

ICP-AES法检测云南稻精米和糙米与土壤矿质元素间的关联性

曾亚文^{1,3}, 汪禄祥², 杜娟¹, 杨树明¹, 王雨辰^{1,4}, 黎其万², 孙正海^{1,5}, 普晓英¹, 杜威¹

1 云南省农业科学院生物技术与种质资源研究所, 云南 昆明 650205

2 云南省农业科学院质量标准与检测技术研究所, 云南 昆明 650223

3 云南农业大学农学与生物技术学院, 云南 昆明 650201

4 云南大学生命科学学院, 云南 昆明 650091

5 西南林学院园林学院, 云南 昆明 650224

摘要 采用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)对55个云南省水稻改良品种精米、糙米及其相应的土壤18种矿质元素进行测定与分析, 加标回收率在93.1%~110.2%之间, RSD为0.8%~5.1%。18种矿质元素(S、Mg、Ba、Ni、Fe、Cr、Na、Al、Cu、P、Sn、Zn、B、Mn、Mg、Ca、Sr和K)是功能稻米活性成分的重要部分, 精米的平均含量依次为P>K>S>Mg>Ca>Zn>Na>Al>Mn>Fe>Cu>B>Mo>Ni>Sn>Cr>Ba>Sr。糙米P>K>Mg>S>Ca>Zn>Mn>Al>Na>Fe>Cu>B>Mo>Sn>Ni>Cr>Ba>Sr, 而土壤则为Fe>Al>Ca>K>Mg>P>S>Mn>B>Na>Ba>Zn>Cr>Cu>Ni>Sn>Mo>Sr。精米和糙米除S和P外, 16种矿质元素含量均明显低于土壤; 精米和糙米间八种微量元素(Mg、Ni、Cr、Sr、Mn、Zn、Cu、Na)间相关性明显比六种宏量元素(P、K、Mg、Ca、S和Al)间关系密切。云南土壤以富铁铝高钙为主而精米和糙米则以磷钾镁硫为主; 以精米为主食比糙米更易诱发慢性病。文章结果可能为功能稻米遗传育种、生产以及人类慢性病和矿质营养不良(Fe、Zn和Ca)问题研究的参考。

关键词 ICP-AES; 矿质元素; 精米; 糙米; 相关性; 云南土壤

中图分类号: O657.3 S511 文献标识码: A DOI 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)05-1413-05

引言

矿物质是构成人体组织和维持正常生理活动的重要物质^[1], 对人体的生长、发育、疾病、衰老等意义重大。如高K、Ca和Fe药食兼用桔梗^[2]; 榆钱高Mg和Ca防治神经衰弱^[3]; 金银花富Ca、Mg、Fe和Mn清热解毒^[4]; 葡萄籽高Mg和K^[5]和麦冬高Fe^[6]防治心血管病; 螺旋藻制剂Na/K比低有降血压和血脂功能^[7]; 花粉Zn、Fe、Mn、Ca、Mg和K含量丰富兼有保健和药用功能^[8]; 紫苏高Ca和Fe等可治感冒^[9]。

电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)对元素周期表70多种元素均有很低的检出限、线性范围宽、高精密度, 元素同时测定和污染小等优点而得到广泛应用^[2-9]。无论是人体还是动植物的矿质元素最终来源于土壤; 云南土壤与植物性饲料间铁、钴、镁、硒和铜相关性较强^[10]; 越南稻米P、K和Mg明显高于澳大利亚^[11], 近等基因系群体间Mg、Ni、Al、Sn、Cr和Sr六种元素间相关性明显高于P、K、Ca、Mg和S

五种元素间相关^[12]; 水稻是人类矿质营养中心和从土壤中获取矿质元素的主要载体, 583份云南稻糙米元素平均含量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)为P(3861.91)>K(2589.70)>Mg(1516.19)>Ca(142.35)>Zn(36.22)>Fe(33.12)>Cu(16.02)>Mn(14.78)^[13]。但有关土壤、精米和糙米间18种矿质元素的相关性迄今未见报道。本文用ICP-AES法测定云南改良水稻精米、糙米及其土壤18种矿质元素和相关分析, 为研究精米、糙米和土壤矿质元素间内在关系和功能稻米产业化提供参考。

1 实验部分

用ICP-AES测定的仪器及光谱仪分析条件参考文献[12]。硝酸、高氯酸、盐酸为优级纯; S、Mg、Ba、Ni、Fe、Cr、Na、Al、Cu、P、Sn、Zn、B、Mn、Mg、K、Sr、Ca标准储备液浓度均为 $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (GSB07212572200, 国家环境保护总局标准样品研究所); 混合标准液用基体匹配法配制, 根据分析元素浓度大小逐级稀释成标准系列工作溶液, 水为

收稿日期: 2008-05-10 修订日期: 2008-08-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(30660092), 云南省省校合作项目(2006YX12)和人才培引项目(2005PY01-14)资助

作者简介: 曾亚文, 1967年生, 云南省农业科学院研究员 email zengyw1967@126.com

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

去离子水。

收集了 2006 年云南不同生态种植 55 个改良水稻样品及其对应土壤。每份稻谷经砻谷机脱壳成糙米和精米机加工成精米并粉碎, 各准确称取 0.50 g 置于 10 mL 烧杯中, 加入 5 mL 硝酸和 1 mL 高氯酸, 电热板上加热消解至溶液清亮, 蒸至近干, 加入 1 mL 盐酸 5 mL 溶解残渣, 转入 50 mL 容量瓶定容待测; 样品经湿法消解后, 用盐酸溶解残渣, 使待测元素转变为无机离子态; 每个样品各作 3 次, 同时作样品空白, 用等离子体发射光谱仪测定。

Table 1 Precision and recovery of the method

元素	分析线 /nm	检出限 /($\mu\text{g mL}^{-1}$)	回收率 %	RSD %	元素	分析线 /nm	检出限 /($\mu\text{g mL}^{-1}$)	回收率 %	RSD %	元素	分析线 /nm	检出限 /($\mu\text{g mL}^{-1}$)	回收率 %	RSD %
S	180.73	0.0254	93.6	0.8	Mo	202.03	0.0018	98.0	5.1	Ba	455.40	0.0019	97.8	2.1
Ni	231.60	0.0043	95.3	2.6	Fe	259.94	0.0064	97.1	1.7	Cr	267.72	0.0036	109.5	2.4
Na	589.59	0.0550	93.5	3.7	Al	308.21	0.0401	93.2	3.2	Cu	324.75	0.0014	100.9	3.4
P	178.28	0.0289	110.2	1.9	Sn	189.99	0.0092	93.1	4.9	Zn	213.86	0.0016	98.4	2.3
B	249.77	0.0022	94.1	2.5	Mn	257.61	0.0004	101.4	4.6	Mg	279.55	0.0021	101.2	0.8
Ca	317.93	0.0129	95.8	2.3	Sr	421.55	0.0017	95.8	1.3	K	766.49	0.2036	98.4	2.2

Table 2 Mean and standard of mineral element of soils and milled and brown rice of 55 accessions for elite cultivars

元素	平均值 土标准差 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)			元素	平均值 土标准差 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)		
	精米	糙米	土壤		精米	糙米	土壤
S	840.42 ± 130.92	924.42 ± 124.57	563.51 ± 197.38	P	1426.36 ± 279.02	3389.98 ± 593.36	1228.73 ± 378.57
Mo	1.12 ± 0.79	2.84 ± 1.24	39.13 ± 10.31	Sn	0.97 ± 0.97	2.12 ± 0.52	43.71 ± 13.89
Ba	0.61 ± 0.45	0.98 ± 0.67	157.68 ± 62.11	Zn	22.05 ± 4.23	56.50 ± 15.90	127.50 ± 41.74
Ni	1.09 ± 0.93	1.91 ± 0.66	69.18 ± 61.85	B	2.49 ± 1.13	3.69 ± 1.47	318.23 ± 90.32
Fe	11.81 ± 2.50	17.28 ± 4.90	50379.09 ± 16410.01	Mn	12.26 ± 3.76	26.63 ± 9.27	526.07 ± 287.10
Cr	0.70 ± 1.49	91.06 ± 0.57	0.57 ± 63.74	Mg	428.96 ± 98.48	1122.04 ± 119.86	6552.99 ± 3991.57
Na	15.59 ± 8.90	17.47 ± 7.32	239.17 ± 81.98	Ca	99.38 ± 15.74	144.54 ± 29.59	12566.22 ± 32111.52
Al	12.69 ± 6.03	19.14 ± 6.75	39835.56 ± 11455.73	Sr	0.24 ± 0.36	35.23 ± 0.11	0.22 ± 19.11
Cu	3.45 ± 0.96	4.80 ± 1.49	73.78 ± 35.78	K	1047.00 ± 241.14	2373.74 ± 282.86	7869.36 ± 4958.42

2.2 精米、糙米及土壤的 18 种矿质元素

55 个云南省水稻改良品种精米、糙米和土壤 18 种矿质元素含量平均含量列于表 2。精米 P > K > S > Mg > Ca > Zn > Na > Al > Mn > Fe > Cu > B > Mo > Ni > Sn > Cr > Ba > Sr。糙米 P > K > Mg > S > Ca > Zn > Mn > Al > Na > Fe > Cu > B > Mo > Sn > Ni > Cr > Ba > Sr。而土壤则为 Fe > A1 > Ca > K > Mg > P > S > Mn > B > Na > Ba > Zn > Cr > Cu > Ni > Sn > Mo > Sr。精米(胚乳)比糙米少皮层和胚两部分, 糙米中功能性成分集中分布于约占糙米重量 10% 的皮层和胚中, 这些功能性成分包括 γ-氨基丁酸、肌醇、维生素、谷维素、谷胱甘肽、V_E、膳食纤维、N-去氢神经酰、γ-阿魏酸、角鲨烯等^[14], 糙米是精米 2 倍以上的有七种元素(Sr, Cr, Zn, Mg, P, K, Sn, Mn); 鉴于 Cr(调节血糖值和防癌症)、Zn(提高免疫力)、Mo(预防心血管疾病和防癌)、P(保护人体组织细胞)和 K(保护心脏和防治高血压)等^[1]与慢性病(如高血压、心脏病、糖尿病和癌症)有关, 说明以精米为主食比糙米更易诱发慢性病。无论是精米还是糙米中除 S 和 P 外 16 种矿质元素平均含量均明显低于土壤, 尤其精米和糙米中 Fe 含量分别是土壤的 0.02% 和 0.03%, Al 为 0.03% 和 0.05%, Ca 为 0.08% 和

2 结果与讨论

2.1 方法的精密度和回收率试验

元素分析线按检出限低、灵敏度高、干扰元素少等原则选择。通过加标回收试验验证方法的可靠性, 添加 0.100 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的标准溶液, 各元素的回收率在 93.1% ~ 110.2% 之间; 12 次平行测定 RSD 为 0.8% ~ 5.1%, 说明本法具有较好的准确度和精密度, 符合分析要求(见表 1)。

1.10%, 因此云南土壤以富铁铝高钙为主而精米和糙米则以磷钾镁硫为主。

2.3 精米和糙米 18 种矿质元素间的关联性

55 个云南稻改良品种精米和糙米 18 种矿质元素间的相关系数列于表 3。对角线上精米 18 种矿质元素间组成的 153 对性状间有 77 对性状间达显著或极显著相关, 其中 27 对性状间相关系数 > 0.5, 而 Mo 与 Ni, Cr, Al, Sn, Ni 与 Cr, Al, Sn, Cr 与 Al, Sn, P 与 Mg, Mg 与 K 等 11 对性状间相关系数 0.807^{**} ~ 0.952^{**}; 对角线下糙米 18 种矿质元素间组成的 153 对性状间有 46 对性状间达显著或极显著相关, 其中相关系数较高的 8 对性状(-0.521^{**} ~ -0.669^{**})为 Cu 与 Mg, Ni, Cr, Na, Al, Cr 与 Mg, Ni, S 与 Zn, 对角线精米与糙米 18 种矿质元素间 12 对性状间达到显著或极显著相关, 其中 S, Mg, Cr, Zn, Mn, Ca, Sr 和 K 共 8 对性状间的相关系数为 0.5 以上, 仅精米与糙米 Mn 元素间的相关系数为 0.8 以上。这些研究结果表明 18 种矿质元素关联性为精米和糙米间 > 精米间 > 糙米间, 即精米 18 种矿质元素间关联性明显比糙米中矿质元素间密切。总之, 无论是精米还是糙米八种微量元素(Mo, Ni, Cr, Sr, Mn, Zn, Cu, Na)间的相关性明显比

2.4 精米、糙米与土壤 18种间矿质元素间的关联性

55个云南稻改良品种精米、糙米与土壤间 18种元素间的相关系数列于表 4。对角线上精米与土壤 18种矿质元素间组成的 153 对性状间有 26 对性状间达显著或极显著相关, 其中相关系数最高的精米 S 与土壤 Zn 间仅为 0.477^{*}; 对角线下为糙米与土壤 18种矿质元素间组成的 153 对性状间有 30 对性状间达显著或极显著相关, 其中相关系数最高的糙米 Cr 与土壤 Mo 间仅为 -0.488^{*}; 土壤与精米、糙米 18

种对应元素间均仅有 Sr Ni Zn Cr 达极显著相关; 云南土壤 Fe 和 Al 含量分别高达 5.04% 和 3.98%, 且与糙米 Fe 和 Al 含量呈正相关。人体缺 Ca 诱发佝偻病、恶性肿瘤、骨质疏松、糖尿病和高血压等疾病^[17]。鉴于世界缺 Fe 和 Zn 人群分别高达 35 亿和 25 亿人^[18], 缺 Ca 人群也相当普遍, 因此, 云南富 Fe Zn 和高 Ca 红壤有利于生产高富 Fe Zn 和高 Ca 等功能稻米, 该研究结果为解决人类 Fe Zn 和 Ca 缺乏问题作出贡献。

参 考 文 献

- [1] LU Shijun(刘士军). Protein• Vitamin• Mineral(人体所需的蛋白质· 微生素· 矿物质全典). Harbin Harbin Publishing House(哈尔滨: 哈尔滨出版社), 2007. 73
- [2] XUE Guoqing HAN Yiqi SONG Hai et al(薛国庆, 韩玉琦, 宋海, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(6): 1231
- [3] RUI Yunkui HAO Yanling ZHANG Fushuo et al(芮玉奎, 郝彦玲, 张福锁, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(10): 2111.
- [4] ZHANG Shengbang LI Jiryan GUO Yusheng(张胜帮, 李锦燕, 郭玉生). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(6): 1222
- [5] WANG Songjun CHANG Ping WANG Pu-jun et al(王松君, 常平, 王璞裙, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(1): 151.
- [6] LOU Qizheng XU Runsheng(楼启正, 徐润生). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(6): 1218.
- [7] GUAN Ying ZHAO Haiping DING Xifeng et al(关颖, 赵海英, 丁喜峰, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(5): 1029.
- [8] LIANG Baowan FU Huafeng(梁保安, 付华峰). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(8): 1640
- [9] HU Haoxin CAO Hong LIU Jianxin et al(胡浩斌, 曹宏, 刘建新, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(11): 2130
- [10] XIDongmei DENG Weidong GAO Hongguang et al(席冬梅, 邓卫东, 高宏光, 等). Journal of Soil and Water Conservation(水土保持学报), 2006, 20(6): 187
- [11] Phuong T D, Chuong P V, Khim D T, et al. The Analyst, 1999, 124: 553.
- [12] ZENG Yaowen WANG Lixiang SUN Zhenghai et al(曾亚文, 汪禄祥, 孙正海, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2008, 28(12): 2966
- [13] ZENG Yaowen LIU Jiifu WANG Lixiang et al(曾亚文, 刘家富, 汪禄祥, 等). Acta Agronomica Sinica(作物学报), 2006, 32(8): 1166
- [14] CHENG Shihua LI Jian(程式华, 李建). Modern Rice in China(现代中国水稻). Beijing Jindun Publishing Company(北京: 金盾出版社), 2007. 313.
- [15] CHEN Gang LIU Aiping ZHOU Weidong et al(陈刚, 刘爱平, 周卫东, 等). Acta Ecologica Sinica(生态学报), 2007, 27(12): 5318.
- [16] JIN Riguang MU Xuayan(金日光, 牟雪雁). Journal of Beijing University of Chemical Technology(北京化工大学学报), 2003, 30(5): 52.
- [17] Power M L, Heaney R P, Kalkwarf H J, et al. Am J Obstetrics and Gynecology, 1999, 181(6): 1560.
- [18] ZENG Yaowen LIU Jiifu WANG Lixiang et al(曾亚文, 刘家富, 汪禄祥, 等). Acta Agronomica Sinica(作物学报), 2006, 32(6): 867.

Correlation of Mineral Elements Between Milled and Brown Rice and Soils in Yunnan Studied by ICP-AES

ZENG Ya wen^{1,3}, WANG Lu-xiang², DU Juan¹, YANG Shu ming¹, WANG Yu chen^{1,4}, LI Qian wan², SUN Zheng-hai^{1,5}, PU Xiao ying¹, DU Wei¹

1. Biotechnology and Genetic Resources Institute, Yunnan Academy of Agricultural Sciences, Kunming 650205, China

2. Institute of Quality Standards and Testing Technology, Yunnan Academy of Agricultural Sciences, Kunming 650223, China

3. School of Agriculture and Biotechnology, Yunnan Agricultural University, Kunming 650201, China

4. School of Life Science, Yunnan University, Kunming 650091, China

5. School of Horticulture and Gardening, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China

Abstract In the present paper, the contents of 18 mineral elements in milled and brown rice of 55 accessions elite cultivars as well as corresponding soils were determined by ICP-AES technique. The method proves to be simple, rapid, highly sensitive and accurate, and can be used to determine many elements at the same time; its recovery ratio obtained by standard addition method ranged between 93.1% and 110.2%, and its RSD was from 0.8% to 5.1%. The analytical results showed that 18 mineral elements (S, Mo, Ba, Ni, Fe, Cr, Na, Al, Cu, P, Sn, Zn, B, Mn, Mg, Ca, Sr and K) are the important active compositions of functional rice, and their mean contents in milled rice are in the order of P > K > S > Mg > Ca > Zn > Na > Al > Mn > Fe > Cu > B > Mo > Ni > Sn > Cr > Ba > Sr in brown rice in the order of P > K > Mg > S > Ca > Zn > Mn > Al > Na > Fe > Cu > B > Mo > Sn > Ni > Cr > Ba > Sr, but in soil in the order of Fe > Al > Ca > K > Mg > P > S > Mn > B > Na > Ba > Zn > Cr > Cu > Ni > Sn > Mo > Sr. 16 mineral elements in milled and brown rice (except for S and P) are clearly lower than that in soils. The correlation of 8 microelements (Mo, Ni, Cr, Sr, Mn, Zn, Cu and Na) in milled and brown rice is closer than that of 6 macroelements (P, K, Mg, Ca, S and Al). There are rich Fe, Al and Ca in Yunnan soils, but 4 elements (P, K, Mg and S) are in high priority in milled and brown rice. The milled rice used for the staple is easier to solve a problem on chronics than brown rice. The above results provided reliable data and theory bases for genetic breeding and production of functional rice, and for further solving the chronics and the malnourished problems with insufficient Fe, Zn and Ca for 4 billion people in the world.

Keywords ICP-AES, Mineral elements, Milled rice, Brown rice, Correlation, Soils in Yunnan

(Received May 10, 2008; accepted Aug 20, 2008)