

电感耦合等离子体原子发射光谱法测定小麦粉中硼元素本底值

陆美斌, 王步军*, 李静梅, 李为喜, 杨秀兰, 王 爽, 宋敬可
(中国农业科学院作物科学研究所, 农业部谷物品质监督检验测试中心, 北京 100081)

摘 要: 为给小麦粉质量安全检测提供本底值判断依据, 本实验使用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定了2012年我国不同区域种植的492份自磨小麦粉的硼含量, 旨在为小麦粉质量安全检测提供本底值判断依据。结果表明: 492份自磨小麦粉硼元素的本底值平均为0.648mg/kg, 变幅为0.240~1.361mg/kg, 符合正态分布, 95%概率条件下的置信区间值为0.261~1.035mg/kg, 置信区间最大值1.035mg/kg, 可作为运用ICP-AES法时所有小麦粉样品的硼元素本底值。

关键词: 硼; 小麦粉; 本底值; 硼砂; 硼酸

Background Value of Boron in Wheat Flour as Determined by ICP-AES

LU Mei-bin, WANG Bu-jun*, LI Jing-mei, LI Wei-xi, YANG Xiu-lan, WANG Shuang, SONG Jing-ke
(Institute of Crop Sciences, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Cereal Quality Supervision and Testing Center, Ministry of Agriculture, Beijing 100081, China)

Abstract: Boron background values in foods are important to judge the proper amount of borax or boric acid. A total of 492 flour samples milled from wheat collected from different growing areas in China during the crop year 2012 were determined by ICP-AES for boron content. The average background value of boron in these wheat flour samples was 0.648 mg/kg and the variation range was 0.240–1.361 mg/kg, following normal distribution. The 95% confidence interval for the wheat flour samples was 0.261–1.035 mg/kg, whereas the maximum confidence value was 1.035 mg/kg. Accordingly the data obtained in this study can be seen as background values of boron element in wheat flour samples.

Key words: boron; wheat flour; background value; borax; boric acid

中图分类号: O657.31

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2013)18-0203-03

doi:10.7506/spkx1002-6630-201318041

硼砂, 学名四硼酸钠, 分子式为 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 是无色半透明晶体或白色结晶粉末^[1]。硼砂能生成硼酸, 后者分子式为 H_3BO_3 , 两者分子结构见图1。据报道^[2-3], 硼砂和硼酸加入食品中有防腐、增加弹性和膨胀的作用, 但硼砂能致癌, 对人体造成严重危害。目前世界各国禁用硼砂作为食品添加剂, 我国也严令禁止硼砂在食品中使用。然而一些不法商贩由于利益的驱使, 仍然在面食、元宵、粽子、牛(鱼)肉丸、腐竹、米粉等食品中添加硼砂或硼酸, 非法添加事件屡禁不止。今年9月, 我国最大面粉厂商五得利因“硼砂门”走到舆论的风口浪尖, 引起社会广泛关注和强烈反响。

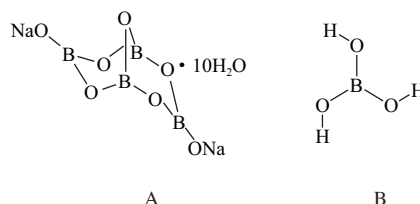


图1 硼砂(A)和硼酸(B)的分子结构图

Fig.1 Molecular structure of boron and boric acid

现行的国家标准检测方法GB/T 21918—2008《食品中硼酸的测定》中的姜黄比色法、电感耦合等离子体原子发射光谱(inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, ICP-AES)法、电感耦合等离子

收稿日期: 2012-10-22

基金项目: 农业部农产品质量安全普查项目(20121902)

作者简介: 陆美斌(1979—), 女, 助理研究员, 硕士, 研究方向为农产品质量安全检测技术与风险评估。E-mail: lmbxl@hotmail.com

*通信作者: 王步军(1960—), 男, 研究员, 博士, 研究方向为农产品质量与食品安全。E-mail: wangbj@mail.caas.net.cn

体质谱(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)法, 都是利用测定硼元素来间接确定食品中硼砂或硼酸的含量^[4]。考虑到食品中都能测定出一定含量的硼元素^[5-12], 通过此法来直接判断食品中是否添加硼砂或硼酸则显得不科学。当前尚没有权威、可靠的小麦粉中硼元素含量的背景资料。本实验利用ICP-AES法^[13-18], 对我国不同区域种植的492份自磨小麦粉进行测定, 以期为我国食品质量安全检测提供一个较为合理的硼元素本底值。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

采集2012年我国不同区域种植的小麦种子492份, 将其磨粉; GBW10011标准物质小麦粉 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所。

待测元素标准储备液(1000mg/L) 国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院; 硝酸(BV-III级)、双氧水(BV-III级) 北京化学试剂研究所; 超纯水(电阻率18.2MΩ·cm)。

ICPE-9000等离子体发射光谱仪 日本Shimadzu公司; EHD36智能电热消解仪、聚丙烯消解管(50mL) 美国Lab Tech公司; Milli-Q Academic超纯水系统 美国Millipore公司; XP204型精密电子天平 美国Mettler-Toledo公司。所有器皿均用20%硝酸浸泡24h, 超纯水清洗备用。

1.2 方法

1.2.1 仪器条件

高频功率: 1.2kW; 等离子气: 10.00L/min; 辅助气: 0.6L/min; 载气: 0.7L/min; 玻璃同心雾化器, 旋流雾化室; 雾化器压力: 475.66kPa; 工作气体: 氩气(纯度99.99%以上); 轴向观测方式。

1.2.2 标准曲线绘制

将1000mg/L硼元素标准储备液用2%硝酸逐级稀释, 配制成0、0.05、0.1、0.5、1、2mg/L系列质量浓度标准使用液, 于波长249.677nm处测定ICP强度, 绘制标准曲线。

1.2.3 试液制备

准确称取样品0.25g于消解管中, 加入8mL HNO₃, 110℃消解, 剩余1mL后冷却, 再加2mL H₂O₂消解, 剩余1mL冷却, 用超纯水定容至25mL。同时制备样品空白, 待测。

1.2.4 统计方法及统计软件

采用概率统计方法^[19], 应用Excel软件进行分析。

2 结果与分析

2.1 线性关系及检出限

标准曲线线性范围为0~2mg/L, 线性回归方程为

$Y=5718.1X+386.9$, $R^2=0.9996$, 说明在标准曲线线性范围内硼质量浓度与ICP强度有较好的线性关系。按样品空白溶液重复测定11次所得含量的标准偏差的3倍计算^[20], 检出限为0.0008mg/L。

2.2 准确度实验

2.2.1 回收率实验

在小麦粉样品中分别添加硼标准溶液0.01、0.1mg/L两个质量浓度水平, 各做5次重复测定, 回收率均大于85%, 结果如表1所示。

表1 回收率测定
Table 1 The recovery rates of the designed method

硼标准溶液添加量/(mg/L)	样品硼含量/(mg/L)	硼测定平均值/(mg/L)	回收率/%	相对标准偏差/%
0.1	0.0012	0.0971	96	3.0
0.01	0.0012	0.0099	87	4.5

2.2.2 标准物质测定

测定GBW10011标准物质小麦粉的标准值, 测定值在标准值范围内, 结果如表2所示, 表明测定结果准确可靠。

表2 标准物质测定
Table 2 Results obtained from determination of the certified reference material of wheat flour

标准物质	测定值/(mg/kg)			平均值/(mg/kg)	标准值/(mg/kg)
	1	2	3		
GBW10011小麦	0.47	0.53	0.50	0.50	0.55

2.3 精密度实验

对每个小麦粉样品进行5次重复实验, 结果见表3。测定结果的相对标准偏差不大于5.0%, 表明该方法稳定性较好、精密度较高。

表3 精密度实验
Table 3 Precision of the ICP-AES method

测定值/(mg/kg)					平均值/(mg/kg)	相对标准偏差/%
1	2	3	4	5		
0.93	1.01	0.98	0.95	1.00	0.97	3.5
0.55	0.63	0.58	0.60	0.59	0.59	4.9

2.4 硼元素本底值测定

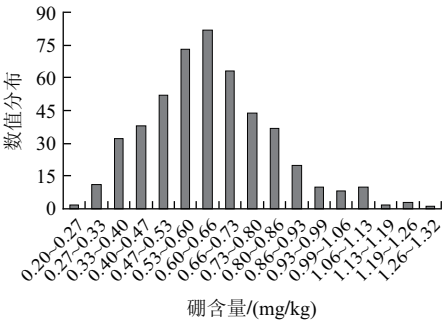


图2 小麦粉中硼元素本底值正态分布图
Fig.2 Normal distribution of boron background values in wheat flour

由图2可知, 492份小麦粉全部检出硼, 平均值为0.648mg/kg, 变幅为0.240~1.361mg/kg, 小麦粉的硼元素本底值呈正态分布, 95%概率条件下的置信区间为0.261~1.035mg/kg, 置信区间最大值为1.035mg/kg, 该数值即可作为所有小麦粉样品的硼元素本底值。

3 讨论

硼是动植物生长发育所必需的微量元素。小麦粉中普遍存在硼, 因地域、品种的不同, 小麦粉中的硼含量会有一定差异。本实验调查了96个品种的自磨小麦粉, 共492份样品, 分别来自山东、河南、湖北的50个县市, 其中冬小麦460份, 春小麦32份。与以往研究结果相比, 本实验涉及的小麦粉品种及取样地区更为全面, 确定的小麦粉中硼元素本底值更具科学性、合理性, 为判断小麦粉中是否添加硼砂或硼酸提供了科学的理论依据, 具有较高的实际参考价值。同时, 本实验结果为制定小麦粉中硼元素限量标准提供了明确的参考范围, 只有确定硼元素限量标准才能更好地规范商业行为, 进而杜绝硼砂或硼酸的非法添加。

需要指出的是, 检测小麦粉中是否含有硼砂或硼酸时, 若硼元素测定含量较低, 则很可能引起误判。建议在监督执法过程中, 当硼含量与判断标准接近时, 尽可能了解样品背景资料和生产厂商实际情况。同时, 质检部门在实际工作中应使用不同方法对临界值样品进行验证, 保证检验工作的准确性。

参考文献:

- [1] 王箴. 化工辞典[M]. 2版. 北京: 化学工业出版社, 1985: 642.
- [2] 中华人民共和国卫生部. 关于印发《食品中可能违法添加的非食用物质和易滥用的食品添加剂品种名单(第一批)》的通知. 食品整治办(2008)3号[S].
- [3] 中华人民共和国卫生部. GB 2760—2011 食品添加剂使用标准[S].
- [4] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 21918—2008 食品中硼酸的测定[S].
- [5] 池卫廷, 谢少斌, 杨贵彬, 等. 45种食品中硼含量的测定及分析[J]. 河南预防医学杂志, 2010, 21(3): 170-173.
- [6] 周秀锦, 周向阳, 邵宏宏, 等. 舟山出口海产品硼酸本底及市场调查[J]. 天津农业科学, 2012, 18(2): 30-31.
- [7] 王惠华, 糖璠, 蒋明哲, 等. 应用石墨炉原子吸收法测定面粉食品中硼的含量[J]. 中国卫生检验杂志, 2010, 12(20): 3199-3202.
- [8] 汪丽萍, 张佳欣, 吴春花, 等. ICP-OES测定大米粉、小麦粉中的11种金属元素[J]. 分析试验室, 2008, 27(12): 215-217.
- [9] 宋筱瑜, 李凤琴, 刘兆平, 等. 中国12省市部分食品中硼本底含量调查及居民摄入量初估[J]. 卫生研究, 2011, 40(4): 431-433.
- [10] 徐玉宏. 微波消解-分光光度法测定大豆中的硼量[J]. 分析试验室, 2008, 27(3): 112-113.
- [11] SAH R N, BROWN P H. Boron determination: a review of analytical methods[J]. Biochemical Journal, 1997, 56(3): 285-304.
- [12] DAHI S, WATERS J K, MAW H T P. Determination of boron in paints and plant-derived food by ultrasonic nebulization-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with addition of mannitol[J]. Journal of AOAC International, 1997, 80(1): 20-24.
- [13] 刘守廷, 蒋天成, 谢涛, 等. 微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定米粉中硼[J]. 理化检验: 化学分册, 2011, 47(1): 41-43.
- [14] 魏玉芝, 周伟, 李文婧, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定食品中硼的方法研究[J]. 食品与发酵工业, 2006, 32(9): 130-133.
- [15] 魏玉芝, 周伟, 李文婧, 等. 微波消解ICP-AES法测定米粉中的硼、铜、锰、锌、铁、钙[J]. 食品科技, 2010, 35(9): 310-313.
- [16] 林立, 曹宝森, 曹红, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法分析食品中的硼[J]. 中国卫生检验杂志, 2006, 16(11): 1337-1338.
- [17] 姜杰, 张慧敏, 李瑞园, 等. 电感耦合等离子体光谱法测定食品中硼[J]. 中国卫生检验杂志, 2012, 22(2): 219-220.
- [18] 王竹天, 杨大进. 食品中化学污染物及有害因素监测技术手册[M]. 北京: 中国标准出版社, 2011: 91-93.
- [19] 王钦德, 杨坚. 食品试验设计与统计分析[M]. 北京: 中国农业大学出版社, 2003: 49-54.
- [20] 高向阳. 新编仪器分析[M]. 北京: 科学出版社, 2004: 4-5.