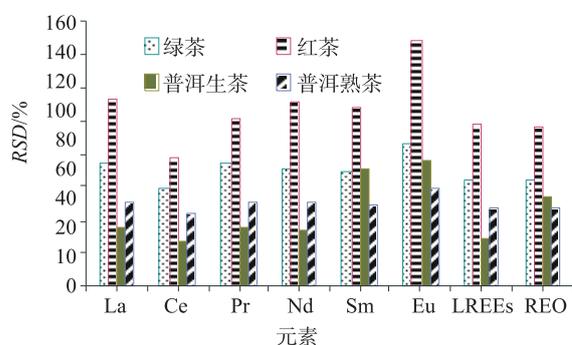


图2 不同品种茶叶中LREE元素及REO的变异系数变化趋势

红茶中 LREEs 含量(质量分数,以下同)差异与绿茶相似(见图 1),表现为 Ce 质量分数较高,平均质量分数分别为 0.25 mg/kg; Pr, Sm 和 Eu 质量分数较低,平均质量分数分别为 0.04, 0.02, 0.01 mg/kg, 各 LREE 平均质量分数高低表现为: Ce > La > Nd >

分析结果表明,相邻的 LREE 元素对相关性的都好,反映了各 LREE 在茶树吸收过程中的相似性,由于 LREEs 占据总稀土含量的绝对优势,导致 LREEs 和 REO 也有相关性.对于单个 LREE 元素而言,Eu 与其他元素相关性最差,说明 Eu 分馏程度最为显著,可能因 Eu 以不同的价态(Eu^{3+} , Eu^{2+})存在于土壤中,湿度和酸度的增加导致 Eu^{3+} 被淋溶到下层再被还原形成 Eu^{2+} 造成 Eu 淋失,导致土壤 Eu 的逐层亏损^[9],Eu 经土壤-茶树迁移后呈现茶叶中 Eu 含量的相关性差异.

3 结论

对云南省普洱市 43 种不同茶叶样品进行了 LREEs(La,Ce,Pr,Nd,Sm 和 Eu)质量分数分析,结果表明,23.26% 的样品中 REO 质量分数超过国家食品安全限量标准(2.0 mg/kg),以普洱熟茶居多. LREEs 各元素在红茶、绿茶和普洱茶中质量分数变化趋势一致,高低顺序为:Ce > La > Nd > Pr > Sm > Eu,符合 REE 排序规律的奥多-哈金斯法则.不同种类茶叶中 LREEs 质量分数差异大,呈现普洱熟茶 > 普洱生茶 > 红茶 > 绿茶的现象.显著性差异分析表明,LREE 质量分数差异高低除与土壤背景值有关外,可能与茶叶制作原料的成熟度高低和茶叶制作加工方式有关,LREEs 可能是区别普洱茶与绿茶、红茶加工工艺的典型敏感性响应对象.茶叶中各 LREEs 质量分数相关性强,表明 LREEs 在样品中分馏情况趋于一致,其中 Eu 分馏效应较为明显.

[参考文献]

- [1] MIGASZEWSKI Z M,GAHUSZKA A. The Characteristics, occurrence, and geochemical behavior of rare earth elements in the environment[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology,2015,45:429-471.
- [2] 刘帅帅,李焯,王文. 茶叶中稀土元素含量的研究进展[J]. 中国茶叶,2011(1):13-15.
- [3] 陈巧,李明晖,林丽容,等. 闽东茶区土壤、树根、茶叶稀土含量测定及相关性的研究[J]. 质量技术监督研究,2013,28(4):19-23.
- [4] Tyler G. Rare earth elements in soil and plant systems-a review[J]. Plant and Soil,2004,267(1/2):191-206.
- [5] 骆和东,王文伟,王婷婷,等. 福建省地产茶叶中稀土元素残留状况的研究[J]. 中国食品卫生杂志,2014,26(6):609-615.
- [6] 向丽萍,王奥,罗砚文,等. 贵州绿茶中的稀土元素含量特征[J]. 湖北农业科学,2014,53(1):197-199.
- [7] 宁蓬勃,龚春梅,张彦明,等. 应用 ICP-AES 法研究云南普洱茶稀土含量[J]. 光谱学与光谱分析,2010,30(10):2830-2833.
- [8] 杨婉秋,葛丹丹,刘丹丹. 云南省保山市不同种类茶叶中轻稀土元素分析[J]. 昆明学院学报,2015,37(3):25-29.
- [9] 聂刚,梁灵,李忠宏,等. 陕南茶叶稀土元素产地特征研究[J]. 中国稀土学报,2014,32(6):758-763.
- [10] 王峰,曹福亮. 江苏绿茶中稀土元素的组成特征及分布模式[J]. 南京林业大学学报,2012,36(4):71-74.
- [11] 陈磊,林锻炼,高志鹏. 稀土元素在茶园土壤和乌龙茶中的分布特性[J]. 福建农林大学学报,2011,40(6):595-601.
- [12] 汪东风,赵贵文,叶盛. 茶叶中稀土元素的组成及存在状态[J]. 茶叶科学,1999,19(1):41-46.
- [13] 刘宏程,林昕,和丽忠,等. 基于稀土元素含量的普洱茶产地识别研究[J]. 茶叶科学,2014,34(5):451-457.
- [14] 王琼琼,孙威江. 茶叶稀土元素分异现象的研究进展[J]. 亚热带农业研究,2015,11(1):57-62.
- [15] 唐德雨,刘毅,王晶,等. 重庆地区茶叶矿质元素产地特征研究[J]. 食品科学,2013,34(2):227-230.
- [16] 于峻川. 滇西三江地区微陆板块内火山岩地球化学特征及其构造意义[D]. 武汉:中国地质大学,2013.
- [17] 史琤,李焯,杨婉秋. 云南省普洱市普洱茶中矿质元素含量分析[J]. 昆明学院学报,2015,37(3):34-37,55.

