

电感耦合等离子体质谱法和液相色谱-原子荧光联用法分析广西籼稻谷中砷含量的分布

彭海亮*, 黄冬, 杨永隆

(广西壮族自治区粮油质量检验中心, 南宁 530031)

摘要: **目的** 研究广西籼稻谷中砷含量的分布。**方法** 选取广西区内 100 份籼稻谷作为实验材料, 将籼稻谷脱壳分别制成糙米和精度一级的大米, 采用电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)和液相色谱-原子荧光联用法(liquid chromatography-atomic fluorescence spectrometry, LC-AFS)分别检测总砷和无机砷含量。**结果** 方法的标准曲线线性良好, 总砷的检出限为 0.0030 ng/mL, 无机砷的检出限为 0.0139 ng/mL; 糙米总砷含量约是精米总砷含量的 1.8 倍, 糙米无机砷含量约是精米无机砷含量的 1.9 倍; 糙米中总砷含量约是糙米无机砷含量的 1.7 倍, 糙米中无机砷含量远远低于总砷含量。**结论** 砷元素在稻谷中的分布主要富集在皮层中, 总砷和无机砷在糙米和精米中的分布不同。

关键词: 稻谷; 总砷; 无机砷; 含量; 分布分析

Distribution analysis of arsenic content in indica rice in Guangxi by inductively coupled plasma-mass spectrometry and liquid chromatography-atomic fluorescence spectrometry

PENG Hai-Liang*, HUANG Dong, YANG Yong-Long

(Guangxi Grain & Oil Quality Supervision and Inspection Center, Nanning 530031, China)

ABSTRACT: Objective To study the distribution of arsenic content in indica rice in Guangxi. **Methods** One hundred indica rice samples in Guangxi were selected as experimental materials. The indica rice was shelled into brown rice and rice with first-class accuracy. The total arsenic and inorganic arsenic content was detected by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) and liquid chromatography-atomic fluorescence spectrometry (LC-AFS). **Results** The standard curve of the method had good linear. The limit of detection total arsenic was 0.0030 ng/mL, and the limit of detection inorganic arsenic was 0.0139 ng/mL. The total arsenic content of brown rice was about 1.8 times that of white rice, and the inorganic arsenic content of brown rice was about 1.9 times that of white rice. The content of total arsenic in the brown rice is about 1.7 times that of inorganic arsenic in the brown rice, and the content of inorganic arsenic in the brown rice is far lower than that of total arsenic. **Conclusion** The arsenic in rice is mainly enriched in the cortex. The distribution of total arsenic and inorganic arsenic is different in the brown rice and white rice.

KEY WORDS: paddy; total arsenic; inorganic arsenic; content; distribution analysis

*通信作者: 彭海亮, 工程师, 主要研究方向为粮油食品安全检测。E-mail: 617456556@qq.com

*Corresponding author: PENG Hai-Liang, Engineer, Guangxi Grain & Oil Quality Supervision and Inspection Center, Nanning 530031, China. E-mail: 617456556@qq.com

0 引言

砷含量是评价粮食受污染程度指标之一。砷为有毒元素,广泛存在于自然界中,常见的砷的化合物有亚砷酸[As³⁺]、砷酸[As⁵⁺]、一甲基砷(monomethylated arsenic, MMA)、二甲基砷(dimethylarsine arsenic, DMA)、砷甜菜碱、砷胆碱、砷糖等^[1-3]。砷在植物中分布形式分有机砷和无机砷,无机砷的毒性远大于有机砷^[4-5],无机砷主要包括三价无机砷 As³⁺和五价无机砷 As⁵⁺,As³⁺的毒性远大于 As⁵⁺^[6-7],国际癌症组织(international agency for research on cancer, IARC)已将无机砷 As³⁺和 As⁵⁺列为致癌物,而 MMA 和 DMA 被列为潜在的致癌物质^[8]。稻谷是我国一种普遍的农作物,环境污染以及农药肥料的大量使用,使得很多农作物中砷的污染逐渐加剧,又因为稻谷长期在水中生长,比其他农作物更容易富集水中的砷^[9]。长期食用含砷量高的粮食对我们的生存和健康会造成严重危害^[10-11],因此稻谷中砷形态的分析与风险评价已逐渐成为研究的热点强制监测项目。

国家标准 GB 2762—2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》^[12]规定,稻谷中无机砷含量应在 0.2 mg/kg 以下,目前稻谷中砷含量的检测方法为 GB 5009.11—2014《食品安全国家标准 食品中总砷和无机砷的测定》^[13],GB 2762—2017^[12]中规定稻谷总砷不超过无机砷的限量规定,可不测无机砷,若超过其限量规定,再检测无机砷含量。本研究以广西籼稻谷为实验材料,采用电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)和液相色谱-原子荧光光谱法(liquid chromatography-atomic fluorescence spectrometry, LC-AFS)检测籼稻谷中砷含量,分析粮食中砷元素的分布规律,为合理利用粮食、指导生产提供技术支持和依据。

1 材料与方 法

1.1 材 料

选取广西 10 个市(包括南宁市、崇左市、柳州市、来宾市、桂林市、贺州市、玉林市、百色市、钦州市、河池市)收获早籼稻样品各 10 份。

1.2 仪器与试剂

Plasma Quant MS 电感耦合等离子体质谱仪(德国耶拿公司); AFS-933 液相色谱-原子荧光光谱联用仪(北京吉天公司); MARS6 微波消解仪(美国 CEM 公司); BHW-09C 赶酸器(上海博通化学科技有限公司); BS224S 万分之一天平(德国赛多利斯公司); SHA-C 恒温水浴振荡器(常州澳华仪器有限公司); PHSJ-6L 酸度计(上海仪电科学仪器); XIR 离心机(美国赛默飞公司)。

总砷标准储备液(1000 μg/mL, 国家有色金属研究院);

As³⁺与 As⁵⁺标准储备液(1000 μg/mL, 上海安谱实验科技有限公司); 硝酸(UP 级, 苏州晶锐有限公司); 过氧化氢(30%, UP 级, 苏州晶锐有限公司); 盐酸(优级纯)、硼氢化钾、氢氧化钠、磷酸氢二氨、甲酸、pH 计校正液(分析纯)(国药集团试剂有限公司); 实验室用水均为符合 GB/T 6682—2008 规定的一级水。

1.3 样品制备

将稻谷按 GB/T 5491—1985《粮食、油料检验 扦样、分样法》分样,取 200 g,脱壳制成糙米,再将制成的糙米混匀,分取 100 g 制成精度一级大米,分别用旋风磨粉碎过 40 目筛制成糙米粉和精米粉作检验用试样,备用。

1.4 砷含量的检测

1.4.1 测试方法

总砷参照 GB 5009.11—2014^[13]中的 ICP-MS 方法;无机砷参照 GB 5009.11—2014^[13]中的 LC-AFS 方法,实验中所指无机砷含量均为 As³⁺和 As⁵⁺之和。

1.4.2 总砷的检测

(1)样品处理

用天平称取约 0.5 g(精确至 0.0001 g)样品至微波消解管中,加入 2.5 mL 硝酸,置于 110 °C 的赶酸器内进行初步消解,硝酸烟气变淡后拿出微波消解管,通风橱中冷却至室温;再加入 2.0 mL 浓度为 30% 的过氧化氢,放入微波消解仪中进行微波消解。消解好后将冷却后的试样消解液用一级水转移到 10 mL 比色管中,定容至刻度,上机测试。同时按同一操作方法做试剂空白实验。

(2)仪器分析条件

ICP-MS 分析条件见表 1。

表 1 ICP-MS 主要工作参数
Table 1 Main working parameters of ICP-MS

仪器条件	参数
雾化气流量	1.00 L/min
辅助气流量	1.6 L/min
CRI 流量	75 mL/min
CRI 碰撞池模式	氢气
RF 功率	1250 W
采样深度	6 mm
采样时间	55 s
砷检测质量数	75

(3)检测方法

用体积分数为 1.0% 硝酸溶液配制成 5、10、15、20、25、50 ng/mL 6 个点的标准溶液,上机测定并绘制标准曲线。同时测定试剂空白和样品。

1.4.3 无机砷的检测

(1)样品处理

用天平称取约 1 g(精确至 0.0001 g)样品,置于 50 mL 塑料离心管中,用加液器往 50 mL 塑料离心管中加入浓度 0.15 mmol/L 的稀硝酸溶液 20 mL,并用手将试样摇散开,后放置过夜。将装有样品的离心管放于 90 °C 的恒温箱中 2.5 h 后提取,每 0.5 h 振荡 1 min,提取完毕冷却至室温,于 8000 r/min 离心机内离心 15 min,取上清液,经 0.22 μm 有机膜过滤后测定。同时按同一操作方法做试剂空白实验。

(2)仪器分析条件

LC-AFS 以 7%(V/V)HCl 为载流、以硼氢化钾-氢氧化钠溶液为还原剂,检测稻谷中无机砷,仪器优化条件参数见表 2。

表 2 LC-AFS 主要工作参数

Table 2 Main working parameters of LC-AFS

仪器条件	参数
阴极灯总电流	80 mA
辅助电流	35 mA
光电倍增管负高压	285 V
载气的流量	400 mL/min
屏蔽气的流量	600 mL/min
原子化器高度	10 mm
色谱柱	Hamilton PRP X - 100
进样流速	1.0 mL/min
流动相	15 mmol/L 的磷酸氢二铵溶液(pH 为 6.0)

(3)检测方法

用一级水配制成浓度 5、10、15、25、50 ng/mL 5 个点的标准溶液系列,上机测定并绘制其标准曲线。同时测定试剂空白和样品。

2 结果与分析

2.1 标准曲线

6 个浓度梯度的总砷标液,以浓度为横坐标,响应值为纵坐标,制得的标准工作曲线如图 1 所示,As³⁺与 As⁵⁺标液 5 个浓度与其对应的峰面积制成标准工作曲线如图 2、图 3。表明方法的标准曲线线性关系良好。

2.2 检出限

对空白试剂进行 11 次连续检测,以 3 倍的空白响应值的标准偏差计算检出限,检测总砷方法检出限为 0.0030 ng/mL,检测无机砷方法检出限为 0.0139 ng/mL。

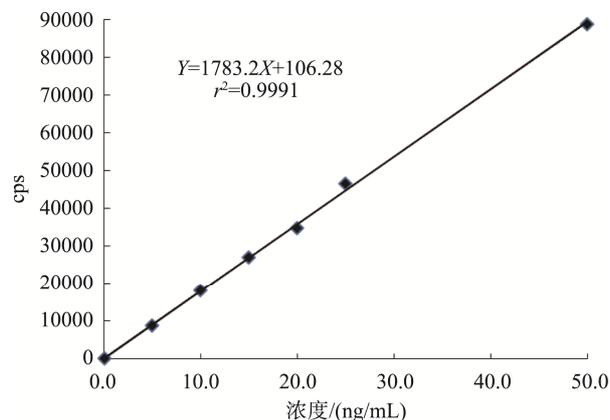


图 1 总砷标准曲线

Fig.1 Standard curve of total arsenic

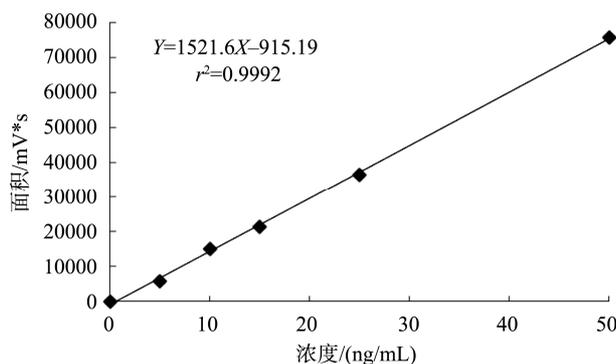


图 2 As³⁺标准曲线

Fig.2 As³⁺ standard curve

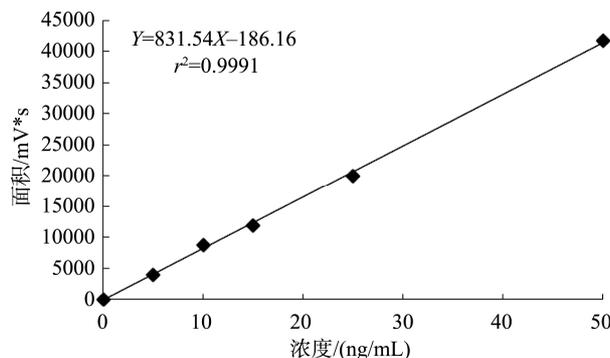


图 3 As⁵⁺标准曲线

Fig.3 As⁵⁺ standard curve

2.3 精密度和准确度

以总砷含量为(0.197±0.016) mg/kg 的糙米粉标准物质 GBW(E)100378 进行 6 次平行测定,其结果见表 3,对标准物质 6 次平行测定的相对标准偏差为 3.1%,测得平

均值为 0.196 mg/kg, 表明检测总砷实验方法的精密度和准确度良好。

对同一份稻谷试样进行 6 次平行测定, 并向其样品中加入 0.20 mg/kg 的无机砷(As^{3+} 与 As^{5+})标液, 结果见表 4, 对稻谷试样 6 次平行测定的相对标准偏差为 4.7%, 无机砷(As^{3+} 与 As^{5+})平均实际加标量为 0.19 mg/kg, 加标回收率 95%, 表明检测无机砷实验方法的精密度和准确度良好。

2.4 总砷检测结果

对 100 份稻谷样品进行糙米和精米中的总砷含量检测, 检测结果见表 5。

表 3 总砷的精密度和准确度

Table 3 Precision and accuracy of total arsenic

平行实验次数	检测结果/(mg/kg)	平均值/(mg/kg)	相对标准偏差/%
1	0.201	0.196	3.1
2	0.195		
3	0.198		
4	0.189		
5	0.205		
6	0.191		

表 4 无机砷的精密度和准确度

Table 4 Precision and accuracy of inorganic arsenic

样品类别	实验结果/(mg/kg)	平均值/(mg/kg)	相对标准偏差/%	回收率/%
实验样品	0.23、0.22、0.24、0.22、0.21、0.23	0.225	4.7	95.0
加标平行样品	0.41、0.42、0.43	0.415	2.4	

表 5 糙米和精米中总砷含量测定结果

Table 5 Total arsenic content in brown rice and polished rice

城市	最大值/(mg/kg)		最小值/(mg/kg)		中位值/(mg/kg)		平均值/(mg/kg)	
	糙米	精米	糙米	精米	糙米	精米	糙米	精米
南宁市	0.47	0.19	0.21	0.15	0.25	0.16	0.27	0.16
崇左市	0.33	0.20	0.21	0.12	0.24	0.14	0.26	0.15
柳州市	0.35	0.19	0.23	0.13	0.28	0.16	0.28	0.16
来宾市	0.38	0.20	0.21	0.11	0.28	0.18	0.27	0.17
桂林市	0.40	0.20	0.21	0.14	0.24	0.18	0.26	0.17
贺州市	0.52	0.19	0.25	0.16	0.32	0.16	0.30	0.17
玉林市	0.42	0.20	0.21	0.11	0.28	0.18	0.29	0.17
百色市	0.36	0.20	0.22	0.15	0.30	0.16	0.29	0.17
钦州市	0.37	0.20	0.27	0.13	0.29	0.16	0.30	0.17
河池市	0.36	0.20	0.24	0.11	0.27	0.15	0.28	0.15

根据检测数据分析糙米样品中总砷含量范围为 0.21~0.52 mg/kg, 平均值为 0.28 mg/kg, 对比其加工成精米后, 总砷含量大幅度下降, 精米中总砷含量范围为 0.11~0.20 mg/kg, 平均值为 0.16 mg/kg; 10 个市糙米和精米样品中总砷含量平均值的变异系数分别为 5.3%和 5.1%, 平均值间的差异性不大; 100 份样品中糙米与精米总砷含量之比约为 1.8 倍, 表明总砷含量主要富集于糙米皮层中, 结果见图 4。

2.5 无机砷检测结果

根据检测数据分析糙米中无机砷含量范围为 0.090~0.29 mg/kg, 平均值为 0.17 mg/kg, 对比其加工成精米后, 无机砷含量大幅度下降, 精米中无机砷含量范围为 0.032~0.17 mg/kg, 平均值为 0.090 mg/kg, 10 个市糙米和精

米样品中无机砷含量平均值的变异系数分别为 6.2%和 6.4%, 平均值间的差异性不大; 100 份样品中糙米中无机砷含量约为精米中的 1.9 倍, 表明无机砷也是主要富集在糙米皮层中, 结果见表 6、图 5。

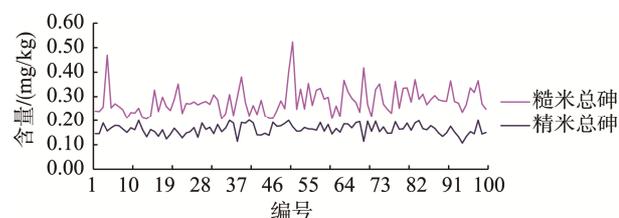


图 4 糙米与精米中总砷含量分布图

Fig.4 Distribution map of total arsenic content in brown rice and polished rice

表 6 糙米和精米中无机砷含量测定结果
Table 6 Inorganic arsenic content in brown rice and polished rice

城市	最大值/(mg/kg)		最小值/(mg/kg)		中位值/(mg/kg)		平均值/(mg/kg)	
	糙米	精米	糙米	精米	糙米	精米	糙米	精米
南宁市	0.20	0.11	0.15	0.082	0.17	0.094	0.17	0.094
崇左市	0.25	0.14	0.12	0.061	0.15	0.078	0.17	0.091
柳州市	0.20	0.097	0.12	0.067	0.15	0.080	0.16	0.088
来宾市	0.22	0.12	0.090	0.032	0.15	0.072	0.16	0.083
桂林市	0.28	0.13	0.093	0.046	0.15	0.080	0.16	0.086
贺州市	0.26	0.17	0.14	0.077	0.20	0.13	0.18	0.10
玉林市	0.29	0.14	0.12	0.062	0.15	0.085	0.18	0.098
百色市	0.27	0.14	0.13	0.074	0.19	0.11	0.19	0.10
钦州市	0.24	0.14	0.12	0.067	0.19	0.080	0.16	0.089
河池市	0.24	0.15	0.10	0.042	0.14	0.081	0.16	0.091

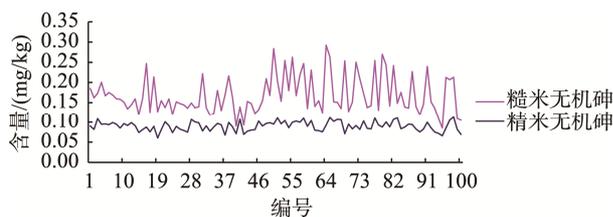


图 5 糙米与精米中无机砷含量分布图

Fig.5 Distribution of inorganic arsenic in brown rice and polished rice

根据检测数据分析糙米中总砷含量约为糙米中无机砷含量的 1.7 倍, 表明糙米中总砷含量高, 糙米中无机砷含量远低于总砷含量结果见表 5、表 6、图 6。

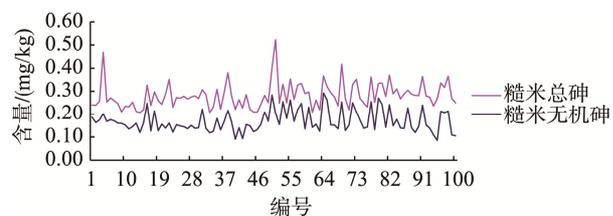


图 6 糙米中总砷与无机砷含量分布图

Fig.6 Distribution map of total arsenic and inorganic arsenic in brown rice

3 结 论

本研究对 100 份籼稻谷进行砷含量的检测分析, 结果表明, 广西各个市之间的总砷和无机砷含量之间差异性较小, 稻谷(以糙米计)中总砷含量均比较高, 基本均超过 0.2 mg/kg, 而其无机砷含量远低于总砷含量; 糙米中总砷含量和无机砷含量远高于精米, 表明总砷和无机砷

主要富集在糙米皮层中; 本研究结果对粮食不同用途进行不同程度加工、实现粮食合理有效利用的最大化、指导市场生产起到积极的指导作用; 同时为制定相关标准提供了理论依据。

参考文献

- [1] 张荣昶, 宋扬, 于红卫, 等. 青岛市市售海产品砷污染状况及无机砷暴露风险评估[J]. 现代预防医学, 2020, 47(6): 1016-1019, 1027. ZHANG RC, SONG Y, YU HW, *et al.* Arsenic contamination and risk assessment of inorganic arsenic exposure in seafood from Qingdao city [J]. Mod Pre Med, 2020, 47(6): 1016-1019, 1027.
- [2] 李文廷, 刘树东, 师真, 等. 原子荧光光谱法测定糙米粉中总砷及无机砷的含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(22): 7552-7557. LI WT, LIU SD, SHI Z, *et al.* Determination of total arsenic and inorganic arsenic in brown rice powder by atomic fluorescence spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(22): 7552-7557.
- [3] 习淦, 李洋, 陈岚, 等. HPLC-ICP-MS 分析食品中砷形态的研究进展[J]. 食品工业科技, 2019, 40(20): 340-347. XI G, LI Y, CHEN L, *et al.* Research progress on speciation analysis of arsenic in food by HPLC-ICP-MS [J]. Sci Technol Food Ind, 2019, 40(20): 340-347.
- [4] 李晓玉, 刘丽萍, 陈绍占. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法测定保健食品类袋泡茶中 5 种砷形态[J]. 中国食品卫生杂志, 2018, 30(5): 491-496. LI XY, LIU LP, CHEN SZ. Determination of five arsenic species in the soaking solution of healthy food teabag by high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Chin J Food Hyg, 2018, 30(5): 491-496.
- [5] GUO LX, ZHANG GW, WANG JT, *et al.* Determination of arsenic species in *Ophiocordyceps sinensis* from major habitats in China by HPLC-ICP-MS and the edible hazard assessment [J]. Molecules, 2018, 23(5): 1012.

- [6] 徐清, 王征, 殷光松, 等. 液相色谱-原子荧光光谱法测定饲料中的无机砷及其他砷形态[J]. 福建分析测试, 2019, 28(6): 8-12.
XU Q, WANG Z, YIN GS, *et al.* Determination of inorganic arsenic and other arsenic forms in feed by liquid chromatography-atomic fluorescence spectrometry [J]. Fujian Anal Test, 2019, 28(6): 8-12.
- [7] ALBERTO GM, MIGUEL DE SM, ROBERTO L, *et al.* Remediation of potential toxic elements from wastes and soils: Analysis and energy prospects [J]. Sustainability, 2019, 11: 3307.
- [8] 陈绍占, 刘丽萍, 杜振霞. 食品中砷化合物的形态及分析技术[J]. 中国食品卫生杂志, 2014, 26(3): 296-303.
CHEN SZ, LIU LP, DU ZX. The presence form and analytic technology of arsenic in food [J]. Chin J Food Hyg, 2014, 26(3): 296-303.
- [9] 吕海燕, 曹小云, 钟冠南. HPLC-ICPMS 测定海鱼中六种砷形态方法探讨[J]. 河南预防医学杂志, 2018, 29(8): 594-597.
LV HY, CAO XY, ZHONG GN. Simultaneous determination of six arsenic species in marine fishes by HPLC-ICPMS [J]. Henan J Prev Med, 2018, 29(8): 594-597.
- [10] 于雄军. 砷在水稻及细颗粒物 PM2.5 中富集及分布特征研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2016.
YU XJ. Enrichment and distribution characteristics of arsenic in rice and fine particulate matter PM2.5 [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2016.
- [11] 杨艳, 陈宏靖, 李鑫, 等. 婴幼儿谷类辅助食品中砷形态分析[J]. 中国公共卫生, 2018, 34(1): 136-139.
YANG Y, CHEN HJ, LI X, *et al.* Detection of arsenic species in cereal-based complementary food for infants and young children [J]. Chin J Public Health, 2018, 34(1): 136-139.
- [12] GB 2762—2017 食品安全国家标准 食品中污染物限量[S].
GB 2762—2017 National food safety standard-Limits of contaminants in food [S].
- [13] GB 5009. 11—2014 食品质量安全国家标准 食品中总砷与无机砷的测定[S].
GB 5009. 11—2014 National food safety standards-Determination of total arsenic and inorganic arsenic in food [S].

(责任编辑: 王 欣)

作者简介



彭海亮, 工程师, 主要研究方向为粮油食品安全检测。
E-mail: 617456556@qq.com