

云南临沧大叶种茶稀土元素与游离氨基酸特征及相关性分析

谢佳¹, 缪德仁², 肖涵^{2*}

(1. 昆明学院 农学与生命科学学院, 云南 昆明 650214; 2. 昆明学院 化学化工学院, 云南 昆明 650214)

摘要: 云南临沧为大叶种茶原生地, 茶产品品质特殊. 采用 ICP-MS 和比色法对 37 个临沧茶叶样品的稀土元素和总游离氨基酸的特征和其相关性进行研究, 结果表明, 茶样总稀土元素含量范围为 0.21 ~ 3.48 mg/kg, 云南普洱茶 (特别是普洱熟茶) 的稀土元素含量较高, 应该引起重视. $W_{\text{LREEs}}/W_{\text{HREEs}} = 3$, 轻重稀土明显分馏. 各稀土元素符合云南茶叶稀土分布模式, 与福建等地茶叶稀土分布模式有一定差异. 茶样 TFAA 质量分数略低 (1.99 ± 0.95)%; 稳定的快速萎凋杀青工艺有助于保持 TFAA 质量分数, 而渥堆发酵导致大量游离氨基酸损失. 32 个非渥堆茶样中所有轻稀土元素和 Gd 与茶汤 TFAA 质量分数呈现显著负相关, 各稀土元素含量均呈极显著正相关.

关键词: 临沧; 大叶种茶; 稀土元素; 总游离氨基酸; 特征及相关性

中图分类号: TS272 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674 - 5639 (2019) 06 - 0029 - 08

DOI: 10.14091/j.cnki.kmxyxb.2019.06.006

Characteristics and Correlations between REEs and Free Amino Acids in *Camellia Sinensis* Tea leaves from Lincang, Yunnan Province

XIE Jia¹, MIAO Deren², XIAO Han^{2*}

(1. College of Agriculture and Life Sciences, Kunming University, Kunming, Yunnan, China 650214;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Kunming, Yunnan, China 650214)

Abstract: As the original place of *Camellia* L., Lincang provide special tea products. Based on ICP-MS and colorimetric data, the paper focused on the characteristics and correlations of rare earth elements (REEs) and total free amino acids (TFAA) of 37 *Camellia Sinensis* samples from Lincang. The results are as follows: the total content of REEs in those tea samples ranged from 0.21—3.48 mg/kg. Pu'e Tea (especially Pu'er ripe tea) in Yunnan deserves attention for its high content of REEs. Light REEs content is three times as that of heavy REEs, which means light and heavy REEs are fractional. The REEs distribution patterns of Lincang are similar to that of Yunnan tea; however, there are some certain differences in contrast with distribution pattern of tea in Fujian and other places. The mass fraction of TFAA in tea samples (1.99 ± 0.95)% was slightly below the average. Rapid and stable withering and fixation ways could be applied to keep TFAA while stack fermentation resulted in large TFAA loss. The correlations between each REEs and TFAA in 32 non-stacked tea samples showed that all of light REEs, together with Gd had significance negative correlation with the TFAA; on the contrary, there are very significant positive correlations between each REEs.

Key words: Lincang; *camellia sinensis*; rare earth elements (REEs); total free amino acid (TFAA); characteristics and correlations

茶是山茶属 (*Camellia* L.) 茶树新梢经特殊工艺加工得到的冲泡型饮品. 云南临沧被公认为是世界茶树原产地的中心, 是普洱茶、滇红茶、蒸青

茶的发源地. 临沧地区位于横断山系怒山山脉南延部分, 为亚热带低纬高原山地季风气候, 气候类型立体多变, 日照充分, 降雨量偏少. 临沧所产大叶

收稿日期: 2019 - 10 - 20

基金项目: 云南省高校食品安全检测技术重点实验室建设项目.

作者简介: 谢佳 (1996—), 女, 四川成都人, 在读硕士研究生, 主要从事资源利用与植物保护研究.

* 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: blackcrossing630@vip.sina.com.

种茶 (*Camellia Sinensis*) 口感独特, 汤质刚强, 香气劲扬, 耐储耐泡^[1].

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, 其包括 7 种轻 REEs 元素 (LREE-La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu) 和 10 种重 REEs 元素 (HREE-Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc, Y), 其中 Pm 元素为人工元素, 甚少参与生物圈循环.

土壤中的 REEs 对土壤碳氮及多种酶活性具有显著影响^[2]. 植物从土壤根系向地上器官以 $w(\text{根}) > w(\text{叶}) > w(\text{茎}) > w(\text{新梢}) > w(\text{花}) > w(\text{果})$ 的含量顺序被动吸收, 逐级分馏 REEs^[3-4]. 而外源性 REEs 以叶面喷施肥较为常见: 离子型或小分子结合型 REEs 以雾状溶液或溶胶状态沉降 to 植物表面, 少部分以极慢的速度被植物细胞吸收, 还有一部分在环境条件下被淋溶至表土层, 开始新的土壤-茶树迁移过程.

总体而言, 进入植物中的 REEs 大部分固定于细胞壁, 未结合离子可以与 Ca^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} 离子产生竞争配位, 对动植物生理生化反应体现激素、类激素作用, 促进植物根系及营养器官发育, 增强细胞活力, 从而有效提高植物的新梢发育、抗逆性^[2,5], 可起到增产保产的作用. 同时, 由于土壤碱解氮及多种酶活性提高, 可导致绿茶叶绿素、氨基酸含量提升, 从而提高茶叶品质^[2,6-8]. 作为非必须元素, REEs 明确表现出“低促-高抑制刺激效应”^[9], 超剂量 (超过器官细胞承受临界点) REEs 胁迫时, 植物根表皮、老叶等器官将超积累 REEs 元素并体现毒害作用. 依茶种、冲泡条件的不同, 茶叶中的 REEs 元素大约有 10% ~ 20% 进入茶汤^[10], 并进一步在人体内蓄积, 超量 REEs 将干扰人体神经、消化、心血管等系统的正常功能. 研究^[11-12]表明: $< 0.05 \text{ mg/kg}$ 剂量的 REEs 有益于人体健康, 但过量摄入则会对人体产生潜在危害.

总游离氨基酸 (Total free amino acids, TFAA) 是茶叶水浸出物中呈游离状态存在, 具有 α -氨基的有机酸统称, 常占茶叶干质量 (干重) 的 1% ~ 4%^[13]. TFAA 有多种药理活性^[14], 是形成茶叶生津、鲜爽、润甜滋味的重要物质, 也是加工后茶产品香气形成的重要前体, 与茶叶加工方式、品质显著正相关, 对茶叶的风味评分、质量控制、品种判定显得尤为重要.

以往茶叶元素与其品质因子相关性的研究主要集中在 $\text{F}^{[15]}$, $\text{Al}^{[16]}$, $\text{Mg}^{[17]}$, $\text{Mn}^{[18]}$, $\text{Cu}^{[19]}$ 等常见元素及 As, Cr, Pb, Cd, Hg 等有害元素^[20] 对茶叶茶多酚、氨基酸、黄酮等品质因子的干扰, 而对 REEs 与 TFAA 的关系研究不多. 汪东风等^[10,21] 认为, 茶中稀土与糖蛋白近距离结合. REEs 对茶叶中氨基酸含量的影响因季节而不同, 春季可提高酚氨比, 而夏秋季反而缩小酚氨比^[22]. 也有研究认为, REEs 有助于增加新梢持嫩性, 从而降低氨基酸代谢过程.

临沧大叶种茶株距松散, 植株高大, 种植方式原始粗放, 茶园种植过程少见外源性喷施稀土复合肥, 土壤 REEs 成为该地茶产品 REEs 的主要来源. 为掌握该地茶产品 REEs 组成特征, 探寻 REEs 元素分布与茶产品鲜爽风味的关系, 本文累积了 37 个来自临沧的市售茶样, 采用 ICP-MS 法测定其各 REEs 元素含量, 并结合茶汤中 TFAA 的质量分数数据, 对其含量特征、分布特性及相关性进行比较分析, 其结果有助于了解该地茶产品 REEs 分布特征, 以及初步探寻 REEs 对茶叶风味品质的影响.

1 材料与方法

1.1 茶样的采集与分类

通过市场采购累积临沧地区生产的 37 个茶叶样品, 编号密封后避光放置于冰箱冷藏层, 临用前取样粉碎至 100 目.

1.2 仪器与试剂

REEs 元素测定: 各 REEs 元素单标溶液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. 实验用水为超纯水.

TFAA 测定: 标准样品为 L-谷氨酸, 1ST1406 (国药集团); 茛三酮、磷酸氢二钾、磷酸氢二钠、抗坏血酸, 均为 AR 级 (广东光华); 实验用水为三蒸级.

1.3 实验方法

1.3.1 茶样 REEs 含量测定

样品前处理: 准确称取 2.000 g 茶叶干粉样品置于锥形瓶中, 加入混酸 [$V(\text{高氯酸}) : V(\text{硝$

酸) = 1:5] 30 mL, 加盖浸泡过夜后, 置于电热板上加热消解, 直至无色透明, 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. 每份样品做 3 份平行^[23].

ICP-MS 测定: 优化仪器条件, 在合适的仪器分辨率、稳定性、灵敏度、氧化物、双电荷参数下进行测定. 以 Rh 和 Re 标准溶液为内标溶液, Li, Co, Y, Ce 和 Tl 混合标准溶液为调谐溶液, 逐一测定标准系列、空白溶液和样品溶液, 经扣除空白后对结果进行统计分析.

1.3.2 茶汤 TFAA 质量分数测定

样品前处理: 分别准确称取普洱熟茶和生茶叶样品 1.5 g 置于 50 mL 比色管中, 加入 60% 乙醇 45 mL, 80℃ 恒温水浴 45 min, 提取后过滤洗涤残渣 2 次, 定容至 50 mL.

标准工作组曲线: 准确吸取质量浓度为 1 mg/mL 谷氨酸标液 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6 mL 于 25 mL 比色管中, 分别加水 4.0 mL、

磷酸盐缓冲液 (pH8.0) 2.0 mL 和茚三酮溶液 1.0 mL, 沸水浴 15 min, 冷却后定容至 25 mL, 10 min 后进行测定 ($\lambda = 570 \text{ nm}$).

样品测定: 准确吸取试液 1.0 mL, 注入 25 mL 比色管中, 分别加水 4.0 mL、磷酸盐缓冲液 (pH8.0) 2.0 mL 和茚三酮溶液 1.0 mL, 沸水浴 15 min, 冷却后定容至 25 mL, 10 min 后进行测定 ($\lambda = 570 \text{ nm}$).

1.4 数据处理

参考 GB 5004.94—2012^[24], 将茶样中各 REE 分类以及换算为其标准参考氧化物. 采用 SPSS23.0 进行数据统计和双变量相关分析.

2 结果与讨论

2.1 临沧所产茶样 REEs 元素含量简况

云南临沧所产茶样各稀土元素分布特征见表 1, 临沧与其他代表性产区茶叶 REEs 元素含量对比见表 2.

表 1 临沧茶样各稀土指标含量 ($n = 37$)

元素	Mean/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	SD/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	RSD/%	Min/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Max/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)
Sc	0.03	0.03	101.39	0.00	0.11
Y	0.15	0.11	74.50	0.03	0.48
La	0.23	0.18	78.57	0.04	0.70
Ce	0.36	0.27	74.66	0.07	1.11
Pr	0.05	0.04	81.20	0.01	0.14
Nd	0.17	0.13	79.76	0.03	0.52
Sm	0.03	0.03	79.77	0.01	0.12
Eu	0.01	0.01	71.31	0.00	0.03
Gd	0.03	0.03	80.41	0.01	0.12
Tb	0.01	0.00	74.07	0.00	0.02
Dy	0.03	0.02	77.84	0.00	0.09
Ho	0.01	0.00	72.26	0.00	0.02
Er	0.02	0.01	75.81	0.00	0.05
Tm	0.00	0.00	68.60	0.00	0.01
Yb	0.01	0.01	78.75	0.00	0.05
Lu	0.00	0.00	69.66	0.00	0.01
LREEs	0.84	0.64	76.46	0.16	2.53
HREEs	0.29	0.22	76.25	0.05	0.95
REEs	1.12	0.85	75.66	0.21	3.48
REEOs	1.36	1.03	75.69	0.25	4.21

由表 1 可知, 临沧茶样稀土氧化物总量 (ΣREEs) 为 $(1.36 \pm 1.03) \text{ mg/kg}$, 约为我国土壤背景值的平均值 (163.86 mg/kg) 和世界土壤背景值的平均值 (153.80 mg/kg)^[25-26] 的 1%. 稀土元素以轻稀土为主, LREEs 占总量的 75%, 而 HREEs 仅占 25%, 表明茶样中 HREE 发生明显富集, LREE 有富集倾向.

将稀土元素含量进行归一化, 以质量分数排序如下: $w(\text{Ce}) = 31.89\% > w(\text{La}) = 20.20\% > w(\text{Nd}) = 15.09\% > w(\text{Y}) = 13.55\% > w(\text{Pr}) = 4.03\% > w(\text{Sm}) = 3.07\% > w(\text{Gd}) = 2.98\% > w(\text{Sc}) = 2.44\% > w(\text{Dy}) = 2.38\% > w(\text{Er}) = 1.37\% > w(\text{Yb}) = 1.33\% > w(\text{Eu}) = 0.68\% > w(\text{Ho}) = 0.50\% > w(\text{Tb}) = 0.45\% > w(\text{Tm}) = 0.23\% \approx w(\text{Lu}) = 0.22\%$; Ce, La, Nd, Y 这 4 个元素的质量分数占总 REEs 的 80% 以上, 与滇西普

洱茶中 REOs, LREOs 和 HREOs 有相似的丰度模式^[24,26-27]. 汪东风等^[25] 多个研究结果显示, 茶样最高元素为 La, 稀土元素质量分数分布更为密集 (92%), 乌龙茶样中铈的质量分数较低而钇的质量分数较高^[28]. 稀土分布特征的差异可能与不同茶产区土壤稀土背景值不同有关, 提示稀土元素分布特征成为产地溯源因子的可能.

对各稀土元素均值变异系数排序为: $CV(\text{Sc}) > CV(\text{Pr}) > CV(\text{Gd}) > CV(\text{Sm}) > CV(\text{Nd}) > CV(\text{Yb}) > CV(\text{La}) > CV(\text{Dy}) > CV(\text{Er}) > CV(\text{Ce}) > CV(\text{Y}) > CV(\text{Tb}) > CV(\text{Ho}) > CV(\text{Eu}) > CV(\text{Lu}) > CV(\text{Tm})$, 不同样品间 REE 离散度较高, 这可能与茶叶样品 REE 受芽叶嫩度、加工方式、采摘季节等多个因素干扰有关. 因此, 可增大样品数量, 对样品主要因素进行划分以获得更为细致的统计结果.

表 2 代表性产地茶样总 REEs 元素含量 ($n=37$)

序号	产区	不同加工方式						总计/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	来源	
		鲜叶/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	绿茶/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	白茶/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	普洱生茶/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	乌龙/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	红茶/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)			普洱熟茶/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)
1	贵州		1.29						[29]	
2		0.28 ~ 9.30							[30]	
3	福建					0.84 ~ 10.78			[31]	
4		0.63 ~ 1.21							[32]	
5		1.37 ~ 3.36		1.37 ± 0.68		3.25 ± 2.94	1.52 ± 0.60		[33]	
6	安徽		0.20 ~ 3.70						[34]	
7	河南		0.54 ~ 1.28					0.10	[35]	
8	广西							0.00 ~ 16.10	[36]	
9	湖北					0.20 ~ 1.41			[37]	
10	陕西	0.20 ~ 1.56					1.69		[38]	
11								0.26 ~ 4.07	[39]	
12	云南		0.08 ~ 1.63		0.16 ~ 2.68		0.20 ~ 2.03	0.64 ~ 3.12	0.08 ~ 3.12	[40]
13					1.19 ~ 1.64			2.55 ~ 3.32		[26]
14	全国 区间	0.01 ~ 1.26	0.29 ~ 4.40		0.62 ~ 3.72	0.20 ~ 6.90	0.30 ~ 7.60			[41]
	全国 均值	1.26 ± 0.79	1.11 ± 1.00		3.72 ± 2.39	1.41 ± 0.84	2.29 ± 1.43			
15	临沧 茶样		0.49 ~ 2.12 ($n=3$)		0.21 ~ 3.08 ($n=10$)		0.48 ~ 1.62 ($n=19$)	0.89 ~ 3.48 ($n=5$)	0.21 ~ 3.48 ($n=37$)	

由表 2 可知, 北方茶样稀土元素含量低于南方, 这与我国土壤稀土元素含量整体呈现从南到北逐渐降低的趋势^[42-43] 吻合, 也恰能说明云南

茶产品外源稀土干扰较少, 稀土主要来源为土壤. 但云南茶样的稀土总量仅次于福建, 值得引起重视, 而 REEs 含量范围波动较云南其他报道

小, REEs 变异度为: $CV(\text{绿茶、红茶}) < CV(\text{普洱生茶}) < CV(\text{普洱熟茶}) < CV(\text{乌龙茶})$, 因此, 乌龙茶和普洱熟茶应成为稀土质控的主要关注对象. 考虑到不同茶类的采摘生产过程, 变异度的主要来源应是原料叶的嫩度差异和揉捻发酵导致

的细胞破碎.

2.2 临沧所产茶样茶汤 TFAA 质量分数概况

冲泡茶样 ($n = 37$), 对茶汤中 TFAA 的质量分数进行测定, 经折算统计后的数据结果见表 3.

表 3 代表性产地茶样 TFAA 质量分数 ($n = 37$)

序号	产区	不同加工方式						总计/%	来源
		鲜叶/%	绿茶/%	白茶/%	普洱生茶/%	乌龙/%	红茶/%		
1	贵州	1.87 ~ 4.44							[44]
2		3.10 ~ 3.60							[45]
3	福建	5.90 ± 0.82	5.19 ± 0.81	5.90 ± 0.82		1.98 ± 1.00		[46]	
4	安徽	2.19 ~ 3.89							[47]
5	河南	3.22 ± 0.57							[48]
6		4.70 ~ 5.74							[49]
7	四川	3.27		3.37		1.27 ~ 2.35	0.99 ~ 3.35		[50]
8		3.68 ± 0.86					2.41 ± 1.69		[51]
9		2.57 ± 0.41	3.17 ± 0.68	1.87 ± 0.86	0.28 ± 0.40	2.00 ± 0.95	1.47 ± 0.59		[52]
10			9.51	11.30		8.63	2.00		[53]
11	云南	1.69							[54]
12		3.15 ± 1.05			2.00 ± 0.79	3.09 ± 0.94	0.96 ± 0.31	2.24 ± 1.19	[23]
13	临沧茶样	2.13 ± 0.05 ($n = 3$)			1.83 ± 0.76 ($n = 10$)	2.92 ± 0.78 ($n = 19$)	0.87 ± 0.30 ($n = 5$)	1.99 ± 0.95 ($n = 37$)	

由表 3 可知, 所有茶样 TFAA 质量分数均值为 $(1.99 \pm 0.95)\%$, 处于以往报道的偏低水平, 这主要是由于样品中普洱熟茶 TFAA 质量分数过低产生的. 临沧绿茶 TFAA 损失较大, 红茶 TFAA 保持较好, 快速发酵对 TFAA 干扰不大, 普洱生茶快速的萎凋杀青工艺能有效保持 TFAA, 普洱熟茶后期渥堆发酵导致 TFAA 大量损失. 红茶、普洱生茶 TFAA 质量分数波动范围较大, 其原因可能为: 1) 多个中小型企业, 特别是合作社产品加工质量不够稳定; 2) 绿茶、普洱熟茶样本量不足. 因此, 有必要进一步积累茶样和数据, 以获得更为准确的结果.

2.3 茶样 REEs 元素含量与茶汤 TFAA 质量分数相关性分析

剔除临沧茶样中由于渥堆发酵导致 TFAA 异常变化的普洱熟茶 ($n = 5$), 将样品 ($n = 32$) REEs 含量、TFAA 质量分数进行双变量相关性分析, 结果见表 4.

由表 4 可以看出, 所有 LREE (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu) 均与茶汤 TFAA 呈显著负相关,

HREE 中仅 Gd 含量与 TFAA 质量分数呈显著负相关; 由此导致轻稀土元素总量、稀土元素总量和稀土氧化物总量与 TFAA 显著负相关, 而重稀土元素总量与 TFAA 无相关性.

以上稀土与 TFAA 呈负相关的结论与文献^[6,12,14]报道的稀土帮助茶叶品质提高结论相悖. 其原因可能是稀土元素进入植物体内后, 首先被各细胞壁上的糖蛋白^[10]和纤维素^[21]截留在细胞壁, 形成牢固的近距离复合体^[10], 导致萎凋杀青步骤中, 蛋白质无法快速分解形成游离氨基酸; 还可能因为游离的稀土离子作为类激素促进植物新梢快速增长, 从而引起生物稀释.

表 4 表明, 所有稀土元素含量间均呈现极显著正相关, 这也佐证了所采样品外源性稀土干扰较少的特点. 总体而言, 云南临沧地区外源性稀土干扰较少, 茶叶稀土含量偏高. 为排除市场采样导致的复杂干扰, 进一步研究将选择临沧地区高稀土背景值茶园作为典型样地, 排除加工方式、芽叶嫩度、季节等典型干扰因素, 对稀土和 TFAA 的相互关系、作用过程进行更深入地研究.

表4 临沧茶样中各REE含量与TFAA质量分数相关性($n=32$)

元素	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	REEs	LREEs	HREEs	REOs
Y	0.533**	1.000																		
La	0.726**	0.886**	1.000																	
Ce	0.865**	0.729**	0.924**	1.000																
Pr	0.765**	0.880**	0.994**	0.939**	1.000															
Nd	0.761**	0.889**	0.992**	0.937**	0.999**	1.000														
Sm	0.751**	0.913**	0.983**	0.919**	0.994**	0.997**	1.000													
Eu	0.680**	0.937**	0.927**	0.845**	0.940**	0.949**	0.966**	1.000												
Gd	0.697**	0.949**	0.966**	0.877**	0.974**	0.980**	0.991**	0.985**	1.000											
Tb	0.683**	0.965**	0.950**	0.852**	0.958**	0.965**	0.981**	0.987**	0.996**	1.000										
Dy	0.653**	0.983**	0.937**	0.823**	0.941**	0.948**	0.966**	0.975**	0.987**	0.995**	1.000									
Ho	0.607**	0.992**	0.910**	0.781**	0.911**	0.921**	0.944**	0.966**	0.973**	0.987**	0.996**	1.000								
Er	0.577**	0.994**	0.893**	0.754**	0.888**	0.898**	0.920**	0.945**	0.953**	0.970**	0.986**	0.994**	1.000							
Tm	0.530**	0.978**	0.858**	0.705**	0.847**	0.855**	0.880**	0.920**	0.920**	0.944**	0.963**	0.977**	0.988**	1.000						
Yb	0.476**	0.975**	0.823**	0.659**	0.812**	0.823**	0.851**	0.893**	0.896**	0.919**	0.946**	0.965**	0.983**	0.984**	1.000					
Lu	0.446*	0.960**	0.805**	0.630**	0.789**	0.799**	0.827**	0.880**	0.876**	0.905**	0.929**	0.951**	0.970**	0.988**	0.988**	1.000				
REEs	0.792**	0.884**	0.988**	0.958**	0.994**	0.995**	0.990**	0.943**	0.973**	0.960**	0.945**	0.917**	0.898**	0.858**	0.823**	0.800**	1.000			
LREEs	0.810**	0.837**	0.983**	0.977**	0.990**	0.989**	0.978**	0.917**	0.951**	0.931**	0.910**	0.876**	0.852**	0.809**	0.769**	0.745**	0.995**	1.000		
HREEs	0.673**	0.984**	0.933**	0.825**	0.936**	0.944**	0.962**	0.968**	0.981**	0.991**	0.998**	0.995**	0.989**	0.965**	0.950**	0.932**	0.944**	0.908**	1.000	
REOs	0.796**	0.883**	0.987**	0.960**	0.994**	0.994**	0.990**	0.943**	0.972**	0.959**	0.944**	0.916**	0.896**	0.856**	0.821**	0.798**	10.000**	0.996**	0.943**	1.000
TFAA	-0.354	-0.278	-0.423*	-0.454*	-0.425*	-0.421*	-0.416*	-0.387*	-0.384*	-0.364	-0.340	-0.312	-0.286	-0.296	-0.232	-0.247	-0.424*	-0.444*	-0.327	-0.424*

注:**表示在0.01级别(双尾),相关性显著;*表示在0.05级别(双尾),相关性显著。

3 结论

分析结果表明, 临沧茶叶中总稀土元素含量范围为 0.21 ~ 3.48 mg/kg. 云南茶样 (特别是普洱熟茶样品) 中稀土元素含量较高, 值得引起重视. LREEs 占稀土总量的 75%, 而 HREEs 仅占 25%, 轻重稀土明显分馏. 各稀土元素均值排序为: $w(\text{Ce}) > w(\text{La}) > w(\text{Nd}) > w(\text{Y}) > w(\text{Pr}) > w(\text{Sm}) > w(\text{Gd}) > w(\text{Sc}) > w(\text{Dy}) > w(\text{Er}) > w(\text{Yb}) > w(\text{Eu}) > w(\text{Ho}) > w(\text{Tb}) > w(\text{Tm}) \approx w(\text{Lu})$. Ce, La, Nd, Y 这 4 个元素含量占总 REEs 的 80% 以上, 符合云南茶叶稀土分布模式, 与福建等地茶叶稀土分布模式有一定差异.

临沧茶叶中总游离氨基酸含量范围为 (1.99 ± 0.95)%, 较以往报道略低. 从加工工艺而言, 渥堆发酵导致 TFAA 大量损失, 快速萎凋杀青工艺有助于减少 TFAA 损失, 保存产品品质, 其工艺条件值得研究推广. 此外, 非渥堆茶叶中所有轻稀土元素和 Gd 与茶汤 TFAA 质量分数呈现显著负相关, 其原因有待进一步研究. 各稀土元素含量均呈现极显著正相关, 茶样受外源性稀土污染较小.

[参考文献]

- [1] 吴垠著. 茶源地理: 临沧 [M]. 广州: 广东世界图书出版有限公司, 2016.
- [2] 马可雅. 外源稀土镧对茶园土壤碳氮及酶活性影响研究 [D]. 成都: 四川大学, 2015.
- [3] 金姝兰, 黄益宗. 土壤中稀土元素的生态毒性研究进展 [J]. 生态毒理学报, 2014, 9 (2): 213 - 223.
- [4] 季宏兵, 王立军, 董云社, 等. 稀土元素的环境生物地球化学循环研究现状 [J]. 地理科学进展, 2004, 23 (1): 51 - 61.
- [5] LI J X, HONG M, YIN X Q, et al. Effects of the accumulation of the rare earth elements on soil macrofauna community [J]. J Rare Earth, 2010, 28 (6): 957 - 964.
- [6] 汪东风, 王常红. 稀土在茶树上应用研究进展 [J]. 稀土, 1996, 17 (4): 46 - 50.
- [7] 李倩. 地质背景及土壤养分与崂山绿茶品质研究 [D]. 青岛: 青岛农业大学, 2010.
- [8] 石元值, 韩文炎, 马利锋, 等. 茶叶中稀土氧化物总量现状及其溶出特性研究 [J]. 茶叶科学, 2011, 31 (4): 349 - 354.
- [9] 王琼琼, 孙威江, 黄伙水, 等. 不同修建高度对茶树稀土和氟铝含量及品质的研究 [J]. 食品安全质量检测学报, 2015, 6 (4): 1229 - 1236.
- [10] 汪东风. 植物体内稀土元素存在状态、生物活性及某些分子机理分析 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 1999.
- [11] 郑伟. 国家自然科学基金重大项目“稀土农用的环境化学行为及生态、毒理效应”取得重大进展 [J]. 稀土信息, 2002, 19 (11): 2 - 6.
- [12] 章剑扬, 王国庆, 陈利燕, 等. 稀土在茶树各器官分布规律和积累特征 [J]. 浙江农业科学, 2015, 56 (12): 1933 - 1935.
- [13] 宛晓春. 茶叶生物化学 [M]. 北京: 中国农业出版社, 2003.
- [14] 程柱生. 漫话茶叶中的游离氨基酸 [J]. 贵州茶叶, 2012, 40 (4): 54 - 57.
- [15] 张伟, 张艺成, 李玉玺. 氟浓度对茶叶品质与金属元素含量的影响 [J]. 江苏农业科学, 2012, 40 (6): 283 - 286.
- [16] 杨凌云. 硅铝对川西蒙山茶叶品质的影响 [D]. 雅安: 四川农业大学, 2007.
- [17] 朱永兴. 锰对福鼎大白茶和储叶齐茶苗生长发育及茶叶品质的影响 [D]. 长沙: 湖南农业大学, 2006.
- [18] 李张伟. 凤凰单枞茶树吸收土壤铬和锰的规律研究 [J]. 水土保持通报, 2018, 38 (2): 71 - 74.
- [19] 黄莘, 谭和平. 茶叶与土壤中铜含量的相关分析 [J]. 西南农业学报, 2003, 16 (1): 51 - 53.
- [20] 罗杰, 金立鑫, 韩吟文, 等. 四川省两名优茶产地土壤重金属元素与茶叶品质关系 [J]. 地质科技情报, 2008, 27 (4): 101 - 106.
- [21] 蒋文欣, 潘榕群, 蒋健轩. 茶叶中稀土元素的组成与状态研究 [J]. 大众科技, 2018, 20 (4): 44 - 46, 65.
- [22] WANG D F, WANG C H, ZHAO G W. Composition, characteristic and activity of rare earth element-bound polysaccharide from tea [J]. Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry, 2001, 65 (9): 1987 - 1992.
- [23] 肖涵, 申亮, 杨婉秋. 云南普洱地区大叶种茶酚氨比研究 [J]. 昆明学院学报, 2017, 39 (3): 34 - 39.
- [24] 中华人民共和国卫生部. 植物性食品中 REEs 元素的测定: GB 5004.94—2012 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.
- [25] 汪东风, 赵贵文, 叶盛. 茶叶中 REEs 元素的组成及存在状态 [J]. 茶叶科学, 1999, 19 (1): 41 - 46.
- [26] 缪德仁, 杨婉秋. 滇西茶产区普洱茶中稀土元素及其氧化物含量分布调查 [J]. 昆明学院学报, 2018, 40 (6): 27 - 31.
- [27] 肖涵, 鲁翼岚, 缪德仁. 云南凤庆典型茶园土壤中稀土元素的含量及形态分布 [J]. 昆明学院学报,

- 2019, 41 (3): 48 - 51.
- [28] 王彝白纳, 张磊, 刘兆平, 等. 乌龙茶叶中稀土元素含量和积累规律的研究 [J]. 福建茶叶, 2017 (8): 9 - 10.
- [29] 黎进堂, 卿云光, 杨舒. 都匀毛尖茶中稀土元素的调查结果分析 [J]. 广州化工, 2014, 42 (18): 166 - 167, 174.
- [30] 任道援, 罗砚文, 周绍均. 贵州典型土壤 - 茶树系统中稀土元素含量特征 [J]. 湖北农业科学, 2015, 54 (21): 5395 - 5398.
- [31] 黄华斌, 于瑞莲, 卞凯. 铁观音茶园土壤 - 茶叶中稀土元素的地球化学特征 [J]. 稀土, 2018, 39 (2): 141 - 147.
- [32] 骆新崢, 林松. 稀土在有机茶园土壤 - 茶叶 - 茶汤系统中的迁移研究 [J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8 (1): 265 - 269.
- [33] 林虬, 姚清华, 苏德森, 等. 福建省主要茶类稀土含量区域分布及组成特征 [J]. 中国食品学报, 2016, 16 (10): 190 - 196.
- [34] 赵敬娟, 黄劲松, 胡炜玮. 六安茶叶稀土元素含量分析 [J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9 (2): 318 - 322.
- [35] 张欣焯, 张利锋, 张洁. 河南省茶叶中稀土元素状况分析 [J]. 中外食品工业, 2015 (3): 34 - 36.
- [36] 张少梅, 周红尖, 白文科, 等. 广西茶叶中稀土元素含量特征 [J]. 中国园艺文摘, 2016 (11): 212 - 214.
- [37] 王雪萍, 龚自明. 不同品种茶鲜叶稀土含量研究 [J]. 食品研究与开发, 2019 (9): 159 - 164.
- [38] 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 - 762.
- [39] 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.
- [40] 李仲彩, 李丹, 钱靖, 等. 云南省西双版纳州不同种类茶叶中轻稀土元素分析 [J]. 昆明学院学报, 2016, 38 (3): 53 - 57.
- [41] 赵峰. 国内市售茶叶中稀土含量调查 [J]. 武夷学院学报, 2016 (9): 12 - 15.
- [42] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990: 289 - 329.
- [43] 陈振金, 刘用清, 杨孙楷. 福建省土壤环境背景值研究 [J]. 环境科学, 1992 (4): 70 - 75, 95.
- [44] 刘凯, 雷学昌, 赖飞, 等. 五种绿茶中游离氨基酸的测定和分析 [J]. 农技服务, 2015 (8): 81 - 84.
- [45] 杨志坚, 李金辉, 袁弟顺, 等. OPA 柱前衍生 HPLC 测定白茶游离氨基酸 [J]. 福建茶叶, 2013 (1): 19 - 21.
- [46] 陈林, 陈键, 王丽丽. 不同茶类制法对茶多酚和游离氨基酸化学模式的影响 [J]. 福建农业学报, 2017, 32 (3): 287 - 293.
- [47] 范培珍, 薄晓培, 王梦馨, 等. 4 个等级内山六安瓜片茶叶氨基酸的组成及差异 [J]. 安徽农业大学学报, 2017, 44 (1): 14 - 21.
- [48] 吕海鹏, 张悦, 杨婷, 等. 普洱茶滋味品质化学成分分析 [J]. 食品与发酵工业, 2016, 42 (2): 178 - 183.
- [49] 黄亮, 唐茜, 李慧, 等. 高氨基酸茶树新品种川茶 2 号主要生化成分及绿茶适制性研究 [J]. 西南农业学报, 2017, 30 (3): 559 - 564.
- [50] 廖珺. 摊放 (萎凋) 技术对茶鲜叶游离氨基酸影响的研究进展 [J]. 氨基酸和生物资源, 2016, 38 (4): 15 - 19.
- [51] 刘美, 马叶萍, 柳阳阳, 等. 茶叶中游离氨基酸含量的测定 [J]. 微量元素与健康研究, 2016, 33 (1): 51 - 52.
- [52] 陈然, 孟庆佳, 刘海新. 不同种类茶叶游离氨基酸组分差异分析 [J]. 食品科技, 2017, 42 (6): 258 - 263.
- [53] 姜东华, 陈保, 张怀志. 不同加工工艺紫娟茶中氨基酸及微量元素的比较研究 [J]. 现代食品科技, 2013, 29 (4): 872 - 876.
- [54] 林家雄, 钊相龙, 肖涵. 云南普洱和临沧地区茶产品游离氨基酸总量测定研究 [J]. 昆明学院学报, 2017, 39 (3): 30 - 33.