

## 冬春两季大叶种茶叶中稀土元素的含量差异

谢佳<sup>1</sup>, 李娟<sup>2</sup>, 严晶<sup>2</sup>, 肖涵<sup>2\*</sup>

(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:** 为探究生长季节对大叶种茶叶中稀土元素(REEs)含量的影响,以云南省凤庆县3个具有代表性的大叶种茶园(凤山镇、洛党镇和大寺乡)为研究对象,分别采集土壤和茶叶样品(冬茶和春茶),采用微波消解-ICP-MS法对REEs的含量进行测定。结果表明,凤庆县凤山镇、洛党镇和大寺乡茶园土壤中轻重稀土的比值(LREEs/HREEs)分别为3.96、3.67和3.80,无明显差异,总体上呈现出LREEs富集,HREEs分馏;各茶园冬、春两季茶叶中REEs总量不一,冬茶高于春茶。冬春两季茶叶中各REEs含量比值的计算结果显示,季节对茶叶中各REEs含量的影响不一。其中,对Sc、Dy、Y和Er的影响最大,对Gd、Yb、Nd、Pr、Ce、Sm、La、Eu和Ho的影响次之,而对Tb、Lu和Tm的影响则较小。

**关键词:** 大叶种茶; 稀土元素; 生长季节; ICP-MS

**中图分类号:** TS272.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-5639(2020)06-0040-04

**DOI:** 10.14091/j.cnki.kmxyxb.2020.06.009

### Concentration Differences of Rare Earth Elements in Large-leaved Tea Leaves in Winter and Spring

XIE Jia<sup>1</sup>, LI Juan<sup>2</sup>, YAN Jin<sup>2</sup>, XIAO Han<sup>2\*</sup>

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

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

**Abstract:** In order to illustrate the influence of growing seasons on the concentration of rare earth elements (REEs) in Large-leaved tea leaves, the concentration of REEs in soils and tender tea winter and spring leaves, which were collected from three representative tea gardens (Fengshan Town, Luodang Town and Dashi Town) in Fengqing County, Yunnan Province were analyzed by micro wave digestion ICP-MS method. The results showed that the ratios of LREEs/HREEs were 3.96, 3.67 and 3.80 in Fengshan, Luodang and Dashi teagarden soils, respectively showing no obvious difference. On the whole, the LREEs enriched while the HREEs fractionated. The total amount of REEs in winter and spring tea leaves were different in each tea garden, and the concentration of REEs in winter tea leaves were higher than that in spring tea leaves. The calculated results of the REEs concentration ratios in tea leaves of winter/spring showed that the influence of growing seasons on REEs concentration in tender tea leaves were significantly different, among which the effects on Sc, Dy, Y and Er are the most, followed by Gd, Yb, Nd, Pr, Ce, Sm, La, Eu and Ho, but the least are Tb, Lu and Tm.

**Key words:** Large-leaved tea; Rare earth elements; growing season; ICP-MS

稀土元素(Rare earth elements, REEs)是钪副族镧系元素及与其化学性质相近的Sc和Y等17个元素的总称。通常划分为6种轻稀土元素(Light rare earth elements, LREEs): 镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、钐(Sm)、铕(Eu)和

10种重稀土元素(Heavy rare earth elements, HREEs): 钆(Gd)、铽(Tb)、镝(Dy)、钬(Ho)、铒(Er)、铥(Tm)、镱(Yb)、镱(Lu)、铕(Y)、钪(Sc)<sup>[1-2]</sup>。随着工业化进程的推进,REEs对环境的影响和对植物生理生化的干扰也日益凸显。研

收稿日期: 2020-10-20

基金项目: 云南省教育厅科学研究基金项目(2020Y0479); 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.

究<sup>[3]</sup>表明, REEs 对植物的影响主要表现为“低促高抑”的“Hormesis”效应, 即低质量浓度时增加植物的抗逆性、促进植物生长、减轻重金属对植物的胁迫作用, 如 La 和 Ce 可以减轻重金属 Cd 对小麦的胁迫作用, 增加小麦体内的超氧化物歧化酶(SOD)、过氧化物酶(POD)的活性<sup>[4]</sup>; 而高质量浓度时则加剧重金属对小麦的毒害作用、降低植物对 N、P、K、Ca、Mg 等营养元素的摄取<sup>[5-6]</sup>.

大叶种茶是云南高原特色经济作物之一, 其营养和质量安全问题一直备受关注<sup>[7]</sup>. 通常, 植物对 REEs 的吸收不仅与土壤中 REEs 的总量及形态分布有关<sup>[8]</sup>, 而且还与土壤类型<sup>[9-10]</sup>、植物种类<sup>[11-12]</sup>、季节变化<sup>[13]</sup>、生长环境<sup>[14]</sup>有关. 虽有以春茶、夏茶、秋茶为研究对象<sup>[11, 13]</sup>, 探讨季节对茶叶中 REEs 含量影响的报道, 但是鲜见冬茶中 REEs 含量分布研究的文献报道. 然而, 云南省独特的地理位置和气候条件使茶树可以在冬季继续生长, 因此研究冬、春两季茶叶中稀土元素含量的分布特征可为季节对茶叶中稀土元素含量的影响研究提供基础数据. 基于此, 本文对不同区域、不同季节茶叶嫩叶中的 REEs 含量进行研究, 以期对 REEs 在茶叶生长过程中的作用机制研究提供数据和理论支持.

1 材料与方法

1.1 样品采集与制备

本研究选取云南省凤庆县 3 个乡镇(凤山镇、洛党镇、大寺乡)茶树树龄基本一致(约 30 年)的茶园为研究对象, 分别于 2020 年 1 月和 2020 年 4 月采集冬茶、春茶(一芽二至三叶)和土壤样品, 并按照文献[14]报道方法进行相应的样品前处理.

1.2 稀土元素的测定

准确称取处理好的土壤或茶叶样品 0.100 0 g 于消解罐中, 加入 8 mL 浓硝酸浸泡过夜, 次日至 140 ℃ 赶酸仪中预消解后, 加盖放入微波消解仪中消解, 消解至无残渣, 取下冷却后转移至 25 mL 容量瓶, 用超纯水分 3 次洗涤、定容、摇匀后备用. 本研究所用试剂均为优级纯, 水为超纯水.

2 结果与讨论

2.1 土壤中稀土元素的含量分布特征

采用微波消解-ICP-MS 法对所选区域土壤中 REEs 的含量进行测定, REEs 含量测定结果列于表 1 之中.

表 1 土壤中 REEs 的含量

地点	元素及含量/(mg · kg <sup>-1</sup> )															
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	Sc
凤山	27.60	114.00	32.90	30.40	6.27	1.21	8.31	1.25	2.99	1.06	3.40	0.20	2.36	1.28	18.90	14.00
洛党	45.70	146.00	45.30	48.40	8.59	1.83	14.20	1.30	5.20	1.34	4.83	0.53	3.41	1.23	29.40	19.10
大寺	43.40	129.00	38.80	44.90	8.23	1.75	12.20	1.72	5.37	1.24	4.03	0.26	3.00	1.19	26.40	14.50

分析结果表明, 在凤山镇、洛党镇和大寺乡茶园土壤中稀土元素主要以 La、Ce、Pr、Nd、Y、Sc 为主, 该 6 种元素的含量之和分别占稀土总量的 89.4%、88.7% 和 88.4%. 各茶园土壤中轻重稀土的比值(LREEs/HREEs)分别为 3.96、3.67 和 3.80, 无明显差异. 总体上呈现出轻稀土富集, 重

稀土分馏. 茶园土壤中 16 种 REEs 含量分布顺序基本符合“奥多-哈根斯法则”<sup>[15]</sup>.

2.2 冬茶中稀土元素的含量分布特征

采用微波消解-ICP-MS 分析方法对研究区域冬茶中的 REEs 含量进行测定, 测定结果汇总于表 2 之中.

表 2 冬茶中 REEs 的含量

地点	元素及含量/(μg · kg <sup>-1</sup> )															
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	Sc
凤山	363.0	583.0	76.6	317.0	169.0	73.7	80.5	14.2	83.0	19.0	54.3	10.2	74.6	12.0	572.0	270.0
洛党	257.0	313.0	38.5	139.0	68.2	32.0	30.8	8.0	19.3	5.0	10.5	6.0	8.5	7.0	172.0	32.0
大寺	95.1	90.6	21.0	88.3	51.1	23.7	23.8	8.0	25.7	6.1	15.9	6.0	17.4	7.0	195.0	68.0

测定结果显示,对于凤山镇茶园而言,其冬茶中 REEs 的总含量为 2 773  $\mu\text{g/kg}$ . 其中 Ce 最高,达 583.0  $\mu\text{g/kg}$ ; Tm 最低,仅为 10.2  $\mu\text{g/kg}$ . 轻重稀土含量差异较为明显, LREEs 总含量为 1 582.56  $\mu\text{g/kg}$ , HREEs 总含量为 1 190.0  $\mu\text{g/kg}$ , 轻重稀土的比值 (LREEs/HREEs) 为 1.33. 对于洛党镇茶园而言,其冬茶中 REEs 总含量为 1 146  $\mu\text{g/kg}$ . 含量最高的是 Ce, 其含量为 313.0  $\mu\text{g/kg}$ ; 最低的是 Ho, 其含量仅为 5.0  $\mu\text{g/kg}$ . 轻重稀土含量差异显著, LREEs 含量为 847.6  $\mu\text{g/kg}$ , HREEs 总含量为 299.0  $\mu\text{g/kg}$ , 轻重

稀土的比值高达 2.84. 然而,对于大寺乡茶园而言,其冬茶中 REEs 总含量为 743  $\mu\text{g/kg}$ . 含量最高的是 Y, 其含量为 195.0  $\mu\text{g/kg}$ ; 最低的是 Tm, 其含量为 6.0  $\mu\text{g/kg}$ . 轻重稀土的比值仅为 0.992. 由此可见,虽然研究区 3 块茶园土壤中轻重稀土比值无明显差异,但茶叶中轻重稀土的比值则具有显著性差异,至于造成该显著性差异的原因有待进一步深入研究.

2.3 春茶中稀土元素的含量分布特征

为了探讨不同季节茶叶中稀土元素的含量变化特征,本研究对春茶中稀土元素的含量进行了分析,结果如表 3 所示.

表 3 春茶中 REEs 的含量

地点	元素及含量/( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )															
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	Sc
凤山	113.0	163.0	20.0	80.0	41.6	19.0	19.4	8.0	16.5	5.0	11.5	6.0	14.3	7.0	118.0	32.0
洛党	123.0	150.0	14.6	55.0	40.9	21.7	12.1	8.0	7.7	5.0	4.8	6.0	8.0	7.0	65.7	32.0
大寺	65.0	49.0	11.1	46.0	28.8	14.6	10.4	8.0	9.2	5.0	5.7	6.0	8.0	7.0	70.3	32.0

分析结果表明,对凤山镇茶园而言,春茶中 Ce 的含量最高 (163.0  $\mu\text{g/kg}$ ), Ho 含量最低 (5.0  $\mu\text{g/kg}$ ), 春茶中轻重稀土的比值为 1.84, 高于冬茶 (1.33); 对于洛党镇茶园而言,春茶中 Ce 含量最高 (150.0  $\mu\text{g/kg}$ ), Er 的含量最低 (4.8  $\mu\text{g/kg}$ ), 春茶中轻重稀土的比值为 2.59, 低于冬茶 (2.84); 对于大寺乡茶园来说,春茶中 Y 含量最高 (70.3  $\mu\text{g/kg}$ ), Ho 含量最低 (5.0  $\mu\text{g/kg}$ ); 春茶中轻重稀土含量的比值为 1.33, 高于冬茶 (0.992). 由此可见,季节仅仅是影响茶叶中稀土元素总量分布的因素之一. 实际

上,茶叶中稀土元素的总量是多因素共同影响的宏观体现,至于各因素对茶叶中稀土元素总量影响的贡献比例有待进一步深入研究.

2.4 冬、春茶中稀土元素的含量差异

总体而言,冬、春两季茶叶中 REEs 总量不一,冬茶高于春茶. 在本研究中,冬春两季茶叶中稀土元素含量高低的顺序均为:  $w(\text{凤山}) > w(\text{洛党}) > w(\text{大寺})$ . 为了便于对冬春两季茶叶中各稀土元素含量的变化进行比较,本研究对冬春两季茶叶中各稀土元素含量的比值 (冬茶稀土元素含量比春茶稀土元素含量) 进行了计算,结果列于表 4 之中.

表 4 冬春两季茶叶中各稀土元素含量的比值

地点	元素及比值															
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	Sc
凤山	3.23	3.57	3.88	3.97	4.07	3.89	4.14	1.77	5.03	3.80	4.72	1.70	5.20	1.71	4.87	8.44
洛党	2.09	2.09	2.63	2.54	1.67	1.47	2.54	1.00	2.53	1.00	2.21	1.00	1.06	1.00	2.61	1.00
大寺	1.46	1.84	1.90	1.92	1.77	1.62	2.28	1.00	2.80	1.22	2.81	1.00	2.18	1.00	2.77	2.13
平均值	2.26	2.50	2.80	2.81	2.50	2.33	2.99	1.26	3.45	2.01	3.25	1.23	2.81	1.24	3.42	3.86

计算结果显示,冬春两季茶叶中各稀土元素含量比值的平均值由大到小的顺序为:  $w(\text{Sc}) > w(\text{Dy}) > w(\text{Y}) > w(\text{Er}) > w(\text{Gd}) > w(\text{Yb}) = w(\text{Nd}) > w(\text{Pr}) > w(\text{Ce}) = w(\text{Sm}) > w(\text{Eu}) > w(\text{La}) > w(\text{Ho}) > w(\text{Tb}) > w(\text{Lu}) > w(\text{Tm})$ . 根据

冬春两季茶叶中各稀土元素含量的比值,可以把季节对茶叶中稀土元素含量分布的影响强度划分为三个等级,即:高 (比值  $> 3$ ); 中 ( $2 < \text{比值} < 3$ ); 低 ( $1 < \text{比值} < 2$ ). 显然,季节对茶叶中的 Sc、Dy、Y 和 Er 的影响较为强烈,对 Gd、Yb、Nd、

Pr、Ce、Sm、La、Eu 和 Ho 的影响次之, 而对 Tb、Lu 和 Tm 的影响则较小。

### 3 结论

通过以上研究可以得到如下结论:

1) 云南省凤庆县凤山镇、洛党镇和大寺乡茶园土壤中 REEs 以 LREEs 为主, 具有轻稀土富集, 重稀土分馏的倾向;

2) 茶叶中 REEs 的总量在一定程度上与季节有关, 总体表现为冬茶高于春茶;

3) 季节对茶叶中各 REEs 含量的影响不一。其中, 对 Sc、Dy、Y 和 Er 的影响较为强烈, 对 Gd、Yb、Nd、Pr、Ce、Sm、La、Eu 和 Ho 的影响次之, 而对 Tb、Lu 和 Tm 的影响则较小。

### [参考文献]

- [1] ADEEL M, LEE J Y, ZAIN M, et al. Cryptic footprints of rare earth elements on natural resources and living organisms [J]. *Environment International*, 2019, 127 (12): 785–800.
- [2] NAWSHAD H, ANTHONY H, SENG L, et al. Rare earth elements: Overview of mining, Mineralogy, Uses, Sustainability and environmental impact [J]. *Resources*, 2014, 3 (4): 614–635.
- [3] 杨秀英. 内源稀土与氨氮对植物酶活性及土壤氮化物形态转化的影响 [D]. 赣州: 江西理工大学, 2019.
- [4] 金王进, 叶亚新, 徐蕊. 复合稀土对 Cd 胁迫下玉米保护酶系统的影响 [J]. *安徽农业*, 2009, 37 (17): 7928–7931.
- [5] 薛绍武, 胡婷, 王建荣, 等. La~(3<sup>+</sup>)提高拟南芥耐旱能力研究 [J]. *中国稀土学*, 2012, 30 (6): 750–754.
- [6] 王起凡, 郭伟, 常青, 等. 不同浓度镧处理对铅胁迫下玉米生长和铅吸收的影响 [J]. *环境科学*, 2019, 40 (1): 480–487.
- [7] TANMOY K, RAPHAEL K F, RANI N J, et al. Micronutrients (B, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, and Zn) content in made tea (*Camellia sinensis* L.) and tea infusion with health prospect: A critical review [J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2017, 57 (14): 2996–3034.
- [8] 谢佳, 阮亚男, 李秋桦, 等. 云南临沧大叶种茶树不同组织中稀土元素的含量分布特征 [J]. *昆明学院学报*, 2020, 42 (3): 32–38.
- [9] 姚清华, 颜孙安, 张炳铃, 等. 茶园土壤类型对铁观音茶叶稀土元素分布和组成的影响 [J]. *热带亚热带植物学报*, 2018, 26 (6): 644–650.
- [10] 杨瑞东, 任海利, 龙杰, 等. 贵州主要岩石类型风化土壤微量、稀土元素分布特征与生态环境关系探讨 [J]. *贵州大学学报 (自然科学版)*, 2011, 28 (6): 110–119.
- [11] 王琼琼, 薛志慧, 林伟东, 等. 不同茶树种质间稀土元素积累差异研究 [J]. *园艺学报*, 2017, 44 (6): 1198–1206.
- [12] 金珠. 不同植物对镧 (La) 的积累特征及生理效应研究 [D]. 南京: 南京师范大学, 2014.
- [13] 白婷婷. 安溪乌龙茶农药残留规律与稀土污染成因探究 [D]. 福州: 福建农林大学, 2011.
- [14] 方灵, 姚清华, 苏德森, 等. 不同产区及季节铁观音中稀土元素的组成特征研究 [J]. *食品安全质量检测学报*, 2016, 7 (11): 4627–4632.
- [15] 张苏江, 张立伟, 张彦文, 等. 国内外稀土矿产资源及其分布概述 [J]. *无机盐工业*, 2020, 52 (1): 9–16.

