

# 稀土在有机茶园土壤-茶叶-茶汤系统中的迁移研究

骆新峥<sup>1\*</sup>, 林松<sup>2</sup>

(1. 福建省计量科学研究院, 福州 350003; 2. 福建省产品质量检验研究院, 福州 350002)

**摘要:** **目的** 了解稀土在茶园土壤-茶叶-茶汤系统中的迁移情况, 指导科学饮茶, 为茶叶中稀土的形态研究和风险评估提供实验数据。 **方法** 采集有机茶园中的土壤及其对应茶树上的茶叶样品, 经微波消解, 茶叶按照日常饮茶习惯冲泡, 用电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)测试各样品中的稀土含量。 **结果** 土壤中约 2.23%的稀土迁移到茶叶中, 按照日常饮茶习惯冲泡, 茶叶中约 10.48%的稀土迁移到茶汤中。 **结论** 茶叶采摘期不同, 产地不同, 迁移率也略有不同。平均每千克茶叶中, 有 0.1198 mg 的稀土被转移到茶汤中。

**关键词:** 电感耦合等离子体质谱法; 铁观音茶叶; 稀土; 迁移

## Migration of rare earth elements in organic tea garden from soil through tea leaves to tea soup

LUO Xin-Zheng<sup>1\*</sup>, LIN Song<sup>2</sup>

(1. Fujian Metrology Institute, Fuzhou 350003, China; 2. Fujian Inspection and Research Institute for Product Quality, Fuzhou 350002, China)

**ABSTRACT: Objective** To investigate the migration of rare earth elements in organic tea garden from soil through tea leaves to tea soup, so as to guide a scientific tea drinking habit, as well as to provide experimental data for the morphological research. **Methods** The samples of soil and tea were both collected from the organic tea garden and disposed by microwave digestion. The tea residue was prepared according to the daily drinking habits. The content of rare earth elements in these samples were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). **Results** The results indicated that about 2.23% of the rare earth elements migrated into the tea leaves from the soil. According to the daily drinking habits, about 10.48% of total rare earth elements in the tea leaves were migrated into the tea soup. **Conclusion** Due to different picking time and origins of tea leaves, the migration rates are also slightly different. About 0.1198 mg of rare earth elements are transferred to the tea soup in per kilogram of tea.

**KEY WORDS:** inductively coupled plasma mass spectrometry; Tie Guanyin tea; rare earth elements; migration

## 1 引言

我国是稀土大国, 目前已探明的稀土储量居世界第一。福建蕴藏着我国特有的又极丰富的离子型稀土<sup>[1]</sup>。

稀土在茶叶生产上的应用及其对茶叶品质的影响受到了高度重视。稀土进入生物圈后, 对人体健康的影响也受到人们的普遍关注<sup>[2]</sup>。GB2762-2012《食品中污染物限量》<sup>[3]</sup>对食品中稀土氧化物总量提出了限量要求( 2.0 mg/kg)。

\*通讯作者: 骆新峥, 高级工程师, 主要研究方向为化学计量。E-mail: 14152320@qq.com

\*Corresponding author: LUO Xin-Zheng, Senior Engineer, Fujian Metrology Institute, Fuzhou 350003, China. E-mail: 14152320@qq.com

为了了解福建铁观音生产过程中稀土在土壤-茶叶-茶汤中的迁移情况,本研究采用目前比较成熟且定值准确电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)测定铁观音茶中的稀土含量。相较于原子吸收等传统分析技术,具有操作简单、检出限低、灵敏度高、选择性好、线性动态范围宽、能够进行多元素同时测定等优势,是目前国内外最先进的稀土测定方法之一。本研究为茶叶中稀土的形态研究和风险评估提供实验数据。

## 2 材料和方法

### 2.1 仪器及试剂

Agilent7700x 电感耦合等离子体质谱仪(美国 Agilent 公司); Phoenix 微波马弗炉(美国 CEM 公司); Millipore 超纯水制备装置。

所用的玻璃器皿均需用 20%硝酸浸泡过夜,用水反复冲洗干净。所有试验用水均为 GB/T 6682-2008 规定的一级水。

16 种稀土元素混合标准储备液(10 mg/L, 美国 Agilent 公司); In、Rh、Re 混合内标储存液由 1000 mg/L 单个标准溶液(国家钢铁材料测试中心)逐级稀释; 硝酸、高氯酸、过氧化氢、盐酸、氢氟酸(优级纯,北京化学试剂研究所)。

### 2.2 样品的采集和制备

样品采自安溪西坪镇盖竹村有机茶园(代号 A)和龙涓乡举源村有机茶园(代号 B)。上述有机茶园不使用稀土微肥,茶叶中的稀土元素主要来源于土壤。按照 S 型布点法,在 A、B 茶园中各选 5 个点,土壤和茶叶样品均采自这 5 点。春季采集 A、B 茶园 5 点土壤样品和对应的茶树上的茶叶样品,样品标记为 CA 1~5 和 CB 1~5; 秋季在相同地点采集土壤样品和对应的茶树上的茶叶样品,样品标记为 QA 1~5 和 QB 1~5。

### 2.2.1 土样的采集和制备

根据茶树根系生长特性,采集地下 0~30 cm 深剖面土壤 1 kg,并混合均匀。

准确称取 0.2 g(精确到 0.001 g)经预处理(土壤样品采集后经自然风干、研磨,过 0.150 mm 孔径筛)的土壤样品于微波消解罐中,加入 3 mL 盐酸、8 mL 硝酸、2 mL 氢氟酸,经微波消解后(微波消解仪的参考工作条件见表 1),冷却后取出,将消解罐置于可调电热板上蒸至近干后,将消化液转移到 50 mL 的容量瓶中,用少量水分 3 次洗涤消解罐内壁,将洗液合并于容量瓶中并定容至刻度,混匀待测,同时做试剂空白。

### 2.2.2 茶样的前处理

称取 0.5 g(精确到 0.001 g)茶样于微波消解罐中,加入 6 mL 硝酸、2 mL 氢氟酸,经微波消解后(微波消解仪的参考工作条件见表 1),冷却后取出,将消解罐置于可调电热板上赶酸完毕后,将消化液转移到 25 mL 的容量瓶中,用少量水分 3 次洗涤消解罐内壁,将洗液合并于容量瓶中并定容至刻度,混匀待测,同时做试剂空白。

### 2.2.3 茶渣的前处理

按照福建省饮铁观音人群的日常饮茶习惯制备茶渣。准确称取茶叶样品 10.00 g 置于冲泡杯中,用 100 mL 开水(95 °C 以上)浸泡 2 min 后滤出茶汤,重复 10 次后,趁热减压过滤,将全部茶渣于 105 °C 烘干 2 h 后,取出冷却至室温,并进行称重,计算茶叶-茶渣的转化率  $k(k=\text{茶渣重量}/\text{茶叶重量}\times 100\%)$ 。

按照 2.2.2 前处理方法对茶渣进行前处理。

## 2.3 等离子体质谱仪工作条件

实验中以 1.00 ng/mL Li、Y、Tl、Co 混合标准溶液进行仪器条件最佳选择,最佳仪器工作条件如表 2 所示。以 Ge、In、Re 为内标校正体系,测定时,内标元素采用 Y 混合器在线加入。

表 1 微波消解仪的参考工作条件及参数

Table 1 The reference working conditions and parameters of microwave digester instrument

步骤	最大功率(W)	功率(%)	爬升时间(min)	温度(°C)	保持时间(min)
1	1200	100	5	120	5
2	1200	100	5	150	15
3	1200	100	5	190	10

表 2 ICP-MS 的仪器工作条件及参数

Table 2 The working conditions and parameters of ICP-MS

参数	射频功率	雾化室温度	采样深度	载气流速	补偿气流速
数值	1550 W	2 °C	7.0 mm	1.08 L/min	0.00 L/min

### 3 结果与分析

#### 3.1 茶园土壤中的稀土含量

从表 3~表 5 可以看出, 在本研究的 20 个有机茶园土壤样品中, 稀土氧化物总量存在一定的差异, 最低为 21.44 mg/kg, 最高为 85.88 mg/kg; 有机茶园 A 的土壤稀土氧化物总量平均为 54.88 mg/kg, 有机茶园 B 的土壤稀土氧化物总量平均量为 55.68 mg/kg。

#### 3.2 茶叶中稀土的含量

从表 5 可以看出, 茶叶中的稀土含量差异性不大, 平均稀土氧化物总量为 1.143 mg/kg, 其中, 春茶平均含量稍低, 秋茶平均含量稍高一些。

#### 3.3 土壤-茶叶的稀土迁移率

从表 5 还可以看出, 土壤-茶叶稀土的迁移率平均为 2.23%, 虽然单个样品的迁移率存在差异, 但总体来讲, 春茶的迁移率相对较低, 秋茶相对较高。

表 3 春茶样品土壤、茶叶、茶渣中稀土氧化物总量及相关计算结果

Table 3 The total amount of rare earth oxides and calculations in soil, tea and tea residue of spring tea

样品序号	土壤中稀土元素(rare earth elements, REEs) (mg/kg)	茶叶中 REEs (mg/kg)	茶渣中 REEs (mg/kg)	茶叶-茶渣的转化率 $k$ (%)	土壤-茶叶稀土迁移率(%)	茶叶-茶汤稀土浸出率(%)
CA 1	56.06	1.212	1.149	93.83	2.16	11.05
CA 2	46.09	0.843	0.784	96.14	1.83	10.59
CA 3	59.09	1.131	1.067	94.52	1.91	10.83
CA 4	58.30	1.124	1.062	96.30	1.93	9.01
CA 5	54.11	1.205	1.123	96.22	2.23	10.33
CB 1	79.60	1.083	1.009	95.42	1.36	11.10
CB 2	53.54	0.626	0.568	96.28	1.17	12.64
CB 3	21.44	0.788	0.725	93.68	3.68	13.81
CB 4	76.08	1.074	1.004	96.86	1.41	9.45
CB 5	47.54	0.788	0.736	95.72	1.66	10.60

注: REEs 代表稀土氧化物总量; 土壤-茶叶稀土迁移率(%)=茶叶中 REEs/土壤中 REEs $\times$ 100%; 茶叶-茶汤稀土浸出率(%)=(茶叶中 REEs- $k$  $\times$ 茶渣中 REEs)/茶叶中 REEs $\times$ 100%。

表 4 秋茶样品土壤、茶叶、茶渣中稀土氧化物总量及相关计算结果

Table 4 The total amount of rare earth oxides and calculations in soil, tea and tea residue of autumn tea

样品序号	土壤中 REEs (mg/kg)	茶叶中 REEs (mg/kg)	茶渣中 REEs (mg/kg)	茶叶-茶渣的转化率 $k$ (%)	土壤-茶叶稀土迁移率 (%)	茶叶-茶汤稀土浸出率 (%)
QA 1	53.25	1.692	1.627	93.80	3.18	9.80
QA 2	49.60	1.422	1.344	95.52	2.87	9.72
QA 3	55.20	1.432	1.363	94.38	2.59	10.17
QA 4	60.18	1.368	1.308	94.52	2.27	9.63
QA 5	56.96	0.988	0.927	96.72	1.73	9.25
QB 1	85.88	1.284	1.223	95.35	1.50	9.18
QB 2	48.56	1.492	1.415	95.27	3.07	9.65
QB 3	28.12	1.208	1.136	94.68	4.30	10.96
QB 4	77.44	1.280	1.219	93.74	1.65	10.73
QB 5	38.56	0.818	0.762	95.36	2.12	11.17

表 5 相关计算结果统计  
Table 5 Statistic table of calculations

统计依据	土壤中 REEs (mg/kg)	茶叶中 REEs (mg/kg)	茶渣中 REEs (mg/kg)	茶叶-茶渣的转 化率 $k$ (%)	土壤-茶叶稀土迁 移率(%)	茶叶-茶汤稀土 浸出率(%)
春茶	55.18	0.987	0.923	95.50	1.93	10.94
秋茶	55.37	1.300	1.232	94.93	2.53	10.02
有机茶园 A	54.88	1.242	1.175	95.20	2.27	10.04
有机茶园 B	55.68	1.044	0.980	95.24	2.19	10.93
总平均值	55.28	1.143	1.078	95.22	2.23	10.48

### 3.4 茶叶-茶汤稀土浸出率及平均转移量

茶叶-茶汤稀土浸出率平均为 10.48%(见表 5), 这一结果比相关文献<sup>[4,5]</sup>报道的结论偏低, 主要是因为浸提方式不同, 本研究采用日常饮茶习惯浸泡茶汤。另外, 茶叶采摘期不同、产地不同, 浸出率也有所不同, 本研究显示春茶的茶叶-茶汤稀土浸出率略高于秋茶, 有机茶园 A 的浸出率略低于有机茶园 B。

按日常饮茶习惯冲泡, 平均每千克茶叶中, 有 0.1198 mg 的稀土被转移到茶汤中(见表 5,  $1.143 \text{ mg} \times 10.48\% = 0.1198 \text{ mg}$ ), 可见茶汤中只含有微量的稀土, 远远低于 GB2762-2012《食品中污染物限量》规定的限量要求( $\leq 2.0 \text{ mg/kg}$ )。

## 4 结 论

福建泉州市安溪县有机茶园土壤中稀土氧化物总量的差异性较大, 平均为 55.28 mg/kg。土壤-茶叶-茶汤系统中, 稀土的平均迁移率分别为 2.23%和 10.48%。茶叶多是冲泡饮用, 按照日常饮茶习惯, 超过 85%的稀土元素不溶于热水, 残留在茶渣中。通过计算, 平均每千克茶叶中, 有 0.1198 mg 的稀土被转移到茶汤中, 远远低于 GB2762-2012《食品中污染物限量》规定的限量要求( $\leq 2.0 \text{ mg/kg}$ )。茶叶采摘期不同, 产地不同, 迁移率也略有不同。本研究以稀土氧化物总量为参数计算实验结果, 单个稀土元素的迁移情况有待进一步研究。

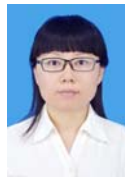
### 参考文献

- [1] 阴江宁, 肖克炎, 汪新庆, 等. 中国稀土矿产资源定量分析与预测[J]. 地质学刊, 2013, 37(3): 378-381.  
Yin JN, Xiao KY, Wang XQ, *et al.* Quantified analysis and prognosis for rare earth minerals potential in China [J]. J Geol, 2013, 37(3): 378-381.
- [2] 宋雁, 刘兆平, 贾旭东, 等. 稀土元素的毒理学安全性研究进展[J]. 卫生研究, 2013, 42(5): 885-892.  
Song Y, Liu ZP, Jia XD, *et al.* Advances in toxicological safety of REES Research [J]. J Hyg Res, 2013, 42(5): 885-892.
- [3] GB 2762-2012 食品中污染物限量[S].
- [4] 汪东风, 赵贵文, 叶盛. 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. Composition and Existing State of Rare Earth Elements in Tea [J]. J Tea Sci, 1999, 19(1): 41-46.
- [5] 杨秀芳, 孔俊豪, 赵玉香, 等. 不同稀土含量水平茶叶中稀土浸出率研究[J]. 中国茶叶加工, 2012, (1): 14-17.  
Yang XF, Kong JH, Zhao YX, *et al.* Study on rare-earth oxides leaching rate of tea samples differed by content levels [J]. China Tea Proc, 2012, (1): 14-17.
- [6] GB5009. 94-2012 植物性食品中稀土元素的测定[S].  
GB5009. 94-2012 The determination of rare earth elements in plant-based foods [S].
- [7] 宁蓬勃, 龚春梅, 张彦明, 等. 应用 ICP-MS 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.  
Ning PB, Gong CM, Zhang YM, *et al.* Analysis of rare earth elements in Pu'er tea of Yunnan by ICP-AES [J]. Spectrosc Spectr Anal, 2010, 30(10): 2830-2833.
- [8] 周玉婵, 李明顺. 广西两茶园土壤-茶叶-茶汤系统重金属污染及其转移特征[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(6): 2151-2157.  
Zhou YC, Li MS. Heavy metal contamination and transportation in soil-tea leaf-tea liquor system in two tea gardens of Guangxi [J]. J Agro-Environ Sci, 2008, 27(6): 2151-2157. □
- [9] 刘晓静. 茶园土壤-茶树-茶汤系统中氟和铝的迁移、转化特征及饮茶型氟中毒的防治研究[D]. 北京: 中国科学院, 2006.  
Liu XJ. Transference and transform of fluoride and aluminum in the system of soil-tea plants-tea liquor and probing into the prevention from brick-tea fluorosis [D]. Beijing: Chinese Academy of Sciences, 2006.
- [10] 林松. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法同时测定土壤样品中八种重金属元素[J]. 福建分析测试, 2008, 17(3): 21-23.  
Lin S. Determination of heavy metal elements in soil samples by inductively coupled plasma mass spectrometry and microwave digestion for sample preparation [J]. Fujian Anal Test, 2008, 17(3): 21-23.
- [11] Rosa Cidu, Riccardo Biddau, Livia Vittori Antisari. Investigation on REE transported by airborne dust and deposited on vegetation [J]. Proc Earth Planet Sci, 2013, 7(3): 69-72.
- [12] Thomas PJ, Carpenter D, Boutin C, *et al.* Rare earth elements (REEs): Effects on germination and growth of selected crop and native plant species [J]. Chemosphere, 2014, 96: 57-66.

- [13] Pagano G, Guida M, Tommasi F, *et al.* Health effects and toxicity mechanisms of rare earth elements -knowledge gaps and research prospects [J]. *Ecotox Environ Saf*, 2015, 115: 40–48.
- [14] Migaszewski ZM, Galuszka A. The characteristics, occurrence, and geochemical behavior of rare earth elements in the environment: a review [J]. *Crit Rev Environ Sci Tech*, 2015, 45(5): 429–471.
- [15] 彭传燧, 李大祥, 宛晓春, 等. 茶叶中稀土元素的研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2015, (6): 1119–1204.  
Peng CY, Li DX, Wan XC, *et al.* Effect of rare earth content on the quality and safety of plant food [J]. *J Food Saf Qual*, 2015, (6): 1119–1204.
- [16] 郭徐魁, 洪燕沛, 谢基雄, 等. 不同类别茶叶稀土含量及其稀土元素之间的差异分析[J]. *农产品加工*, 2016, (2): 40–45.  
Guo XK, Hong YP, Xie JX, *et al.* Different analysis of REEs total content and REE in different type tea[J]. *Farm Prod Proc*, 2016, (2): 40–45.
- [17] 陈祖义, 朱旭东, 王筱霏. 茶叶稀土含量对植物性食品质量安全的影响[J]. *中国食品卫生杂志*, 2016, 28(2): 263–268.  
Chen ZY, Zhu XD, Wang XF. Effect of rare earth content on the quality and safety of plant food [J]. *Chin J Food Hyg*, 2016, 28(2): 263–268.
- [18] 瞿燕, 高原, 杨婉秋. 云南省普洱市茶叶中重金属及稀土总量分析[J]. *昆明学院学报*, 2015, 37(6): 34–38.
- Qu Y, Gao Y, Yang WQ. Analysis on quantity of heavy metals and total rare earth elements in tea leaves from Yunnan Pu'er [J]. *J Kunming Univ*, 2015, 37(6): 34–38.
- [19] 许燕, 曾艳, 郭湘, 等. 重金属复合污染对茶叶重金属主要生化成分含量及冲泡茶汤浸出率的影响研究[J]. *食品工业科技*, 2015, 36(1): 369–374.  
Xu Y, Zeng Y, Guo X, *et al.* Effects of compound pollution of 4 heavy metals on components of heavy metals and main biochemical composition and diffusion rate in tea [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2015, 36(1): 369–374.
- [20] Tyler G. Rare earth elements in soil and plant systems-A review [J]. *Plant Soil*, 2004, 267: 191–206.

(责任编辑: 杨翠娜)

### 作者简介



骆新峥, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为化学计量。

E-mail: 14152320@qq.com