

京西稻糙米及精米中9种微量矿物质元素含量对比分析

孙开奇, 沙博郁, 张楠, 赵榕*

(北京市疾病预防控制中心, 北京市预防医学研究中心, 北京 100013)

摘要: 目的 比较京西稻糙米和精米中9种微量矿物质元素的含量差异。**方法** 20份京西稻稻谷样品脱壳而成的糙米和进一步加工得到的精米经微波消解法前处理后, 由电感耦合等离子体发射光谱法测定样品中钙、铜、铁、钾、镁、锰、钠、磷、锌9种微量矿物质元素的含量, 并对数据进行分析。**结果** 分析20份样品各元素的平均含量, 糙米中的镁、磷、钾、锰、钙、钠、铁、锌、铜元素含量分别是精米的174.5%、147.1%、143.0%、138.2%、115.7%、113.2%、106.7%、96.6%、95.8%。**结论** 京西稻糙米中镁、磷、钾、锰的含量远高于精米, 糙米中钙、钠、铁的含量略高于精米, 而糙米中锌和铜的含量略低于精米。

关键词: 京西稻; 糙米; 精米; 矿物质元素; 电感耦合等离子体发射光谱法

Comparative analysis of 9 trace mineral elements in brown rice and polished rice of Jingxi rice

SUN Kai-Qi, SHA Bo-Yu, ZHANG Nan, ZHAO Rong*

(Beijing Center for Disease Control and Prevention, Beijing Center for Preventive Medicine Research, Beijing 100013, China)

ABSTRACT: Objective To compare of the content of 9 trace mineral elements in brown rice and polished rice of Jingxi rice. **Methods** After 20 samples of Jingxi rice were dehulled, brown rice and polished rice obtained by further processing were pre-treated by microwave digestion method. The content of calcium, copper, iron, potassium, magnesium, manganese, sodium, phosphorus and zinc in the samples was determined by inductively coupled plasma emission spectrometry and the data was analyzed. **Results** The average content of each element in 20 samples was analyzed. The elements of magnesium, phosphorus, potassium, manganese, calcium, sodium, iron, zinc and copper in brown rice were 174.5%, 147.1%, 143.0%, 138.2%, 115.7%, 113.2%, 106.7%, 96.6% and 95.8% of white rice, respectively. **Conclusion** The content of magnesium, phosphorus, potassium and manganese in Jingxi rice brown rice is much higher than that of polished rice. The content of calcium, sodium and iron in brown rice is slightly higher than that of polished rice, while the content of zinc and copper in brown rice is slightly lower than that of polished rice.

KEY WORDS: Jingxi rice; brown rice; polished rice; mineral elements; inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

*通信作者: 赵榕, 主任技师, 主要研究方向为食品理化检验。E-mail: bjcdctg@163.com

*Corresponding author: ZHAO Rong, Senior Technologist, Beijing Center for Disease Prevention and Control/Beijing Center for Preventive Medicine Research, No.16, Hepingli, East District, Beijing 100013, China. E-mail: bjcdctg@163.com

0 引言

京西稻是北京地区特有稻种,前身是清朝历经康熙乾三代皇帝育种推广形成的京西御稻,经过解放后的不断改良品种形成了现在的京西稻^[1],有越富、上香 1 号、胭脂稻等数个品种。2015 年京西稻通过了农业部农产品地理标志登记保护认证^[2]。京西稻原分布在海淀玉泉山水系流域,截至目前玉东园、海淀公园、苏家坨镇柳林村、上庄镇的西马坊村、东马坊村、上庄村、常乐村等约有 1800 余亩京西稻。此外,房山区也有部分种植。

稻谷是我国最重要的粮食作物之一,稻谷脱壳剥去粗糠得到的糙米中含有丰富的人体所需微量矿物质元素,糙米再度深加工碾去米糠,在此过程中皮层及胚逐步脱落,部分微量矿物质元素损失,得到市场常见的精米^[3]。由于精米的口感及视觉色泽优于糙米,因此人们食用精米的数量远大于糙米^[4],在制备精米的过程中可能会有营养物质的流失,而目前关于京西水稻糙米与精米之间微量矿物质的对比研究相对较少。

目前微量矿物质元素的检测方法主要有:原子吸收法^[5-6]、电感耦合等离子体发射光谱法(inductively coupled plasma optical emission spectrometry, ICP-OES)^[7-9]及电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)^[10-13]。原子吸收法只能逐个元素测定,操作复杂、线性范围窄。ICP-MS 虽然可以多元素同时测定,但仪器购买及维护成本高,更适用于测定痕量元素。ICP-OES 在具有多元素同时测定的优势下仪器成本低、操作简便快速、测定微量元素灵敏度高、线性范围宽等优点。

鉴于此,本研究采用微波消解电感耦合等离子体发射光谱法检测分析了京郊京西稻不同种植区不同品种共 20 份稻谷样本脱壳而成的糙米及精米中 9 种微量矿物质元素,为京西稻糙米及精米的营养价值评价提供了参考依据。

1 材料与方 法

1.1 实验仪器

ICPE-9000 型电感耦合等离子体发射光谱仪(日本岛津公司); MARS 5 微波消解仪(美国 CEM 公司); Milli-Q Elix 5 超低元素型超纯水系统(美国 Millipore 公司); BS 323 S 电子天平(精度为 1 mg,德国 Sartorius 公司)。

1.2 试剂与材料

硝酸(BV-III级,北京化学试剂研究所);过氧化氢(30%,国药集团有限公司)。

铜、锰、铁、锌、钙、镁、钾、钠、磷标准溶液(浓度均为 1000 μg/mL,中国计量科学研究院标准物质中心)。

使用时以 3%的 HNO₃ (V/V)稀释配制成各金属元素的混合标准溶液系列。

从北京海淀、房山种植京西稻的基地或村庄采集不同品种的京西稻稻谷共 20 份,每份约 2000 g,品种及产地信息见表 1。稻谷经脱壳加工后成为糙米样品,糙米再度深加工碾去米糠得到精米样品。糙米和精米样品采用“四分法”缩分后,用超纯水洗净,烘干,研碎,过 80 目筛后装在样品袋放入干燥器中备用。

表 1 京西稻品种及产地

Table 1 Rice varieties and producing areas of Jingxi rice

编号	品种	产地	编号	品种	产地
1	美丰稻 669	房山	11	NF	海淀
2	岳光	房山	12	越富	海淀
3	越富	房山	13	NF	海淀
4	尚香	房山	14	上香 1 号	海淀
5	京西	房山	15	越富	海淀
6	美丰稻 669	房山	16	上香 1 号	海淀
7	农大 28	房山	17	胭脂稻	海淀
8	美丰稻 669	房山	18	越富	海淀
9	上香 1 号	海淀	19	越富	海淀
10	上香 1 号	海淀	20	越富	海淀

1.3 样品前处理

称取 1 g 样品置于聚四氟乙烯微波消解罐中,加入浓硝酸 6.0 mL,样品在酸中混匀静置一夜后安装好消解罐放入微波消解仪,按照优化后的消解程序进行样品消解处理,消解程序见表 2。消解程序结束后静置到室温,取出消解罐赶酸后将溶液全部转移入 10 mL 容量瓶中,用超纯水定容待测,同时做空白实验。所有实验用玻璃器皿均在 20% HNO₃ 中浸泡 48 h 以上,用纯水清洗后晾干。

表 2 微波消解程序

Table 2 Microwave digestion procedure

步骤	控制温度/°C	升温时间/min	恒温时间/min
1	120	5	5
2	150	5	10
3	190	5	20

1.4 仪器工作参数

对 ICP-OES 所有仪器参数及工作条件进行最佳化选择,具体参数列于表 3 中。

表 3 ICP-OES 工作参数
Table 3 Working parameters of ICP-OES

工作参数	设定值
炬管类型	标准炬管
观测方向	轴向
高频功率	1.20 kW
等离子体气流速	14.0 L/min
载气流速	0.7 L/min
辅助气流速	1.2 L/min
曝光时间	30 s

2 结果与分析

2.1 分析谱线、线性范围、线性方程及相关系数

选取待测元素的所有特征谱线, 综合分析谱线轮

廓、灵敏度、光谱干扰、背景干扰等情况, 确定最终定量用谱线, 见表 4。混标溶液在表 3 的仪器条件下进行测试, 待测元素定量谱线、线性范围、线性方程及相关系数见表 4。

2.2 检出限及定量限

与样品相同测试方法取试剂空白 21 份测定, 以 3 倍信噪比(limit of detection, LOD)计算检出限, 10 倍信噪比计算定量限(limit of quantitation, LOQ), 结果见表 5。

2.3 加标回收实验

选取市售某散装大米作为本底进行加标实验, 经本实验方法测定后计算回收率和相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)。回收率为 92.1%~105.9%, 相对标准偏差为 1.5%~4.6%, 结果见表 6。

表 4 各元素的定量谱线、线性范围、线性方程及相关系数
Table 4 Quantitative spectral lines, linear ranges, linear equations and correlation coefficients of each element

测定元素	分析谱线波长/nm	线性范围/(mg/L)	线性方程	相关系数 r 值
Ca	317.933	0.1 ~ 10	$Y=6113.6X+503.7$	0.99995
Cu	327.396	0.05 ~ 5	$Y=5675.5X-190.9$	0.99999
Fe	238.204	0.05 ~ 5	$Y=5573.0X+350.8$	0.99985
K	769.896	1 ~ 20	$Y=2383.7X-358.8$	0.99968
Mg	285.213	0.1 ~ 10	$Y=12217.2X+8.5$	0.99997
Mn	257.610	0.05 ~ 5	$Y=29752.0X+2485.9$	0.99975
Na	589.592	0.1 ~ 10	$Y=13143.1X-2650.9$	0.99969
P	177.499	1 ~ 20	$Y=45.7X+11.7$	0.99983
Zn	213.856	0.05 ~ 5	$Y=4822.2X+171.1$	0.99991

表 5 检出限及定量限
Table 5 Limits of detection and limits of quantification

测定元素	检出限/(mg/kg)	定量限/(mg/kg)
Ca	3	10
Cu	0.1	0.3
Fe	0.5	2
K	5	15
Mg	3	10
Mn	0.1	0.3
Na	1.5	5
P	1	3
Zn	0.3	1

表 6 加标回收率和相对标准偏差($n=6$)
Table 6 Recovery rates and relative standard deviations($n=6$)

	本底值/($\mu\text{g/mL}$)	加标量/($\mu\text{g/mL}$)	回收率/%	RSD/%
Ca	4.95	5.00	95.2	2.1
Cu	0.19	0.20	92.1	1.5
Fe	0.21	0.20	93.9	1.8
K	3.13	2.00	103.0	4.6
Mg	1.49	1.00	104.9	3.3
Mn	0.54	0.50	93.3	2.2
Na	0.80	0.50	93.6	3.1
P	6.28	5.00	97.2	1.5
Zn	0.86	0.50	105.9	3.3

2.4 标准物质测定结果

选用与京西稻样品基质接近的小麦粉成分分析标准物质 GBW 08503c, 前处理方法与样品相同。标准物质测定结果见表 7。测定值与标准值基本相符, 所使用方法适用于京西稻样品基质中 9 种微量矿物质元素含量的测定。

表 7 标准物质测定结果
Table 7 Test results of reference substance

测定元素	测定值 1 (mg/kg)	测定值 2 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)	RSD /%	标准值 (mg/kg)
Ca	384.1	389.2	386.6	1.328	391±21
Cu	4.0	4.1	4.1	1.902	3.95±0.20
Fe	51.3	50.3	50.8	2.046	49±5
K	3653.4	3702.5	3678.0	1.336	3580±160
Mg	849.2	860.5	854.9	1.317	870±50
Mn	46.6	46.3	46.5	0.821	48.6±2.5
Na	9.3	9.0	9.1	3.502	8.5±0.8
P	2532.5	2622.5	2577.5	3.494	2640±130
Zn	40.9	40.6	40.7	0.806	41.1±2.0

2.5 样品测定结果及分析

按照各元素测定条件分别测定 20 件京西稻样品的糙米及精米, 糙米和精米的结果见表 8 和表 9。由表 8 和表 9 可以看出, 在测定的 9 种微量矿物质元素中大部分元素糙米和精米的结果对比具有差异性。20 个京西稻样品糙米和精米的结果分析见表 10。由表 10 可见, 镁、磷、钾、锰糙米平均值明显高于精米平均值, 糙米均值/精米均值最高的是镁, 达到 174.5%, 其次是磷 147.1%, 钾 143.0%, 锰 138.2%, 说明以上元素在糙米加工至精米的过程中脱去的米糠中含量很高。钙、钠、铁糙米均值略高于精米均值, 分别是 115.7%、113.2%、106.7%。而锌和铜却是糙米均值略低于精米均值, 分别为 96.6%和 95.8%, 在铜元素的 20 组数据中, 糙米高于精米的约为一半, 且每组数值差别不大, 说明铜元素在糙米和精米中差别不大。而锌元素在 20 组数据中, 精米高于糙米的有 14 组, 说明锌在米糠中的含量略低。

由此可见, 京西稻糙米中微量矿物质元素的营养价值远大于再度深加工碾去米糠得到的精米。但需要特别指出的是, 虽然糙米中磷元素含量是精米的 147.1%, 但根据研究资料米糠中含有的磷更多的是以植酸的形式存在, 而植酸是一种营养拮抗剂, 对人体吸收食物中蛋白质和部分矿物质元素等营养成分有影响^[14-15]。

表 8 京西稻糙米及精米样品 Ca、Cu、Fe、Mn、Na 测定结果(mg/kg)
Table 8 Determination results of Ca, Cu, Fe, Mn, Na in brown rice and polished rice samples from Jingxi rice(mg/kg)

样品编号	Ca		Cu		Fe		Mn		Na	
	糙米	精米	糙米	精米	糙米	精米	糙米	精米	糙米	精米
1	89.7	62.0	2.9	2.8	9.7	6.0	22.5	12.4	9.5	7.9
2	56.5	44.1	2.5	2.4	7.7	6.2	10.1	7.3	7.2	5.8
3	72.6	53.8	0.7	0.9	6.9	7.9	7.6	5.0	12.1	9.7
4	64.3	58.9	0.8	0.9	4.9	5.6	5.6	5.2	11.2	13.6
5	63.1	64.1	2.3	2.1	4.2	3.6	8.3	7.0	8.4	8.1
6	79.0	68.3	2.6	2.6	5.8	4.4	19.3	13.3	8.7	7.4
7	62.8	51.8	3.1	2.9	6.3	4.4	11.5	8.2	8.6	7.5
8	92.6	67.2	2.7	2.8	8.9	5.8	17.1	9.3	14.4	10.3
9	81.5	62.7	2.7	2.7	4.9	4.7	11.2	7.9	11.3	9.0
10	77.8	68.1	2.7	2.8	5.3	4.9	11.6	8.6	11.0	9.7
11	56.0	47.0	2.4	2.6	6.1	4.3	12.0	7.7	12.4	8.6
12	80.2	77.7	2.4	2.9	5.7	6.2	15.2	13.1	10.1	10.7
13	59.2	47.2	2.7	2.7	5.7	3.8	12.7	8.8	10.5	7.7
14	72.6	76.2	2.0	2.2	6.8	12.2	11.3	9.4	9.5	9.9
15	82.6	60.8	1.7	1.7	15.1	13.7	12.9	8.1	14.1	10.6
16	65.7	58.0	2.3	2.4	5.4	6.1	9.4	7.5	9.2	8.6
17	63.5	61.9	3.0	2.8	5.0	4.5	14.9	11.0	6.5	6.1
18	65.9	65.1	2.3	2.6	4.2	5.4	10.0	8.2	11.3	9.9
19	67.4	65.2	2.0	2.1	4.6	5.3	12.5	10.8	9.0	8.9
20	72.9	71.1	2.9	3.1	4.1	5.2	10.0	9.0	11.2	12.6

表9 京西稻糙米及精米样品 K、Mg、P、Zn 的测定结果(mg/kg)
Table 9 Analysis results of K, Mg, P, Zn in brown rice and polished rice in Jingxi rice(mg/kg)

样品编号	K		Mg		P		Zn	
	糙米	精米	糙米	精米	糙米	精米	糙米	精米
1	1970.2	1081.4	1048.5	414.4	2752.6	1310.2	17.2	17.1
2	1352.2	926.4	547.1	339.6	1589.8	1152.4	12.8	12.6
3	1395.7	850.2	485.7	219.5	1508.8	867.7	8.1	8.3
4	1213.8	1048.0	332.9	248.7	1065.6	937.2	8.8	9.7
5	1175.9	1090.2	493.0	379.9	1368.0	1194.5	11.9	12.6
6	1552.8	1010.0	797.0	466.9	2188.9	1437.2	16.1	16.9
7	1381.8	1053.5	547.2	339.2	1521.5	1157.6	16.4	15.9
8	2007.8	1209.3	1007.4	500.7	2642.5	1538.4	20.1	18.6
9	1853.5	1359.0	696.7	425.6	1850.5	1406.2	14.9	15.8
10	1683.5	1232.3	741.8	484.1	1942.0	1466.1	14.8	16.4
11	1605.1	996.1	776.3	398.3	2176.9	1330.3	15.8	16.6
12	1676.1	920.1	816.3	394.7	2133.9	1225.8	12.3	16.0
13	1869.6	1079.1	886.8	443.5	2458.9	1489.9	15.3	15.7
14	1742.3	1351.0	720.8	475.8	1975.9	1464.5	14.0	15.5
15	1827.8	939.6	821.0	356.6	2216.1	1190.0	10.8	11.2
16	1414.9	1041.3	684.2	425.9	1752.6	1300.3	14.9	14.7
17	898.1	662.9	575.4	354.6	1814.2	1300.5	20.3	18.4
18	1556.1	1171.8	643.7	412.2	1745.1	1363.5	14.8	16.1
19	1308.3	1312.2	530.2	407.6	1468.5	1321.5	13.1	13.7
20	1768.5	1525.5	649.2	422.6	1888.8	1427.8	16.1	16.5

表10 京西稻糙米及精米结果分析
Table 10 Results analysis of brown rice and polished rice in Jingxi rice

元素	糙米平均值 /(mg/kg)	精米平均值 /(mg/kg)	糙米与精米比值 /%
Mg	690.1	395.5	174.5
P	1903.1	1294.1	147.1
K	1562.7	1093.0	143.0
Mn	12.3	8.9	138.2
Ca	71.3	61.6	115.7
Na	10.3	9.1	113.2
Fe	6.4	6.0	106.7
Zn	14.4	14.9	96.6
Cu	2.3	2.4	95.8

3 结 论

随着科学的发展,人们逐渐认识到微量矿物质元素

对人体健康的重要作用。大米是我国人民最重要的主食之一,也是人们获取微量矿物质元素的重要途径。本研究采用微波消解 ICP-OES 法分析了 20 份不同种类的京西稻糙米及加工成的精米样品中的钙、铜、铁、钾、镁、锰、钠、磷、锌元素,了解到在京西稻糙米中镁、磷、钾、锰的含量远高于精米,糙米中钙、钠、铁含量略高于精米,而糙米中锌和铜含量略低于精米。本研究为京西稻糙米及精米的营养学评价提供了有力的数据支持。

参考文献

- [1] 李晓光,张宝鑫,杨洪杰.京西稻历史发展及其文化展示探析与实践[J].农学学报,2019,9(9):76-81.
LI XG, ZHANG BX, YANG HJ. Analysis and practice of rice historical development and cultural display in western Beijing [J]. Acta Agronom Sin, 2019, 9(9): 76-81.
- [2] 魏晋茹,岳升阳.农业文化遗产视角下的京西稻发展[J].农业考古,2016,(1):30-34.
WEI JR, YUE SY. Rice development in western Beijing from the perspective of agricultural cultural heritage [J]. Agric Archaeol, 2016, (1):

- 30–34.
- [3] 薛鹏, 张威毅, 张丰香, 等. 元阳红米麸皮、精米、糙米、留胚米中营养成分及花色苷含量分析[J]. 现代食品科技, 2018, 34(3): 212–217, 158.
XUE P, ZHANG WY, ZHANG FX, *et al.* Analysis of nutritional components and anthocyanins in Yuanyang red rice bran, polished rice, brown rice and embryo preserved rice [J]. Mod Food Technol, 2018, 34(3): 212–217, 158.
- [4] 崔朝辉, 周琴, 胡小琪, 等. 中国居民谷类及薯类消费现状分析[J]. 中国食物与营养, 2008, (3): 33–36.
CUI CH, ZHOU Q, HU XQ, *et al.* Analysis of consumption status of cereal and potato in China [J]. Food Nutr China, 2008, (3): 33–36.
- [5] 祝媛媛, 刘艺, 柴东东, 等. 石墨炉原子化法测定湖北大米中铅元素的含量[J]. 食品工业, 2019, 40(9): 288–290.
ZHU YY, LIU Y, CHAI DD, *et al.* Determination of lead in Hubei rice by graphite furnace atomization [J]. Food Ind, 2019, 40(9): 288–290.
- [6] 刘运华, 丁冶春, 范小娜. 火焰和石墨炉原子吸收光谱法对大米中金属元素含量的测定分析[J]. 广东微量元素科学, 2006, (12): 50–52.
LIU YH, DING YC, FAN XN. Determination and analysis of metal elements in rice by flame and graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. Guangdong J Trace Elem Sci, 2006, (12): 50–52.
- [7] 彭雪梅, 刘永文, 富中华. 微波消解-ICP-AES 法测定大米和小麦粉中 21 种无机元素[J]. 山西大同大学学报(自然科学版), 2012, 28(2): 40–42, 55.
PENG XM, LIU YW, FU ZH. Determination of 21 inorganic elements in rice and wheat flour by microwave digestion ICP-AES [J]. J Shanxi Datong Univ (Nat Sci Ed), 2012, 28(2): 40–42, 55.
- [8] RUN YE, FANG ZL, JIAN L, *et al.* Determination of contents of Cu, Mn, Fe, Zn, Ca, Mg, K and Na in rice using microwave digestion and inductively coupled plasma-optical emission spectrometry [J]. Food Ence, 2014, 35(6): 117–120.
- [9] MING G. Determination of 11 metal elements of *Panax ginseng* C. A. Mey in different growth stages by ICP-OES [Z]. 2013.
- [10] 史潜玉, 刘立, 林杰, 等. 微波消解-ICP-MS 法测定富硒大米中 5 种元素的含量[J]. 食品研究与开发, 2016, 37(10): 144–146.
SHI QY, LIU L, LIN J, *et al.* Determination of 5 elements in selenium enriched rice by ICP-MS after microwave digestion [J]. Food Res Dev, 2016, 37(10): 144–146.
- [11] CHEN H, FAN C, CHANG Q, *et al.* Chemometric determination of the botanical origin for Chinese honeys on the basis of mineral elements determined by ICP-MS [J]. J Agric Food Chem, 2014, 62(11): 2443–2448.
- [12] 彭秀丽, 程萍. 大米中矿物质元素的 ICP-AES 和 ICP-MS 分析[J]. 河南工业大学学报(自然科学版), 2013, 34(4): 59–62.
PENG XL, CHENG P. Analysis of mineral elements in rice by ICP-AES and ICP-MS [J]. J Henan Univ Technol (Nat Sci Ed), 2013, 34(4): 59–62.
- [13] 徐志强, 樊盈盈. 大米中矿物质元素的 ICP-AES 和 ICP-MS 分析[J]. 低碳世界, 2017, (8): 284–285.
XU ZQ, FAN YY. Analysis of mineral elements in rice by ICP-AES and ICP-MS [J]. Low Carbon World, 2017, (8): 284–285.
- [14] 徐海泉. 膳食植酸摄入量对补钙青少年钙、铁、锌代谢的影响[D]. 青岛: 青岛大学, 2009.
XU HQ. Effects of dietary phytic acid intake on calcium, iron and zinc metabolism in calcium supplemented adolescents [D]. Qingdao: Qingdao University, 2009.
- [15] 金瑛, 马冠生. 食物中植酸的分布、含量及其影响因素[J]. 国外医学(卫生学分册), 2005, (3): 133–136.
JIN Y, MA GS. Distribution, content and influencing factors of phytic acid in food [J]. Foreign Med (Health Branch), 2005, (3): 133–136.

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介



孙开奇, 主管技师, 主要研究方向为食品理化检验。

E-mail: diego1978sun@163.com



赵 榕, 主任技师, 主要研究方向为食品理化检验。

E-mail: bjcdctg@163.com