

河北省粮食中 16 种稀土元素的残留状况调查

赵晨曦, 付志斌*, 李 锦, 王景涛

(河北省疾病预防控制中心, 河北省食品安全风险监测重点实验室, 石家庄 050021)

摘要: **目的** 研究粮食中稀土元素残留的检测方法, 了解本地区粮食中稀土残留情况。 **方法** 2014 年河北 10 个重要地区开展食品安全监测项目中, 采用 ICP-MS 法对 Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 16 种稀土元素进行检测。 **结果** 在所检测的 296 份样品中, 全部样品均检测出 Y 元素, 其余元素均在样品中部分检出, 检出样品均未超出国家规定的稀土元素的最大残留限量(MRLs)。 **结论** ICP-MS 法可以有效地检出 Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 共 16 种稀土元素, 通过检测结果可看到有必要持续监测和控制粮食中稀土元素的残留情况, 从而保障人们的安全健康。

关键词: 微波消解-电感耦合等离子体质谱; 稀土元素; 粮食; 残留分析

Investigate and analysis of 16 rare earth element residues in grain in Hebei province

ZHAO Chen-Xi, FU Zhi-Bin*, LI Jin, WANG Jing-Tao

(Hebei Provincial Center for Disease Control and Prevention, Hebei Key Laboratory for Food Safety Risk Monitoring, Shijiazhuang 050021, China)

ABSTRACT: Objective To research the detection methods of rare earth elements residues in food, in order to realize the rare earth residue in this area. **Methods** According to the detection methods in 2014 food safety monitoring program, which were carried out in 10 main areas in Hebei province of China, 16 rare earth element in grain, including Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, and Lu, were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). **Results** In all 296 samples, Y was found in all samples. Other rare earth elements were found in several samples. All samples detected did not contain the rare earth elements beyond the Maximum Residue Limit (MRLs) of the national requirement. **Conclusion** The ICP-MS is an efficient method to detect the 16 rare earth element in grain. It is necessary to assure safety and health of human beings by monitoring the rare earth element residue in grain uninterruptedly.

KEY WORDS: inductively coupled plasma mass spectrometry; rare earth element; grain; residual analysis

1 引言

稀土元素是指化学元素周期表中镧系元素——镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、钷(Pm)、钐(Sm)、铕(Eu)、钆(Gd)、铽(Tb)、镝(Dy)、钬(Ho)、铒(Er)、

铥(Tm)、镱(Yb)、镱(Lu)、钪(Sc)和钇(Y)共 17 种元素^[1-4], 其在自然界中广泛存在, 主要集中在地壳中(我国土壤稀土总量背景值为 108~408 $\mu\text{g/g}$)^[5-7]。

研究表明, 稀土元素能够促进种子萌发, 提高种子发芽率, 促进幼苗生长, 提高植物的叶绿素含量,

*通讯作者: 付志斌, 技师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: fuzhibin1984@126.com

*Corresponding author: FU Zhi-Bin, Technician, Hebei Provincial Center for Disease Control and Prevention, No.97, Huaian Road, Shijiazhuang 050021, China. E-mail: fuzhibin1984@126.com

增强光合作用,促进根系发育,增加根系对养分的吸收,还具有使某些作物增强抗病、抗寒、抗旱的能力。因此稀土元素在植物种植方面被广泛应用^[8-10]。

近些年研究显示,长期摄入稀土元素可能会对神经、生殖、免疫、血液、肝肾功能等多系统有不良影响^[10-14]。目前对于粮食作物重视的是化学农药和有害物质的残留,对稀土元素的潜在危害性还没有引起重视。

本文利用微波消解-电感耦合等离子体质谱(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)法^[15-16]对河北省10个地区的粮食作物中的稀土元素进行分析检测,并对其污染残留状况进行调查,为政府监管和规范粮食产品安全提供基础数据,保护消费者的健康。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

电感耦合等离子体质谱仪(美国铂金埃尔默公司); BS223S 电子天平(德国 Sartorius 公司); MARS 微波消解仪(CEM, USA); DTD-20 赶酸仪(北京众力通讯有限公司)。

16种稀土元素单 1000 mg/L (o2si), Rh 内标 1000 mg/L(o2si); 硝酸(分析纯,德国默克公司); 高纯水 (>18.2 MΩ)。

2.2 样品采集

2014 年对河北省 10 个区市(石家庄、衡水、邯郸、秦皇岛、廊坊、张家口、邢台、承德、沧州、唐山)内超市、食品商店、集贸市场和农贸市场所销售当地产的玉米粉、大米、小米等粮食进行抽查,并将其放于阴凉处保存。

2.3 样品前处理

取粮食作物准确称量 0.3~0.5 g 于微波消解管中,加入 7 mL 硝酸,进行微波消解,微波消解条件如表 1 所示。待消解完成后,放至室温,放入赶酸仪中以 170 °C 进行赶酸,赶酸至 1 mL 以下时,放至室温,待定容。

用蒸馏水将微波消解管中的液体定容至 10 mL 塑料离心管,微波消解管至少用蒸馏水冲洗 3 遍以上,保证将消解液全部转移到离心管中,定容完毕后,待上机。

2.4 电感耦合等离子体质谱仪分析条件

电感耦合等离子体质谱分析条件如表 2 所示。

表 1 微波消解条件

Table 1 Parameters for the microwave digestion

步骤	控制温度(°C)	升温时间(min)	恒温时间(min)
1	120	5	5
2	140	5	10
3	180	5	10

表 2 电感耦合等离子体质谱仪操作参考条件

Table 2 Operating parameters for the ICP-MS

仪器参数	数值	仪器参数	数值
射频功率	1350 W	雾化器	耐盐型
等离子体气流量	15 L/min	采集模式	Spectrum
辅助气流量	1.0 L/min	测定点数	3
载气流量	1.14 L/min	检测方式	自动
雾化室温度	2 °C	重复次数	3

2.5 标准储备液和标准工作溶液的配制

2.5.1 稀土元素混合标准使用溶液(100 μg/L)的配制

取 1 mL Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 的各元素单标标准储备溶液(1000 mg/L)于 100 mL 容量瓶中,用 5%的硝酸溶液逐级稀释成浓度为 10 mg/L 的混合标准使用溶液,再逐级稀释至 100 μg/L。

2.5.2 标准曲线工作液的配制

取适量混合标准使用溶液,用硝酸溶液配制成浓度分别为 1.00、2.00、5.00、10.0、20.0 μg/L 的标准系列。

2.5.3 内标使用溶液(1 mg/L)的配制

取 1 mL Rh 内标储备溶液浓度(1000 mg/L)于 100 mL 容量瓶中,硝酸溶液定容、摇匀,再取适量溶液(10 mg/L)稀释 10 倍,浓度为 1 mg/L。

2.5.4 质控

为了保证分析结果的准确,要求在分析每批样品时,进行加标试验。在确定的实验条件下,向空白样品中添加不同水平的标准溶液,每个添加水平重复 6 次,进行加标回收率和精密度的测定。加标回收率在 85.3%~97.8%之间。采用 10 个样品做一个平行样品和空白样品来加强质量控制,以减少仪器或者

其他因素对实验的影响。

3 结果与讨论

3.1 方法的线性范围和检出限

在 2.4 的分析条件下测定所配制的系列浓度的混合标准溶液, 并且以稀土元素的信号响应值对其质量浓度进行线性回归拟合(表 3), 发现 16 种稀土元素均在其相应浓度范围且呈现良好的线性关系, 相关系数均大于 0.998。

3.2 粮食样品中 16 种稀土元素的检出情况

通过微波消解-ICP-MS 法对河北省 10 个地市的 296 份粮食进行检测, 结果如图 1 所示, 所有稀土元素均有检出, 其中铈(Ce)元素的检出率最高为 69.93%, 检出范围为 0.0004~2.066 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 其中一份邯郸地区小麦粉铈(Ce)元素的含量最高, 为 2.066 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。钕(Nd)和钇(Y)的检出率平均为 55.4%和 56.76%。镧(Lu)元素的检出率最低也达到 8.78%。说明稀土元素广泛存在于粮食产品中, 但含量值均比较低, 未超过国家规定的限值。

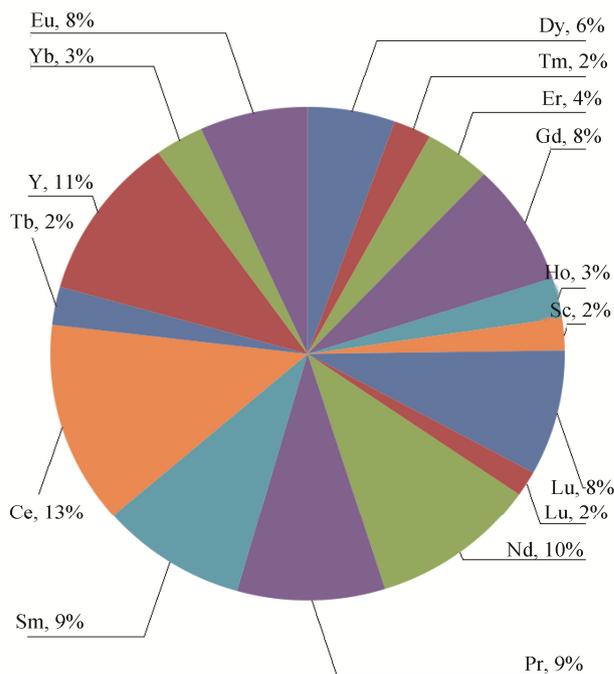


图 1 河北省粮食中稀土元素检出率

Fig. 1 The detection rate of rare earth element in grain (Hebei province)

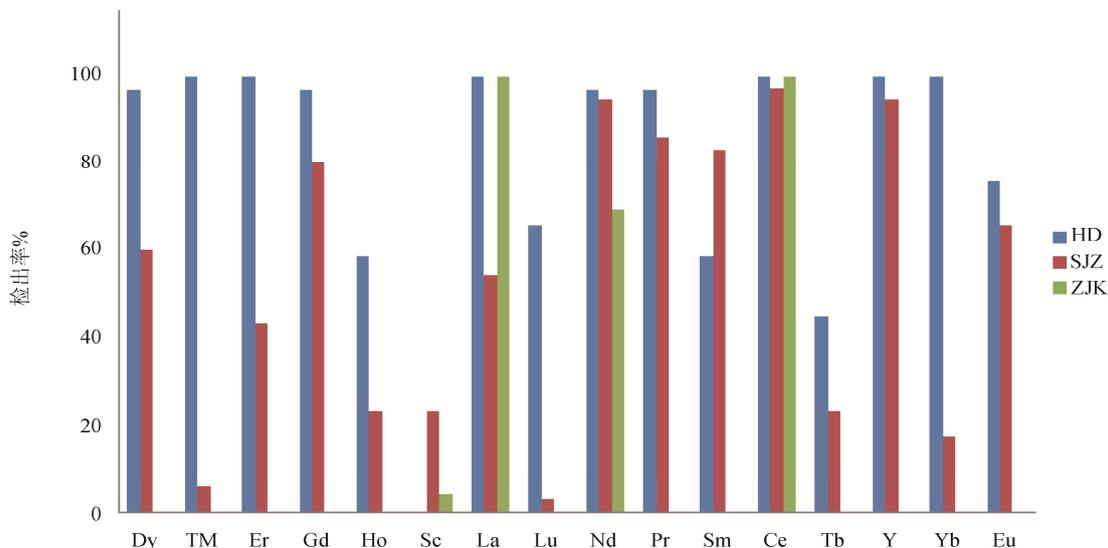
表 3 16 种稀土元素的方法线性范围及检出限
Table 3 Linearity range and LOD of 16 rare earth element

元素	回归方程	<i>r</i>	LODs(mg/kg)	LOQ(mg/kg)
钇(Y)	$Y=0.0000113X+0.000107$	0.9989	0.0002	0.0007
铈(Ce)	$Y=0.0000076X+0.0000715$	0.9998	0.0002	0.0007
镨(Pr)	$Y=0.0000209X+0.000197$	0.9992	0.0001	0.0003
钕(Nd)	$Y=0.00000346X+0.0000326$	0.9997	0.0004	0.0013
钐(Sm)	$Y=0.00000129X+0.0000122$	0.9999	0.0002	0.0007
铕(Eu)	$Y=0.00000405X+0.0000381$	0.9999	0.0002	0.0007
钆(Gd)	$Y=0.00000475X+0.0000446$	0.9992	0.0003	0.0010
铽(Tb)	$Y=0.00000624X+0.0000586$	0.9999	0.0001	0.0003
镝(Dy)	$Y=0.00000774X+0.0000727$	0.9983	0.0002	0.0007
铪(Ho)	$Y=0.0000122X+0.000115$	0.9997	0.0001	0.0003
铒(Er)	$Y=0.00000306X+0.0000288$	0.9998	0.0002	0.0007
铥(Tm)	$Y=0.00000804X+0.0000756$	0.9999	0.0001	0.0003
镱(Yb)	$Y=0.00000476X+0.0000447$	0.9995	0.0003	0.0010
镧(Lu)	$Y=0.0000149X+0.000139$	0.9994	0.0001	0.0003
钪(Sc)	$Y=0.00000669X+0.0000341$	0.9993	0.0010	0.0033
镱(La)	$Y=0.0000131X+0.000123$	0.9995	0.0010	0.0033

3.3 各地区粮食样品稀土元素检出情况

通过统计汇总发现各个地区的检出情况也有所差别,如图 2 所示,每组图表从左至右分别为邯郸、石家庄、张家口,其中石家庄、邯郸两个地区的稀土元素检出率高,而张家口地区中粮食产品中稀土元素的含量最低,并且张家口地区未检出元素种类最多为 12 种,铈(Ce)元素在 3 个地区均有较高的检出率。

如图 3 所示,每组图表从左至右分别为承德、秦皇岛、唐山、张家口。可以看出北方 4 个地区承德、秦皇岛、唐山、张家口的稀土元素检出情况普遍偏低,这可能跟 4 个城市地处环境及生产方式相关,但明显看出唐山地区高于其他 4 个城市,可能与唐山为重工业生产区有相关性。其中 Nd、Pr、Sm、Ce 4 种元素的检出率普遍偏高。



注: HD 代表邯郸, SJZ 代表石家庄, ZJK 代表张家口

图 2 稀土元素检出率情况

Fig. 2 The detection rate of rare earth element in grain (Handan, Shijiazhuang and Zhangjiakou)

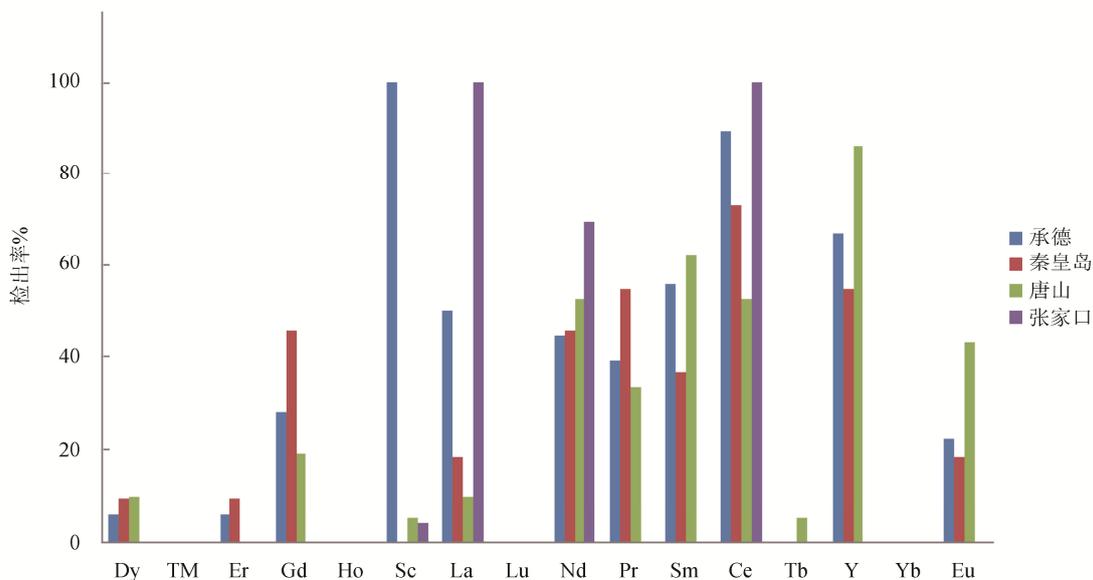


图 3 承德、秦皇岛、唐山、张家口 4 地区稀土元素检出率情况

Fig. 3 The detection rate of rare earth element in grain (Chengde, Qinhuangdao, Tangshan and Zhangjiakou)

保定、廊坊、沧州、衡水 4 个地区粮食中稀土元素的检出率相较于北方 4 个城市普遍偏高。其中沧州地区的检出率总体水平要高于其他 3 个城市, 如图 4 所示, 每组图表从左至右分别为保定、沧州、廊坊、衡水。

如图 5 所示, 每组图表从左至右分别为石家庄、邢台、邯郸。可以看出石家庄、邯郸、邢台 3 个地区相对于其他城市污染最严重, 大部分元素均有检出,

并且均具有较高的检出率, 由于石家庄和邯郸为工业城市, 可能对此有一定的影响。

通过对以上 11 个地市中 16 种稀土元素的分析可以发现, 镧(La)、铈(Ce)、钕(Nd)3 种元素在全部 296 份样品中均有检出, 并且绝大部分地区的检出率可达 100%。铟(In)、钪(Sc)两种元素在所有样品中的检出率最低, 大部分地区为未检出。

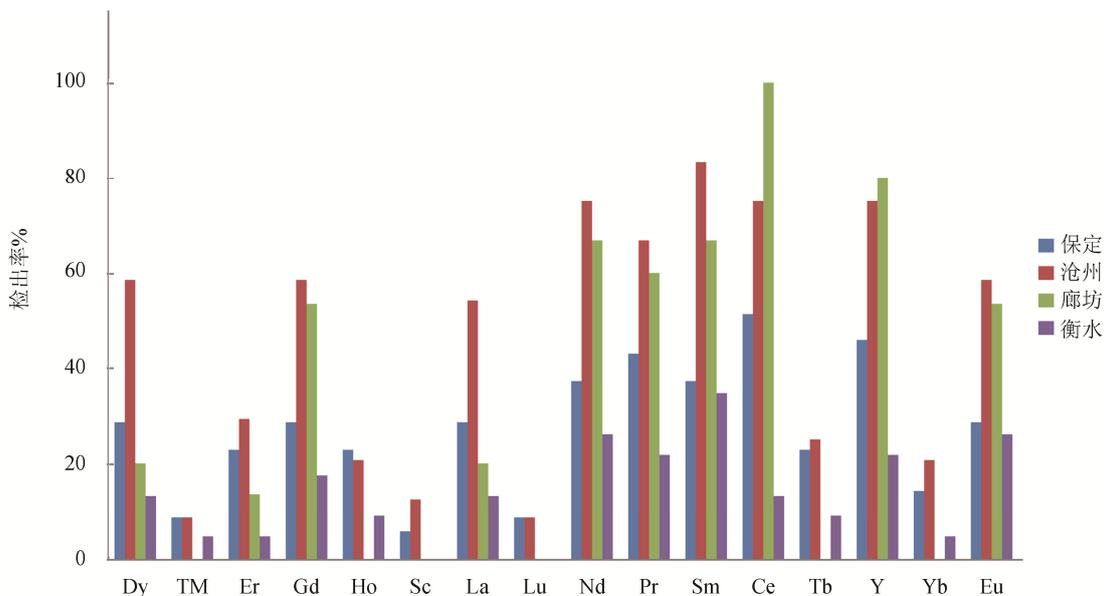


图 4 保定、廊坊、沧州、衡水 4 地区稀土元素检出率情况

Fig. 4 The detection rate of rare earth element in grain (Baoding, Cangzhou, Langfang and Hengshui)

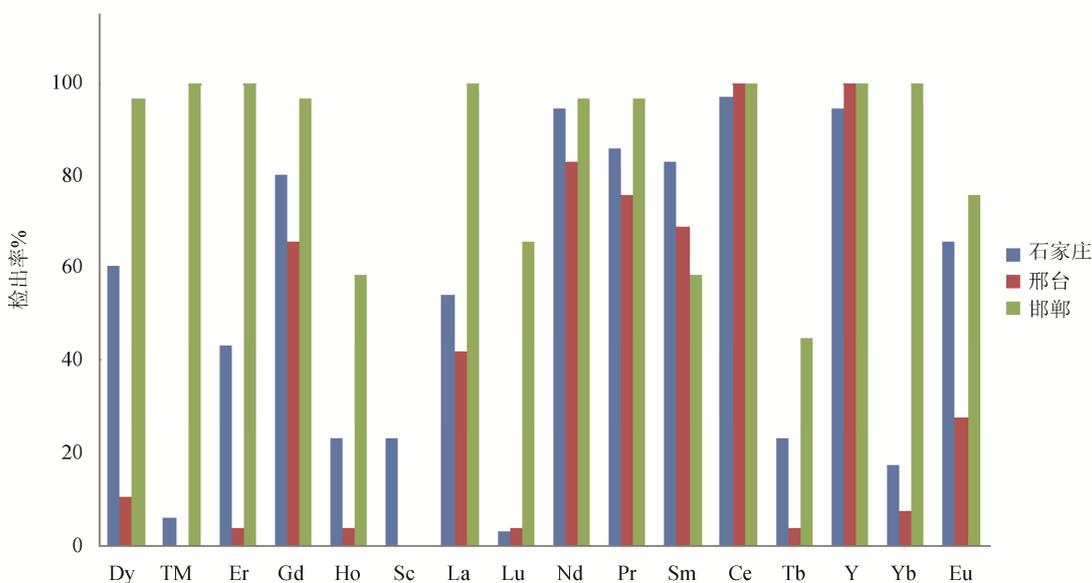


图 5 石家庄、邯郸、邢台 3 地区稀土元素检出率情况

Fig. 4 The detection rate of rare earth element in grain (Shijiazhuang, Xingtai and Handan)

4 结 论

在本研究中,对296份粮食产品中的16种稀土元素进行检测分析。从结果可以看出稀土元素在粮食产品中的含量比较低,均不超过国家规定的稀土元素的最高残留量。但是也可以看到,在不同区域其含量有很大差别,例如石家庄和邯郸稀土元素检测结果的整体水平偏高,所以持续对稀土元素的监测和控制十分必要。

参考文献

- [1] 陈祖义. 蔬菜作物对稀土元素的原则性吸收及其潜在的危害性[J]. 中国蔬菜, 2005, (8): 31-33
Chen ZY. The principle absorption of rare-earth elements by vegetable and its potential harmfulness [J]. China Veget, 2005, (8): 31-33
- [2] 谭和平, 张苏敏, 陈能武. 茶叶中稀土元素的电感耦合等离子体质谱检测方法研究[J]. 中国测试技术, 2008, (2): 85-89
Tan HP, Zhang SM, Chen NW. Rear earth element determination in tea by inductively coupled plasma mass spectrum [J]. China Meas Test Technol, 2008, (2): 85-89
- [3] 胡书玉, 邓宏玉. 植物性食品中稀土元素的快速测定[J]. 分析测试, 2010, (2): 61-64
Hu SY, Deng HY. Rapid determination of rare earth elements in plant food [J]. Anal Test, 2010, (2): 61-64
- [4] 贾双琳, 赵平. ICP-MS 快速测定土壤样品中的稀土元素[J]. 光谱实验室, 2012, (5): 3082-3086.
Jia SL, Zhao P. Quick determination of rare earth elements in soil by ICP-MS [J]. Chin J Spectr Lab, 2012, (5): 3082-3086.
- [5] 梁旭霞, 杜达安, 梁春穗, 等. ICP-MS 同时测定植物性食物中15种稀土元素[J]. 华南预防医学, 2007, (3): 12-15.
Lang XX, Du DA, Liang CS, *et al.* Simultaneous determination of 15 rare earth elements in plant food by ICP-MS [J]. South China J Prev Med, 2007, (3): 12-15.
- [6] 胡圣虹, 林守麟, 刘勇胜, 等. 等离子体质谱法测定地质样品中痕量稀土元素的基体效应及多原子离子干扰[J]. 高等学校化学学报, 2000, (3): 368-372.
Hu SH, Lin SL, Liu YS, *et al.* Studies on the calibration of matrix effects and polyatomic ion for rare earth elements in geochemical samples by ICP-MS [J]. Chem J Chin Univ, 2000, (3): 368-372.
- [7] 高舸, 张钦龙, 黄志, 等. ICP-MS 法测定粮食中16种稀土元素[J]. 中国食品卫生杂志, 2012, 24(3): 236-239
Gao G, Zhang QL, Huang Z, *et al.* Determination of 16 rare earth elements in grains by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Chin J Food Hyd, 2012, 24(3): 236-239
- [8] 胡书玉. 测定茶叶和粮食中稀土元素含量的方法研究[J]. 职业与健康, 2010, (7): 768-769.
Hu SY. Study on determination of rare earth elements in tea or foodstuff [J]. Occup Health, 2010, (7): 768-769.
- [9] 刘江辉, 焦红, 谢守新, 等. ICP-MS 同时测定植物性食品中稀土元素的方法研究[J]. 分析实验室, 2007, (12): 52-55
Liu JH, Jiao H, Xie SX, *et al.* Study on determination of rare earth elements in plant food by ICP-MS [J]. Chin J Anal Lab, 2007, (12): 52-55
- [10] 刘江辉, 周华. 植物性食品中稀土元素的 ICP-MS 测定[J]. 光谱实验室, 2003, (4): 554-557.
Liu JH, Zhou H. Determination of rare earth elements in plant foods by ICP-MS [J]. Spectra Lab, 2003, (4): 554-557.
- [11] 秦俊法, 陈享有, 李增禧. 稀土的生物学效应[J]. 广东微量元素科学, 2002, 9(3): 1-16.
Qin JF, Chen XY, Li ZX. The biological effects of rare earth [J]. Trace Elem Sci Guangdong, 2002, 9(3): 1-16.
- [12] 秦俊法, 陈享有, 李增禧. 稀土的毒理学效应[J]. 广东微量元素科学, 2002, 9(5): 1-10
Qin JF, Chen XY, Li ZX. The toxicological effect of rare earths of rare earth [J]. Trace Elem Sci Guangdong, 2002, 9(5): 1-10.
- [13] 秦俊法, 陈享有, 李增禧. 稀土的人体健康效应[J]. 广东微量元素科学, 2002, 9(6): 1-17
Qin JF, Chen XY, Li ZX. The Human health effects of rare earth [J]. Trace Elem Sci Guangdong, 2002, 9(6): 1-17
- [14] 李春颖. ICP-MS 法测定地下水中稀土元素的研究[J]. 稀土, 2007, (6): 78-80.
Li CY. Determination of rare earth elements in underground water by ICP-MS [J]. Chin Rare Earth, 2007, (6): 78-80.
- [15] 江祖成, 胡斌. 稀土元素的分离和测定方法的新进展[J]. 分析科学学报, 1995, 15 (2): 62-73.
Jiang ZC, Hu B. The new development in rare earth elements separation and its determination methods [J]. J Anal Sci, 1995, (2): 62-73.
- [16] 董思恩. 电感耦合等离子体质谱法测定茶叶中稀土元素[J]. 安徽农学通报, 2010, 16(22): 106-119.
Dong SN. Determination of rare earth elements in tea by ICP-MS [J]. Anhui Agric Sci Bull, 2010, 16(22): 106-119.

(责任编辑: 杨翠娜)

作者简介



赵晨曦, 硕士, 理化检验师, 主要研究方向为食品安全检测。
E-mail: 309468405@qq.com



付志斌, 技师, 主要研究方向为食品安全检测。
E-mail: fuzhibin1984@126.com