测汞仪测定稻谷及其制品中总汞含量研究

曾云军,周 斌,陈俊旭,汪泽生

(重庆市粮油质量监督检验站,重庆 400037)

摘 要:建立了采用测汞仪直接测定稻谷及其制品中总汞含量的方法,对20份稻谷及其制品中总汞含量进行了测定和分析。结果表明,方法在0~400 ng范围内呈良好线性关系,最低检出限为0.1 μg/kg,定量下限为1 μg/kg,相对标准偏差(RSD)均在2.0%以内。测定国家标准参考物质辽宁大米和湖南大米,测定值均在标示值范围内,与国标方法比较结果无显著差异。所测稻谷及其制成的糙米和大米的总汞含量均在国标限量值以下,稻谷中总汞主要分布在大米中,其次是糙米表皮部分,稻壳部分中含量相对较低。

关键词:汞;直接测汞仪;稻谷

中图分类号:TS 210.7 **文献标识码**:A **文章编号**:1007-7561(2016)06-0063-04

Determination of total mercury in paddy and products by mercury analyzer

ZENG Yun-jun, ZHOU Bin, CHEN Jun-xu, WANG Ze-sheng

(Chongqing Grain and Oil Inspection and Supervision Institute, Chongqing 400037)

Abstract: Determination method for total mercury in paddy and products directly by mercury analyzer was established. Meanwhile, the total mercury content in 20 portions of paddy sample had been investigated by the method. The results indicated that a good linearity was observed within a range from 0 ~ 400 ng, the minimum detection limit was 0.1 μg/kg, the minimum quantitative limit was 1 μg/kg, the relative standard deviation (RSD) was less than 2.0 %. The results of determining national reference material, Liaoning rice (GBW10043) and Hunan rice (GBW10045), were all in the scope of standard values. Compared with national method, the result has no remarkable difference. The total mercury in both paddy and products were all below the national standard limit. The mercury were main concentrated in rice, secondly in the rice bran, while nearly none in rice husk.

Key words: mercury; direct mercury analyzer; paddy

汞作为一种毒性较强的全球性污染物,可通过多种途径进入人体,在体内蓄积,达到一定量会对神经系统、肾等脏器产生不可逆的损害,极大地危害人体健康[1-2]。水稻是主要粮食作物,也是易吸收、富集汞的谷类农作物之一[3]。研究表明[3-6],中国水稻存在一定程度的汞污染,是人群汞暴露的主要途径之一,尤其在中国贵州汞矿附近及周边的南方地区。因此,建立快速、准确测定稻谷中总汞含量的方法和了解其分布情况,对研究去除稻谷中的汞具有现实的意义。

目前,针对食品中总汞含量测定的常用检测技术有氢化物发生—原子荧光法、冷原子吸收光谱法、电感耦合等离子体质谱法等[7-11]。这些方法均需对样品消解前处理,操作繁琐耗时,需要消耗大量的试剂,处理过程易污染易损失,给测量带来一定的误差,污染实验室环境,影响操作人员健康。DMA-80直接测汞仪是基于高温氧分解—催化吸附除杂—汞齐化富集—原子吸收一体化技术建立起来的,能够直接测定固体和液体样品中的总汞含量。与传统方法相比,该法无需对样品进行前处理,具有操作简便、快速、准确度高、精密度好、不易污染和损失等优点。

本研究拟采用DMA-80直接测汞仪,建立一种操作简便、快速准确测定稻谷及制品中总汞的

收稿日期:2016-05-10

作者简介:曾云军,1988年出生,男,硕士,工程师.

方法,并以该法测定稻谷及其制成的糙米和大米中总汞含量,探讨稻谷中总汞的分布情况,为稻谷去除重金属汞,资源合理利用提供参考依据和技术支撑。

1 材料与方法

1.1 材料

稻谷(20份送检样品);硝酸(优级纯):重庆川东化工集团;重铬酸钾(分析纯):重庆川东化工集团;汞标准储备液(1 000 μg/mL):中国计量科学研究院;国家标准参考物质辽宁大米GBW10043、湖南大米GBW10045:中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所;实验室用水为GB/T 6682—2008规定的一级水。

DMA-80直接测汞仪:意大利Milestone公司;JFY-1/4、JFY-1/2分样器:无锡穗邦科技有限公司;JLG-Ⅱ型砻谷机:中储粮成都粮食储藏科学研究所;JMNJ-3精白机:台州市新恩精密粮仪有限公司;3100型高速旋风磨:瑞典波通公司;AL 204电子天平:梅特勒—托利多仪器(上海)有限公司;玻璃器皿均以硝酸溶液(1+4)浸泡24 h,用水反复冲洗,最后用一级水冲洗干净。

1.2 方法

1.2.1 样品制备

将原始样品除杂后,用分样器缩分为2份(每份约100 g),1份用于稻谷中总汞含量的测定,1份再缩分为2份(每份约50 g),1份经砻谷机脱壳后用于糙米中总汞含量的测定,另1份经砻谷机脱壳、精米机精成国标二级大米后用于大米中总汞含量的测定。分别将稻谷、糙米、大米用高速旋风磨粉碎(粉碎后的样品应有95%以上一次通过CQ16筛),混匀,装入洁净聚乙烯瓶,备用。

1.2.2 标准溶液的配制

汞标准中间液(100 μg/mL):吸取10.0 mL汞标准储备液(1 000 μg/mL)于100 mL容量瓶中,用0.5 g/L重铬酸钾的硝酸溶液(5+95)稀释至刻度,混匀,备用。

汞标准中间液(1.0 μg/mL):吸取1.00 mL汞标准中间液(100 μg/mL)于100 mL容量瓶中,用0.5 g/L重铬酸钾的硝酸溶液(5+95)稀释至刻度,混匀,备用。

汞标准工作溶液:分别吸取1.0 μg/mL汞标准中间液0.00、0.10、0.50、1.0、3.0、5.0、10.0、15.0、20.0 mL和100 μg/mL汞标准中间液0.25、0.50、1.0、2.0、4.0 mL于两组100 mL容量瓶中,用硝酸溶液(1+9)稀释至刻度,混匀。各自相当于汞浓度为0.0、1.0、5.0、10、30、50、100、150、200 ng/mL(低含量系列)和250、500、1 000、2 000、4 000 ng/mL(高含量系列)。

1.2.3 仪器工作条件

干燥温度200 ℃,干燥时间60 s;分解温度650 ℃,分解时间150 s,等待时间60 s;齐化加热时间12 s;记录时间30 s;氧气流量200 mL/min。

1.2.4 样品测定

液体样品准确移取100 μL,固体样品称取约0.1 g(精确至0.000 1 g)于石英舟上,放入直接测汞仪中按仪器条件测定。

2 结果与分析

2.1 影响测定结果的因素

2.1.1 取样量

由于稻谷及其制品中的总汞含量相对较低,取样量过少,样品代表性不足易引起测量误差;取样量过多,会导致样品燃烧不完全,使测定结果偏低,同时会使催化管和齐化管产生记忆效应,缩短其使用寿命。经实验发现,取样量在0.1 g左右可得到稳定的结果,满足测试要求。

2.1.2 样品舟

样品舟是直接测汞仪的主要误差来源之一。样品舟有镍舟和石英舟两种,相比而言,石英舟的效果更好,特别是对于液体样。为减小样品舟对分析结果的影响,每次使用前,应将样品舟进行空烧,直至其吸光度值小于0.003 0,也可将其置于马弗炉中在800 ℃下灼烧10 min;每次运行完测量后,可以用刷子清除样品舟的灰烬,再用去离子水清洗干净,然后在800 ℃下灼烧10 min,以减少测量误差。

2.1.3 记忆效应

实验发现,做高浓度样品后会影响下一个低浓度样品的分析。其原因是记忆效应,即由于汞元素具有较强的吸附性,在蒸发时,会在催化管、齐化管及吸收池中残留下来,对下一个样品分析带来正偏离。因此,为使记忆效应达到最小,一般建议将样品分批进行分析,先批量分析低含量样品,再分析高含量样品。如果批量分析比较困难,可在做高浓度样

品后进行空白分析,以减少记忆效应。此外,通过减少样品量、增加分解时间、使用石英舟等方式也可在一定程度上降低记忆效应。

2.2 方法学评价

2.2.1 方法的线性范围与检出限

分别取100 μL汞标准工作液于样品舟中,按照含量由低到高的顺序测定吸光度,分别绘制低含量系列(0、0.10、0.50、1.0、3.0、5.0、10.0、15.0、20.0 ng)和高含量系列(25、50、100、200、400 ng)校准曲线,得回归方程低含量系列:$y = -0.001\,0x^2 + 0.061\,3x - 0.002\,9$,$R^2 = 0.999\,6$;高含量系列:$y = 0.000\,8x + 0.003\,6$,$R^2 = 0.999\,3$。结果表明汞含量在0~400 ng范围内呈良好线性关系。

以11次样品空白值标准偏差的3倍的定义为检出限,取样量以0.1 g计,方法的检出限为0.1 μg/kg。根据校准曲线最低点(除零点外)的汞含量0.1 ng,取样量以0.1 g计,方法的定量下限为1 μg/kg。完全能够满足稻谷中总汞含量的测定。

2.2.2 方法的精密度

分别对稻谷、糙米和大米中总汞含量进行6次重复测定,以样品中总汞含量考察其精密度。结果显示,相对标准偏差(RSD)均小于2.0 %,测定结果见表1。

表1 方法的精密度

样品名称	总汞含量/(μg/kg)						均值/(μg/kg)	RSD/%
稻谷	2.76	2.72	2.76	2.74	2.75	2.78	2.75	0.7
糙米	3.02	3.01	2.97	3.02	2.99	2.99	3.00	0.7
大米	2.2	2.19	2.24	2.30	2.21	2.27	2.24	1.9

2.2.3 方法的准确度

本方法采用直接测汞仪测定总汞,无需对样品进行前处理,样品送进热分解炉,经加热干燥后被热分解,采用加标回收试验不利于真正反映方法的准确度[12]。相对而言,采用测定有证标准参考物质和与标准方法比对的方法,能更好地反映本方法的准确度。

分别对有证标准物质辽宁大米(GBW10043)、湖南大米(GBW10045)进行6次平行测定。两种标准物质测定值均在标示值范围内,表明方法具有较高的准确度,结果见表2。

采用本法和国标方法(GB 5009.17—2014中原子荧光法)测定大米总汞含量,对测定结果进行统计学处理,结果显示两种测定方法的测定结果无显著性差异($t = 2.0$,$P > 0.05$),结果见表3。

表2 方法的准确度

标准物质	参考值/(μg/kg)	汞含量/(μg/kg)						均值/(μg/kg)	RSD/%
辽宁大米(GBW10043)	4.8±0.8	4.60	4.60	4.66	4.52	4.55	4.61	4.59	1.1
湖南大米(GBW10045)	2.8±0.5	2.84	2.78	2.79	2.72	2.76	2.76	2.78	1.4

表3 本方法与国标法的比较

方法	总汞含量/(μg/kg)						均值/(μg/kg)	RSD/%
国标法	2.12	2.25	2.19	2.21	2.17	2.18	2.19	2.0
本法	2.20	2.19	2.24	2.30	2.21	2.27	2.24	1.9

由以上方法学评价可知,本方法的线性范围、灵敏度、准确度和精密度均能满足实验室食品理化检验质量控制的要求[13]。

2.3 稻谷及其制品的总汞含量

稻谷是一种假果,由颖(稻壳)和颖果(糙米)两部分构成,稻壳约占20%[14]。稻谷加工去壳后的颖果部分,称为糙米。糙米由果皮、种皮、糊粉层、胚和胚乳所组成。糙米继续加工,碾去皮层和胚(即细康),基本上只剩下胚乳,即为食用的大米,占稻谷总重量的60%~80%[15]。本实验采用所建立的方法分别对同一样品的稻谷及其制成的糙米和大米中总汞含量进行测定,结果见表4。结果显示,稻谷中总汞含量变化范围为1.96~5.17 μg/kg,平均含汞量为2.85 μg/kg;糙米中总汞含量变化范围为2.14~5.48 μg/kg,平均含汞量为3.00 μg/kg;二级大米中总汞含量变化范围为1.53~4.83 μg/kg,平均含汞量为2.15 μg/kg,均未超出我国食品安全标准(GB 2762—2012)中对大米总汞的限量值20 μg/kg[16],说明所测稻谷及其制品中总汞含量较低,通过食用大米汞暴露的潜在风险相对较低。

采用SPSS22.0对数据进行统计分析,发现稻谷样品的总汞与其制成的糙米中的含量无显著差异($P > 0.05$),但糙米样品制成二级大米的过程中,汞含量降低了11%~34%,降低的差异可能与稻谷品种有关[17]。说明稻谷中总汞分布不均匀,主要分布

于大米(胚乳),其次是糙米的表层(果皮、种皮、糊粉层和胚乳)中,稻壳中含量相对较低。利用这一规律,可通过提高加工精度等深加工方法在一定程度上降低人群的汞暴露。

表4 稻谷及其制品中总汞含量($\bar{x}\pm s$,n=3) μg/kg

编号	稻谷	糙米	二级米
1	4.82±0.01	5.26±0.05	3.80±0.08
2	2.67±0.01	2.74±0.07	1.82±0.05
3	2.26±0.04	2.33±0.05	1.60±0.03
4	2.24±0.02	2.33±0.03	1.57±0.02
5	2.38±0.01	2.54±0.03	1.69±0.05
6	2.39±0.02	2.48±0.02	1.72±0.05
7	2.30±0.03	2.38±0.04	1.69±0.05
8	1.96±0.01	2.14±0.02	1.53±0.03
9	5.17±0.05	5.48±0.02	4.83±0.02
10	2.75±0.01	3.00±0.03	2.24±0.06
11	2.89±0.06	3.01±0.07	2.08±0.03
12	2.54±0.03	2.65±0.03	1.77±0.02
13	3.08±0.01	3.21±0.02	2.25±0.01
14	2.11±0.05	2.18±0.02	1.59±0.02
15	3.16±0.04	3.36±0.01	2.24±0.02
16	2.75±0.01	2.89±0.02	2.08±0.03
17	2.85±0.01	2.97±0.04	2.16±0.02
18	2.49±0.02	2.56±0.01	1.85±0.03
19	2.97±0.01	3.08±0.04	2.14±0.01
20	3.31±0.04	3.33±0.05	2.26±0.03

3 结论

本研究采用DMA-80直接测汞仪建立了一种直接测定稻谷及其制品中总汞含量的方法,结果表明本方法在0~400 ng范围内,呈良好线性关系,最低检出限为0.1 μg/kg,定量下限为1 μg/kg,测定国家标准参考物质辽宁大米和湖南大米,测定值均在标示值范围内,与国标方法比较结果无显著差异,相对标准偏差(RSD)均在2.0%以内。此法用于测定稻谷及其制品中的总汞含量,操作简便快速,灵敏度高,重复性好,准确度与传统方法一致,值得推广应用。所测稻谷及其制成的糙米和大米中总汞含量均远低于国家限量标准,稻谷中总汞分布不均,主要分布于大米,其次是糙米皮层部分,稻壳中含量相对较低,可通过提高加工精度等深加工方法在一定程度上降低人群的汞暴露。

参考文献:

[1]冯新斌,仇广乐,付学吾,等. 环境汞污染[J]. 化学进展,2009,21(2/3):436-457.

[2]李平,胡广林,罗盛旭,等. 智能型冷原子荧光测汞仪测定10种中药材中痕量汞[J]. 时珍国医国药,2008,19(3):535-536.

[3]ZHANG H, FENG X B, LARSSEN T, et al. Bioaccumulation of methylmercury versus inorganic mercury in rice (Oryza sativa L.) grain[J]. Environmental Science and Technology, 2010, 44(12): 4499-4504.

[4]刘慧,马文,戴九兰. 水稻汞污染研究进展[J]. 山东建筑大学学报,2015,30(2):170-176.

[5]FENG X B, LI P, QIU G L, et al. Human exposure to methylmercury through rice intake in mercury mining areas, Guizhou province, China[J]. Environmental Science and Technology, 2008, 42(1): 326-332.

[6]ZHANG H, FENG X B, LARSSEN T, et al. In inland China, rice, rather than fish, is the major pathway for methylmercury exposure[J]. Environmental Health Perspectives, 2010, 118(9): 1183-1188.

[7]俞晔,乙小娟,刘一军. 微波消化和原子荧光光谱法测定大米中汞[J]. 粮油食品科技,2002,10(4):35-41.

[8]卞春,季澜洋,刘萍,等. 双光道原子荧光光谱法测定小麦粉中的砷和汞总量[J]. 中国粮油学报,2013,28(11):108-111.

[9]GB 5009.17—2014,食品国际安全标准 食品中总汞及有机汞的测定[S]. 北京:中国标准出版社,2015.

[10]杨娟芬,任飞,金婉芳,等. 微波消解—冷原子吸收光谱法测定食品中汞的讨论[J]. 光谱实验室,2008,25(2):65-68.

[11]黄海婷. ICP-MS法测定大米中铬、砷、镉、汞、铅的含量[J]. 广州化工,2015,43(13):130-131+172.

[12]刘丽萍,张妮娜,李筱薇,等. 直接测汞仪测定食品中的总汞[J]. 中国食品卫生杂志,2010,22(1):19-23.

[13]GB/T 27404—2008,实验室质量控制规范 食品理化检测[S]. 北京:中国标准出版社,2008.

[14]郑立友,石爱民,刘红芝,等. 粮油加工副产物损失及利用现状与对策建议[J]. 农产品加工,2016(2):60-64+67.

[15]丁哲慧,鞠兴荣,袁建,等. 加工精度对稻谷籽粒中重金属含量的影响[J]. 粮油食品科技,2016,24(2):21-23.

[16]GB 2762-2012,食品安全国家标准 食品中污染物限量[S]. 北京:中国标准出版社,2012.

[17]ZHU C, SHEN G M, YAN Y P, et al. Genotypic variation in grain mercury accumulation of lowland rice[J]. Journal of Plant Nutrition and Soil Science, 2008, 171(2): 281-285.