

不同产区及季节铁观音中稀土元素的组成特征研究

方 灵, 姚清华, 苏德森, 林 虬*

(福建省农业科学院农业质量标准与检测技术研究所, 福州 350003)

摘 要: **目的** 研究安溪铁观音中稀土元素的组成特征, 探索不同产区及季节对铁观音中稀土元素组成的影响。**方法** 采用电感耦合等离子体质谱仪(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)对安溪铁观音 6 个主产区—桃舟乡、祥华乡、大坪乡、虎邱镇、感德镇和西坪镇所产茶叶中的 16 种稀土元素的含量进行测定, 对不同样品中的稀土元素的含量和组成进行分析。**结果** 安溪铁观音中稀土元素含量的检出范围为 0.68~15.94 mg/kg, 含量平均值为 2.64 mg/kg, 含量中值为 1.73 mg/kg, 轻稀土元素与重稀土元素含量的比值为 2.4, 轻稀土元素含量占稀土元素总量的 67.0%~74.4%。样品中稀土元素的含量从高到低依次为: Ce, La, Y, Nd, 其他稀土元素。春季和秋季铁观音中稀土元素的含量间无明显差异。**结论** 安溪县不同产区铁观音中稀土元素的总量从高到低依次为: 感德镇、虎邱镇、桃舟乡、大坪乡、祥华乡和西坪镇, 季节并不影响茶叶对于稀土元素的总富集能力。**关键词:** 铁观音; 稀土元素; 含量; 组成特征

Composition characteristics of rare earth elements in Tie Guanyin from different areas and different seasons

FANG Ling, YAO Qing-Hua, SU De-Sen, LIN Qiu *

(Institute of Quality Standards and Detecting Technology, Fujian Academy of Agricultural Sciences, Fuzhou 350003, China)

ABSTRACT: Objective To study the composition characteristics of rare earth elements (REEs) in Tie Guanyin from Anxi prefecture, and investigate the effects of different areas and seasons on the REEs composition of Tie Guanyin. **Methods** Inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) was used for the determination of 16 kinds of REEs in Tie Guanyin which sampled from 6 major tea-producing regions of Anxi prefecture-Taozhou country, Xianghua country, Daping country, Huqiu town, Gande town and Xiping town. **Results** The content of REEs in Tie Guanyin from Anxi prefecture were in the range of 0.68~15.94 mg/kg, and the average and median of the content were 2.64 mg/kg and 1.73 mg/kg, respectively. The ratio of light rare earths to heavy rare earths was 2.4. The ratios of light rare earths of the total REEs were 67.0%~74.4%. The order of REEs content was: Ce>La>Y>Nd> other REEs. The content of the total REEs in samples from spring and autumn showed no significant difference. **Conclusion** The content of the total REEs in Tie Guanyin from different areas of Anxi prefecture arranged from

基金项目: 农业部农产品质量安全风险评估茶叶专项(GJFP201500501-FZ)、福建省属公益类项目(2015R1025-2, 2016R1024-5)

Fund: Supported by the Risk Assessment of Agricultural Product Quality of Ministry of Agriculture-Tea(GJFP201500501-FZ) and Public Projects of Fujian (2015R1025-2, 2016R1024-5)

*通讯作者: 林虬, 副研究员, 主要研究方向为农产品营养与质量安全。E-mail: linqiu3163@163.com

*Corresponding author: LIN Qiu, Associate Researcher, Institute of Quality Standards and Detecting Technology, Fujian Academy of Agricultural Sciences, Fuzhou 350003, China. E-mail: linqiu3163@163.com

high to low as: Gande Town, Huqiu town, Taozhou country, Daping country, Xianghua country and Xiping Town. The season does not affect the total concentration of REEs in tea.

KEY WORDS: Tie Guanyin; rare earth elements; content; composition characteristics

1 引言

稀土元素(rare earth elements, REEs)是指位于元素周期表中第Ⅲ B 族的一组元素,由原子序数为 57~71 的镧、铈、镨、钕等 15 种镧系元素以及与其性质极为相似的钷和铋共 17 种元素组成,但由于镧系元素中的钷(Pm)是人工放射性元素,在稀土矿中不存在,因此稀土元素通常指除钷之外的镧系元素以及钷和铋,共 16 种元素。根据稀土元素的特点,一般可将其分为轻稀土元素(light rare earth elements, LREEs)和重稀土元素(heavy rare earth elements, HREEs)。轻稀土元素又称铈族稀土,包括镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、钐(Sm)、铕(Eu);重稀土元素又称铈族稀土,包括钆(Gd)、铽(Tb)、镝(Dy)、钬(Ho)、铒(Er)、铥(Tm)、镱(Yb)、镱(Lu)、铈(Sc)、钇(Y)^[1-4]。

稀土元素在茶叶中具有一定的应用价值,适量稀土元素可以提高作物中叶绿素的含量和部分酶的活力,从而促进光合作用,并且能促进作物对营养的吸收、运输和转移,增强抗旱、抗病和抑菌等能力^[5,6],提高茶叶产量,改善茶叶品质。但稀土元素含量超标对人类健康存在潜在威胁,例如过量的镨、钕元素可能使人的肺和肝产生病变,长期摄入会影响女性生育等^[7-9],因此我国颁布了稀土元素的限量标准,以控制其摄入量。

茶产业是福建省的支柱产业之一。安溪县位于福建省东南沿海,其茶园面积居全省各县、市首位,约占全国茶园面积的 1/50。大力推进茶叶质量安全技术的应用,是安溪茶业发展的客观要求,也是促进当地农民增收的需求。安溪县是铁观音的主要产区之一,然而铁观音中的稀土元素含量超标问题已经成为制约其茶产业发展的重要原因之一,因此研究安溪铁观音中的稀土元素含量对福建茶业有着至关重要的作用^[10-12]。本研究以福建省安溪县 6 大产茶乡镇(桃舟乡、祥华乡、大坪乡、虎邱镇、感德镇和西坪镇)所产成品茶中的稀土元素含量为研究目标,通过测定茶叶样品中稀土元素的含量,比较不同产区及不同季节铁观音样品中稀土元素的组成特征,为安溪不同产区茶叶品质的有效评价和该地区铁观音的种植、生产以及稀土元素的污染控制提供参考依据,对保证安溪铁观音的质量安全具有重要的指导意义。

2 材料与方法

2.1 铁观音样品准备

铁观音样品采自福建省安溪县包括桃舟乡、祥华乡、

大坪乡、虎邱镇、感德镇和西坪镇在内的 6 个乡镇的不同茶区及不同季节(春季、秋季)。茶叶经烘干后,用粉碎机粉碎,过 20 目筛,密封,备用。

2.2 仪器与试剂

X Series 2 电感耦合等离子体质谱仪(美国 Thermo Fisher Scientific 公司)。

稀土元素标准品(镧、铈、镨、钕、钐、铕、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镱、铈、钇)购自中国计量科学研究院;硝酸、盐酸(优级纯,国药集团化学有限公司)。

2.3 茶叶中稀土元素含量的测定

茶叶样品中的稀土元素含量采用 GB 5009.94-2012 《植物性食品中稀土元素的测定》^[13]中的方法进行测定,稀土元素含量均以稀土氧化物(rare earth oxide, REO)计。

3 结果与分析

3.1 铁观音中稀土元素的含量比较

本研究共检测了桃舟乡、祥华乡、大坪乡、虎邱镇、感德镇、西坪镇 6 个茶叶主产区的成品茶 120 份,每个产区分别采集 20 份样品,每个样品平行测定 3 次。采样点见图 1,6 个产区分别用 S1、S2、S3、S4、S5、S6 标示。由图 1 可以看出,桃舟乡、感德镇、祥华乡的地理位置相对较近,而西坪镇、虎邱镇、大坪乡的地理位置相对较近,其山地土壤多为砖红壤和酸性红壤。



图 1 铁观音采样点

Fig. 1 Sampling points of Tie Guanyin

各稀土元素的平均含量占稀土元素总量的比例如表 2 所示。由表 2 可以看出, 样品中轻稀土元素的含量占稀土元素总量的 67.0%~74.4%, 其中虎邱镇所产铁观音中的轻稀土元素含量最高, 占稀土元素总量的 74.4%。从组成成分来看, 钕、镧、铈、镨、钐几种稀土元素的含量占稀土元素总量的 80%以上, 6 个产区样品中轻稀土元素的平均比重为 70.9%, 而重稀土元素的平均比重为 29.1%, 轻稀土元素与重稀土元素的含量比值为 2.4。轻稀土元素含量较高的产区, 其稀土总量也相应较高。

茶叶中稀土元素的来源比较复杂, 影响因素众多, 主要包括地理环境、土壤、肥料等因素^[14-20], 本研究中测得的轻稀土元素含量较大的原因可能是轻稀土元素的迁移性优于重稀土元素, 使得茶叶对轻稀土元素有较强的富集作用。且铈在轻稀土元素中, 较易被茶树吸收, 造成累积。

3.3 不同季节样品的稀土元素含量

市售铁观音多采摘于春季与秋季, 因此选择春秋两季的铁观音样品进行测定。图 3 为安溪县春、秋两季铁观音样品中各稀土元素的平均含量。由图 3 可知, 春茶中的铈元素含量高于秋茶, 秋茶中的钕元素含量高于春茶, 春茶和秋茶中的其余稀土元素含量间无明显差异。铈和钕均

为铁观音中富集度较高的稀土元素, 总体而言, 不同季节铁观音中稀土元素的总量间无明显差异, 说明季节并不影响茶叶对于稀土元素的总富集能力, 但影响茶叶对铈、钕的吸收。

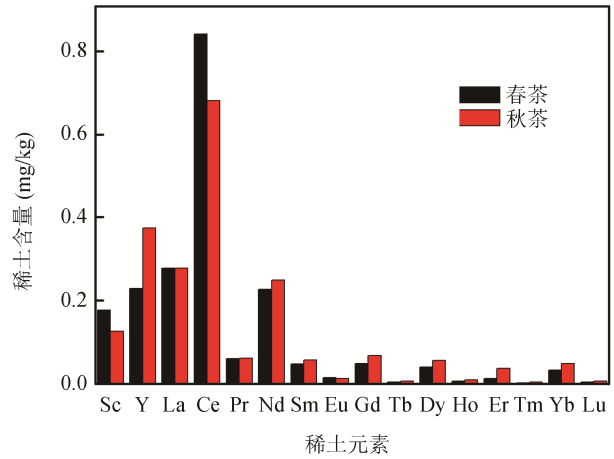


图 3 春、秋季铁观音中稀土元素的含量

Fig. 3 Content of rare earth elements in Tie Guanyin from spring and autumn

表 2 不同产区铁观音中各稀土元素的平均含量占总量的比例(%)
Table 2 The proportion of each rare earth element to the total in Tie Guanyin from different regions (%)

	桃舟乡	祥华乡	大坪乡	虎邱镇	感德镇	西坪镇
钪	5.34	10.34	7.97	5.74	3.96	9.63
钇	16.65	11.43	12.63	10.62	18.72	12.45
镧	16.06	12.68	16.40	14.08	17.47	12.97
铈	32.39	42.27	37.61	44.96	27.80	42.69
镨	3.21	2.42	3.16	2.94	3.67	2.42
钕	12.01	10.34	11.16	10.46	13.51	9.41
钐	2.66	2.32	2.52	2.14	2.90	2.33
铈	0.59	0.49	0.50	0.79	0.62	0.58
钐	2.99	2.48	2.74	2.71	3.25	2.47
铈	0.53	0.00	0.15	0.40	0.53	0.00
铈	2.45	2.09	2.16	1.72	2.66	2.03
铈	0.67	0.21	0.19	0.40	0.60	0.21
铈	1.50	1.22	0.99	0.91	1.64	1.12
铈	0.39	0.00	0.00	0.28	0.30	0.00
铈	2.09	1.71	1.71	1.52	2.02	1.72
铈	0.48	0.00	0.12	0.32	0.37	0.00
∑LREEs/∑REEs	67.0	71.2	71.2	74.4	70.3	71.1
∑HREEs/∑REEs	33.0	28.9	28.9	25.6	29.7	28.9

注: ∑LREEs/∑REEs 指轻稀土元素含量占稀土元素总量的比例; ∑HREEs/∑REEs 指重稀土元素含量占稀土元素总量的比例。

4 讨论与结论

茶叶中稀土元素的来源比较复杂, 而且影响因素众多, 地理环境、土壤及肥料等因素均会对茶叶中的稀土元素含量产生影响^[21-23]。本研究得出, 铁观音中的稀土元素含量从高到低依次为: 铈、镧、钇、钆, 这可能是由于土壤、肥料中铈、镧、钇、钆几种稀土元素的含量较高所致, 茶树从土壤和肥料中吸收上述稀土元素, 导致茶叶中相种类别的稀土元素含量增加。

本研究的铁观音样品中轻稀土元素的含量占稀土元素总量的 67%以上, 这可能是由于茶树对镧、铈等轻稀土元素的富集能力较强, 吸收较多, 导致茶叶中轻稀土元素的含量较高。轻稀土元素含量较高的产区, 其稀土元素的总量也相应较高, 可见茶叶中轻稀土元素的含量在一定程度上能够反映稀土元素的总量, 可作为茶叶中稀土元素质量安全控制及产地溯源的指标之一。

铁观音样品中稀土元素总量相对较低的产区为祥华乡和西坪镇。王文建^[24]的研究表明, 安溪县的土壤受成土母质影响, 从园地土壤肥力分级指标看, 祥华产区和西坪产区茶园上层土壤的有机质水平达 I 级, 祥华、西坪 2 地的土壤肥力达 1 级。土壤肥力级别相对较高可以减少施肥量, 这可以在一定程度上降低茶叶中的稀土元素含量, 因此, 祥华乡和西坪镇产区的茶叶稀土元素总量相对较低。

综上, 安溪县不同产区铁观音中稀土元素的总量从高到低依次为: 感德镇、虎邱镇、桃舟乡、大坪乡、祥华乡和西坪镇。铁观音中铈、镧、钇、钆 4 种稀土元素占稀土元素总量的 80%以上。不同季节铁观音中稀土元素的总量无明显差异, 表明季节并不影响茶叶对于稀土元素的总富集能力, 但会影响对铈、钇元素的吸收。

参考文献

- [1] Wang JC, Liu XS, Yang J, *et al.* Development and prospect of rare earth functional biomaterials for agriculture in China [J]. *J Rare Earth*, 2006, 24(12): 427-429.
- [2] 应菊仙. 稀土微肥在茶叶上的应用技术[J]. *茶叶*, 1992, 18(3): 24-26.
Ying JX. The applied technology of rare earth fertilizer on tea [J]. *J Tea*, 1992, 18(3): 24-26.
- [3] Liu XS, Wang JC, Yang J, *et al.* Application of rare earth phosphate fertilizer in western area of China [J]. *J Rare Earth*, 2006, 24(12): 423-425.
- [4] 胡勤海, 叶兆杰. 稀土元素的植物生理效应[J]. *植物生理学通讯*, 1996, 32(4): 296-300.
Hu QH, Ye ZJ. Physiological effects of rare earth elements on plants [J]. *Plant Physiol Commun*, 1996, 32(4): 296-300.
- [5] Ding SM, Liang T, Zhang CS, *et al.* Accumulation and fractionation of rare earth elements in a soil-wheat system [J]. *Pedosphere*, 2006, 16(1): 82-84.
- [6] 陈磊, 林锻炼, 高志鹏, 等. 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(自然科学版)*, 2011, 40(6): 595-601.
Chen L, Lin DL, Gao ZP, *et al.* The distribution of rare earth elements in tea garden soil and oolong tea [J]. *J Fujian Agric Forestry Univ (Nat Sci Ed)*, 2011, 40(6): 595-601.
- [7] 汪东风, 邵学广, 王常红, 等. 稀土对茶园增产及品质影响的分析[J]. *作物学报*, 2000, 26(4): 455-461.
Wang DF, Shao XG, Wang CH, *et al.* Analysis on effects of spraying rare earths in tea garden on tea output and quality [J]. *Acta Agron Sin*, 2000, 26(4): 455-461.
- [8] 许凌, 周卫龙, 徐建峰. 茶叶中稀土元素含量的测定[J]. *中国茶叶加工*, 2008, (1): 45-46.
Xu L, Zhou WL, Xu JF. The determination of rare earth elements in tea [J]. *China Tea Process*, 2008, (1): 45-46.
- [9] 王常红, 汪东风, 杨进华, 等. 稀土对茶树生殖生长的影响[J]. *茶叶科学*, 2000, 20(1): 55-58.
Wang CH, Wang DF, Yang JH, *et al.* The influence of rare earth reproductive growth of tea tree [J]. *J Tea Sci*, 2000, 20(1): 55-58.
- [10] 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.
Bai TT. The rules of pesticide residue and the exploration of REE pollution causes of Anxi oolong tea [D]. Fuzhou: Fujian Agriculture and Forestry University, 2011.
- [11] 罗丹, 刘青付, 郭雅玲, 等. 福建铁观音茶园土壤中的镍及其向茶叶的转移[J]. *福建农林大学学报(自然科学版)*, 2009, 38(1): 79-83.
Luo D, Liu QF, Guo YL, *et al.* Nickel in Tie Guanyin tea plantation soils and its transfer to tea leaves in Fujian Province [J]. *J Fujian Agric Forestry Univ (Nat Sci Ed)*, 2009, 38(1): 79-83.
- [12] 陈磊, 梁巧凤, 杜葱远, 等. 福建铁观音茶园土壤中的砷及其向茶叶转移的规律[J]. *福建农林大学学报(自然科学版)*, 2010, 39(1): 37-41.
Chen L, Liang QF, Du CY, *et al.* Arsenic in the soil of Tieguanyin tea plantations in Fujian and its transfer into teas [J]. *J Fujian Agric Forestry Univ (Nat Sci Ed)*, 2010, 39(1): 37-41.
- [13] GB 5009.94-2012 植物性食品中稀土元素的测定[S].
GB 5009.94-2012 Determination of rare earth elements in plant foods [S].
- [14] 汪东风, 赵贵文, 叶盛, 等. 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.
Wang DF, Zhao GW, Ye S, *et al.* Composition and existing state of rare earth elements in tea [J]. *J Tea Sci*, 1999, 19(1): 41-46.
- [15] 陈照喜, 王晓蓉, 田笠卿, 等. 土壤和茶树对稀土元素的富集作用[J]. *中国环境科学*, 1995, 15(2): 145-147.
Chen ZX, Wang XR, Tian LQ, *et al.* Enrichment of rare earth elements on soil and tea [J]. *China Environ Sci*, 1995, 15(2): 145-147.
- [16] Wang DF, Wang CH, Ye S, *et al.* Effects of spraying rare earths on contents of rare earth elements and effective components in tea [J]. *J Agric Food Chem*, 2003, 51, 6731-6735.
- [17] 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.
Nie G, Liang L, Li ZH, *et al.* Origin characteristics of rare earth elements in tea in south Shaanxi Province [J]. *J Chin Rare Earth Soc*, 2014, 32(6): 758-763.
- [18] 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.
Wang F, Cao FL. Contents and distribution patterns of rare earth elements

- in green tea from Jiangsu province [J]. *J Nanjing Forestry Univ (Nat Sci Ed)*, 2012, 36(4): 71–74.
- [19] Ning PB, Gong CM, Zhang YM, *et al.* La, Ce, Pr, Nd and Sm concentrations in Pu'er tea of Yunnan, China [J]. *J Rare Earth*, 2010, 28(4): 636–640.
- [20] Wei ZG, Yin M, Zhang X, *et al.* Rare earth elements in naturally grown fern *Dicranopteris linearis* in relation to their variation in soils in South-Jiangxi region(southern China) [J]. *Environ Pollut*, 2001, 114: 345–355.
- [21] 刘宏程, 林昕, 林涛, 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.
- Liu HC, Lin X, Lin T, *et al.* The discrimination of Pu'er tea according to region of origin using the content of heavy rare-earth elements [J]. *J Tea Sci*, 2014, 34(5): 451–457.
- [22] 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.
- Wang QQ, Sun WJ. Progress on rare earth elements differentiation phenomenon in tea [J]. *Subtrop Agric Res*, 2015, 11(1): 57–62.
- [23] 唐思雨, 刘毅, 王晶, 等. 重庆地区茶叶矿质元素分析及产地特征研究[J]. *食品科学*, 2013, 34(2): 227–230.
- Tang SY, Liu Y, Wang J, *et al.* Study on characteristics of origin and mineral elemental analysis in Chongqing tea [J]. *Food Sci*, 2013, 34(2): 227–230.
- [24] 王文建. 安溪县主要产茶乡镇土壤肥力现状浅析[J]. *茶叶科学技术*, 2008, (3): 21–23.
- Wang WJ. The analysis of soil fertility for main tea productions in Anxi [J]. *Tea Sci Technol*, 2008, (3): 21–23.

(责任编辑: 刘丹)

作者简介

方灵, 硕士, 主要研究方向为农药残留分析。

E-mail: flonly@qq.com

林虬, 副研究员, 主要研究方向为农产品营养与质量安全。

E-mail: linqiu3163@163.com