

稻谷在加工过程中无机砷含量的分布情况

房芳, 宁晖*, 应美蓉, 杜文凯, 章程, 李燕

(浙江省粮油产品质量检验中心, 杭州 310012)

摘要: **目的** 测定糙米、大米及糠粉中无机砷的含量, 研究无机砷在稻米中的分布情况。**方法** 随机抽取20份稻谷样本, 经实验室整谷和碾米后得到的糙米、大米及糠粉。使用液相色谱-原子荧光联用仪检测所得糙米、大米及糠粉中的无机砷含量。**结果** 样本中的砷主要以亚砷酸根[As(III)]的形式存在。糙米中的亚砷酸根[As(III)]含量为(0.122±0.45) mg/kg, 经过碾白后, 其含量显著降低($P<0.05$), 为(0.068±0.02) mg/kg, 米糠样本中的亚砷酸根[As(III)]含量显著高于其他2个样本($P<0.05$), 达到(0.604±0.201) mg/kg。**结论** 稻米中的无机砷主要以亚砷酸盐[As(III)]形式存在, 糙米经过碾米加工后可以显著降低砷的含量。

关键词: 无机砷; 糙米; 大米; 米糠; 液相色谱-原子荧光光谱法

Distribution of inorganic arsenic content during rice milling processing

FANG Fang, NING Hui*, YING Mei-Rong, DU Wen-Kai, ZHANG Cheng, LI Yan

(Zhejiang Grain and Oil Product Quality Inspection Center, Hangzhou 310012, China)

ABSTRACT: Objective To determine the content of inorganic arsenic in brown rice, rice and bran powder, and study the distribution of inorganic arsenic in rice. **Methods** Brown rice, milled rice and bran powder was obtained from 20 random selected samples, which was milled in laboratory. The inorganic arsenic content of brown rice, milled rice and bran powder was determined by liquid chromatography-atomic fluorescence spectrometry. **Results** The arsenic in the sample was mainly in the form of arsenite [As(III)]. The content of arsenite [As(III)] in brown rice was (0.122±0.45) mg/kg, after rice milling, its content was significantly reduced ($P<0.05$), which was (0.068±0.02) mg/kg. The content of arsenite [As(III)] in the bran powder was significantly higher than the other 2 samples ($P<0.05$), reaching (0.604±0.201) mg/kg. **Conclusion** Inorganic arsenic in rice is mainly in the form of arsenite [As(III)]. The arsenic content of brown rice can be significantly reduced after rice milling.

KEY WORDS: inorganic arsenic; brown rice; rice; bran powder; liquid chromatography-atomic fluorescence spectrometry

0 引言

稻谷是我国主要粮食品种之一, 我国约有60%的人口以大米为主食^[1]。随着工业化和城镇化的快速发展, 土壤和水体都受到了重金属的污染, 而砷作为一种常用的重金属, 被广泛应用于合金、农药、防腐剂制造以及制药领域。在砷

的开采、加工、利用过程中一部分的砷会不可避免的进入周围的土壤和水体中, 由于土壤水体的砷污染进而导致了其所种植的作物中砷的含量超标或者接近临界值^[2-4]。砷的主要形态有砷酸盐[As(V)]、亚砷酸盐[As(III)]、一甲基砷化合物(monomethylated arsenic, MMA)、二甲基砷化合物(dimethylated arsenic, DMA)、三甲基砷的氧化物

*通信作者: 宁晖, 工程师, 主要研究方向为粮油质量安全。E-mail: ningh@yeah.net

*Corresponding author: NING Hui, Engineer, Zhejiang Grain and Oil Product Quality Inspection Center, No.148, Wensan Road, Hangzhou 310012, China. E-mail: ningh@yeah.net

(trimethyl-arsineoxid, TMAO), 砷甜菜碱(arsenobetaine, AsB)、砷胆碱(arsenocholine, AsC)和砷糖(arsenosugar, AsS)等。相比玉米和小麦等其他粮食作物,水稻对砷具有更强的富集能力,据研究表明稻谷中的砷主要以无机砷和二甲基砷的形态存在^[5]。砷能使多达200种酶失活而发挥其毒性,特别是那些涉及细胞能量途径和DNA合成与修复的酶。急性砷中毒最初表现为恶心、呕吐、腹痛和严重腹泻,而慢性砷中毒则会导致多系统疾病^[6]。研究显示砷的形态不同其毒性也不同,其中无机砷[iAs,包括As(V)、As(III)]的毒性很高,而有机砷仅有MMA和DMA有较小的毒性,其他有机砷形态大多无毒,因此可以简单地认为无机砷的含量基本能够反映样品中有毒砷的含量^[7-8]。

就稻谷而言,大米的消费已成为我国居民对无机砷最主要的暴露途径,因此我国食品安全国家标准早在2005年就对稻米中无机砷进行了限量要求,并于2017年制定了稻谷、糙米、大米中无机砷的限量标准为0.2 mg/kg,而对总砷的含量已不做要求^[9-10]。目前测定砷含量的主要方法有银盐法、砷斑法、氰化物原子荧光光谱法、液相色谱-原子荧光光谱法、高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法^[11-13]。

不同价态的无机砷所产生的毒性差异很大,且无机砷在稻谷中具体以何种价态存在,以及无机砷在糙米中的分布情况目前相关文献报道鲜少。本研究首先按照GB 5009.11—2014《食品中总砷及无机砷的测定》^[14]的方法,就糙米基质进行了方法学验证,随后选取了若干糙米样本加工成的大米和米糠,对其中As(V)、As(III)含量进行定量分析,从而了解无机砷在糙米中的价态分布情况,为相关研究提供基础数据参考。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

糙米:产地浙江,收获年份2019年。

GBW08666亚砷酸根溶液标准物质[浓度75.7 μg/g(以砷计)]、GBW08667砷酸根溶液标准物质[浓度17.5 μg/g(以砷计)](中国计量科学研究院);硼氢化钾(优级纯,上海凌峰化学试剂有限公司);氢氧化钾(分析纯,杭州萧山化学试剂厂);硝酸、盐酸(优级纯,国药集团化学有限公司);磷酸氢二胺(优级纯,广东光华科技股份有限公司)。

1.2 仪器与设备

AFS-9330型液相色谱-原子荧光光谱仪(配有砷空心阴极灯,北京吉天仪器有限公司);PRP-X100阴离子交换柱(250 mm×4.1 mm, 10 μm,配有保护柱,瑞士哈美顿HAMILTON公司);Anke TGL-20B-C高速离心机(上海安亭科学仪器厂);FD-115电热烘箱(德国宾德BINDER公司);PHS-3C型pH计(上海精密科学仪器有限公司);

JNMJ3检验碾米机(台州市粮仪厂);JLG-III型砷谷机(中储粮成都储藏研究院有限公司);AL204型电子天平(瑞士Mettler Toledo公司);JFSD-100粉碎机(上海嘉定粮油仪器有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 标准曲线的配制

准确称取约0.3 g亚砷酸根[As(III)]标准溶液和约1.4 g砷酸根[As(V)]标准溶液,用去离子水准确定容至25.00 mL的容量瓶中,得[As(III)]、[As(V)]混合标准使用液,浓度为1.0 mg/L(按As计),现用现配。取7只10.00 mL容量瓶,分别准确加入1.0 mg/L [As(III)]、[As(V)]混合标准使用液0.00、0.050、0.10、0.20、0.30、0.50和1.0 mL,用去离子水稀释至刻度,此标准系列溶液的浓度分别为0.0、5.0、10、20、30、50和100 ng/mL。

1.3.2 样品的制备

根据GB 2762—2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量标准》^[10]规定,稻谷无机砷含量以糙米计,在制备样品的过程中需将无食用价值的颖壳除去。将约1 kg试样充分混匀后反复缩分至约100 g,用JLG-III型砷谷机除去颖壳,收集所有糙米。将糙米试样平均分成两部分,一份用JFSD-100粉碎机粉碎得糙米粉试样;另一份糙米试样用JNMJ3检验碾米机进行碾白,加工成加工精度为三级的成品大米(入磨糙米质量为20.00 g,碾白时间60 s)。收集碾米机中的糠粉,得糠粉试样,碾白的大米用干净的纱布擦拭,完全去除表面的糠粉后,用JFSD-100粉碎机粉碎得大米粉试样。

1.3.3 样品的提取

分别称取约0.5 g糙米粉、糠粉、大米粉试样(准确至0.0001 g)于25 mL比色管中,加入10 mL 0.15 mol/L硝酸溶液,放置过夜。于90 °C烘箱中热浸提4 h,每0.5 h振荡1 min,提取完毕,取出冷却至室温。8000 r/min离心15 min,取上清液,经0.45 μm有机滤膜过滤后进样测定。

1.3.4 液相色谱-原子荧光联用分析仪器条件

液相色谱条件:流动相:20 mmol/L磷酸氢二铵,pH=6;流速:1.0 mL/min;进样体积:300 μL,等度洗脱。

原子荧光工作条件:负高压:300 V;砷灯总电流:80 mA;辅极电流:35 mA;载流:7%硝酸溶液,还原剂:2%硼氢化钾+0.35%氢氧化钾溶液;流速:4 mL/min;载气流速:400 mL/min;辅助气流速:400 mL/min。

2 结果与分析

2.1 方法学验证

为了更加客观准确地对糙米、糠粉、大米各组分中无机砷含量进行检测,首先对该方法进行方法学验证,以此评价该方法是否满足检测要求。

2.1.1 线性方程和方法检出限

本方法建立 5.0 ~ 100 ng/mL 的标准曲线溶液, 按照 1.3.4 所述液相色谱-原子荧光联用分析仪器条件进样, 外标法进行分析处理。标准曲线图谱见图 1, 其中 2.6 min 处的峰为亚砷酸根 [As(III)], 8.2 min 处的峰为砷酸根 [As(V)]。分别以峰面积为纵坐标、质量浓度为横坐标建立标准曲线, 以样品空白作为基线噪音仪器软件自动计算出方法最低检出限。如表 1 所示, 2 种无机砷形态标准系列线性良好, 检出限满足国标 GB 5009.11—2014^[14] 小于 0.02 mg/kg 的要求。

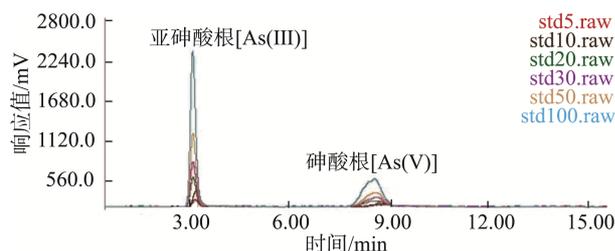


图 1 亚砷酸根[As(III)]、砷酸根[As(V)]标准曲线图谱
Fig.1 Standard chromatogram of As (III) and as As (V)

表 1 线性关系和检出限
Table 1 Linear relationships and limits of detection

砷形态	线性方程	相关系数	检出限/(mg/kg)
亚砷酸根[As(III)]	$Y=18.64X+8.790$	$r=0.9995$	0.0017
砷酸根[As(V)]	$Y=3.843X+3.648$	$r=0.9995$	0.0055

2.1.2 方法回收率

本研究选取一个糙米空白样本作为基质, 加入 [As(III)]、[As(V)]混合标准溶液。考虑到稻谷、糙米、大米中无机砷的限量标准是 0.2 mg/kg^[10], 本方法选择了 0.5 倍、1 倍和 2 倍的限量标准为加标浓度, 制备了含量为 0.1、0.2 和 0.4 mg/kg 的加标样本, 按照上文所述方法进行检测, 共重复平行样本 3 次, 结果见表 2。验证结果显示, 该方法加标回收率在 89% ~ 97% 之间, 符合欧盟 2002/657/EC 法规^[15]大于 10 μg/kg 浓度下, 回收率应在 80% ~ 110% 之间的要求。

2.2 糙米碾白加工成大米后各组成质量分布情况

本研究选取 20 份样本随机编号为 1~20 号, 由糙米碾白加工成三级大米。糙米中糠粉、大米的质量分布见图 2。通过统计学计算, 各样本中大米/糙米的质量占比为 90.3%±0.8%; 糠粉/糙米的质量占比为 9.6%±0.8%。由此可见, 糙米中大米是其主要组成部分, 而糠粉只占糙米的一小部分, 约 10%。

表 2 加标回收率(n=3)
Table 2 Recovery rates of standard addition (n=3)

加标浓度/(mg/kg)	被测物	平均回收率/%	相对标准偏差/%
0.1	亚砷酸根[As(III)]	90.62	0.76
	砷酸根[As(V)]	89.02	0.57
0.2	亚砷酸根[As(III)]	92.29	0.64
	砷酸根[As(V)]	90.49	0.85
0.4	亚砷酸根[As(III)]	96.72	0.52
	砷酸根[As(V)]	95.22	0.24

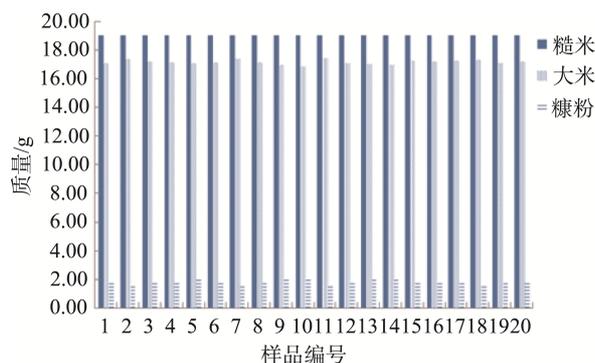


图 2 糙米中大米、糠粉质量分布图
Fig.2 Quality distribution of rice and bran powder in brown rice

2.3 无机砷形态分布

本研究对 20 份糙米、米糠和米糠样本进行检测, 典型色谱图见图 3。图中红色代表糠粉图谱, 黄色代表糙米图谱, 绿色代表大米图谱。在典型样本中, 无论是糙米、米糠还是大米均在 2.6 min 出峰, 而在 8.2 min 不出峰。也就是说样本中只检出亚砷酸根 [As(III)], 未检出砷酸根 [As(V)], 由此可得稻米中的无机砷主要以亚砷酸根 [As(III)] 的形式存在。因此, 本研究的定量检测部分聚焦于亚砷酸根 [As(III)]。

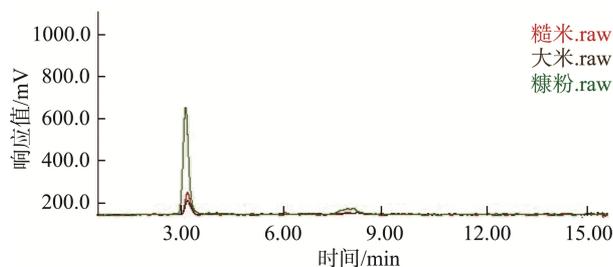


图 3 典型样本色谱图
Fig.3 Chromatogram of representative sample

2.4 亚砷酸根[As(III)]定量检测结果

本研究对 20 份糙米、米糠和大米样本中的亚砷酸根 [As(III)] 进行定量检测, 检测结果见图 4。经统计学计算后糙米中的亚砷酸根 [As(III)] 含量为 (0.122 ± 0.45) mg/kg, 其中有一份样本含量为 0.248 mg/kg, 超过 0.2 mg/kg 的限量标准。经过碾白后, 大米样本中的亚砷酸根 [As(III)] 含量显著降低 ($P < 0.05$), 为 (0.068 ± 0.02) mg/kg, 含量降低幅度为 44%, 所有样本均低于 0.2 mg/kg 的限量标准。与之对应, 米糠样本中的亚砷酸根 [As(III)] 含量显著高于其他 2 个样本 ($P < 0.05$), 达到 (0.604 ± 0.201) mg/kg。所有的样本均超过了 0.2 mg/kg 的限量标准。由上述定量检测结果可知, 亚砷酸根 [As(III)] 主要富集于糙米中的米糠中, 虽然米糠的质量占比仅为 $9.6\% \pm 0.8\%$, 但是富集了约 $48.1\% \pm 7.3\%$ 的亚砷酸根 [As(III)]。因此, 碾白过程是一种可靠的降低糙米中亚砷酸根 [As(III)] 方法。米糠中富含大量的亚砷酸根 [As(III)], 不适宜作为食物食用。

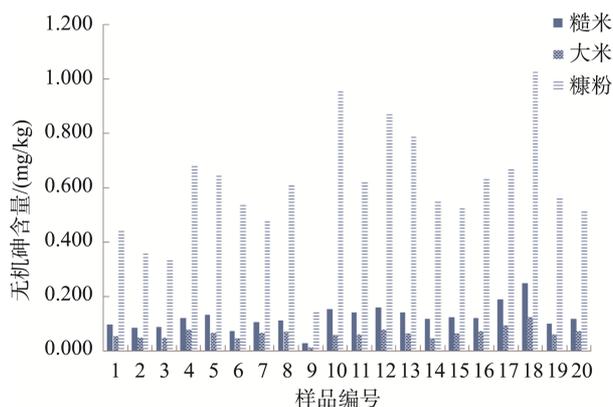


图4 糙米、米糠和米糠样本中的亚砷酸根[As(III)]定量检测结果
Fig.4 Quantitative determination of arsenite [As(III)] in brown rice, rice bran and rice samples

3 结论

本研究首先按照 GB 5009.11—2014 食品中总砷及无机砷的测定的方法, 就糙米基质进行了方法学验证, 以确保该方法准确、可靠, 符合实际检测要求。通过对样本的分析可以发现稻谷中的无机砷主要以亚砷酸根 [As(III)] 的形式存在, 几乎检测不到砷酸根 [As(V)]。亚砷酸根 [As(III)] 的毒性很强, 因此研究亚砷酸根 [As(III)] 在糙米中的分布意义重大。通过对实验数据的分析可以很明显地得到亚砷酸根 [As(III)] 主要富集于糙米的米糠中, 虽然米糠在糙米中的占比很小, 但除去糠粉后大米中亚砷酸根 [As(III)] 的含量可降低近一半, 因此通过碾白的工艺可以有效降低大米中的亚砷酸根 [As(III)] 的含量。这为相关职能部门建立无

机砷等重金属超标粮食安全处置长效机制和修订稻谷中无机砷的最高限量标准, 以及为国家制定无机砷超标稻谷的加工利用提供了重要的科学依据。

参考文献

- 唐瑞丽. 稻谷品质影响因素的研究[J]. 粮食科技与经济, 2019, (10): 108-109.
TANG RL. Research progress on influencing factors of rice quality [J]. Grain Sci Technol Econ, 2019, (10): 108-109.
- 戴洪文, 宋秀贤, 辛俊亮, 等. 中国大米重金属健康风险评估研究进展[J]. 安徽农业科学, 2016, (29): 60-62.
DAI HW, SONG XX, XIN JL, et al. Research progress on health risk assessment of heavy metals via consumption of rice in China [J]. J Anhui Agric Sci, 2016, (29): 60-62.
- 闫波, 魏祥, 孙翌翌. 砷污染土壤修复技术概述[J]. 科技世界, 2019, (11): 123-124.
YAN B, WEI Y, SUN YY. Overview of arsenic contaminated soil remediation techniques [J]. Sci Technol View, 2019, (11): 123-124.
- SMEDLEY PL, KINNIBURGH DG. A review of the source, behavior and distribution of arsenic in nature waters [J]. Appl Geochem, 2002, 17(5): 501-104.
- HUANGA JH, ILGEN G, HU KN, et al. Speciation of arsenite and arsenate in rice grain-verification of nitric acid based extraction method and mass sample survey [J]. Food Chem, 2012, 130(2): 453-459.
- 戴红彦. 砷对机体损害及氧化损伤的研究进展[J]. 中国地方病预防杂志, 2018, (5): 516-516.
DAI HY. Advance in research of arsenic damage to body and oxidative damage [J]. Chin J Control End Dis, 2018, (5): 516-516.
- 陈少波, 余雯静, 赵玉兰. 食品中砷形态分析及无机砷测定[J]. 农产品加工, 2013, (4): 80-81.
CHEN SB, YU WJ, ZHAO YL. Speciation analysis of arsenic and determination of abio-arsenic in food [J]. Farm Prod Process, 2013, (4): 80-81.
- JOMOVA K, JENISOVA Z, FESZTEROVA M, et al. Arsenic: Toxicity, oxidative stress and human disease [J]. J Appl Toxicol, 2015, 31(2): 95-107.
- 周明慧, 陈曦, 张洁琼, 等. 稻米中无机砷检测关键因素研究及方法建立[J]. 中国粮油学报, 2019, 34(9): 112-117.
ZHOU MH, CHEN X, ZHANG JQ, et al. Key factors and establishment of detection methods of inorganic arsenic in rice [J]. J Chin Cere Oils Assoc, 2019, 34(9): 112-117.
- 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-Contamination limit in food [S].
- 韩晓鸥, 平小红, 张媛媛. 液相色谱-原子荧光光谱法检测水产品中无机砷含量及其风险评估[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(5): 1926-1932.
HAN XO, PING XH, ZHANG YY. Determination of inorganic arsenic content in seafood by liquid chromatography-atomic fluorescence spectrometry and its risk assessment [J]. J Food Saf Qual, 2017, 8(5): 1926-1932.
- 齐慧, 贾瑞琳, 陈铭学. 食品中砷形态分析研究进展[J]. 中国农学通报, 2012, 28(36): 277-281.

- QI H, JIA RL, CHEN MX. Recent development in arsenic speciation analysis of food [J]. Chin Agric Sci Bull, 2012, 28(36): 277–281.
- [13] MAHER W, FOSTER S, KRIKOWA F, *et al.* Measurement of inorganic arsenic species in rice after nitric acid extraction by HPLC-ICPMS: Verification using XANES [J]. Environ Sci Technol, 2013, 47(11): 5821–5827.
- [14] GB 5009.11—2014 食品中总砷及无机砷的测定[S].
GB 5009.11—2014 Determination of total arsenic and inorganic arsenic in food [S].
- [15] 欧盟、2002/657/EC 法规[Z].
Commission Decision 2002/62020, (3): 91–92. 57/EC [Z].

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介

房芳, 工程师, 主要研究方向为粮油质量安全。

E-mail: 253247525@qq.com

宁晖, 工程师, 主要研究方向为粮油质量安全。

E-mail: ningh@yeah.net