

粳稻谷中镉和无机砷分布探讨

乔丽娜, 魏立立, 朱旭东, 宁阳阳

(辽宁省粮油检验监测所, 辽宁 沈阳 110032)

摘要:通过对糙米和大米中镉和无机砷含量的分析,发现镉在粳稻谷中分布较均匀,其含量在糙米和大米中基本一致;而无机砷在粳稻谷中主要分布在表皮,糙米通过精加工碾磨成大米后,其无机砷含量约降低了2倍。为去除粮食中重金属残留,实现粮食资源的合理化应用提供依据。

关键词:镉;无机砷;粳稻谷;分布

中图分类号:TS 207.5 **文献标识码:**A **文章编号:**1007-7561(2015)03-0076-03

Discussion on the distribution of cadmium and inorganic arsenic in japonica rice

QIAO Li-na, WEI Li-li, ZHU Xu-dong, NING Yang-yang

(Liaoning Grain and Oil Inspection and Supervision Institute, Shenyang Liaoning 110032)

Abstract: The content of cadmium and inorganic arsenic in brown rice and rice was detected. The results showed that cadmium was distributed evenly in the japonica rice, the content in brown rice and rice was nearly the same; while the inorganic arsenic in japonica rice was mainly distributed in the epidermis. After being processed from brown rice to rice arsenic content reduced 2 times. It provided a basis for removal of heavy metal residues in food and rational application of grain resources.

Key words: cadmium; inorganic arsenic; japonica rice; distribution

随着南方镉大米事件的曝光,粮食中重金属污染问题已经引起人们的高度重视。重金属在人体内可与蛋白质及各种酶发生相互作用,使它们失去活性。镉中毒可使人体肌肉萎缩、关节变形,造成“骨痛病”;砷中毒是一个以皮肤损害为主的全身性疾病,可以危害人的皮肤、呼吸、消化、神经系统^[1]。

目前已有许多关于重金属在粮食中的分布的研究报道^[2-4]。本实验通过对近几年粳稻谷中重金属的监测分析,发现镉和无机砷在粳稻谷中的分布情况是不同的,特别是对于超过国家卫生标准限量的粮食,可以通过深加工等方式去除部分重金属残留,实现粮食资源的最大化合理利用。

1 材料与方法

1.1 镉的测定

1.1.1 仪器和试剂

AAS800 原子吸收光谱仪(带自动进样器): PerkinElmer 公司;MARS 微波消解仪(带 XPRESS 反应罐):美国 CEM 公司。镉标准储备液:1 000 μg/mL,临用前用 0.5 mol/L 硝酸稀释至 5 ng/mL;硝

酸:优级纯;过氧化氢(30%)。实验用水均为符合 GB/T 6622 规定的一级水。

1.1.2 测定方法

粳稻谷样品经脱壳碾磨成糙米,糙米再碾磨成国标三级大米,分别将糙米和小米样品粉碎备用。用反应罐称取糙米和小米试样各 0.5 g,加入 6 mL 硝酸,2 mL 过氧化氢,在微波消解仪中进行消化。将消化后的试样溶液用 0.5 mol/L 硝酸溶液转移定容至 25 mL,上机测试。

原子吸收光谱仪条件:波长 228.8 nm,狭缝 0.7 nm,灯电流 10 mA,背景校正为塞曼扣背景,进样量 20 μL。升温程序见表 1。

表 1 仪器升温程序

步骤	温度/℃	坡升时间/s	保留时间/s
干燥	110	1	30
	130	15	30
灰化	350	10	20
原子化	1 500	0	5
清洗	2 450	1	3

5 ng/mL 的镉标准使用液分别自动稀释成 0.5、1.0、2.0、4.0、5.0 ng/mL 标准溶液,绘制标准曲线。同时测定样品空白和样品溶液。

收稿日期:2015-01-09

作者简介:乔丽娜,1980 年出生,女,高级工程师,硕士。

1.2 无机砷的测定

1.2.1 仪器和试剂

AFS9120 原子荧光光谱仪:北京吉天公司;恒温水浴振荡器。砷标准储备液:1 000 μg/mL,临用前用 10% 盐酸溶液稀释至 20 ng/mL;盐酸:优级纯;硼氢化钾、氢氧化钾、碘化钾、硫脲均为分析纯。实验用水为符合 GB/T 6622 规定的一级水。

1.2.2 测定方法

粳稻谷样品经脱壳碾磨成糙米,糙米再碾磨成国标三级大米,分别将糙米和 大米样品粉碎备用。用比色管称取糙米和 大米试样各 2.5 g,加入 20 mL 50% 盐酸溶液,在 60 °C 水浴中振荡 18 h,然后用 50% 盐酸溶液将样品溶液定容至 25 mL,过滤,取 4 mL 滤液,加入 1 mL 碘化钾和 硫脲的混合溶液(10% 碘化钾 + 5% 硫脲),加水定容至 10 mL,加入 2~3 滴正辛醇,放置半小时后上机测试。

原子荧光光谱仪测定条件:载流 10% 盐酸溶液,还原剂 0.5% 氢氧化钾和 1% 硼氢化钾混合溶液,砷灯电流 60 mA,负高压 270 V,原子化器高度 8 mm,载气流量 500 mL/min,屏蔽气流量 800 mL/min。

20 ng/mL 的砷标准使用液分别自动稀释成 2.0、4.0、8.0、16.0、20.0 ng/mL 标准溶液,绘制标准曲线。同时测定样品空白和样品溶液。

2 结果与分析

2.1 镉的测定结果

2.1.1 镉的校准曲线

测得五个浓度梯度的镉标准溶液对应的吸光度值,绘制校准曲线,曲线相关系数为 0.999 9,见图 1。

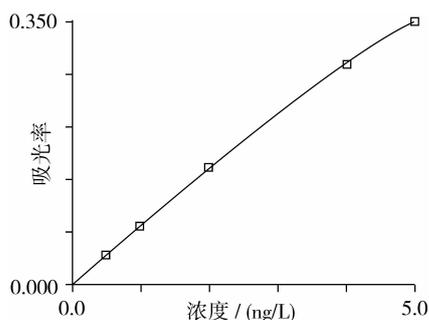


图1 镉的校准曲线

2.1.2 方法检出限

以 3 倍空白的标准偏差所对应的浓度值计算检出限,该方法的检出限为 0.001 2 ng/mL。

2.1.3 精密度和准确度试验

以镉含量为 0.15 ± 0.04 mg/kg 的小麦粉标准物质平行测定 6 次,进行精密度和准确度试验,结果见表 2。

表2 精密度和准确度试验结果

测定次数	测定结果/ (mg/kg)	平均值/ (mg/kg)	RSD/ %
1	0.150		
2	0.151		
3	0.150		
4	0.149	0.151	2.9
5	0.160		
6	0.148		

2.1.4 镉在粳稻谷中的分布情况

选取近几年监测镉含量超出国家标准限量(0.2 mg/kg)的粳稻谷样品,分别测定其糙米和 大米中镉含量,结果见表 3。从表 3 中可以看出,糙米中镉含量超标的样品,碾磨成 国标三级大米后,镉含量仍然超标,并且测定值与糙米的测定值基本接近,两者含量的比值接近 1。证明镉在粳稻谷中分布是比较均匀,糙米和 大米中镉的含量是基本一致的。

表3 相同样品糙米和 大米中镉含量比较

序号	糙米镉含量 /(mg/kg)	三级大米镉含量 /(mg/kg)	糙米/大米
1	0.69	0.69	1.0
2	0.26	0.26	1.0
3	0.64	0.63	1.0
4	0.25	0.25	1.0
5	1.6	1.4	1.1
6	0.86	0.88	1.0
7	1.3	1.2	1.1
8	0.52	0.54	1.0
9	1.2	1.1	1.1
10	1.0	1.0	1.0
11	1.4	1.2	1.2
12	0.78	0.75	1.0
13	0.79	0.72	1.1
14	0.54	0.5	1.1
15	0.35	0.32	1.1
16	0.95	0.93	1.0
17	1.4	1.2	1.2
18	0.37	0.37	1.0
19	0.27	0.29	0.9
20	0.82	0.79	1.0

2.2 无机砷的测定结果

2.2.1 无机砷的校准曲线

测得五个浓度梯度的无机砷标准溶液对应的荧光值,绘制校准曲线,曲线相关系数为 0.999 9,见图 2。

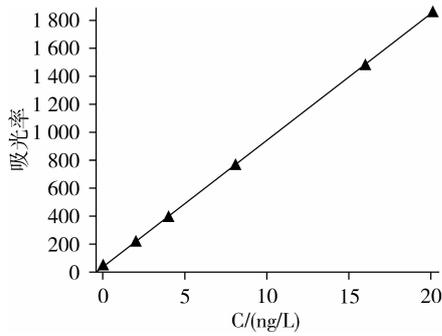


图2 无机砷的校准曲线

2.2.2 方法检出限

以3倍空白的标准偏差所对应的浓度值计算检出限,该方法的检出限为0.049 ng/mL。

2.2.3 精密度和准确度试验

用一份粳稻谷样品平行测定6次,进行精密度试验。同时向其中加入定量(0.2mg/kg)的无机砷标准溶液,做加标回收试验,结果见表4。

表4 精密度和准确度试验结果

样品	平行测定结果/ (mg/kg)	平均值/ (mg/kg)	RSD /%	回收率 /%
粳稻谷	0.21,0.22,0.20,0.23,0.21,0.22	0.215	4.9	92.5
加标样品	0.39,0.41	0.40	3.5	

2.2.4 无机砷在粳稻谷中的分布情况

选取近几年监测无机砷含量超出国家标准限量(0.2 mg/kg)的粳稻谷样品,分别测定其糙米和大米中无机砷含量,结果见表5。从表5中可以看出,糙米中无机砷含量超标的样品,碾磨成国标三级大米后,无机砷含量不超标。糙米中无机砷的含量约为大米中无机砷含量的2倍。证明无机砷在粳稻谷中主要分布在表皮中。

表5 相同样品糙米和三级大米中无机砷含量比较

序号	糙米无机砷 含量/(mg/kg)	三级大米无机砷 含量/(mg/kg)	糙米/大米
1	0.23	0.082	2.8
2	0.21	0.11	1.9
3	0.21	0.078	2.7
4	0.21	0.098	2.1
5	0.23	0.11	2.1
6	0.22	0.11	2.0
7	0.22	0.074	3.0
8	0.26	0.094	2.8
9	0.22	0.083	2.7
10	0.22	0.083	2.7
11	0.23	0.09	2.6
12	0.27	0.14	1.9
13	0.24	0.12	2.0
14	0.26	0.12	2.2
15	0.24	0.11	2.2
16	0.21	0.12	1.8

续表

序号	糙米无机砷 含量/(mg/kg)	三级大米无机砷 含量/(mg/kg)	糙米/大米
17	0.22	0.11	2.0
18	0.22	0.11	2.0
19	0.22	0.12	1.8
20	0.23	0.08	2.9
21	0.26	0.13	2.0
22	0.23	0.09	2.6
23	0.24	0.14	1.7
24	0.32	0.17	1.9
25	0.25	0.13	1.9
26	0.22	0.13	1.7
27	0.24	0.12	2.0
28	0.22	0.083	2.7
29	0.23	0.13	1.8
30	0.21	0.11	1.9
31	0.27	0.13	2.1
32	0.24	0.12	2.0
33	0.24	0.14	1.7
34	0.23	0.11	2.1
35	0.23	0.12	1.9
36	0.21	0.14	1.5
37	0.21	0.12	1.8
38	0.22	0.12	1.8
39	0.22	0.17	1.3
40	0.21	0.11	1.9
41	0.22	0.11	2.0
42	0.25	0.098	2.6
43	0.22	0.12	1.8
44	0.29	0.18	1.6
45	0.22	0.18	1.2
46	0.31	0.19	1.6
47	0.31	0.11	2.8
48	0.28	0.18	1.6

3 结论

通过比较超标粳稻谷样品中镉和无机砷在糙米和米中的含量,可以看出镉含量超标的粳稻谷,经过加工碾磨成大米后,镉含量仍然超标,并且大米中镉的含量并没有因为深加工而降低;而无机砷含量超标的粳稻谷,经过加工碾磨成大米后,无机砷含量不超标,并且通过深加工,无机砷的含量降低很多。由此可以得出结论:镉在粳稻谷中分布比较均匀,而无机砷在粳稻谷中主要分布在表皮。通过深加工,粳稻谷中的无机砷含量可以降低,镉含量则无法降低。

参考文献:

[1] 路子显. 粮食重金属污染对粮食安全、人体健康的影响[J]. 粮食科技与经济,2011,36(4):14-17.
 [2] 徐加宽,杨连新,王余龙,等. 水稻对重金属元素的吸收与分配机理的研究进展[J]. 植物学通报,2005,22(5):614-622.
 [3] 牟仁祥,陈铭学,朱智伟,等. 水稻重金属污染研究进展[J]. 生态环境,2004,13(3):417-419.
 [4] 余守武,刘宜柏. 土壤—水稻系统重金属污染的研究现状和展望[J]. 江西农业学报,2004,16(1):41-48. 完