

微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定花椒中稀土元素

郭利攀*, 裴华, 邢丽丽, 孙玉梅, 章路, 巩佳第, 戚亭

(绿城农科检测技术有限公司, 杭州 310052)

摘要: **目的** 建立微波消解-电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)测定花椒中 Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 16 种稀土元素含量的方法。**方法** 采用微波消解技术结合硝酸-过氧化氢体系进行样品预处理, 通过在线加入 Rh、Re 内标元素进行基体干扰的校正, 通过 ICP-MS 的动能歧视效应(kinetic energy discrimination, KED)消除可能存在的多原子离子干扰, 以国家标准物质绿茶(GBW 10052)进行方法准确度验证。**结果** 16 种稀土元素在 0.05~10 $\mu\text{g/L}$ 的范围内具有良好的线性关系, 线性相关系数 $r^2 > 0.999$, 各元素的检出限为 0.045~1.282 $\mu\text{g/kg}$, 定量限为 0.150~4.272 $\mu\text{g/kg}$, 平均回收率为 89.7%~107.5%, 相对标准偏差(relative standard deviations, RSD)为 0.2%~4.7%。实际样品分析结果表明, 花椒中 16 种稀土元素均有检出, 含量范围为 0.178~2058 $\mu\text{g/kg}$ 。**结论** 该方法准确度高、灵敏度好, 可应用于花椒中稀土元素的测定。

关键词: 花椒; 稀土元素; 微波消解; 电感耦合等离子体质谱法

Determination of rare earth elements in *Zanthoxylum bungeanum* Maxim. by microwave digestion with inductively coupled plasma mass spectrometry

GUO Li-Pan*, PEI Hua, XING Li-Li, SUN Yu-Mei, ZHANG Lu, GONG Jia-Di, QI Ting

(Greentown Agricultural Testing Technology Co., Ltd., Hangzhou 310052, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of 16 kinds of rare earth elements of Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu in *Zanthoxylum bungeanum* Maxim. by microwave digestion with inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). **Methods** The sample was pretreated by microwave digestion combined with nitric acid hydrogen peroxide system. The matrix interference was corrected by adding Rh and Re internal standard elements online. The possible multi atom ionization interference was eliminated by kinetic energy discrimination (KED) of ICP-MS. The accuracy of the method was verified by national standard material green tea (GBW 10052). **Results** The linear relationship of the 16 kinds of rare earth elements was good in the range of 0.05–10 $\mu\text{g/L}$, the correlation coefficients (r^2) were greater than 0.999, the limits of detection were 0.045–1.282 $\mu\text{g/kg}$, the limits of quantification were 0.150–4.272 $\mu\text{g/kg}$, the average recoveries were 89.7%–107.5%, and the relative standard deviations (RSD) were 0.2%–4.7%. The results of actual samples analysis showed that 16 kinds

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC1603400)

Fund: Supported by the National Key Research and Development Program (2018YFC1603400)

*通信作者: 郭利攀, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品与农产品质量安全检测。E-mail: 715378484@qq.com

*Corresponding author: GUO Li-Pan, Master, Engineer, Greentown Agricultural Testing Technology Co., Ltd., No.688, Binan Road, Binjiang District, Hangzhou 310052, China. E-mail: 715378484@qq.com

of rare earth elements were detected in *Zanthoxylum bungeanum* Maxim., and the contents were 0.178–2058 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

Conclusion The method is accurate and sensitive and can be used for the determination of rare earth elements in *Zanthoxylum bungeanum* Maxim..

KEY WORDS: *Zanthoxylum bungeanum* Maxim.; rare earth elements; microwave digestion; inductively coupled plasma mass spectrometry

0 引言

花椒是芸香科花椒属植物的成熟果皮,既可以作为调味料应用于食品加工过程中,又可以作为中药应用于疾病治疗,具有较高的食用价值和药用价值。花椒的化学成分包括起主要生物作用的挥发油、生物碱、酰胺及木质素、脂肪酸等。花椒在我国陕西、四川、云南、贵州、山东、山西等地都有广泛种植。花椒中含有多种矿物元素,包括钾、钙、铝、铁、镉、锰、硼等^[1]。相关研究表明,花椒中元素含量受到花椒遗传特性和环境因素的影响^[2]。在花椒种植过程中,选择农家肥、三元复合肥、稀土微肥的施肥方式,对花椒的产量有显著的增长作用^[3]。稀土可以促进农作物的生长和改善作物品质,段立珍等^[4]的研究结果表明,辣椒产量与稀土微肥喷施浓度呈抛物线相关,适量喷施稀土微肥对辣椒叶片中氮、磷、钾等营养元素的含量有显著的提升作用。熊斌等^[5]的研究结果表明,叶面喷施稀土肥可显著提高烤后烟叶中蛋白质、钾、叶绿素和各类中性致香物质的含量。稀土元素共有 17 种,由 15 种镧系元素和 2 种镧系相关元素组成,包括镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、钐(Sm)、铕(Eu)、钆(Gd)、铽(Tb)、镝(Dy)、钬(Ho)、铒(Er)、铥(Tm)、镱(Yb)、镱(Lu)、钪(Sc)、钇(Y)。稀土元素应用广泛,可以作为饲料添加剂,促进畜产动物生长和提升产奶量^[6],也可以作为稀土微肥,提高农作物产量和抗逆性^[7]。但稀土元素不是人体必需元素,其通过食物链进入人体,在组织器官蓄积,可以引起骨质疏松和遗传毒性^[8],对肝肾功能、免疫功能等造成不利影响^[9-10]。虽然 GB 2672—2017《食品安全国家标准 食品中污染物的限量》取消了茶叶中稀土限量的要求,但长期、低剂量摄入稀土元素,会对人体健康和体内代谢造成危害^[9]。相关研究结果显示,稀土元素每日允许摄入量(allowable daily intake, ADI)为 4.2 mg/kg,相对比较安全^[11]。因此对花椒中的稀土元素进行分析,对于保障消费者健康安全、监控花椒稀土元素污染,具有非常重要的现实意义。

目前国内外关于花椒的研究重点,主要包括花椒品质特征分析^[12]、化学成分与感官特性分析^[13-14]、重金属元素分析^[15]、营养价值评价^[16]、提取工艺研究^[17]、药用价值分析与医学研究^[18-21]、遗传特性研究^[22]、功能开发利用^[23]等,关于花椒中稀土元素的分析报道还较少。稀土的分析方法包括原子荧光光谱法^[24]、X-射线荧光光谱法^[25]、电感

耦合等离子体发射光谱法^[26]、电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)^[27-28]等。电感耦合等离子体质谱法具有线性范围宽、检出限低、准确度高、多元素同时快速分析的特点,是元素分析领域重要的技术手段。本研究以花椒为分析对象,探讨了不同前处理方式对检测结果的影响,采用内标校正和碰撞反应池模式消除干扰,建立和优化了微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定稀土元素 Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 的分析方法,以期对花椒中稀土元素的准确测定提供参考。

1 材料与方法

1.1 仪器、试剂与材料

iCAP Qc ICP-MS 电感耦合等离子体质谱仪(美国赛默飞世尔科技公司); ETHOS UP 微波消解仪(意大利 Milestone 公司); Milli-Q 超纯水仪(美国 Millipore 公司); BSA224S 电子天平(德国赛多利斯公司); DEENA II 全自动石墨消解仪(美国 Thomas Cain 公司)。

硝酸、盐酸、硫酸、过氧化氢(超级纯,苏州晶锐化学股份有限公司); La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y 多元素标准溶液(100 $\mu\text{g}/\text{mL}$)、Sc 单元素标准溶液(1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$)、Rh、Re 元素内标液(1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$)(国家有色金属及电子材料分析测试中心); Li、Co、In、U、Ce 调谐液(1 $\mu\text{g}/\text{L}$, 美国赛默飞世尔科技公司)。

花椒样品,市售,主产地为陕西、云南、贵州、四川、宁夏。绿茶标准物质(GBW10052),购自中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所。

1.2 实验方法

1.2.1 标准工作溶液配制

混合标准储备溶液:准确移取 1 mL 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 Sc 元素标准溶液于 100 mL 容量瓶中,用 5% 的硝酸定容,配制成 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ Sc 元素中间储备溶液。分别准确移取 1 mL 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ Sc 元素中间储备溶液和 1 mL 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y 多元素标准溶液于 100 mL 容量瓶中,用 5% 的硝酸定容,配制成 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 混合标准储备溶液。

混合标准工作溶液:准确移取 1 mL 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 混合标准储备溶液于 100 mL 容量瓶中,用 5% 的硝酸定容,配制成

100 $\mu\text{g/L}$ 混合元素中间储备溶液。分别准确移取 0.05、0.25、0.5 mL 100 $\mu\text{g/L}$ 混合元素中间储备溶液和 0.1、0.2、0.5、1 mL 1 $\mu\text{g/mL}$ 混合标准储备溶液于 100 mL 容量瓶中, 用 5% 的硝酸定容, 配制成 0.05、0.25、0.5、1、2、5、10 $\mu\text{g/L}$ 标准工作溶液。同时以 5% 硝酸作为空白溶液。

1.2.2 样品前处理

称取绿茶、花椒样品 0.2 g (精确至 0.001 g) 于微波消解罐中, 快速石墨消解以硝酸-盐酸-硫酸作为消解体系, 分别加入 8 mL 硝酸、2 mL 盐酸和 1 mL 硫酸, 选择程序升温方式: 第一阶段为 110 $^{\circ}\text{C}$ 保持 8 min; 第二阶段为 140 $^{\circ}\text{C}$ 保持 15 min; 第三阶段为 180 $^{\circ}\text{C}$ 保持 25 min。微波消解以硝酸-过氧化氢作为消解体系, 分别加入 5 mL 硝酸和 1 mL 过氧化氢, 按指定微波消解程序消解: 第一阶段为 120 $^{\circ}\text{C}$ 保持 5 min; 第二阶段为 150 $^{\circ}\text{C}$ 保持 10 min; 第三阶段为 180 $^{\circ}\text{C}$ 保持 20 min。待消解结束后, 取出消解罐, 置于赶酸仪上, 于 150 $^{\circ}\text{C}$ 加热赶酸至 0.5 mL 左右, 用超纯水转移至 50 mL 容量瓶中, 准确定容至刻度。同时进行试剂空白实验。

1.2.3 仪器工作条件

采用 1 $\mu\text{g/L}$ 的 Li、Co、In、U、Ce 调谐液对 ICP-MS 仪器状态进行调谐和优化, 优化后的低、中、高质量数元素的信号值分别为 Li ≥ 50000 cps, Co ≥ 100000 cps, In ≥ 200000 cps, U ≥ 300000 cps, 双电荷($^{138}\text{Ba}^{++}/^{137}\text{Ba}^{+}$) $\leq 3.0\%$,

氧化物(CeO/Ce) $\leq 1.9\%$ 。优化后的仪器条件为: 射频功率, 1500W; 雾化气流量, 1.10 L/min; 冷却气流量, 13.5 L/min; 辅助气流量, 0.78 L/min。

2 结果与分析

2.1 前处理条件的选择

样品的消解一般采用干法灰化、湿法消解和微波消解等方式进行, 其消解效果对检测数据的准确性具有重要的影响。为了确认不同前处理方式对检测数据的影响, 本研究分别选择快速石墨消解、微波消解 2 种方式对样品进行前处理, 同时在样品中添加 20 $\mu\text{g/kg}$ 稀土元素标准溶液对消解效果进行验证。不同前处理方式稀土元素的平均回收率见表 1。结果表明, 快速石墨消解 16 种元素平均回收率为 65.0%~82.5%, 回收率偏低, 且消解过程需补加硝酸, 在 ICP-MS 检测过程中会引入 Cl^{-} 和 SO_4^{2-} 干扰, 硫酸的引入还会对采样锥和截取锥造成腐蚀^[29]; 微波消解 16 种元素平均回收率为 90.0%~100%, 回收率良好, 相对标准偏差均在实验允许范围内, 且消解过程试剂用量少, 空白值低, 在 ICP-MS 检测过程中不会引入新的干扰。为保证检测结果的准确性, 减少检测过程中的质谱干扰, 本研究选择硝酸-过氧化氢消解体系进行样品前处理。

表 1 不同消解体系稀土元素平均回收率($n=6$)
Table 1 Recoveries of rare earth elements in different digestion systems ($n=6$)

元素	快速石墨消解			微波消解		
	本底值/ $(\mu\text{g/kg})$	测得值/ $(\mu\text{g/kg})$	平均回收率/%	本底值/ $(\mu\text{g/kg})$	测得值/ $(\mu\text{g/kg})$	平均回收率/%
Sc	147	162	75.0	147	165	90.0
Y	282	296	70.0	282	301	95.0
La	536	550	70.0	536	556	100
Ce	977	990	65.0	977	995	90.0
Pr	119	134	75.0	119	137	90.0
Nd	465	481	80.0	465	483	90.0
Sm	90.5	107	82.5	90.5	109	92.5
Eu	25.2	40.6	77.0	25.2	44.1	94.5
Gd	88.4	103	73.0	88.4	107	93.0
Tb	11.2	25.4	71.0	11.2	30.3	95.5
Dy	56.4	71.7	76.5	56.4	74.8	92.0
Ho	9.89	23.4	67.6	9.89	28.6	93.6
Er	26.9	41.3	72.0	26.9	46.5	98.0
Tm	3.23	18.6	76.9	3.23	22.3	95.4
Yb	21	37.1	80.5	21	40.2	96.0
Lu	2.89	17.6	73.6	2.89	22.6	98.6

2.2 同位素选择与干扰消除

在 ICP-MS 分析过程中, 基体效应引起的非质谱干扰和等离子体引入的质谱干扰对检测结果的准确性具有重要影响, 应采取合理的技术手段进行消除。非质谱干扰主要包括样品粘度、雾化效率等引起的信号漂移; 质谱干扰主要包括同量异位素和多原子离子干扰, 如 $^{29}\text{Si}^{16}\text{O}^+$ 、 $^{44}\text{CaH}^+$ 对 ^{45}Sc 的干扰、 $^{88}\text{SrH}^+$ 对 ^{89}Y 的干扰、 $^{99}\text{Ru}^{40}\text{Ar}^+$ 对 ^{139}La 的干扰、 $^{100}\text{Mo}^{40}\text{Ar}^+$ 对 ^{140}Ce 的干扰、 $^{106}\text{Pd}^{40}\text{Ar}^+$ 对 ^{146}Nd 的干扰、 $^{131}\text{Xe}^{16}\text{O}^+$ 对 ^{147}Sm 的干扰、 $^{137}\text{Ba}^{16}\text{O}^+$ 对 ^{153}Eu 的干扰、 $^{117}\text{Sn}^{40}\text{Ar}^+$ 对 ^{157}Gd 的干扰、 $^{119}\text{Sn}^{40}\text{Ar}^+$ 对 ^{159}Tb 、 $^{123}\text{Sb}^{40}\text{Ar}^+$ 对 ^{163}Dy 的干扰、 $^{125}\text{Te}^{40}\text{Ar}^+$ 对 ^{165}Ho 的干扰、 $^{126}\text{Te}^{40}\text{Ar}^+$ 对 ^{166}Er 的干扰、 $^{129}\text{Xe}^{40}\text{Ar}^+$ 对 ^{169}Tm 的干扰、 $^{132}\text{Xe}^{40}\text{Ar}^+$ 对 ^{172}Yb 的干扰、 $^{135}\text{Ba}^{40}\text{Ar}^+$ 对 ^{175}Lu 的干扰等^[29]。为消除非质谱干扰和质谱干扰, 本研究选择 ^{45}Sc 、 ^{89}Y 、 ^{139}La 、 ^{140}Ce 、 ^{141}Pr 、 ^{146}Nd 、 ^{147}Sm 、 ^{153}Eu 、 ^{157}Gd 、 ^{159}Tb 、 ^{163}Dy 、 ^{165}Ho 、 ^{166}Er 、 ^{169}Tm 、 ^{172}Yb 、 ^{175}Lu 为待测同位素; 选择 Rh 和 Re 为内标元素对基体效应引起的信号漂移进行校正; 采用动能歧视模式(kinetic energy discrimination, KED), 以 He 气为碰撞气, 消除可能存在的多原子离子干扰。

2.3 标准曲线与检出限

采用优化好的仪器条件, 对 16 种稀土元素的标准系列浓度进行分析测定, 确定各元素的线性范围、标准曲线回归方程和线性相关系数。对空白溶液连续测定 11 次, 以 3 倍的空白标准偏差计算仪器的检出限, 以 10 倍的空白标

准偏差计算仪器定量限。根据称样量、定容体积, 计算方法的检出限、定量限。各元素的线性范围、标准曲线回归方程、线性相关系数、检出限、定量限见表 2。由表 2 可知, 16 种稀土元素在 0.05~10 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性关系良好, 线性相关系数 $r^2 > 0.999$, 各元素的检出限在 0.045~1.282 $\mu\text{g/kg}$ 之间, 方法灵敏度较高, 满足分析要求。

2.4 加标回收率与精密度

为考察方法的准确度与精密度, 本研究选取 1 批次花椒样品, 根据样品中元素含量的高低, 进行 3 水平 6 平行加标回收实验, 其中 Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd 加标浓度分别为 20、40、80 $\mu\text{g/kg}$; Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 加标浓度分别为 5、10、20 $\mu\text{g/kg}$, 结果见表 3。由表 3 可知, 花椒样品中稀土元素平均加标回收率为 89.7%~107.5%, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 0.2%~4.7%, 方法准确度与精密度良好, 可满足花椒中稀土元素分析要求。

2.5 准确度

本研究选择绿茶标准物质(GBW10052), 在相同的前处理方式和仪器条件下, 平行测定 6 次, 进一步验证方法的准确度, 结果见表 4。结果表明, 绿茶中除 Sc 为不确定值无法准确评估外, 其余各元素含量均在标准物质认定值范围之内, 精密密度为 0.8%~5.5%, 满足分析要求, 方法准确可靠。

表 2 16 种稀土元素的线性范围、相关系数、检出限和定量限

Table 2 Linear range, correlation coefficients, detection limits and quantification limits of 16 kinds of rare earth elements

元素	线性范围/ $(\mu\text{g/L})$	标准曲线回归方程	相关系数(r^2)	检出限/ $(\mu\text{g/kg})$	定量限/ $(\mu\text{g/kg})$
Sc	0.05~10	$Y=23997.2768X+12892.5587$	0.9996	1.282	4.272
Y	0.05~10	$Y=29850.9735X+52.0896$	0.9998	0.177	0.589
La	0.05~10	$Y=32701.1331X+20.9947$	1.0000	0.172	0.571
Ce	0.05~10	$Y=30574.6124X+22.9152$	0.9996	0.299	0.997
Pr	0.05~10	$Y=36337.0343X+19.3230$	1.0000	0.122	0.407
Nd	0.05~10	$Y=6517.8846X+8.9740$	1.0000	0.435	1.450
Sm	0.05~10	$Y=5624.1855X+9.2228$	0.9999	0.197	0.655
Eu	0.05~10	$Y=23129.7734X+4.1705$	0.9996	0.130	0.432
Gd	0.05~10	$Y=8165.9945X+6.0920$	0.9993	0.167	0.556
Tb	0.05~10	$Y=49200.3223X+3.0460$	0.9998	0.061	0.203
Dy	0.05~10	$Y=11646.2948X+3.1279$	0.9997	0.126	0.419
Ho	0.05~10	$Y=45383.9055X+4.9674$	0.9999	0.054	0.179
Er	0.05~10	$Y=14830.2385X+3.0460$	0.9998	0.074	0.248
Tm	0.05~10	$Y=42328.9349X+3.9248$	0.9999	0.053	0.178
Yb	0.05~10	$Y=8651.2797X+3.0460$	0.9999	0.159	0.530
Lu	0.05~10	$Y=34799.4782X+2.0034$	0.9997	0.045	0.150

表 3 花椒样品加标回收率与相对标准偏差($n=6$)
Table 3 Recoveries and relative standard deviations of *Zanthoxylum bungeanum* Maxim. ($n=6$)

元素	本底值 /($\mu\text{g}/\text{kg}$)	加标 1 /($\mu\text{g}/\text{kg}$)	回收率 /%	RSD /%	加标 2/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	回收率 /%	RSD /%	加标 3/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	回收率 /%	RSD /%
Sc	147	20	92.1	1.5	40	101.2	0.2	80	94.7	1.3
Y	282	20	90.7	1.7	40	99.8	3.0	80	93.6	0.9
La	536	20	98.5	0.3	40	93.5	0.5	80	102.0	0.4
Ce	977	20	97.6	2.1	40	102.3	0.7	80	92.2	0.8
Pr	119	20	101.2	3.8	40	97.6	0.6	80	96.7	0.3
Nd	465	20	95.4	0.9	40	93.5	2.8	80	92.1	2.1
Sm	90.5	5	91.3	2.0	10	97.9	1.9	20	97.1	1.8
Eu	25.2	5	94.5	0.4	10	91.7	0.7	20	104.8	0.5
Gd	88.4	5	93.9	1.7	10	90.4	0.7	20	99.0	1.7
Tb	11.2	5	89.7	0.8	10	95.1	1.3	20	92.3	4.7
Dy	56.4	5	106.1	1.1	10	98.6	2.0	20	97.1	0.6
Ho	9.89	5	94.0	0.6	10	107.5	0.9	20	92.6	1.2
Er	26.9	5	103.8	0.9	10	98.8	1.4	20	98.5	0.5
Tm	3.23	5	99.5	3.2	10	93.9	0.8	20	103.7	2.3
Yb	21	5	98.2	0.6	10	99.0	0.2	20	98.0	0.7
Lu	2.89	5	101.1	4.3	10	98.6	3.1	20	102.5	0.7

表 4 绿茶标准物质(GBW10052)测定结果($n=6$)
Table 4 Results of green tea standard reference material
(GBW10052) ($n=6$)

元素	测定值/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	标准值/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	RSD/%
Sc	79.2	(70)	3.1
Y	496	520 \pm 30	1.2
La	521	540 \pm 40	3.4
Ce	810	810 \pm 30	1.7
Pr	90.8	93 \pm 8	1.9
Nd	340	350 \pm 40	0.8
Sm	68.5	66 \pm 10	1.7
Eu	26.9	22 \pm 6	5.2
Gd	72.3	76 \pm 11	2.0
Tb	10.2	11.4 \pm 1.9	2.1
Dy	64.9	65 \pm 7	2.5
Ho	11.8	13 \pm 2	4.9
Er	33.9	37 \pm 6	4.0
Tm	5.05	5.9 \pm 1.1	2.7
Yb	34.6	38 \pm 5	5.1
Lu	6.52	6.6 \pm 0.9	5.5

2.6 实际样品分析

采用建立的方法, 对不同地区 12 批次的花椒样品进行分析, 测定稀土元素含量, 结果见表 5。结果表明, 不同地区花椒样品中稀土元素存在较大差异, 可能与其品种类型、遗传特性、产地环境和种植过程等因素有关^[2]。花椒中 16 种稀土元素均有检出, 其中 Ce、La 含量相对较高, Lu、Tm、Ho 含量相对较低。从品种类别来看, 红花椒中稀土元素含量高于青花椒, 含量差异最大的为 La、Ce、Dy、Tm、Yb 元素, 最高含量与最低含量之间分别相差 20.4 倍、20.7 倍、13.7 倍、18.1 倍和 14.0 倍, Sc 元素差异相对较小, 最高含量与低含量之间相差 1.7 倍。从产地类别来看, 不同地区花椒中稀土元素差别较大, 陕西花椒中稀土元素普遍高于其他地区, 四川花椒中稀土元素普遍低于其他地区。其中陕西花椒中 Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 元素含量较高, 宁夏红花椒中 Sc、La、Ce 元素含量较高, 云南红花椒中 Y、Eu 元素含量较高。贵州青花椒中稀土元素含量普遍低于四川青花椒, 四川青花椒除 Sc 和 Lu 元素含量较低外, 其余元素均高于贵州。

表5 不同地区花椒中稀土元素检测结果($\mu\text{g}/\text{kg}$)
Table 5 Results of rare earth elements in different regions of *Zanthoxylum bungeanum* Maxim. ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

元素	样品 1 陕西 红花椒	样品 2 四川 青花椒	样品 3 四川 青花椒	样品 4 四川 红花椒	样品 5 陕西 红花椒	样品 6 宁夏 红花椒	样品 7 宁夏 红花椒	样品 8 四川 青花椒	样品 9 四川 红花椒	样品 10 云南 红花椒	样品 11 陕西 红花椒	样品 12 贵州 青花椒
Sc	147	122	121	164	179	169	208	127	162	148	183	151
Y	282	38.2	52.7	51.8	81.1	66.1	145	54.9	50.0	331	79.5	28.7
La	536	155	144	148	173.0	1217	281	150	142	806	157	59.6
Ce	977	238	150	276	316	2058	537	159	262	442	283	99.6
Pr	119	15.8	20.4	22.6	37.7	36.5	63.5	21.6	21.5	104	33.9	10.7
Nd	465	59.7	75.2	88.2	148	141	243	79.0	84.0	381	131	39.5
Sm	90.5	10.6	11.8	16.0	27.1	26.9	46.1	12.6	15.1	53.1	24.5	6.97
Eu	25.2	7.55	10.2	6.30	8.61	7.82	14.0	10.3	6.31	28.0	8.74	3.38
Gd	88.4	12.1	13.2	16.2	26.0	34.0	46.4	13.7	15.7	66.6	23.9	7.37
Tb	11.2	1.36	1.57	2.07	3.39	3.24	5.94	1.61	2.02	7.79	3.11	1.07
Dy	56.4	6.19	6.85	9.53	15.1	13.0	28.2	7.35	8.99	35.8	14.4	4.12
Ho	9.89	1.03	1.16	1.57	2.73	2.16	5.00	1.28	1.53	6.97	2.53	0.755
Er	26.9	2.93	3.05	4.89	7.45	6.32	13.6	3.30	4.70	18.1	7.00	2.30
Tm	3.23	0.289	0.330	0.497	0.828	0.694	1.64	0.330	0.454	1.72	0.746	0.178
Yb	21.0	1.90	1.82	3.73	5.63	4.84	10.4	1.90	3.63	8.74	5.39	1.50
Lu	2.89	0.247	0.248	0.580	0.828	0.607	1.48	0.289	0.495	1.27	0.787	0.268

3 结论

本研究建立了微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定花椒中稀土元素含量,方法检出限低,准确度高,样品中稀土元素平均回收率为 89.7%~107.5%,相对标准偏差为 0.2%~4.7%。实际样品分析结果表明,花椒中 16 种稀土元素均有检出,含量范围为 0.178~2058 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。本方法可以为花椒中稀土元素的研究提供数据参考。

参考文献

- 宁坚刚,魏永生. ICP-OES 法分析测定大红袍花椒中的矿质元素[J]. 食品工业科技, 2012, 33(4): 73-75.
NING JG, WEI YS. Determination of mineral elements of *Zanthoxylum bungeanum* Maxim. by the method of ICP-OES [J]. Sci Technol Food Ind, 2012, 33(4): 73-75.
- 吴振,李红,杨勇,等. 基于无机元素的花椒产地溯源和品种聚类分析[J]. 食品科学, 2019, 40(16): 213-219.
WU Z, LI H, YANG Y, et al. Geographical origin traceability and varietal classification of *Zanthoxylum* based on mineral profile [J]. Food Sci, 2019, 40(16): 213-219.
- 原双进. 花椒良种选育及丰产栽培技术研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2007.
YUAN SJ. Breeds and cultivation techniques of *Zanthoxylum bungeanum* [D]. Yangling: Northwest A&F University, 2007.
- 段立珍,汪建飞,邢素芝. 喷施稀土肥对辣椒产量和氮磷钾含量的影响[J]. 土壤通报, 2007, 38(3): 613-615.
DUAN LZ, WANG JF, XING SZ. Effects of rare earth micro fertilizer on hot pepper yield and the content of nitrogen, phosphorus and potassium in the plant [J]. Chin J Soil Sci, 2007, 38(3): 613-615.
- 熊斌,程玉渊,张学伟,等. 稀土肥不同施用方式对烟草品质的影响[J]. 土壤通报, 2019, 50(2): 381-386.
XIONG B, CHENG YY, ZHANG XW, et al. Effects of different application modes of rare earth fertilizer on tobacco quality [J]. Chin J Soil Sci, 2019, 50(2): 381-386.
- 曾海英,王家磊,于玲,等. 电感耦合等离子体质谱法测定猪肝、奶茶和茶叶中 16 种稀土元素[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(17): 6255-6261.
ZENG HY, WANG JL, YU L, et al. Determination of 16 kinds of rare earth elements in pig liver, milk powder and tea by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(17): 6255-6261.
- 魏幼璋. 稀土在农业中应用的生理学基础[J]. 植物营养与肥料学报, 2006, 6(4): 464-470.
WEI YZ. Physiological basis for the application of rare earth in agriculture [J]. Plant Nutr Fert Sci, 2006, 6(4): 464-470.
- 陈祖义,朱旭东. 稀土元素的骨蓄积性、毒性及其对人群健康的潜在危害[J]. 生态与农村环境学报, 2008, 24(1): 88-91.
CHEN ZY, ZHU XD. Accumulation of rare earth elements in bone and its potential hazard to health [J]. J Ecol Rural Environ, 2008, 24(1): 88-91.

- [9] 秦俊法, 陈祥友, 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. Effects of rare earth on human health [J]. Guangdong Trace Elem Sci, 2002, 9(6): 1-17.
- [10] 陈莺燕, 刘文深, 袁鸣, 等. 超富集植物对稀土元素吸收转运解毒与分异的研究进展[J]. 土壤学报, 2019, 56(4): 25-35.
CHEN YY, LIU WS, YUAN M, et al. Research progress on absorption, transportation, detoxification and differentiation of rare earth elements by hyperaccumulators [J]. Acta Pedol Sin, 2019, 56(4): 25-35.
- [11] 章剑扬, 王国庆, 陈利燕, 等. 茶叶中稀土研究进展[J]. 广州化工, 2015, 43(21): 13-15, 33.
ZHANG JY, WANG GQ, CHEN LY, et al. Review of rare earth elements in tea [J]. Guangzhou Chem Ind, 2015, 43(21): 13-15, 33.
- [12] 王纪辉, 陈应福, 侯娜, 等. 源自不同产地青花椒主要特征品质分析[J]. 食品工业, 2018, 39(8): 322-325.
WANG JH, CHEN YF, HOU N, et al. Analysis of main characteristics of *Zanthoxylum schinifolium* Sieb. et Zucc from different areas [J]. Food Ind, 2018, 39(8): 322-325.
- [13] JIE Y, LI SM, HO CT. Chemical composition, sensory properties and application of Sichuan pepper (*Zanthoxylum genus*) [J]. Food Sci Human Well, 2019, 8(2): 115-125.
- [14] ZHANG WL, TAN S, XI WP, et al. Comparison of volatile components in fresh and dried *Zanthoxylum bungeanum* Maxim. [J]. Food Sci Biotechnol, 2019, 28(4): 1083-1092.
- [15] FU L, XIE HL, SHI SY. Multielement analysis of *Zanthoxylum bungeanum* Maxim. essential oil using ICP-MS/MS [J]. Anal Bioanal Chem, 2018, 410(16): 3769-3778.
- [16] 侯娜, 赵莉莉, 魏安智, 等. 不同种质花椒氨基酸组成及营养价值评价[J]. 食品科学, 2017, 38(18): 113-118.
HOU N, ZHAO LL, WEI AZ, et al. Amino acid composition and nutritional quality evaluation of different germplasms of Chinese prickly ash (*Zanthoxylum bungeanum* Maxim.) [J]. Food Sci, 2017, 38(18): 113-118.
- [17] WANG ZM, DING L, LI TC, et al. Improved solvent-free microwave extraction of essential oil from dried *Cuminum cyminum* L. and *Zanthoxylum bungeanum* Maxim. [J]. J Chromatogr A, 2006, 1102(1-2): 11-17.
- [18] HOU XY, LI SS, LUO QY, et al. Discovery and identification of antimicrobial peptides in Sichuan pepper (*Zanthoxylum bungeanum* Maxim.) seeds by peptidomics and bioinformatics [J]. Appl Microbiol Biot, 2019, 103(5): 2217-2228.
- [19] YANG LC, LI R, TAN J, et al. Polyphenolics composition of the leaves of *Zanthoxylum bungeanum* Maxim. grown in Hebei, China, and their radical scavenging activities [J]. J Agric Food Chem, 2013, 61(8): 1772-1778.
- [20] HIROKAWA Y, NHEU T, GRIMM K, et al. Sichuan pepper extracts block the PAK1/Cyclin D1 pathway and the growth of NF1-deficient cancer xenograft in mice [J]. Cancer Biol Ther, 2006, 5(3): 305-309.
- [21] CHEN JH, ZHANG T, ZHANG QB, et al. Isobutylhydroxymides from Sichuan pepper and their protective activity on PC12 cells damaged by corticosterone [J]. J Agric Food Chem, 2018, 66(13): 3408-3416.
- [22] FENG SJ, YANG TX, LI X, et al. Genetic relationships of Chinese prickly ash as revealed by ISSR markers [J]. Biologia, 2015, 70(1): 45-51.
- [23] YANG FX, SU YQ, LI XH, et al. Studies on the preparation of biodiesel from *Zanthoxylum bungeanum* Maxim. seed oil [J]. J Agric Food Chem, 2008, 56(17): 7891-7896.
- [24] 曾超, 陆建平, 薛敏华, 等. 氢化物发生-原子荧光光谱法间接测定中草药中的稀土元素[J]. 光谱与光谱学分析, 2014, 34(7): 1959-1962.
ZENG C, LU JP, XUE MH, et al. Indirect determination of rare earth elements in Chinese herbal medicines by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry [J]. Spectrosc Spect Anal, 2014, 34(7): 1959-1962.
- [25] FERNANDO S, LORENA CP, MARIA LMSB, et al. Determination of some rare earth elements by EDXRF and artificial neural networks [J]. X-Ray Spectrom, 2003, 32(6): 423-427.
- [26] ZHANG N, HUANG CZ, HU B. ICP-AES determination of trace rare elements in environmental and food samples by on-line separation and preconcentration with acetylacetone-modified silica gel using microcolumn [J]. Anal Sci, 2007, 23(8): 997-1002.
- [27] SANTOS VS, NARDINI V, CUNHA LC, et al. Identification of species of the Euterpe genus by rare earth elements using inductively coupled plasma mass spectrometry and linear discriminant analysis [J]. Food Chem, 2014, 153: 334-339.
- [28] LI Y, YANG JL, JIANG Y. Trace rare earth element detection in food and agricultural products based on flow injection walnut shell packed microcolumn preconcentration coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. J Agric Food Chem, 2012, 60(12): 3033-3041.
- [29] 姚春毅, 唐录华, 高文惠, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定鲜奶、酸奶和奶粉中稀土元素[J]. 食品工业科技, 2020, 41(11): 279-286.
YAO CY, TANG LH, GAO WH, et al. Determination of rare earth elements in fresh milk, yogurt and milk powder by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Sci Technol Food Ind, 2020, 41(11): 279-286.

(责任编辑: 韩晓红 于梦娇)

作者简介



郭利攀, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品与农产品质量安全检测。
E-mail: 715378484@qq.com