

电感耦合等离子体质谱法分析不同产地大米中多种矿物元素

李文冰¹, 张奇², 张振都², 牟金明^{1*}, 宋志峰^{2*}

(1. 吉林农业大学农学院, 长春 130118; 2. 吉林省农业科学院农业质量标准与检测技术研究所, 长春 130033)

摘要:建立了一种电热湿法消解、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定大米中14种矿物元素的方法。经方法学考察,方法准确度和精密度符合国家标准要求;14种矿物元素在定量限至10 000 μg/L范围内线性关系良好($r > 0.999$),检出限为0.002~1 mg/kg,灵敏度高;利用建立的方法对产自吉林省吉林市等6个地区、18个水稻品种、64份大米样品中的K等14种矿物元素含量进行了测定,并对糙米、精米中矿物元素含量及产地差异性进行了比较分析。结果表明,人体必需的营养元素K、Ca、Mg和Mn在糙米中的含量明显高于精米;Al、Na、Cu、Zn、Se和Fe元素等在糙米含量略高于精米或相当;重金属元素As、Cr、Cd和Pb在糙米和精米中的含量差异性不显著;不同产地糙米和精米中K、Ca、Mg、Al、Se和Cd元素含量差异性均较小;不同产地糙米中Zn、Pb和Fe元素差异性较小;不同产地精米中Mn和As元素差异性较小,而在糙米中两种元素差异性较大;糙米和精米中Na、Cu和Cr元素差异性都较大。

关键词:电热湿法消解;电感耦合等离子体质谱法;大米;矿物元素;差异性

中图分类号:O657.63;TS210.7 文献标识码:A

文章编号:2096-5877(2020)06-0129-06

Analysis of Multiple Mineral Elements in Rice from Different Origins by ICP-MS

LI Wenbing¹, ZHANG Qi², ZHANG Zhendu², MU Jinming^{1*}, SONG Zhifeng^{2*}

(1. College of Agronomy, Jilin Agricultural University, Changchun 130118; 2. Institute of Agricultural Quality Standard and Testing Technology, Jilin Academy of Agricultural Sciences, Changchun 130033, China)

Abstract: Setting up a measurement procedure based on electro thermal wet digestion and ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) to determine 14 mineral elements of rice. Verified by methodology, the accuracy and precision of our method are up to national standards. The linear relationship for 14 mineral elements which concentrations are limit of quantitation to 10 000 μg/L are good, and the detection limits are 0.002~1 mg/kg, high sensitivity. Making 64 rice samples from those rice which collected from 18 species of rice in 6 areas in Jilin city, Jilin province, then determined 14 mineral elements of those rice samples by established method, the mineral element contents and differences of polished rice and brown rice from different origins were compared. Analysis showed that the contents of K, Ca, Mg, Mn which are essential for human health in the brown rice are higher than those in the polished rice. The contents of Al, Na, Cu, Zn, Se, Fe in the brown rice are little higher than polished rice. There were no significant differences between the brown rice and the polished rice in the contents of As, Cr, Cd, Pb which are heavy mental elements. There was a little difference between the brown rice and the polished rice from different origins in the contents of K, Ca, Mg, Al, Se, Cd. There was a little difference between the brown rice from different origins in the contents of Zn, Pb, Fe. There was a little difference between the polished rice from different origins in the contents of Mn, As, the differences between the two elements in brown rice are great. There was a great significant difference between the brown rice and the polished rice from different origins in the contents of Na, Cu, Cr.

Key words: Electrothermal wet digestion; ICP-MS; Rice; Mineral elements; Diversity

收稿日期:2019-01-20

基金项目:吉林省农业科技创新工程自由创新项目(CXGC2017ZY037)

作者简介:李文冰(1995-),女,在读硕士,研究方向:作物栽培学。

通讯作者:牟金明,男,博士,副教授,E-mail: mu2528@163.com

宋志峰,男,硕士,副研究员,E-mail: mhsr@sina.com

矿物元素常用的检测方法有原子吸收光谱法(AAS)^[1-2]、原子荧光光谱法(AFS)^[3-4]、分光光度法(SP)^[5-6]、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)^[7-9]和电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[10-11]等。其中,AAS法是矿物元素常用的测定方法,具有检出限低、选择性好、分析速度快等优点,但其最大的不足在于测定不同元素需要更换光源,且精密度较低,易受干扰^[12];AFS法的分析元素有限,通常用于砷和汞等挥发性元素的测定;SP法操作步骤繁琐,分析周期长^[13]。以上几种方法均不能满足多种元素的同时测定,并对于某些元素的检出限也不够理想。ICP-AES法虽具有高灵敏度和较宽的线性范围,但光谱的干扰复杂^[14],对于低含量的元素测定及检出结果难以满足分析需求。ICP-MS是近年迅速发展起来的矿物元素检测技术,具有准确度高、精密度好、检出限低、动态线性范围宽、抗干扰能力强且可多元素同时测定等优点^[15-16]。

我国是世界上最大的稻谷生产国和消费国^[17],全国约有三分之二的人口以大米为主食^[18]。大米因加工精度的不同又分为糙米和精米,精米由于经过了更加精细的打磨、抛光^[6],外表看起来更为美观,口感也更加细腻,因此更受消费者欢迎。但是稻米中营养成分并不均匀,在加工过程中存在于外层的营养物质极易流失,糙米与精米相比,较高程度地实现了稻米营养元素的保留,近些年来糙米的营养价值研究受到越来越多的关注^[19-24]。本研究利用ICP-MS技术对产自吉林省不同地区的糙米和精米中14种矿物元素含量进行了测定并对两者的差异性进行了比较分析,以期为水稻的品质育种以及大米的营养品质评价提供科学依据。

1 材料与方 法

1.1 仪器与试剂

7500cx型电感耦合等离子体质谱仪,美国 Ag-

ilent公司;XSE105DU型电子分析天平(感量 ± 0.1 mg),瑞士Mettler-Toledo公司;DigiBlock ED54型电热消解仪,北京莱伯泰科有限公司;Milli.Q超纯水处理系统,美国Millipore公司。

硝酸(电子纯),北京化学试剂研究所;Al、As、Ca、Cr、Cd、Cu、Fe、K、Mg、Pb、Mn、Na、Se、Zn等元素浓度为100 mg/L的混合标准溶液,加拿大Seigniory公司;Li、Y、Tl元素浓度为1 μ g/L的质谱调谐液,美国Agilent公司;Sc、In、Bi元素浓度为50 μ g/L的P/A factor调谐液,美国Agilent公司;氦气和氩气(纯度 $>99.999\%$);超纯水(≥ 18.2 M Ω);大米标准物质(GBW10010),北京坛墨质检科技有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 样品制备与保存

将稻谷分别加工成符合GB 1354-2009《大米》^[20]中一级加工精度的精米和四级加工精度的糙米。将糙米和精米样品经高速粉碎机粉碎(5.5),全部通过0.25 mm尼龙筛、混匀,置于玻璃或塑料器皿中避光、密闭保存。

1.2.2 样品消解

称取研磨后的试样0.500 0 g于高硼硅玻璃消解管中,加入10 mL硝酸,加盖,静置过夜。消解管置于电热消解仪中,升温至110 $^{\circ}$ C,保持1 h,继续升温至160 $^{\circ}$ C,保持3 h,取下盖子,继续升温至170 $^{\circ}$ C,赶酸至近干,取出消解管冷却至室温,使用超纯水定容至25 mL,取上清液待测。同时做空白试验。

1.2.3 ICP-MS参数设定

使用质谱调谐液对ICP-MS进行调谐优化,在氦气模式下,通过调整RF功率和采样深度等参数,使具有不同质量数元素的灵敏度达到规定要求,本实验ICP-MS各参数设定范围参见表1。使用P/A factor调谐液对仪器进行数模转换调谐,保证仪器具有较宽的线性范围。

表1 ICP-MS参数设定

参 数	RF 功率 (W)	采样深度 (mm)	载气流速 (L/min)	补偿气流速 (L/min)	氦气流速 (L/min)	蠕动泵转速 (r/min)	雾化室 温度($^{\circ}$ C)
设定值	1 300 ~ 1 500	6 ~ 9	6.0 ~ 10.0	0.4 ~ 0.6	4 ~ 5	0.1	2

注:本参数设定值为参考值,实际工作中应根据不同型号仪器进行调整

1.2.4 标准曲线绘制

根据样品中各元素的含量范围,配制14种元素的系列混合标准工作液。按照浓度由低至高的

顺序依次测定系列混合标准工作液,以各元素的浓度为横坐标,响应值为纵坐标,绘制标准工作曲线。各元素标准曲线的线性相关系数 r 应大于

等于0.999。

1.2.5 样品测定

在与混合标准工作液相同的测定条件下,测定1.2.2得到的消解液中待测元素的响应值,根据标准工作曲线工作站自动计算消解液中待测元素的浓度,再根据样品质量、定容体积等计算出14种元素在样品中的含量,采用外标法定量。

2 结果与分析

2.1 准确度和精密度

以国家标准物质大米(GBW10010)作为参考对象,考察方法的准确度,结果如表2所示。使用本实验方法测定14种元素的含量均在标准范围内,说明方法准确可靠;6次平行测定大米标准物

表2 方法的准确度和精密度考察

元素	测定结果(mg/kg)							标准范围 (mg/kg)	RSD(n=6) (%)
	1	2	3	4	5	6	平均值		
K	1 402.36	1 356.53	1 389.63	1 396.96	1 420.36	1 376.75	1 390.43	1 380±70	1.58
Na	23.56	26.25	25.36	26.32	25.36	24.26	25.19	25±8	4.34
Ca	110.63	109.36	106.36	119.53	114.36	116.85	112.85	110±10	4.38
Mg	396.89	409.32	406.36	431.74	410.76	420.36	412.57	410±60	2.92
Fe	8.33	7.96	8.46	8.37	8.54	8.02	8.28	7.6±1.9	2.87
Zn	22.66	23.66	24.66	24.37	24.33	23.57	23.87	23±2	3.07
Mn	17.37	16.37	16.33	16.26	16.23	17.35	16.65	17±1	3.33
Cu	4.56	4.87	5.12	5.13	4.79	5.02	4.91	4.9±0.3	4.48
Al	365.36	359.65	386.36	396.48	385.46	410.23	383.92	390±40	4.93
Se	0.059 6	0.062 4	0.065 3	0.060 2	0.065 3	0.061 2	0.062 4	0.061±0.015	3.98
As	0.103	0.098 9	0.102	0.098 7	0.110	0.103	0.103	0.102±0.008	3.89
Pb	0.079 6	0.082 6	0.086 6	0.084 5	0.086 5	0.085 7	0.084 3	0.08±0.03	3.25
Cd	0.088 5	0.089 6	0.086 6	0.095 6	0.088 3	0.093 7	0.090 4	0.087±0.005	3.86
Cr	0.089 6	0.088 7	0.090 3	0.090 5	0.089 9	0.089 9	0.089 8	0.09	0.70

质中14种元素的相对标准偏差(RSD)均小于5%,符合GB/T 27404-2008《实验室质量控制规范 食品理化检测》^[21]的要求,说明方法的精密度高。

2.2 线性范围和检出限

配制以各元素定量限为起点,最高浓度为10 000 μg/L的14种元素混合标准溶液,按照1.2.3

仪器条件测定,考察方法的线性范围,如表3所示。各元素的相关系数均大于0.999,说明各元素在定量限至10 000 μg/L浓度范围内线性关系良好;除不加样品外,按照1.2.2的方法平行制备20份试剂空白上机测定,按照GB/T 27404-2008《实验室质量控制规范 食品理化检测》^[21]的规定测定

表3 各元素线性范围内相关系数和方法检出限

元素	线性范围(mg/L)	相关系数(r)	混合标准工作曲线浓度范围(mg/L)	方法检出限
K	2~10 000	0.999 5	2~10 000	0.5
Na	2~10 000	0.999 9	2~5 000	0.5
Ca	2~10 000	0.999 9	2~1 000	0.5
Mg	2~10 000	0.999 8	2~10 000	0.5
Fe	2~10 000	0.999 6	2~1 000	0.5
Al	0.5~10 000	0.999 9	0.5~1 000	0.2
Mn	0.2~10 000	0.999 4	0.2~1 000	0.05
Cu	0.1~10 000	0.999 7	0.1~100	0.02
Zn	1~10 000	0.999 7	1~1 000	0.2
Se	0.02~10 000	0.999 9	0.02~10	0.005
As	0.02~10 000	0.999 9	0.02~10	0.005
Pb	0.1~10 000	0.999 9	0.1~10	0.01
Cd	0.01~10 000	1.000 0	0.01~10	0.002
Cr	0.1~10 000	0.999 9	0.1~100	0.02

方法检出限(见表3),14种元素的检出限范围为0.002~0.500 mg/kg,表明方法灵敏度高。

2.3 精米和糙米元素含量差异性比较分析

将产自吉林省吉林市、舒兰市、九台区、德惠市、永吉县和和龙市等6个产地的18个品种、32份水稻样品制备成精米和糙米。按照1.2的实验方法测定样品中Al、As、Ca、Cr、Cd、Cu、Fe、K、Mg、Pb、Mn、Na、Se、Zn等14种矿物元素含量,各元素的含量范围、平均值和变异系数统计结果见表4。

结果表明,对人体有益的元素中K、Ca、Mg和Mn等4种元素在糙米中的含量明显高于精米,尤其是Mg、K、Mn三种元素含量平均值差异较大,糙米中含量约为精米中含量的5、4和3倍,Al、Na、Cu在糙米含量略高于精米,但差异不显著,Zn、Se和Fe元素在糙米和精米中含量差异不显著;对人体有害的重金属元素As、Cr、Cd和Pb在糙米和精米中的含量差异不显著。

表4 精米、糙米中14种矿物元素含量统计分析

元素	样品类型	含量范围 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)	变异系数 (%)	元素	样品类型	含量范围 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)	变异系数 (%)
K	精米	230.28 ~ 492.91	376.32	18.43	Zn	精米	0.88 ~ 20.23	11.23	97.08
	糙米	1 308.12 ~ 1 781.97	1 529.15	7.05		糙米	9.68 ~ 18.21	13.43	14.17
Na	精米	12.64 ~ 39.50	19.67	33.69	Mn	精米	3.67 ~ 12.7	8.28	26.73
	糙米	16.45 ~ 39.34	25.98	21.29		糙米	11.87 ~ 41.21	25.98	31.68
Ca	精米	7.19 ~ 15.94	11.24	19.64	Se	精米	0.007 ~ 0.287	0.053	114.19
	糙米	20.16 ~ 35.95	25.07	13.46		糙米	0.013 ~ 0.352	0.062	126.63
Mg	精米	35.71 ~ 283.62	92.55	76.21	As	精米	0.051 ~ 0.246	0.11	38.52
	糙米	256.79 ~ 617.64	452.22	16.24		糙米	0.066 ~ 0.338	0.9	41.31
Al	精米	0.96 ~ 3.20	1.73	36.17	Pb	精米	0.015 ~ 0.096	0.046	47.09
	糙米	2.05 ~ 8.63	3.70	38.61		糙米	0.018 ~ 0.068	0.028	37.15
Cu	精米	0.61 ~ 1.65	1.17	21.33	Cd	精米	0.003 ~ 0.135 4	0.017	146.76
	糙米	0.97 ~ 2.11	1.48	20.36		糙米	0.002 6 ~ 0.208	0.020	190.02
Fe	精米	2.15 ~ -23.04	8.18	75.67	Cr	精米	0.33 ~ 0.73	0.48	18.57
	糙米	4.84 ~ 9.51	5.96	17.09		糙米	0.47 ~ 0.95	0.62	16.64

2.4 糙米和精米中14种矿物元素产地差异性分析

对产自吉林省吉林市、舒兰市、九台区、德惠市、永吉县和和龙市等6个产地18个水稻品种、各32份精米和糙米样品中14种矿物元素含量进行回归分析,结果见图1~图14。从图中可以看出,排除个别异常值后,不同产地糙米和精米中元素K、Ca、Mg、Al、Se和Cd含量差异性均较小;

不同产地糙米中Zn、Pb和Fe元素差异性较小,而在精米中这三种元素的差异性较大;不同产地精米中Mn和As元素差异性较小,而在糙米中两种元素差异性较大;糙米和精米中Na、Cu和Cr元素差异性都较大。对于糙米和精米中差异性较大的元素能否作为不同产地大米溯源的指标有待进一步研究验证。

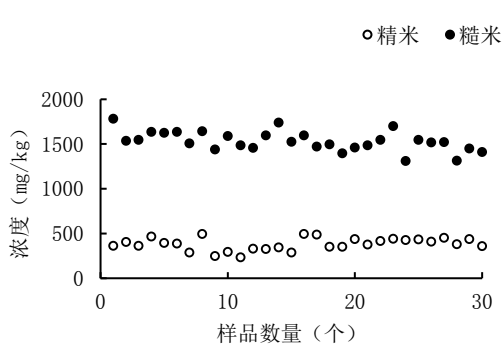


图1 不同产地糙米和精米中K元素含量回归分析

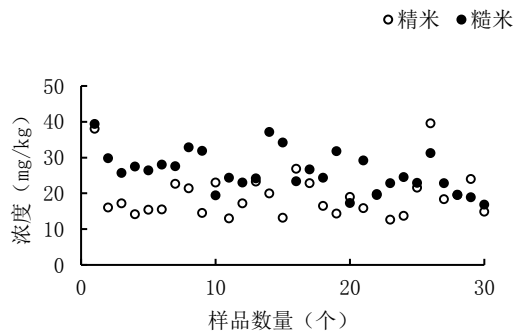


图2 不同产地糙米和精米中Na元素含量回归分析

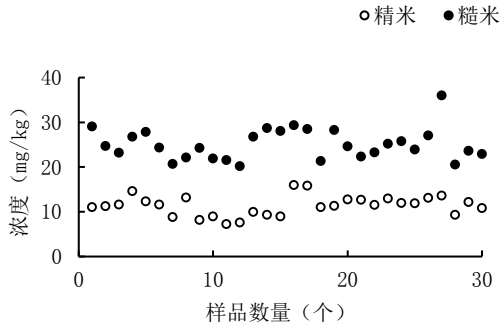


图3 不同产地糙米和精米中Ca元素含量回归分析

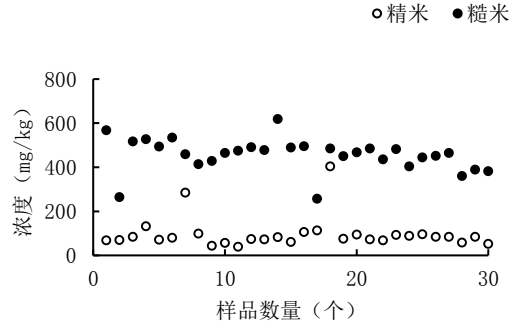


图4 不同产地糙米和精米中Mg元素含量回归分析

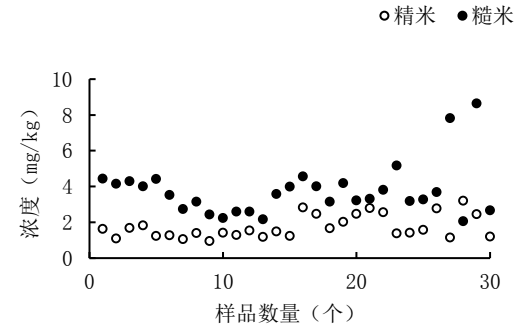


图5 不同产地糙米和精米中Al元素含量回归分析

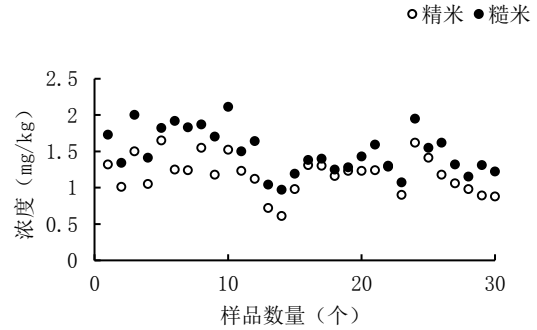


图6 不同产地糙米和精米中Cu元素含量回归分析

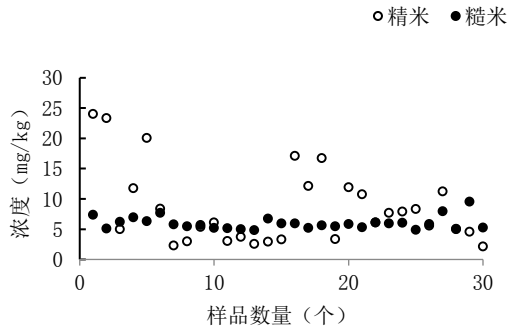


图7 不同产地糙米和精米中Fe元素含量回归分析

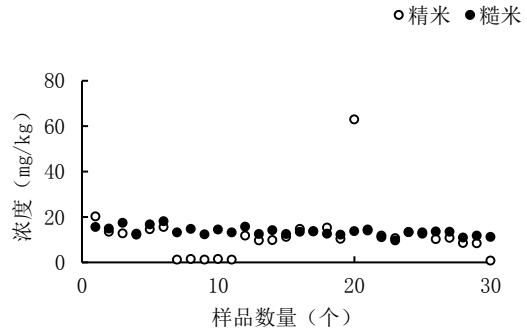


图8 不同产地糙米和精米中Zn元素含量回归分析

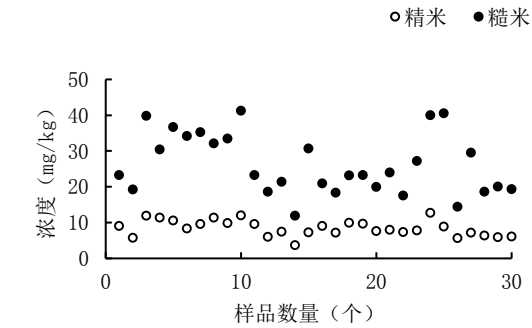


图9 不同产地糙米和精米中Mn元素含量回归分析

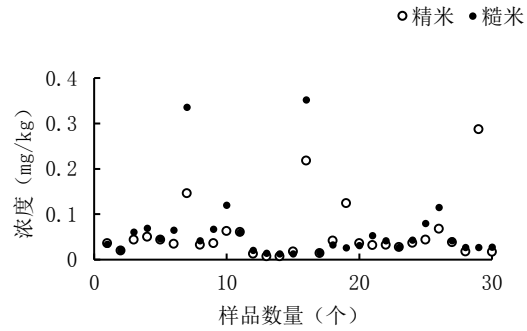


图10 不同产地糙米和精米中Se元素含量回归分析

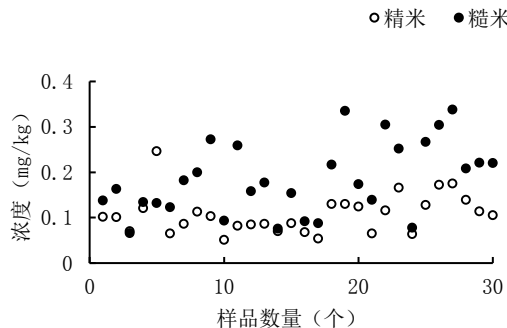


图11 不同产地糙米和精米中As元素含量回归分析

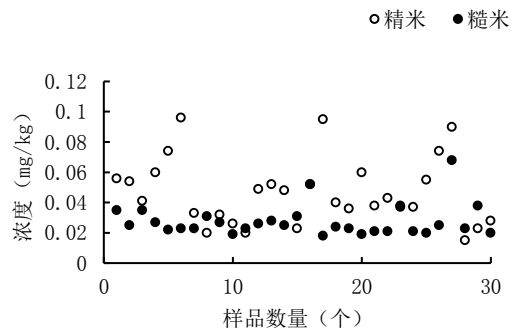


图12 不同产地糙米和精米中Pb元素含量回归分析

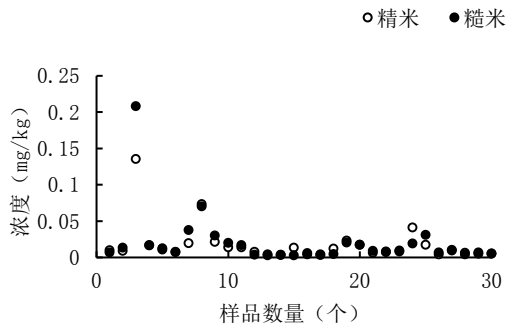


图13 不同产地糙米和精米中Cd元素含量回归分析

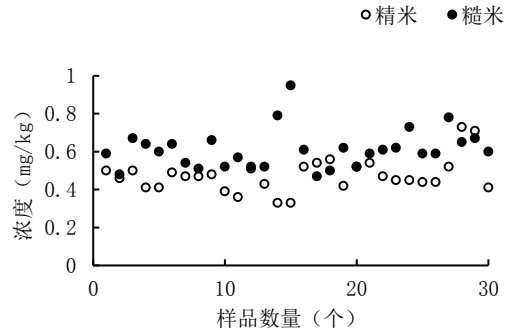


图14 不同产地糙米和精米中Cr元素含量回归分析

3 结论

通过方法学考察所建立的利用电热湿法消解、ICP-MS测定大米中14种矿物元素方法准确度、精密度和灵敏度高,线性范围宽,适合于糙米和精米中矿物元素的测定。

利用建立的方法对产自吉林省吉林市等6个地区、18个水稻品种的糙米和精米中14种矿物元素的分析结果表明,人体必需的营养元素K、Ca、Mg和Mn在糙米中的含量明显高于精米;Al、Na、Cu、Zn、Se和Fe元素等在糙米含量略高于精米或相当;重金属元素As、Cr、Cd和Pb在糙米和精米中的含量差异性不显著。

不同产地糙米和精米中元素K、Ca、Mg、Al、Se和Cd含量差异性均较小;不同产地糙米中Zn、Pb和Fe元素差异性较小;不同产地精米中Mn和As元素差异性较大;糙米和精米中Na、Cu和Cr元素差异性都较大。

参考文献:

[1] 温圣平, 向国强, 王瑞丽, 等. 浊点萃取-火焰原子吸收光谱法测定大米样品中的痕量镉[J]. 河南工业大学学报(自然科学版), 2010, 31(2): 66-70.

[2] 方炳华. 浊点萃取-石墨炉原子吸收光谱法测定环境水样中痕量铬和总铬[J]. 浙江师范大学学报(自然科学版), 2008, 31(4): 437-440.

[3] 关尔渤, 肖 驰. 双道原子荧光光度计检测食品中汞元素的方法研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2013, 4(4): 1152-1154.

[4] 杨 飞, 石 磊, 曹登云. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定杏仁中的微量元素硒[J]. 光谱实验室, 2012, 29(5): 3034-3037.

[5] 金洪洙, 张晓霞, 刘东方, 等. 浊点萃取-分光光度法测定水中痕量六价铬[J]. 环境检测与技术, 2009, 21(4): 51-53.

[6] 俞凌云, 董 伟, 温演庆, 等. 浓缩柱富集-流动注射分光光度法测定食品接触材料中的微量铅[J]. 食品安全质量检测

学报, 2013, 4(4): 1033-1038.

[7] 刘 静. ICP-AES测试白云岩中的钙镁[J]. 世界有色金属, 2018(18): 242-244.

[8] 梁凤珍. ICP-MS法快速测定饲料级磷酸氢钙中钙含量[J]. 质量与检测, 2018(11): 50-52.

[9] 胡家勇, 周陶鸿, 尹思睿, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定食品中二氧化硅研究[J]. 中国粮油学报, 2018(6): 98-103.

[10] 江 波, 黄建华. 应用ICP-MS/MS准确测定紫苏籽油中的重金属元素[J]. 中国粮油学报, 2018(10): 37-42.

[11] 刘 慧, 袁晓美, 王莉莉. 电感耦合等离子体质谱法测定大米及粗粮中14种金属元素[J]. 检验检测, 2018(5): 49-52.

[12] 周学忠, 李坦平, 聂西度, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定石油焦中18种金属元素[J]. 冶金分析, 2015, 35(4): 8-12.

[13] 颜 敏, 刘园园, 黄海萍, 等. ICP-MS法测定药用玻璃容器中13种金属元素的浸出量[J]. 药物分析杂志, 2016, 36(1): 133-137.

[14] 甘 杰, 许 晶, 罗岳平, 等. ICP-MS法同时测定地表水中18种金属元素[J]. 环境监测管理与技术, 2010, 22(5): 36-38.

[15] 黄建权, 胡 欣, 张君仁, 等. ICP-MS技术在药物分析中的应用[J]. 中国药房, 2006, 17(8): 624.

[16] 党 瑞, 唐思思, 朱金峰, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定血浆中21种金属元素的样品前处理方法比较[J]. 现代预防医学, 2015, 42(4): 678-688.

[17] 马 涛, 司维雨. 糙米食品加工技术[J]. 安徽农业科学, 2009, 37(31): 15620-15623.

[18] 齐琳琳, 于 亮, 于 勇. 糙米的营养价值及其加工技术研究进展[J]. 中国食物与营养, 2015, 21(3): 68-71.

[19] 王瑞元. 大力推进全谷全营养健康食品的发展[J]. 现代面粉工业, 2011, 25(4): 1-3.

[20] GB 1354-2009, 大米[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.

[21] GB/T 27404-2008, 实验室质量控制规范 食品理化检测[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.

[22] 蒋 毅, 罗盛国, 吴振雨, 等. 不同种植方式对寒地水稻氮积累与产量的影响[J]. 吉林农业科学, 2015, 40(2): 34-37.

[23] 张云飞. 吉林省主要农产品国际竞争力的提升策略研究[J]. 吉林农业科学, 2015, 40(5): 104-107.

[24] 陈娉婷, 官 波, 沈祥成, 等. 大数据时代开放式农业信息知识库构建研究[J]. 东北农业科学, 2018, 43(5): 60-64.

(责任编辑:王丝语)