

微波消解与 ICP-MS 联用测定水稻不同器官中镉含量的研究

杜英秋, 陈国友, 马永华, 廖 辉, 苏 萍
(黑龙江省农业科学院农产品质量检验中心, 黑龙江哈尔滨 150086)

摘要: 通过盆栽实验, 采用微波消解和 ICP-MS 联用技术, 测定水稻不同器官中镉的含量。优化了微波消解和 ICP-MS 的工作条件; 初步研究了镉在水稻不同器官中的分布状况。镉在水稻各器官中含量跨度宽, ICP-MS 法具有线性动态范围宽、极少稀释样品、快速、准确等特点, 很适合使用该法测定, 通过加标回收率和国家标准物质的分析, 验证了方法的准确性和可靠性。

关键词: ICP-MS; 水稻; 镉; 测定

中图分类号: Q655; S511 文献标识码: A 文章编号: 1002-2767(2009)05-0102-03

Study on Determination of Cadmium in Different Organs of Paddy by Microwave Digestion Combined with ICP-MS

DU Ying-qiu CHEN Guo-you MA Yong-hua LIAO hui SU Ping

(Primary Products Quantity Inspection Center of Heilongjiang Academy of Agricultural Sciences, Harbin, Heilongjiang 150086)

Abstract: A method for the determination of cadmium in different organs of paddy by microwave digestion combined with ICP-MS technology was developed in company with pot experiment. The conditions of microwave accelerated reaction system and ICP-MS were optimized. The distribution of cadmium in different organs of paddy was discussed. Cadmium in different organs of paddy was in a wide span. ICP-MS method has the characteristics of wide linear dynamic range, few sample diluted, rapid and accurate, it was suitable to use the method. The accuracy and reliability of method were verified through the recovery and analysis of national standard substances.

Key words: ICP-MS; paddy; cadmium; determination

水稻是我国第一大粮食作物, 我国大约有 65% 的人口以稻米为主食, 稻米安全与人类健康密切相关^[1]。作为食物链中的初级生产者的水稻, 当生长于有毒重金属污染的土壤中时, 过量的有毒重金属在其根、茎、叶以及籽粒中大量积累, 不仅严重地影响作物的生长发育, 而且还严重影响稻米品质, 危及人类和动物的生命安全^[2-3]。在所有重金属中, 镉在土壤中对植物具有较高的有效性, 并且土壤镉的浓度在达到毒害植物之前就可以使植物可食部分镉含量超过食用标准而危害人类健康。研究表明, 稻米极易吸收土壤中的镉, 食用大米成为许多国家和地区镉暴露的主要途径^[4-5]。镉对人和动物来说, 是一种非必需的积累性剧毒元素, 它

具有很强的迁移性, 极易通过食物链在人体内积累, 中毒的潜伏期一般 5~10 a, 长的可达 30 a^[6-9]。随着经济的发展, 镉污染与公众健康的关系日益受到人们的关注。目前, 对于镉的检测大多采用湿法消解和石墨炉原子吸收法, 微波消解和 ICP-MS 法是近些年新兴起的先进检测技术, 微波消解能更大限度地减少湿法消解时器皿引入的污染, ICP-MS 法线性范围宽, 检出限低、准确, 大多数样品不需要稀释, 减少了原子吸收检测时由于样品稀释造成的误差等缺点。

1 材料与方法

1.1 主要仪器与试剂

ICP-MS 7500a 电感耦合等离子体质谱仪(美国 Agilent 公司); MARS X System 高压密闭微波化学工作站(美国 CEM 公司); 超纯水处理系统(韩国 Human up 900); 精密微量移液器(法国 Gilson 公司); 镉元素标准溶液; Li、Y、Ce、Tl、Co 质谱调谐液(0.1 μg·mL⁻¹);

Sc、Ge、In、Bi 在线内标溶液($1.0\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$); HNO_3 (优级纯); H_2O_2 (分析纯); 小麦粉国家标准物质(GBW08503b); 大米粉国家标准物质(GBW10010)。

1.2 实验材料

以无污染土壤(不加镉)为对照(CK), 准确配制一定量的 $1.00\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氯化镉($\text{CdCl}_2\cdot 5/2\text{H}_2\text{O}$)溶液, 每 100kg 盆栽土壤喷洒 0.102 、 0.204 、 0.407 、 1.018L , 均匀分散, 使土壤中镉的添加量为 0.5 、 1.0 、 2.0 、 $5.0\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 在水稻成熟期, 取对照和镉胁迫土壤栽种的水稻根系、植株、籽粒为试验样本。在 70°C 下烘干至恒重, 然后磨碎、过 100 目筛, 混匀备用。

1.3 样品前处理

称取水稻根系 0.2g 植株、籽粒各 0.5g (均精确至 0.0001g) 于微波消解罐中, 加入 $\text{HNO}_3\ 5.0\text{mL}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2\ 1.0\text{mL}$, 放置 5min , 在设定的微波消解工作条件(见表 1)下消解, 用去离子水转移消解液于 50mL 容量瓶中, 定容。同时作试剂空白、加标回收及国家标准物质验证分析试验。

表 1 微波工作系统最佳消解条件

步骤	功率 / $\%$	升温时间 / min	压力 / psi	温度 / $^\circ\text{C}$	持续时间 / min
1	1200w 100	6	350	80	5
2	1200w 100	5	350	130	5
3	1200w 100	5	350	180	15

1.4 样品的测定

使用 $0.1\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 质谱调谐液和 $1.0\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 在线内标溶液, 对 ICP-MS 仪器测定时的工作条件进行优化(见表 2)。在优化的仪器工作条件下上机、测定。

表 2 ICP-MS 的仪器工作参数

参数	设定值	参数	设定值
雾化器	高盐雾化器	雾化室温度	2.0°C
采样深度	6.0mm	积分时间	0.3sec
采样锥	Ni 锥	氧化物	$(\text{CeO}/\text{Ce})\leq 1.0\%$
发射功率	1300W	双电荷	$(\text{Ce}2+/\text{Ce})\leq 3.0\%$
发射电压	1.62V	内标元素及质量数	^{45}Sc 、 ^{72}Ge 、 ^{115}In 、 ^{208}Bi
载气流量	$1.15\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$	同位素质量数	^{75}As 、 ^{111}Cd 、 ^{202}Hg 、 ^{208}Pb

2 结果与分析

2.1 标准曲线的绘制、回归方程、相关系数

标准曲线: 用镉标准溶液配制浓度为: $0\sim 50.0\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的标准系列溶液, 测得的曲线回归方程: $Y(\text{Cd})=0.2792X+0.07232$, 相关系数: $r(\text{Cd})=0.9991$ 。

2.2 ICP-MS 方法的检出限

取 11 次平行测定试剂空白溶液的结果及 3 次平行测定一定浓度标准溶液的结果, 计算出仪器的检出限, 再计算得出本方法的检出限为 $0.9(\text{ng}\cdot\text{g}^{-1})$ 。仪器检出限计算如下^[1]:

检出限/ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}=[3\delta\ (S-B)]\times C$

δ 为试剂空白的标准偏差; S 一定浓度标准溶液的信号强度; B —试剂空白的信号强度; C —标准溶液的浓度。

2.3 消解条件的选择

称取研磨样品, 分别以 HNO_3 、 $\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}_2$ 作为消解试剂, 按试验方法进行消解。结果表明, 采用 HNO_3 可使籽粒和植株样品消化完全, 呈现淡黄色, 但根系样品却消解不完全, 使用 $\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}_2$ 作为消解试剂时, 根系、植株、籽粒消解液均为淡黄色且澄清, 消解完全。

2.4 消解试剂用量的选择

微波消解对于消解过程中消解液体积有明确要求($5\leq V_{\text{消解液}}\leq 30$), 本方法选择加入 HNO_3 溶液 5.0mL 、 $\text{H}_2\text{O}_2\ 1.0\text{mL}$, 在这个使用量下, 样品便可以完全消解, 既达到了完全消解的目的又防止了多余试剂的浪费。

2.5 方法准确度、稳定性与精密度试验

按照试验方法, 对两种国家标准物质和添加回收的样品进行测定, 国家标准物质处理 5 个平行, 计算其变异系数, 检验方法的准确度、稳定性和精密度(见表 3, 表 4)。

表 3 精密度试验

试样	标准值 / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	测得值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	平均值 / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	变异 系数 / $\%$
小麦粉 GBW08503b	0.15 ± 0.04	0.142 0.150 0.141 0.146 0.144 0.145		2.5
大米粉 GBW10010	0.087 ± 0.005	0.083 0.091 0.086 0.085 0.082 0.084		4.1

由表 3 的测定结果可知, 国家标准物质的测定值在标准值允许范围内, 变异系数较小, 说明本方法的准确性、稳定性和精密度都很好。

表 4 回收率试验

试样	理论量	添加量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	测得量	回收率/ $\%$
根系	8.800	0.5	9.254	99.5
		1.0	9.805	100.1
		2.0	10.93	101.5
植株	1.553	0.5	2.056	100.2
		1.0	2.539	99.1
		2.0	3.596	102.8
籽粒	0.0475	0.5	0.5417	87.8
		1.0	1.052	109.5
		2.0	2.051	107.4

由表 4 可知, 回收率处于 $87.8\%\sim 109.5\%$, 达到了痕量元素测定和回收的要求, 证明该方法具有良好的准确性。

2.6 水稻不同器官中镉含量测定

按照仪器设定的条件, 分别测定对照和镉胁迫土壤栽种的试验样本, 测得水稻根系、植株、籽粒镉含量结果(见表 5)。

表 5 水稻根系、植株、籽粒中镉含量的测定

器官	镉添加量/ mg ° kg ⁻¹				
	CK	0.5	1.0	2.0	5.0
根系	0.0828	3.036	8.800	11.77	31.78
植株	0.0235	0.8800	1.553	1.913	2.625
籽粒	0.0026	0.0266	0.0475	0.0882	0.1427

注: CK; 对照; 0.5、1.0、2.0、5.0; 镉胁迫土壤中镉的添加量。

从检测结果可知, 在对照和镉胁迫情况下, 水稻中镉的含量分布规律为: 根系> 植株> 籽粒。随着土壤中镉添加量的增加, 测得的各器官中镉的含量也显著增加, 表明在镉污染环境下种植水稻, 可食用部分的食物安全风险比较高, 镉会经食物链进入人身体并积累富集, 对身体健康产生毒害作用。

3 讨论

试验结果表明, 采用微波消解对水稻各个器官进行预处理, 并应用 ICP-MS 法对样品进行定量分析, 具有很好的分析效果。微波消解方法方便、快速、污染少, ICP-MS 法灵敏度高、检出限低、精密度好, 这两种技术的联合应用为数据的快速准确测定提供了保障, 具有很好的发展前景。

参考文献:

[1] 仲维功, 杨杰, 陈志德, 等. 水稻品种及其器官对土壤重金属元素

Pb、Cd、Hg、As 积累的差异[J]. 江苏农业学报, 2006, 22(4): 331- 338.

[2] 柯庆明, 林文雄, 梁康彦, 等. 水稻稻米镉累积的遗传生态特性研究[J]. 农业现代化研究, 2008, 29(3): 376-384.

[3] 赵中秋, 朱永官, 蔡运龙. 镉在土壤-植物系统中的迁移转化及其影响因素[J]. 生态环境, 2005, 14(2): 282-286.

[4] 李志博, 骆永明, 宋静, 等. 基于稻米摄入风险的稻田土壤镉临界值研究: 个案研究[J]. 土壤学报, 2008, 45(1): 76-81.

[5] 吴大付, 任秀娟, 姜俊宇. 镉在土壤-植物系统中迁移积累的研究进展[J]. 安徽农业科学, 2007, 35(5): 1420-1422.

[6] 陈怀满. 土壤中化学物质的行为与环境质量[M]. 北京: 科学出版社, 2002.

[7] 顾继光, 林秋奇, 胡韧, 等. 土壤-植物系统中重金属污染的治理途径及其研究展望[J]. 土壤通报, 2005, 36(1): 128-133.

[8] 曾翔, 张玉烛, 王凯荣, 等. 水稻植株镉积累分配的差异[J]. 作物研究, 2006(4): 342-344.

[9] 张玉烛, 王凯荣, 刘见, 等. 稻米质量安全控制技术与示范[J]. 作物研究, 2006(4): 287-296.

[10] 谷历文, 覃毅磊. 氢化物原子荧光光度法测定食品、化妆品中砷含量[J]. 东莞理工学院学报, 2004, 11(3): 31-33.

[11] 蔡保松, 张国平. 大、小麦对镉的吸收、运输及在籽粒中的积累[J]. 麦类作物学报, 2002, 22(3): 82-86.

[12] 杨春刚, 朱智伟, 章秀福, 等. 重金属镉对水稻生长影响和矿质元素代谢的关系[J]. 中国农学通报, 2005, 21(11): 176-178.

(上接第 93 页)

域作为湿地, 一方面满足水生植物的种植, 同时满足园内的灌溉, 另外, 通过养殖鱼虾, 满足游客的休闲垂钓需求。该区建筑风格以当地乡村民居建筑风格为基调, 规划栅栏、木屋、草房、草亭、竹廊等田野风格建筑小品, 返朴归真, 回归自然, 力求达到使人们入农家院、吃农家饭, 体验花乡风情的自然感觉。

6 分期建设

规划期限为 2009~2020 年。

一期建设项目(20 hm²): 2009~2014 年; 在玉带镇片区的 20 hm²内进行建设, 主要建设乡土树种种植区、引种树种种植区、湿生植物种植区、种苗繁育区、花木保护地栽培区、色叶乔木种植展示区。

二期建设项目: 2014~2020 年; 20 km², 位于生态廊道内, 在该区扩大乡土树种种植区、引种树种种植区、湿生植物种植区、色叶乔木种植展示区, 并把该区域建设成为抗污吸污花木展示、观光旅游的生态绿地, 并把该地区建设成为抗污吸污花木种质收集圃, 集生产、示范、科普教育于一体。

7 结语

国内在抗污吸污花木基地的建设目前还处于刚刚

起步阶段, 南京市在 2008 年的科技公关项目中把选育高效抗污吸污绿化植物作为重大科研项目, 说明高效抗污吸污绿化植物在园林中的应用还刚刚起步, 但是应用前景非常广阔。因此, 玉带镇可以抓住先机, 发展高效抗污吸污植物生产作为其发展特色, 并力争把该基地建设成江苏省乃至华东地区最大的抗污吸污绿化植物基地。

参考文献:

[1] 刘晓静, 张君玲. 我国花卉产业现状与发展对策分析[J]. 农业科技管理, 2005(4): 37-38.

[2] 刘海霞. 园林苗圃生产现状及发展趋势[J]. 内蒙古林业调查设计, 2005(12): 126-128.

[3] 刘东华, 狄明. 城市绿化中选择净化空气的植物配植[J]. 城市环境与城市生态, 2003(12): 161-163.

[4] 鲁敏, 李英杰. 部分园林植物对大气污染物吸收净化能力的研究[J]. 山东建筑工程学院学报, 2002(6): 45-49.

[5] 孙英雄, 费永俊. 我国花卉产业的现状及发展对策[J]. 安徽农学通报, 2007(16): 102-104.

[6] 张锡娟, 秦华. 观光农业园的景观规划初探[J]. 西南农业大学学报(社会科学版), 2005(12): 161-164.