

吉林省部分市售小麦粉中 20 种金属元素的含量分析

郭金芝^{1*}, 李青¹, 边聘婷², 王蕴馨¹, 张冠英¹

(1. 吉林省疾病预防控制中心, 长春 130062; 2. 兰州大学医学院, 兰州 730000)

摘要: **目的** 研究吉林省部分市售小麦粉中 Fe、Ag、Al、As、Ba、Be、Cd、Co、Cr、Cu、Mn、Mo、Ni、Pb、Sb、Se、Tl、V、Zn、U 等 20 种金属元素的含量情况, 有助于摸清小麦粉中各元素的本底及污染情况, 为吉林省食品安全监管提供科学依据。 **方法** 收集吉林省 9 市州样本共计 72 份, 用微波消解前处理-电感耦合等离子体质谱(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)测定样品中各元素含量。 **结果** 检测 72 份小麦粉中 20 种金属元素, 除 Be、Ag、Sb、Tl、U 5 种元素未检出外, 其余各元素的检出平均值依次为 Fe (11.1 mg/kg)、Zn (5.77 mg/kg)、Mn (5.12 mg/kg)、Al (3.33 mg/kg)、Cu (1.36 mg/kg)、Ba (0.59 mg/kg)、Mo (0.23 mg/kg)、Co (0.16 mg/kg)、Cr (0.10 mg/kg)、Ni (0.080 mg/kg)、Se (0.075 mg/kg)、Pb (0.027 mg/kg)、V (0.025 mg/kg)、As (0.021 mg/kg)、Cd (0.013 mg/kg)。Cr、As、Cd、Pb 含量合格率 100%。 **结论** 小麦粉中金属元素未发现超标现象, 可以正常食用, 对于元素铅的普遍检出问题及个别样品中铅检出值较高问题应引起重视。

关键词: 小麦粉; 元素水平; 电感耦合等离子体质谱法

Content of 20 kinds of element in wheat flour from part of Jilin province

GUO Jin-Zhi^{1*}, LI Qing¹, BIAN Pin-Ting², WANG Yun-Xin¹, ZHANG Guan-Ying¹

(1. Jilin Provincial Center for Disease Control and Prevention, Changchun 130062, China; 2. Lanzhou University School of Medicine, Lanzhou 730000, China)

ABSTRACT: Objective To investigate the content of 20 kinds of element including iron, silver, aluminum, arsenic, barium, beryllium, cadmium, cobalt, chromium, copper, manganese, molybdenum, nickel, lead, antimony, selenium, thallium, vanadium, zinc, uranium in wheat flour sold in Jilin province, so as to understand the background and pollution of each element in wheat flour, which will provide a scientific basis for food safety regulation of Jilin province. **Methods** A total of 72 kinds wheat flour samples were collected from 9 city of Jilin province. The content of each element was determined by inductively coupled plasma mass spectrometry with microwave digestion. **Results** In the 72 kinds of wheat flour, beryllium, silver, antimony, thallium and uranium was not detected. The average value of each element in wheat flour as follow: iron 11.1 mg/kg, zinc 5.77 mg/kg, manganese 5.12 mg/kg, aluminum 3.33 mg/kg, copper 1.36 mg/kg, barium 0.59 mg/kg, molybdenum 0.23 mg/kg, cobalt 0.16 mg/kg, chromium 0.10 mg/kg, nickel 0.080 mg/kg, selenium 0.075 mg/kg, lead 0.027 mg/kg, vanadium 0.025 mg/kg, arsenic 0.021 mg/kg, and cadmium 0.013 mg/kg, respectively. The qualified rate of Cr, As, Cd, Pb was 100%. **Conclusion** Overproof of metal elements has not been detected, so

*通讯作者: 郭金芝, 硕士研究生, 主管技师, 主研究方向为元素分析。E-mail: 178200201@qq.com

*Corresponding author: GUO Jin-Zhi, Technologist-in-charge, Jilin Provincial Center for Disease Prevention and Control, No.3145, Jingyang Road, Lvyuan District, Changchun 130062, China. E-mail: 178200201@qq.com

wheat flour can be eaten normally. It should be paid more attention to the problem of the general detection of Pb and the higher detection value of Pb in individual samples.

KEY WORDS: wheat flour; lever of element; inductively coupled plasma mass spectrometry

1 引言

研究发现元素与人体健康息息相关, 既有人体所需的多种矿物质成分: 如铜、钴、钼、锌、铁、硒等, 又有人体可能需要的元素锰、钒等^[1], 同时还有砷、铅、镉等对人体有毒有害的元素。矿物质在体内不能合成, 必须不断地从膳食中供给。各种矿物质之间存在协同或拮抗作用, 如食品中过量的锌会影响铜的吸收, 膳食中的钙、磷比例不合适, 影响这两种元素的吸收等, 某些元素在体内含量很少, 但其生理计量与中毒剂量范围较窄, 摄入量过多易产生毒性作用^[1]。因此, 研究各元素在膳食中的含量就显得相当重要^[2]。

小麦粉是我国北方人民的主要粮食, 不仅能提供人体活动所需的能量, 还含有各种丰富的矿物质元素, 本文建立了微波消解-电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)的方法测定吉林省小麦粉中 Fe、Ag、Al、As、Ba、Be、Cd、Co、Cr、Cu、Mn、Mo、Ni、Pb、Sb、Se、Tl、V、Zn、U 等 20 种元素^[3-8], 以便更好地摸清小麦粉中各元素的本底及污染情况, 为吉林省食品安全监管提供科学依据。

2 材料与方 法

2.1 材料、试剂与设备

材料: 选择吉林省长春市、吉林市、四平市、白城市、白山市、松原市、辽源市、通化市以及延边朝鲜族自治州 9 市州市售小麦粉为调查对象, 按随机抽样原则, 每个地区采集样本 8 份, 共计采集样本 72 份。

标准溶液及试剂: 环境混合标样 (美国安捷伦公司, 其中 Fe、K、Ca、Na、Mg 浓度为 1000 mg/L; Ag、Al、As、Ba、Be、Cd、Co、Cr、Cu、Mn、Mo、Ni、Pb、Sb、Se、Tl、V、Zn、U 浓度为 100 mg/L, 介质 5%硝酸, 序列号 5183-4687, 批号 26-081CRY2); 内标液为 In(国家钢铁材料测试中心, 1000 μg/mL,

GSBG 62041-90, 批号 4901); 混合调谐液 Li、Co、In、U(Thermo Elemental 公司, 浓度 10 mg/L, 批号 1009); 硝酸(BVIII 级, 北京微电子厂)。实验用水为超纯水(18.25 Ω)。

仪器与设备: Thermo X series 2 电感耦合等离子体质谱仪(附带自动进样装置, 美国热电公司); Milli-Q advantage 10 纯水处理系统(美国 Millipore 公司); CEM Mars6 微波消解仪(附带 40 只消解罐, 美国 CEM 公司)。

2.2 实验方法

2.2.1 样品前处理^[9-13]

取样品约 0.3 g(精确至 0.0001 g)于聚乙烯消解管中, 加硝酸 10 mL, 100 °C 电热板上预消解, 装罐, 移入微波消解仪, 按 10 min 升到 100 °C, 保持 3 min; 5 min 升到 150 °C 保持 5 min; 8 min 升到 185 °C, 保持 1 h 程序进行微波消解。聚乙烯消解管移入电热板, 消化液 150 °C 赶酸, 最终定容至 10 mL, 上机测量。取样品 0.3 g 于聚乙烯消解管中, 加 10 mL 硝酸, 100 °C 预消解至大量黄烟冒尽, 装外罐。微波消解程序: 10 min 升到 100 °C, 保持 3 min; 5 min 升到 150 °C 保持 5 min; 8 min 升到 185 °C 保持 1 h。消化液于 150 °C 赶酸至少于 1 mL, 水定容至 10 mL, 为待测液。

2.2.2 仪器条件

进样采取双蠕动泵模式, 分别引进待测试液(包含空白溶液、标准溶液、样品溶液)和内标溶液。ICP-MS 工作参数如表 1 所示。

表 1 ICP-MS 工作参数
Table 1 Instrument configuration of ICP-MS

仪器参数	数值	仪器参数	数值
RF 功率(W)	1200	采样锥水平(mm)	87
质子通道数	3	六级杆偏压(V)	-2.4
载气流量(L/min)	0.91	采样锥垂直(mm)	119
样品提取时间(S)	30	扫描步数	150
采样锥深度(mm)	120	测量模式	跳峰
四级杆分压(V)	0.89	聚焦	6.0

3 结果与讨论

3.1 标准溶液与检出限

取混合标准溶液,用2%硝酸依次稀释配制成各元素浓度为0.0、10.0、50.0、100.0、200.0、500.0 ng/mL的标准系列(其中Fe的标准系列浓度为0.0、100.0、500.0、1000.0、2000.0、5000.0 ng/mL)。实验结果显示:在上述范围内各元素线性关系良好,相关系数均大于0.999。按前处理方法做样品空白11次,计算空白的3倍标准偏差^[14],得到小麦粉中20种元素的检出限分别为:Fe(0.05 mg/kg)、Ag(0.002 mg/kg)、Al(0.7 mg/kg)、As(0.005 mg/kg)、Ba(0.02 mg/kg)、Be(0.002 mg/kg)、Cd(0.003 mg/kg)、Co(0.002 mg/kg)、Cr(0.005 mg/kg)、Cu(0.005 mg/kg)、Mn(0.003 mg/kg)、Mo(0.005

mg/kg)、Ni(0.004 mg/kg)、Pb(0.004 mg/kg)、Sb(0.004 mg/kg)、Se(0.002 mg/kg)、Tl(0.0005 mg/kg)、V(0.005 mg/kg)、Zn(0.04 mg/kg)、U(0.0001 mg/kg)。

3.2 精密度与准确度

取小麦粉标准物质GBW10011适量,按2.2.1方法消化,用ICP-MS测定小麦粉中Be等20种金属含量,平行测定4次,得到80个测定结果(如表2),测定值均落于参考值范围内,说明该方法对于测定小麦粉中Fe、Ag、Al、As、Ba、Be、Cd、Co、Cr、Cu、Mn、Mo、Ni、Pb、Sb、Se、Tl、V、Zn、U元素准确可靠,20种元素测定结果的相对标准偏差在1.70%~13.50%之间,符合GB/T27404-2008中附录F.5^[15]准确度的要求,满足食品理化检测需求。

表2 小麦粉标准物质GBW10011的测定结果及相对标准偏差
Table 2 Results and the relative standard deviations of standard material of wheat flour GBW10011

元素	测定值(mg/kg)				标准参考值 (mg/kg)	RSD (%)
	1	2	3	4		
Be (9)	0.00080	0.00098	0.00086	0.00076	(0.00085)	11.28
Al (27)	94.3	111.1	112.4	101.3	104±10	9.44
V (51)	0.029	0.033	0.035	0.026	0.034±0.012	13.11
Cr (52)	0.102	0.091	0.083	0.110	0.096±0.014	12.33
Mn (55)	5.38	5.20	5.40	5.69	5.4±0.3	5.41
Fe (56)	18.61	21.60	16.31	17.18	18.5±3.1	13.28
Co (59)	0.0077	0.0086	0.0082	0.0074	(0.008)	6.66
Ni (60)	0.061	0.063	0.057	0.060	0.06±0.02	4.15
Cu (65)	2.60	2.63	2.81	2.60	2.7±0.2	3.80
Zn (66)	11.06	11.50	12.27	10.88	11.6±0.7	8.17
As (75)	0.0029	0.0031	0.0035	0.0029	0.031±0.005	9.12
Se (82)	0.047	0.054	0.058	0.053	0.053±0.007	8.58
Mo (95)	0.48	0.49	0.48	0.47	0.48±0.05	1.70
Ag (107)	-	-	-	-	-	-
Cd (111)	0.018	0.017	0.019	0.018	0.018±0.004	4.54
Sb (121)	0.0056	0.0046	0.0061	0.0058	(0.006)	11.76
Ba (137)	2.64	2.31	2.35	2.31	2.4±0.3	6.64
Tl (205)	0.00052	0.00051	0.00051	0.00046	(0.0005)	5.42
Pb (208)	0.072	0.059	0.068	0.061	0.065±0.024	9.32
U (238)	0.00016	0.00014	0.00015	0.00019	(0.0016)	13.50

3.3 小麦粉中 20 种金属元素含量情况

选择性采集吉林省小麦粉样本共计 72 份, 20 种元素监测结果列于表 3。从实验结果可以看出 Be、Ag、Sb、Tl、U 5 种元素未检出。Al、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Mo、Ba、Pb 在小麦粉中普遍检出, V、Co、As、Se、Cd 5 种元素的检出率低于 50%。检出的元素中以 Fe(11.1 mg/kg)的检测平均值最高, 其余各元素的检出平均值依次为 Zn(5.77 mg/kg)、Mn(5.12 mg/kg)、Al(3.33 mg/kg)、Cu(1.36 mg/kg)、Ba(0.59 mg/kg)、Mo(0.23 mg/kg)、Co(0.16 mg/kg)、Cr(0.10 mg/kg)、Ni(0.080 mg/kg)、Se(0.075 mg/kg)、Pb(0.027

mg/kg)、V(0.025 mg/kg)、As(0.021 mg/kg)、Cd(0.013 mg/kg)。各元素的具体含量范围见表 2, 其中 Cr 含量在 0.027~0.26 mg/kg 之间; Pb 含量在 0.0090~0.14 mg/kg 之间; As 含量在 0.014~0.027 mg/kg 之间; Cd 含量在 0.010~0.016 mg/kg 之间。参照 GB 2762-2012《食品安全国家标准 食品中污染物限量》^[16]中规定小麦粉中铬的限量标准为 1.0 mg/kg, 砷的限量为 0.5 mg/kg, 镉的限量标准为 0.1 mg/kg, 铅的限量为 0.2 mg/kg, 本次检测的 72 份小麦粉中不存在上述 4 种元素的超标现象, 合格率为 100%。其他 16 种元素在 GB 2762-2012 并未提及限量情况, 此处不予评价。

表 3 2014 年吉林省部分市售小麦粉中 20 种金属含量监测结果
Table 3 The content of 20 kinds of element in wheat flour from part of Jilin province in 2014

元素	检出数	检出值平均值 (mg/kg)	检出率 (%)	含量范围 (mg/kg)	国家限量标准- (mg/kg) ^[16]	合格率 %
Be (9)	0	-	0.0	-	-	-
Al (27)	71	3.33	98.6	0.88~12.18	-	-
V (51)	33	0.025	45.8	0.015~0.042	-	-
Cr (52)	56	0.10	77.8	0.027~0.26	1.0	100
Mn (55)	72	5.12	100	2.31~17.5	-	-
Fe (56)	72	11.1	100	4.14~11.3	-	-
Co (59)	2	0.16	0.28	0.12~0.21	-	-
Ni (60)	72	0.080	100	0.018~0.44	-	-
Cu (65)	72	1.36	100	1.10~2.79	-	-
Zn (66)	72	5.77	100	2.37~26.7	-	-
As (75)	14	0.021	19.4	0.014~0.027	0.5	100
Se (82)	16	0.075	22.2	0.030~0.23	-	-
Mo (95)	72	0.23	100	0.080~0.39	-	-
Ag (107)	0	-	0.0	-	-	-
Cd (111)	18	0.013	25.0	0.010~0.016	0.1	100
Sb (121)	0	-	0.0	-	-	-
Ba (137)	72	0.59	100	0.34~1.21	-	-
Tl (205)	0	-	0.0	-	-	-
Pb (208)	72	0.027	100	0.0090~0.14	0.2	100
U (238)	0	-	0.0	-	-	-

值得注意的是元素 Pb, 在 72 份小麦粉中全部检出, 检出含量在 0.0090~0.14 mg/kg 之间, 平均检出值为 0.027 mg/kg, 最大值已达到 0.14 mg/kg, 相当于限量标准要求 0.2 mg/kg 的 70%, 说明铅元素在吉林省市售的面粉中已经普遍存在, 个别样品的铅污染问题已不容小觑, 而铅元素是众所周知的有害金属, 可长期在生物体中富集, 会对人体的造血系统、神经系统以及肾脏系统存在慢性损害^[1], 小麦粉中的铅元素含量, 应引起有关部门重视, 加大监管力度。

4 结 论

本研究建立了以微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定小麦粉中 20 种元素的方法, 结果表明该方法能够准确、快速、有效地同时测定小麦粉中 20 种元素, 相比于传统方法, 本方法节省了大量的时间及精力。应用该方法共检测 72 份小麦粉中的 20 种元素, 参照相关限量标准, 未发现超标现象, 可以正常食用。

参考文献

- [1] 吴坤, 孙秀发. 营养与食品卫生学(5 版)[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2006.
Wu K, Sun XF. Nutrition and food hygiene (Fifth Edition) [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 2006.
- [2] 滕葳, 柳琪, 李倩, 等. 重金属污染对农产品的危害与风险评估[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
Teng W, Liu Q, Li Q, *et al.* The hazard and risk assessment on heavy metal pollution of agricultural products [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010.
- [3] Raber G, Stock N, Hanel P, *et al.* An improved HPLC-ICPMS method for determining inorganic arsenic in food: Application to rice, wheat and tuna fish [J]. Food Chem, 2012, 134(1):524-532.
- [4] 杨瑞春, 翟志雷, 郝大情. 电感耦合等离子体质谱法测定根茎类蔬菜中 16 种稀土元素[J]. 中国卫生检验杂志, 2010, 11: 97-98.
Yang RC, Zhai ZL, Hao DQ. Determination for 16 rare-earth elements in root-vegetable by ICP-MS [J]. Chin J Health Lab Technol, 2010, 11: 97-98.
- [5] Martínez EJL, Barrales PO, De Cordova MLF, *et al.* Investigation by ICP-MS of trace element levels in vegetable edible oils produced in Spain [J]. Food Chem, 2011, 127(3): 1257-1262.
- [6] Llorent-Martinez EJ, Fernandez-de Cordova ML, Ortega-Barrales P, *et al.* Quantitation of metals during the extraction of virgin olive oil from olives using ICP-MS after micro-wave-assisted acid digestion [J]. J Am Oil Chem Soc, 2014, 91:1823-1830.
- [7] Cubadda F, Baldini M, Carcea M, *et al.* Influence of laboratory homogenization procedures on trace element content of food samples: an ICP-MS study on soft and durum wheat [J]. Food Addit Contam, 2001, 18(9):778-787.
- [8] 郭金芝, 李青, 王蕴馨, 等. 高压罐消解、微波消解与 ICP-MS 法测定粉条中的铝含量[J]. 食品卫生检验, 2014, 24(20): 2893-2895.
Guo JZ, Li Q, Wang YX, *et al.* Determination of aluminum in vermicelli by high pressure tank digestion, microwave digestion and ICP-MS [J]. Chin J Health Lab Technol, 2014, 24(20): 2893-2895.
- [9] 刘亚轩, 李晓静, 白金峰, 等. 植物样品中无机元素分析的样品前处理方法和测定技术[J]. 岩矿测试, 2013, (05): 681-693.
Liu YX, Li XJ, Bai JF, *et al.* Review on sample pretreatment methods and determination techniques for inorganic elements in plant samples [J]. Rock Min Anal, 2013, (05): 681-693.
- [10] 黄晓纯, 刘昌弘, 张军, 等. ICP-MS 测定蔬菜样品中重金属元素的两种微波消解前处理方法[J]. 岩矿测试, 2013, 6: 415-419.
Huang XC, Liu CH, Zhang J, *et al.* Two microwave digestion pretreatment methods for determination of heavy metal in vegetable samples by ICP-MS [J]. Rock Min Anal, 2013, 6: 415-419.
- [11] 孔维恒, 严华, 徐珊, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法同时测定橄榄油中的 18 种金属元素[J]. 食品安全质量检测学报, 2015, (11): 4330-4335.
Kong WH, Yan H, Xu S, *et al.* Simultaneous determination of 18 metal elements in olive oil by microwave digestion-inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2015, (11): 4330-4335.
- [12] 曾海英, 王家磊, 沈萍萍, 等. 微波消解-ICP-MS 法测定食品、水产品及动物组织中 33 种金属元素[J]. 食品安全质量检测学报, 2015, (3): 953-961.
Zeng HY, Wang JL, Shen PP, *et al.* Determination of 33 kinds of metallic elements in food aquatic products and animal tissues by microwave digestion and ICP-MS [J]. J Food Saf Qual, 2015, (3): 953-961.
- [13] 胡曙光, 苏祖俭, 黄伟雄, 等. 食品中重金属元素痕量分析消解技术的进展与应用[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(5): 1270-1278.
Hu SG, Su ZJ, Huang WX, *et al.* Progress and application in the digestion technology of trace heavy metal elements determination in food [J]. J Food Saf Qual, 2014, 5(5):

- 1270-1278.
- [14] 武汉大学. 分析化学(第五版)[M]. 北京: 高等教育出版社, 2006.
- Wuhan university. Analytical chemistry (Fifth Edition) [M]. Beijing: Higher Education Press, 2006.
- [15] GB/T 27404-2008 实验室质量控制规范 食品理化检验[S].
GB/T 27404-2008 Criterion on quality control of laboratories-Chemical testing of food [S].
- [16] GB 2762-2012 国家食品安全国家标准 食品中污染物限量 [S].

GB 2762-2012 National food safety standards for maximum levels of contaminants in foods [S].

(责任编辑: 杨翠娜)

作者简介



郭金芝, 硕士, 主管技师, 主要研究方向为元素分析。
E-mail: 178200201@qq.com