

云南省西双版纳州不同种类茶叶中轻稀土元素分析

李仲彩, 李丹, 钱靖, 肖涵*

(昆明学院 化学科学与技术系, 云南 昆明 650214)

摘要: 使用 ICP-MS 法对产自云南省西双版纳州的 18 种绿茶、8 种红茶、21 种普洱生茶和 14 种普洱熟茶, 共计 61 个茶叶样本的轻稀土元素(LREE, 包括 La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu) 进行分析。结果表明, 轻稀土元素是茶叶稀土元素总量的主要贡献。各 LREE 和 LREEOs 质量分数顺序为 $w(\text{Ce}) > w(\text{La}) > w(\text{Nd}) > w(\text{Pr}) > w(\text{Sm}) > w(\text{Eu})$, 符合奥多-哈金斯法则。Ce, La, Nd 这 3 种轻稀土元素质量分数占轻稀土元素总量的 89%, 总稀土元素总量的 63%, 是稀土总量的主要贡献者。控制 Ce, La, Nd 的质量分数是茶叶稀土元素品控的有效方式, 也可作为区分茶叶成熟度和加工方式的指标。LREE 在不同茶叶品种中的质量丰度变化趋势一致, 均表现为红茶 < 绿茶 ≈ 普洱生茶 < 普洱熟茶。对研究结果的综合分析表明, 西双版纳州茶叶土壤背景影响趋同, 不同茶种中 LREE 质量分数主要受叶片成熟度和加工工艺影响。

关键词: 西双版纳; 茶叶; 轻稀土元素(LREEs); ICP-MS

中图分类号: TS272.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-5639(2016)03-0053-05

DOI: 10.14091/j.cnki.kmxyxb.2016.03.011

Analysis of Light Rare Earth Elements in Different Varieties of Tea in Xishuangbanna of Yunnan

LI Zhong-cai, LI Dan, QIAN Jing, XIAO Han*

(Department of Chemical Science and Technology, Kunming University, Yunnan Kunming 650214, China)

Abstract: ICP-MS were used to analyze light rare earth elements (LREE, include La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu) of 18 green tea, black tea, 21 Pe-er raw tea and 14 Pu-er ripe tea from Xishuangbanna, Yunnan. The results showed that the light rare earth element is the main contribute to total amount rare earth elements in tea. The order of concern ration of LREE and LREEOs were first Ce, next La, then Nd, Sm, Eu and Pr, which were in accord with Massimo Oddo-Huggins rule. The three mass fraction of Ce, La, Nd occupied 89% of the total light rare earth element, 63% of the total amount of the total amount of rare earth elements. The control of the mass fraction of Ce, La, Nd must be an effective fraction for quality control of total rare-earth element in tea, and it also can be used as index for distinguishing maturity and processing way of tea. LREE in different kinds of tea share a same trend of mass abundance as follows: Pu-er tea had the highest amount; followed by Pu-er raw tea and green tea which had similar content; and black tea had the lowest abundance. Combining the present research and data of these samples, tea from Xishuangbanna showed the same affection of soil background, the key factors of mass fraction for LREE were leaf maturity and processing technology.

Key words: Xishuangbanna; tea; light rare earth elements(LREEs); ICP-MS

稀土元素(Rare Earth Element, REE) 是钪副族镧系元素及与其紧密相连的 Sc 和 Y 的统称, 包括 7 种轻稀土元素(LREE-La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu) 和 10 种重稀土元素(HREE-Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc 和 Y)^[1]。由于 Pm 元素在自然界中还没

有发现, 通常不进行测定。稀土元素的生物蓄积性使其在植物、动物和人体内均有分布, 超量稀土将干扰人体神经、消化、心血管等系统的正常功能^[2]。2012 年, 我国发布的食品安全国家标准《食品中污染物限量》(GB 2761—2012) 规定, 茶叶中稀土元素总量

收稿日期: 2016-05-18

基金项目: 昆明学院应用型人才培养改革创新资助项目“化学化工类大学生创新实践基地建设”。

作者简介: 李仲彩(1993—), 女, 云南大理人, 昆明学院本科生, 主要从事食品与药品检验研究。

* 通讯作者: 肖涵(1981—), 女, 云南大理人, 副教授, 博士, 主要从事环境分析和食品分析研究, E-mail: blackcross-ing630@vip.sina.com.

(以稀土氧化物计, REEOs) $\leq 2.0 \text{ mg/kg}$, 由于茶叶稀土元素主要来自于土壤中稀土元素的有效迁移^[3], 不同种类的茶叶, 稀土元素质量分数会出现分异。如普洱茶^[4] 和乌龙茶^[5] 近半数稀土元素超标; 绿茶合格率却可达 100%^[6-7]。就不同 REE 而言, LREE 因其原子序数较低, 成为总稀土元素(REEs) 迁移蓄积的主要贡献(常高达 80% 以上)^[7-12], 体现了显著的分馏效应, 是茶叶稀土质控的重要指标。

云南省西双版纳傣族自治州位于云南南部, 地处东经 $99^{\circ}58' \sim 101^{\circ}50'$, 北纬 $21^{\circ}09' \sim 22^{\circ}36'$, 属北回归线以南的热带北缘, 龙陵 - 澜沧构造带的横断山系南端^[13]。地理气候和土壤特性^[14] 十分适宜茶树生长发育。西双版纳是普洱茶的发源地和茶马古道源头, 其中勐腊县、勐海县和景洪市的 3.2 万 hm^2 茶园中分布着大量茶树(多为 *camellia Silensls varassamica* 和 *camellia Sllensls*)。西双版纳地区的茶树树龄长、叶展大、芽叶重(芽叶质量大)、茶多酚及茶氨酸质量分数较高, 口感鲜爽^[15]。目前, 对该地区茶叶常量元素的报道较多, 但对稀土元素的研究^[9-11] 仍然不足。为调查云南省西双版纳州茶叶中轻稀土元素的质量分数和分布, 本文对该地区所产 61 个茶叶样品质量分数进行分析, 其结果可为茶园和相关部门提供背景参考。

1 材料与方法

1.1 仪器与材料

2014 年 3 月 ~ 12 月, 从市场上获取西双版纳地区所产的绿茶 18 种(样品编号 G1-G18)、红茶 8 种(样品编号 B1-B8)、普洱生茶 21 种(样品编号 PE1-PE21)、普洱熟茶 14 种(样品编号 PU1-PU14)。轻稀土元素单标溶液(La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu) 购自国家有色金属及电子材料分析测试中心, 以 Li, Co, Y, Ce, Tl 混合标准溶液(美国 Agilent, 5188 - 6564) 为 ICP-MS 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; 雾化室温度: 2 ℃; 蠕动泵: 0.10 r/s; 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[$V(\text{高氯酸}) : V(\text{硝酸}) = 1:5$], 加盖浸泡过夜后, 于电热板上加热消解至无色澄清透明, 加热除酸, 冷却后以 2% 硝酸多次洗涤定容至 200 mL。同法处理空白样品。每样品做 3 份平行。

优化仪器条件, 在合适的仪器参数下逐一测定标准系列、空白溶液和样品溶液, 经扣空白后对结果进行统计分析。

2 结果与讨论

2.1 西双版纳州茶叶轻稀土元素质量分数

采用 ICP-MS 对西双版纳州 61 个不同种类的茶叶样品的 LREEs 质量分数进行测定和统计, 并按照国标(GB 2761—2012) 进行氧化物的折算。其结果见表 1。

表 1 西双版纳州 61 种茶叶样品轻稀土元素质量分数概况

元素	原子序数	质量分数均值 $/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	RSD/%	质量分数范围 $/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$
La	57	0.1360 ± 0.1100	80.87	$0.03 \sim 0.73$
Ce	58	0.2257 ± 0.1610	71.34	$0.00 \sim 0.11$
Pr	59	0.0281 ± 0.0225	80.00	$0.01 \sim 0.40$
Nd	60	0.1083 ± 0.0841	77.67	$0.00 \sim 0.09$
Sm	62	0.0238 ± 0.0186	77.94	$0.00 \sim 0.02$
Eu	63	0.0064 ± 0.0052	81.56	$0.11 \sim 0.03$
LREEs		0.5282 ± 0.3950	74.77	$0.05 \sim 1.84$
REEs		0.7455 ± 0.5669	76.05	$0.07 \sim 2.57$
REEOs		0.9033 ± 0.6894	76.32	$0.08 \sim 3.12$

注: LREEs 为轻稀土元素总量, REEs 为总稀土元素总量, REEOs 为折算为稀土氧化物后稀土总量。

由表 1 看出, 西双版纳州茶叶中轻稀土元素总量为 $(0.5282 \pm 0.3950) \text{ mg/kg}$, 质量分数范围为 $0.05 \sim 1.84 \text{ mg/kg}$ 。其中各 LREE 质量分数分别为 $w(\text{Ce}) = (0.2257 \pm 0.1610) \text{ mg/kg}$, $w(\text{La}) = (0.1360 \pm 0.1100) \text{ mg/kg}$, $w(\text{Nd}) = (0.1083 \pm 0.0841) \text{ mg/kg}$, $w(\text{Pr}) = (0.0281 \pm 0.0225) \text{ mg/kg}$, $w(\text{Sm}) = (0.0238 \pm 0.0186) \text{ mg/kg}$, $w(\text{Eu}) = (0.0064 \pm 0.0052) \text{ mg/kg}$; 各 LREE 质量分数高低顺序为: $w(\text{Ce}) > w(\text{La}) > w(\text{Nd}) > w(\text{Pr}) > w(\text{Sm}) > w(\text{Eu})$ 。由此可见, 各 LREE 的质量分数变化规律符合奥多 - 哈金斯规则: 序数为偶数的元素质量分数高于相邻奇数原子序数的元素质量分数。质量分数前 3 位的 Ce, La, Nd 占到轻稀土元素的 88.98%, 总稀土元素的 63.04%, 是茶叶稀土质量分数的主要贡献元素。

2.2 不同品种茶叶中轻稀土元素质量分数分析

对西双版纳州所产不同品种茶叶中的轻稀土元素质量分数进行统计分析,所得结果见图 1。

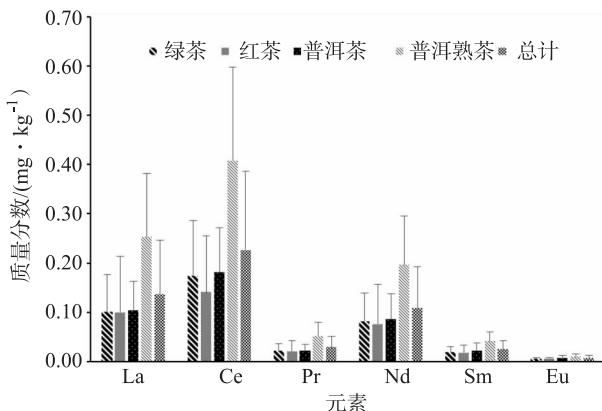


图1 西双版纳州不同品种茶叶LREE分布示意图

由图 1 可知,不同品种茶叶中轻稀土元素质量分数差异较大。LREEs 质量分数分布趋势为: $w(\text{红茶}) [(0.3540 \pm 0.3544) \text{ mg/kg}] < w(\text{绿茶}) [(0.4008 \pm 0.2721) \text{ mg/kg}] \approx w(\text{普洱生茶}) [(0.4177 \pm 0.2247) \text{ mg/kg}] < < w(\text{普洱熟茶}) [(0.9574 \pm 0.4676) \text{ mg/kg}]$; 普洱熟茶的 LREEs 均值为红茶的 2.70 倍。不同 LREE 的相对标准偏差分异明显,其 RSD 分别为: 普洱熟茶(48.84%) < 普洱生茶(53.78%) < 绿茶(67.89%) < 红茶(100.11%)。参考采样和前期调查的情况,不同茶种的轻稀土元素分异可能主要来自于土壤背景值,也可能来自于叶片成熟度的影响。普洱熟茶因其叶片成熟度较高,且加工和后熟过程中叶片总质量的损失实际促进了元素的富集,故而其稀土元素质量分数均较高。

而针对同一茶种中的不同轻稀土元素而言,其质量分数贡献差异也有分异,以质量分数丰度变化曲线表示,其分异见图 2。

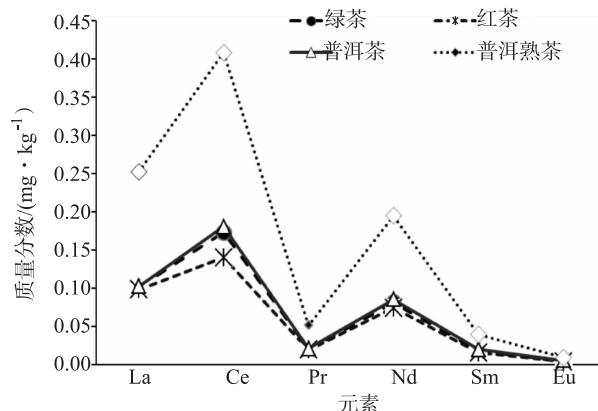


图2 LREE在不同品种茶叶中的质量分数分异示意图

由图 2 可知,就同一茶种不同元素而言,LREE 在绿茶、红茶、普洱生茶、普洱熟茶中丰度变化趋势大致相当。各 LREE 质量分数高低顺序为: $w(\text{Ce}) [(0.2257 \pm 0.1610) \text{ mg/kg}] > w(\text{La}) [(0.1360 \pm 0.1100) \text{ mg/kg}] > w(\text{Nd}) [(0.1083 \pm 0.0841) \text{ mg/kg}] > w(\text{Pr}) [(0.0281 \pm 0.0225) \text{ mg/kg}] > w(\text{Sm}) [(0.0238 \pm 0.0186) \text{ mg/kg}] > w(\text{Eu}) [(0.0064 \pm 0.0052) \text{ mg/kg}]$,且其丰度与原子序数变化密切相关,与奥多-哈金斯法则吻合。Ce、La、Nd 是茶叶中质量分数最高的轻稀土元素,在普洱熟茶和其他茶种茶叶中分异最大。其中 Ce 在绿茶和普洱生茶、红茶、普洱熟茶中出现了分异,有可能作为鉴别茶叶成熟度和加工工艺的指标。其他元素在普洱生茶-绿茶中质量分数极为接近,说明这些茶样 LREE 受土壤、原料成熟度、加工方式、外源性污染的影响接近。

2.3 不同茶叶中轻稀土氧化物质量分数计算

参考 GB 2761—2012 换算要求,将测定得到的轻稀土元素质量分数折算为常见稀土氧化物的质量分数,并计算其在轻稀土氧化物总量和总稀土氧化物总量中的丰度,所得结果见表 2 和下页图 3。

表2 轻稀土氧化物质量分数范围和丰度表

氧化物	绿茶		红茶		普洱生茶		普洱熟茶		总计	
	范围 /(mg·kg⁻¹)	丰度/% L/Ls L/Rs								
La ₂ O ₃	0.01~0.29	24.71 17.25	0.04~0.44	27.32 19.40	0.02~0.25	24.12 15.89	0.11~0.60	25.86 18.81	0.01~0.60	25.26 17.67
CeO ₂	0.04~0.53	44.49 31.07	0.08~0.52	40.82 28.99	0.05~0.42	44.45 29.28	0.24~0.90	43.79 31.84	0.04~0.90	43.87 30.68
Pr ₆ O ₁₁	0.00~0.06	5.30 3.70	0.01~0.09	5.61 3.98	0.00~0.06	5.22 3.44	0.03~0.13	5.43 3.95	0.00~0.13	5.36 3.75
Nd ₂ O ₃	0.01~0.23	19.87 13.87	0.03~0.32	20.59 14.62	0.02~0.22	20.04 13.20	0.09~0.46	19.88 14.46	0.01~0.46	19.99 13.98
Sm ₂ O ₃	0.00~0.05	4.40 3.07	0.01~0.06	4.44 3.15	0.00~0.10	4.79 3.15	0.02~0.09	4.06 2.95	0.00~0.10	4.37 3.05
Eu ₂ O ₃	0.00~0.01	1.23 0.86	0.00~0.02	1.23 0.87	0.00~0.04	1.38 0.91	0.00~0.02	0.98 0.71	0.00~0.04	1.16 0.81
LREOs	0.07~1.15	69.83 0.15~1.45		71.02 0.10~0.93		65.87 0.52~2.20		72.72 0.07~2.20		69.95
REEOs	0.08~1.63		0.20~2.03		0.16~2.68		0.64~3.12		0.08~3.12	

注:L/Ls 表示 LREOs/LREOs; L/Rs 表示 LREOs/REEOs。

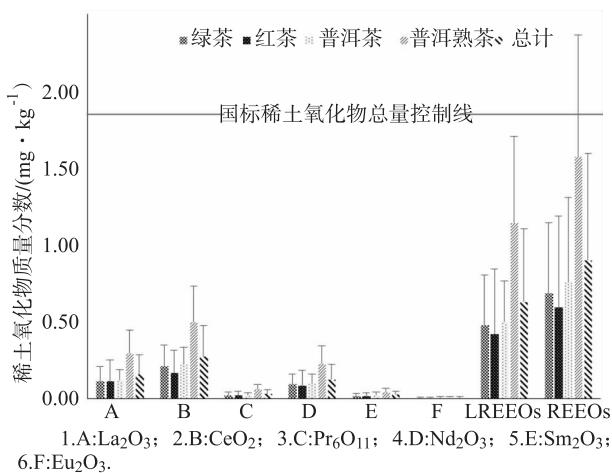


图3 西双版纳州不同种类茶叶样品质量分数示意图

由表2和图3可知,不同茶叶样品中LREEOs的质量分数差异较大,其趋势与LREEs趋势雷同,均为: $w(\text{红茶})[(0.4228 \pm 0.4219) \text{ mg/kg}] < w(\text{绿茶})[(0.4795 \pm 0.3252) \text{ mg/kg}] < w(\text{普洱生茶})[(0.4997 \pm 0.2683) \text{ mg/kg}] < < w(\text{普洱熟茶})[(1.1452 \pm 0.5587) \text{ mg/kg}]$.这说明稀土氧化物的折算系数对丰度分异的影响不大.LREEOs/REEOs顺序为:普洱生茶(65.87%)<绿茶(69.83%)<红茶(71.02%)<普洱熟茶(72.72%).丰度的变化可能受原料成熟度影响和加工方式干扰.同一茶种不同茶样中,各LREE质量分数分异明显,质量分数分布趋势为: $w(\text{CeO}_2)[(0.2771 \pm 0.1977) \text{ mg/kg}] > w(\text{La}_2\text{O}_3)[(0.1596 \pm 0.1290) \text{ mg/kg}] > w(\text{Nd}_2\text{O}_3)[(0.1263 \pm 0.0981) \text{ mg/kg}] > w(\text{Pr}_6\text{O}_{11})[(0.0339 \pm 0.0272) \text{ mg/kg}] > w(\text{Sm}_2\text{O}_3)[(0.0276 \pm 0.0215) \text{ mg/kg}] > w(\text{Eu}_2\text{O}_3)[(0.0074 \pm 0.0061) \text{ mg/kg}]$,这与宁蓬勃等^[4]、骆和东等^[5]、冉登培^[6]、杨婉秋等^[10]、肖涵等^[11]、陈巧等^[8]的研究结果顺序一致,没有出现显著性地区性差异.质量分数较高的CeO₂,La₂O₃,Nd₂O₃总量占轻稀土氧化物总量的89.11%,总稀土氧化物总量的62.33%,这与汪东风等的报道也较为类似,说明CeO₂,La₂O₃,Nd₂O₃是稀土总量超标的主要贡献,其在土壤-茶叶迁移中的表现大致相同,可作为稀土总量控制的入手点.

各轻稀土元素在不同茶样中的相对标准偏差有差异,对于本研究涉及的茶样而言,其轻稀土氧化物总量的相对标准偏差(RSD)为74.70%.不同茶种LREEOs的RSD呈现:红茶(99.78%)>绿茶(67.82%)>普洱生茶(72.80%)>普洱熟茶(48.79%)的趋势,这可能说明不同加工工艺对分析

方法有一定的影响,而不同元素的RSD变化范围为:EuO₂(82.21%)>La₂O₃(80.84%)>Pr₆O₁₁(80.15%)>Sm₂O₃(77.99%)>Nd₂O₃(77.68%)>CeO₂(71.35%).就不同轻稀土元素在不同茶种中的RSD而言,CeO₂,La₂O₃,Nd₂O₃,Pr₆O₁₁在不同茶种中态势趋同,均呈现:红茶>绿茶>普洱生茶>普洱熟茶的顺序.而Sm₂O₃的RSD顺序为:红茶>普洱生茶>绿茶>普洱熟茶,Eu₂O₃的RSD顺序为:普洱生茶>红茶>绿茶>普洱熟茶,其原因可能是分析方法对不同元素响应灵敏度导致的.

总体而言,绿茶、红茶、普洱生茶中各轻稀土元素质量分数的RSD处于71%~82%范围内,偏差小于保山等地茶叶样品^[10].这说明各茶叶中LREEOs质量分数丰度模式趋同,这可能是抽样茶园处于相似的母岩构造区导致的.而普洱熟茶的RSD远低于其他茶种,这可能受到原料成熟度较高、老叶比例大的影响.根据已有研究报道,茶叶稀土质量分数分异的主要原因是土壤背景、茶叶芽叶数、加工工艺、茶树树种等.结合前期现场调查情况,可以认为,普洱熟茶的稀土污染分异主要由芽叶数和后熟堆渥导致.

在所有样品中,绿茶、红茶、普洱生茶稀土氧化物总量未超出国家标准,稀土污染情况较为乐观.而部分普洱熟茶样品(6个)出现稀土元素超标,其超标率为42.86%,这与宁蓬勃等^[4]的研究结果类似,应引起相关人员对普洱熟茶品控的重视.

3 结论

对云南省西双版纳州61个茶叶样品进行了轻稀土元素质量分数的分析.结果表明,轻稀土元素是茶样中总稀土元素的主要贡献.LREEs和LREEOs在所有茶样中质量分数丰度变化一致,其质量分数高低顺序为: $w(\text{Ce}) > w(\text{La}) > w(\text{Nd}) > w(\text{Pr}) > w(\text{Sm}) > w(\text{Eu})$,符合奥多-哈金斯法则,没有体现地区性差异.Ce,La,Nd这3种稀土元素质量分数占轻稀土元素总量的89%,总稀土元素总量的63%,是稀土总量的主要贡献.不同品种茶叶LREEs和LREEOs均呈现:红茶<绿茶≈普洱生茶<<普洱熟茶的趋势,其中Ce,La,Nd,特别是Ce元素可能作为区分茶叶成熟度和发酵程度的参考指标.综合已有研究调查结果可知,对本次抽样调查的茶叶而言,土壤背景对其轻稀土元素的质量分数影响大致相当,不同茶种轻稀土元素的分布特征主要受芽叶成

熟度和加工方式(堆渥后熟)干扰,未体现出显著的外源性污染影响。

本次涉及的61个茶样中,绿茶、红茶、普洱生茶总稀土氧化物未见超标,而普洱熟茶超标率达42.86%,应引起对普洱熟茶稀土元素控制值的关注。但由于茶叶的食用方式为冲泡,因此还需进一步研究茶叶稀土元素的浸出情况,以了解超标稀土氧化物对人体健康的影响。

由于本次实验涉及样品仍不够全面,涉及地区范围较窄,其结论还有待于更多地区的研究结果佐证。

[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] 谢建滨, 刘桂华, 柳其芳, 等. 微波消解/ICP-MS法测定人体肺及肾脏中稀土元素 [J]. 中国公共卫生, 2002, 18 (12):1502–1504.
- [3] 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.
- [4] NING P B, GONG C M, ZHANG Y M, et al. La, Ce, Pr, Nd and Sm concentrations in Pu'er tea of Yunnan, China [J]. Journal of Rare Earths, 2010, 28(4):636–640.
- [5] 骆和东, 王文伟, 王婷婷, 等. 福建省地产茶叶中稀土元素的组成特征及分布模式的研究 [J]. 卫生研究, 2014, 43(6): 953–958.
- [6] 冉登培. 贵州地区茶叶微量元素分析及稀土影响因素探究 [D]. 重庆:西南大学, 2014.
- [7] 聂刚, 梁灵, 李忠宏, 等. 陕南茶叶中稀土元素产地特征研究 [J]. 中国稀土学报, 2014, 32(6):758–763.
- [8] 陈巧, 李明辉, 林丽容, 等. 阖东茶区土壤、树根、茶叶稀土质量分数测定及相关性的研究 [J]. 质量技术监督研究, 2013, 28(4):20–22.
- [9] 刘宏程, 林昕, 和丽忠, 等. 基于稀土元素质量分数的普洱茶产地识别研究 [J]. 茶叶科学, 2014, 34(5):451–457.
- [10] 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.
- [11] 肖涵, 冯雷, 李烨. 云南省普洱市茶叶中轻稀土元素质量分数调查 [J]. 昆明学院学报, 2015, 37(6):44–48.
- [12] 刘美雅, 伊晓云, 石元值. 茶园土壤性状及茶树营养元素吸收、转运机制研究进展 [J]. 茶业科学, 2015, 35 (2):110–120.
- [13] 毛燕. 普洱西双版纳地区壳幔速度结构与强震衰减预测研究 [D]. 昆明:昆明理工大学, 2011.
- [14] 高菲菲. 云南省茶叶主产区茶园土壤养分状况分析与评价 [D]. 昆明:云南农业大学, 2013.
- [15] 刘本英, 孙雪梅, 宋维希, 等. 云南西双版纳古茶树的地理分布、多样性及其利用 [J]. 中国农学通报, 2010, 26 (22):344–349.

