

云南凤庆茶园土壤中 REEs 的形态分布及其在夏茶中的转移系数

谢佳¹, 肖涵², 杨婉秋^{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: 为探究凤庆县茶园土壤中稀土元素的形态分布及夏茶中 REEs 的含量特征, 以该县 3 个有代表性的茶园为研究对象, 采用化学连续提取法对土壤中 REEs 的形态进行提取分离, 并使用微波消解-ICP-MS 法对茶叶中 REEs 的含量进行测定。结果表明, 茶园土壤中 REEs 主要以残渣态、Fe/Mn 非晶体氧化物结合态和酸可提取态为主, 这 3 种形态之和占茶园土壤中稀土元素总量的 90% 以上。季节对茶叶嫩叶中 REEs 含量影响较大, 呈现出 $w(\text{冬茶}) > w(\text{夏茶}) > w(\text{春茶})$ 的趋势, 夏茶中轻重稀土的比值分别为 1.94、3.09 和 1.52, 低于春茶, 而与冬茶相似。REEs 各元素在“土壤-茶树嫩叶”中的迁移状况不同, 比较而言, Eu 和 Y 更容易累积于嫩叶中, 而 Pr 则相反。此外, 夏茶中 REEs 的转移系数均小于 0.03, 表明夏季 REEs 在“土壤-茶树嫩叶”中转移能力较弱。

关键词: 凤庆县; 大叶种茶; 形态分析; 转移系数

中图分类号: S154.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-5639 (2021) 06-0052-04

DOI: 10.14091/j.cnki.kmxyxb.2021.06.009

Distribution Characteristics of Rare Earth Elements Form in Soil of Fengqing Yunnan Tea Garden and Transfer Coefficients in Summer Large-leaved Tea

XIE Jia¹, XIAO Han², YANG Wanqiu^{2*}

(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 study the distribution characteristics of Rare Earth Elements form in the soil of Fengqing tea garden and the contents features in summer tea, three representative tea plantations were selected as the research objects. The concentration of REEs form in soil was extracted and separated by chemical continuous extraction method, and the concentration of REEs was analyzed by microwave digestion followed by ICP-MS method. The results show that REEs mainly consisted of residual state, non-crystalline components state as Fe/Mn and acid soluble state. The sum of these three forms accounted for more than 90% of the total REEs in the tea gardens. The concentration of REEs of Large-leaved tea varied significantly in different seasons, showing the trend as $w(\text{winter tea}) > w(\text{summer tea}) > w(\text{spring tea})$. The ratios of LREEs/HREEs in summer tea were 1.94, 3.09 and 1.52, lower than spring tea but equal to winter tea. The migration of REEs elements in “soil-tea tree tender leaves” was different, comparatively, Eu and Y in soil are more easily enriched in tender leaves, but Pr is the opposite. In addition, the transfer coefficients were all less than 0.03, indicating that REEs transfer ability was weak in “soil-tender leaves” of tea tree in summer.

Key words: Fengqing County; large-leaved; morphological analysis; transfer coefficient

稀土元素 (Rare earth elements, REEs) 是指
镧系元素及与其密切相关的 Y 的总称, 根据原子

序数和质量, 分为轻稀土 (LREEs: La, Ce, Pr,
Nd, Pm, Sm, Eu) 和重稀土 (HREEs: Gd, Tb,

收稿日期: 2021-10-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (31960057)。

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。

*通信作者: 杨婉秋 (1980—), 女, 云南昆明人, 教授, 博士, 主要从事高原特色农业方面的研究, E-mail: amy-fall@163.com.

Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y)^[1], 其中 Y 的原子半径大小介于 Tb 和 Lu 之间, 因此将其归类于重稀土^[2]. 通常 REEs 在土壤中会以各种化学形态赋存, 其在土壤中的赋存形态将直接关系到植物可利用性, 并最终对植物的吸收产生深远的影响^[3]. 为此, 通过对土壤中 REEs 的赋存形态进行分级与提取, 有助于我们进一步了解 REEs 在土壤环境中的行为和归趋, 进而获取更多较为丰富的信息是研究 REEs 在土壤-植物系统中迁移机制的基础.

凤庆大叶种茶是云南高原特色农产品之一, 其拥有丰富的药理活性分子, 对人体健康有益^[4]. 研究^[5-6]表明, 春季茶叶中富含游离氨基酸、咖啡因等含氮物质, 适宜制作绿茶. 而夏茶由于其生长环境适宜, 茶树生长速率加快从而导致茶叶中茶多酚、总儿茶素等物质的大量累积, 适宜制作高品质红茶^[5-6]. 目前, 大量研究^[7-8]主要集中于夏茶中的生化成分, 鲜少有关夏茶中尤其是凤庆大叶种茶夏季茶叶 REEs 含量分布特征的探讨. 为此, 本文通过选取凤庆县具有代表性的茶园为研究对象, 对其夏茶中 REEs 的含量进行测试分析, 查明夏茶中 REEs 的含量分布特征, 旨在为茶叶在夏季生长过程中的作用机制提供理论支持以及夏茶的高效利用提供基础数据支撑.

1 材料与方法

1.1 样品的采集与制备

本研究以云南省临沧市凤庆县代表性茶园

(凤山镇、洛党镇和三岔河镇) 为研究对象, 于 2020 年 8 月采摘一芽二叶至三叶的夏茶. 采摘后用自来水冲洗, 杀青 (60 ℃), 研磨过 60 目尼龙筛后编号密封保存在冰箱 4 ℃ 冷藏柜中备用. 在同一天采集土壤样品, 编号, 风干, 去掉大块石子和其他杂质, 随即研磨至过 100 目尼龙孔筛, 存放于密封袋中, 然后置于干燥器中备用.

1.2 土壤、茶叶中 REEs 的含量测定

准确称取过干燥器中已处理好的样品 0.2 g (精确至 0.001 g) 于微波消解罐中, 加入 8 mL HNO₃ + 2 mL HF 静置过夜, 次日于微波消解仪中进行消解, 消解完毕并冷却后, 转移到容量瓶中用超纯水定容至 20 mL, 采用 ICP-MS 进行 REEs 含量的测定.

1.3 土壤中 REEs 的形态提取

参照 Wiche 等^[9]在文献中所提到的提取方法, 将土壤中 REEs 划分为可交换态 (F1)、酸可提取态 (F2)、可氧化态 (F3)、Fe/Mn 非晶体氧化物结合态 (F4)、Fe/Mn 晶体氧化物结合态 (F5) 和残渣态 (F6), 使用化学连续提取方法对土壤中 REEs 进行形态提取, 具体提取步骤如表 1 所示.

2 结果与讨论

2.1 土壤中 REEs 形态分布特征

采用 ICP-MS 对土壤中各赋存形态含量进行测定, 各形态含量所占比例如图 1 所示.

表 1 土壤中稀土元素化学连续提取操作步骤及条件

形态	提取剂	t/h	条件
F1	50 mL 0.01 mol/L 醋酸铵 (pH = 7)	24	振荡频率 160 r/min, 温度 25 ℃
F2	50 mL 1 mol/L 醋酸铵 (pH = 5)	5	振荡频率 160 r/min, 温度 25 ℃
F3	40 mL 1 mol/L 醋酸铵 (pH = 5) + 10 mL 过氧化氢	5	振荡频率 160 r/min, 温度 90 ℃
F4	50 mL 0.2 mol/L 草酸铵 (pH = 3.2)	24	振荡频率 160 r/min, 温度 25 ℃
F5	50 mL 0.2 mol/L 草酸铵 + 0.1 mol/L 抗坏血酸 (pH = 3.2)	24	振荡频率 160 r/min, 温度 25 ℃
F6	总含量与 F1-F5 含量之间的差值		

分析结果表明, 研究区域土壤中 REEs 赋存形态主要呈现出 F6 > F4 > F2 > F5 > F3 > F1 的分布特征. 土壤中 REEs 的 F6 形态为优势形态, 分别占稀土元素总量 (ΣREEs) 的 57.25%、61.69% 和 75.21%, 表明凤庆县土壤中 REEs 主要以残渣态的形式存在, 环境活性较低; 其次, 含量最高的为 F4 和 F2 形态, 分别占 ΣREEs 的 33.34%、23.18%、19.73% 和 4.57%、5.79%、3.09%, 表明茶园土壤中非稳定态的 REEs

主要以 Fe/Mn 非晶体氧化物结合态和酸可提取态的赋存形态存在, 在一定条件下转换为植物可利用态被植物吸收利用. 这 3 种形态之和均占茶园土壤中 ΣREEs 的 90% 以上, 可高达 98.03%, 占比极高. 本文所得到的结论与文献 [10] 的结论基本一致, 而与文献 [11] 的结论则略有不同. 实际上, 土壤中 REEs 的形态分布主要受到 pH 值、土壤有机质含量、土壤矿物组成等诸多因素的影响.

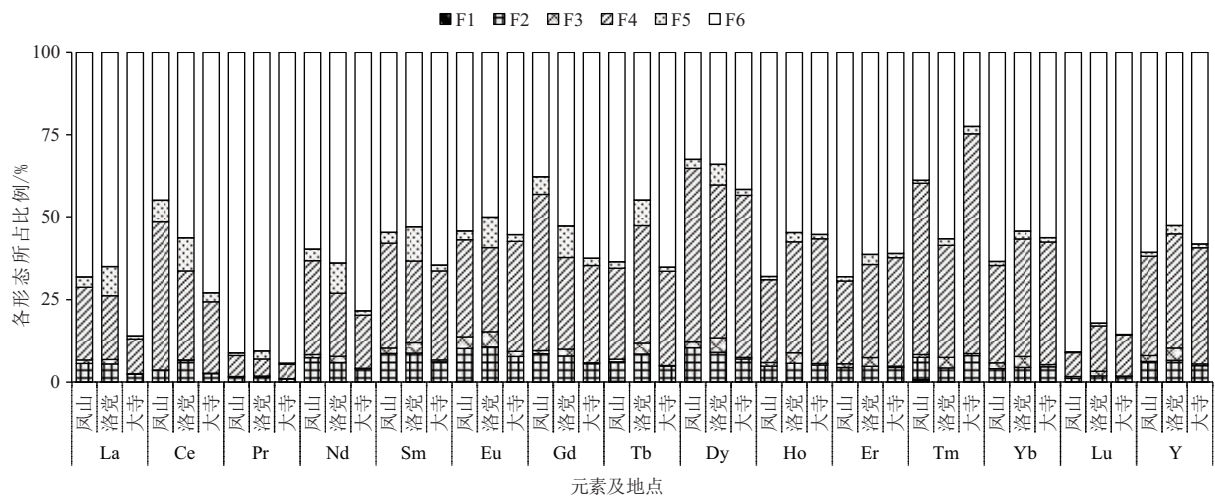


图1 研究区域土壤中 REEs 各形态所占比例

值得注意的是,不同地区土壤中 REEs 各组分含量的形态分布特征并不一致. 总体而言,土壤中 REEs 主要以 F6 的形态存在,但各组分元素含量的高低却略有差异,在本研究的 3 个茶园土壤中, Dy 的 F4 形态所占比例 (52.51%、46.46%和 49.04%) 均高于 F6 形态 (32.48%、33.86%和 41.42%), 凤

山镇茶园中 Gd、Tm 的 F4 形态所占比例 (47.30%、51.96%) 高于 F6 形态 (37.76%、38.82%), 而大寺乡茶园中 Tm 的 F4 形态最高, 占比为 66.63%.

2.2 夏茶中 REEs 的含量分布特征

通过微波消解仪-ICP-MS 测定茶叶中 REEs 组分含量, 测定结果如表 2 和表 3 所示.

表2 夏季茶叶中轻稀土的含量

采样地点	元素及含量/(g·kg ⁻¹)					
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
凤山镇	207.00±4.39	232.00±3.80	40.40±1.15	170.00±2.64	70.50±1.93	29.40±2.03
洛党镇	145.00±2.07	237.00±5.78	22.00±1.16	92.30±2.64	57.20±1.84	28.60±2.13
大寺乡	117.00±4.95	89.00±2.47	23.50±0.98	106.00±1.97	49.10±2.86	22.70±2.11

表3 夏季茶叶中重稀土的含量

采样地点	元素及含量/(g·kg ⁻¹)					
	Gd	Dy	Ho	Er	Yb	Y
凤山镇	41.80±0.85	32.80±2.70	8.26±0.09	23.80±1.46	28.70±2.07	250.00±2.47
洛党镇	24.10±0.94	15.40±1.11	—	9.95±0.24	9.15±0.61	130.00±2.05
大寺乡	28.90±2.35	22.30±1.51	5.23±0.12	13.10±0.48	11.30±1.02	187.00±2.55

注: “—” 表示未测出.

由表 2 和表 3 可以看出, 在已检出的元素中, 夏茶中 ΣREEs 按照降序的排列顺序为凤山镇 (1 134.44 $\mu\text{g/kg}$)、洛党镇 (770.66 $\mu\text{g/kg}$)、大寺乡 (675.01 $\mu\text{g/kg}$), 差异较为明显, 凤山镇是大寺乡的 1.68 倍. 该结论与谢佳等^[12]报道中同一地点的春、冬两季茶叶中 ΣREEs 含量相比, 夏季茶叶中 ΣREEs 明显高于春茶 (615.19 $\mu\text{g/kg}$ 、494.91 $\mu\text{g/kg}$ 和 310.08 $\mu\text{g/kg}$), 而低于冬茶 (2 502.29 $\mu\text{g/kg}$ 、1 088.27 $\mu\text{g/kg}$ 和 653.67 $\mu\text{g/kg}$). 而该结论与冉登

培^[13]所得到的结论相似.

此外, 凤山镇夏季茶叶中轻重稀土分馏明显, 凤山镇、洛党镇和大寺乡茶叶中轻重稀土的比值 ($\Sigma\text{LREEs}/\Sigma\text{HREEs}$) 分别是 1.94、3.09 和 1.52, 这与春、冬季节呈现的趋势相似, 但轻重稀土之间的比值低于春茶 (2.43、4.48 和 2.25), 与冬茶相当 (1.72、3.52 和 1.30)^[12], 表明季节对茶叶中 REEs 的含量分布特征具有一定影响.

2.3 REEs 在土壤-夏茶中的转移系数

为探究夏季茶树对土壤中 REEs 的吸收并富集在茶叶中的情况, 本研究使用转移系数 (The

Transfer coefficients, TFs) 计算公式: $TFS = (\text{植物元素含量} / \text{土壤元素含量})$, 对 3 个代表性茶园的 TFs 进行计算, 结果如表 4 所示.

表 4 夏季茶叶中 REEs 的转移系数

采样地点	元素及转移系数/ 10^{-2}											
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Ho	Er	Yb	Y
凤山镇	0.75	0.20	0.12	0.56	1.12	2.44	0.50	1.10	0.78	0.70	1.22	1.33
洛党镇	0.32	0.16	0.05	0.19	0.66	1.56	0.17	0.30	—	0.21	0.27	0.44
大寺乡	0.27	0.07	0.06	0.24	0.60	1.30	0.24	0.42	0.42	0.33	0.38	0.71

注: 未检出的元素未列出.

分析结果表明, 已检测出的元素中, REEs 各组分在土壤-夏茶中的 TFs 在 $0.05 \times 10^{-2} \sim 2.44 \times 10^{-2}$ 之间, 转移系数最高的为 Eu (2.44×10^{-2} 、 1.56×10^{-2} 和 1.30×10^{-2})、Y (1.33×10^{-2} 、 0.44×10^{-2} 和 0.71×10^{-2}), 最低的为 Pr (0.12×10^{-2} 、 0.05×10^{-2} 和 0.06×10^{-2}), 表明夏季土壤中的 Eu 和 Y 更容易被茶树吸收富集在嫩叶中.

值得注意的是, 除 Eu 之外, HREEs 的转移系数高于 LREEs, HREEs/LREEs 可高达 3.16 (大寺乡), 这与文献 [14] 的结论基本一致. 然而, 有研究^[15]表明, 在临沧市大田河村中茶叶嫩叶中 LREEs 的转移系数高于 HREEs, 这可能主要是由于茶园土壤的理化性质、REE 总含量、赋存形态分布和采样季节不一致所导致. 至于影响轻重稀土元素在“土壤-茶树”系统中转移状况差异的主要原因有待进一步深入研究.

总之, 夏季茶叶中 REEs 的转移系数极低, 均小于 0.03. 由此可见, REEs 在夏季土壤-茶叶嫩叶中的转移能力较弱, 只有极少部分的 REEs 被转移到夏季茶叶嫩叶之中, 这与文献 [15-16] 报道的结论相似.

3 结论

1) 临沧市凤庆县茶园土壤中 REEs 主要以残渣态、Fe/Mn 非晶体氧化物结合态和酸可提取态的形式存在, 并且土壤中 REEs 各分量的赋存形态特征并不一致.

2) 不同区域、不同季节茶叶嫩叶中 REEs 含量差异明显, 表现出 $w(\text{凤山镇}) > w(\text{洛党镇}) >$

$w(\text{大寺乡})$, $w(\text{冬茶}) > w(\text{夏茶}) > w(\text{春茶})$. 此外, 不同季节茶叶中轻重稀土含量分布并不一致, LREEs/HREEs 呈现出夏季小于春季, 而与冬季相似的趋势, 表明季节对茶叶中轻重稀土的富集和分馏情况具有一定影响.

3) 从 REEs 在夏季土壤-茶叶嫩叶中的转移系数可知, 土壤中的 Eu 和 Y 更容易被茶树吸收富集在嫩叶中, 而 Pr 则相反, 茶叶嫩叶中 HREEs 的转移系数高于 LREEs. 整体而言, 夏季茶叶中 REEs 的转移系数均小于 0.03, 表明 REEs 在土壤-茶树嫩叶中的转移能力较弱.

[参考文献]

- [1] ŠMUC N R, DOLENEC T, SERAFIMOVSKI T, et al. Geochemical characteristics of rare earth elements (REEs) in the paddy soil and rice (*Oryza sativa* L.) system of Kočani Field, Republic of Macedonia [J]. Geoderma, 2012, 83: 1-11.
- [2] POI F, ANETI M, FIKET E, et al. Accumulation and partitioning of rare earth elements in olive trees and extra virgin olive oil from Adriatic coastal region [J]. Plant and Soil, 2020, 448 (7): 133-151.
- [3] BRIOSCHI L, STEINMANN M, LUCOT E, et al. Transfer of rare earth elements (REE) from natural soil to plant systems: implications for the environmental availability of anthropogenic REE [J]. Plant and Soil, 2013, 366: 143-163.
- [4] 段凤敏, 张绍旺, 邵维炯, 等. 云南凤庆大叶种晒青茶茶多酚提取工艺优化及抗氧化研究 [J]. 中国测试, 2019, 45 (5): 66-73.

(下转第 77 页)

[参考文献]

- [1] BINU M, MATHEW S, MORDESON J N. Cyclic connectivity index of fuzzy graphs [J]. IEEE Transactions on Fuzzy Systems, 2021, 29 (6): 1340–1349.
- [2] AROCKIARAJ M, KAVITHA S R J, BALASUBRAMANIAN K, et al. Topological characterization of coronoid polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. Polycyclic Aromatic Compounds, 2020, 40 (3): 784–802.
- [3] AROCKIARAJ M, CLEMENT J, BALASUBRAMANIAN K. Topological properties of carbon nanocones [J]. Polycyclic Aromatic Compounds, 2020, 40 (5): 1332–1346.
- [4] DOBROWOLSKI J C. The structural formula version of graph theory [J]. MATCH Communications in Mathematical and in Computer Chemistry, 2019, 81: 527–555.
- [5] POULIK S, GHORAI G. Certain indices of graphs under bipolar fuzzy environment with applications [J]. Soft Computing, 2020, 24: 5119–5131.
- [6] POULIK S, GHORAI G. Detour g -interior nodes and detour g -boundary nodes in bipolar fuzzy graph with applications [J]. Hacettepe Journal of Mathematics and Statistics, 2020, 49 (1): 106–119.
- [7] BINU M, MATHEW S, MORDESON J N. Connectivity index of a fuzzy graph and its application to human trafficking [J]. Fuzzy Sets and Systems, 2019, 360: 117–136.

~~~~~  
(上接第55页)

- [5] 张家春, 周颖, 李朝桢, 等. 鸟王茶不同叶片外观表现型与季节下茶叶产量与品质研究 [J]. 四川农业大学学报, 2021, 39 (1): 35–40.
- [6] 谭晓琴, 李伟, 王聪明, 等. 紫嫣和紫娟茶树花青素及主要生化成分季节性的变化 [J]. 热带作物学报, 2021, 42 (1): 168–174.
- [7] 宋加艳, 何加兴, 欧伊伶, 等. 碧香早夏季鲜叶加工乌龙茶过程中品质成分动态变化 [J]. 现代食品科技, 2021, 37 (2): 238–248.
- [8] 周喆, 孙威江, 唐秀华, 等. 紫芽茶树不同季节主要生化成分变化分析 [J]. 热带作物学报, 2018, 39 (5): 888–893.
- [9] WICHE O, HEILMEIER H. Germanium (Ge) and rare earth element (REE) accumulation in selected energy crops cultivated on two different soils [J]. Miner Eng, 2016, 92: 208–215.
- [10] 王学锋, 许春雪, 顾雪, 等. 典型稀土矿区周边土壤中稀土元素含量及赋存形态研究 [J]. 岩矿测试, 2019, 38 (2): 137–146.
- [11] 金姝兰, 黄益宗, 胡莹, 等. 江西典型稀土矿区土壤和农作物中稀土元素含量及其健康风险评价 [J]. 环境科学学报, 2014, 34 (12): 3084–3093.
- [12] 谢佳, 李娟, 严晶, 等. 冬春两季大叶种茶叶中稀土元素的含量差异 [J]. 昆明学院学报, 2020, 42 (6): 40–43.
- [13] 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.
- [14] 黄华斌, 于瑞莲, 卞凯, 等. 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.
- [15] 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): 32–36.
- [16] 林锻炼. 福建乌龙茶茶园土壤与茶叶中稀土含量及其相关性 [J]. 中国茶叶, 2011, 33 (10): 22–24.