

ICP-MS 测定木薯生产副产物的矿质元素和有害重金属元素

陶海腾¹, 张春江¹, 陈晓明¹, 吕飞杰^{2*}, 台建祥², 李开绵³

1. 中国农业大学食品科学与营养工程学院, 北京 100083
2. 中国农业科学院作物科学研究所, 北京 100081
3. 中国热带农业科学院热带作物品种资源研究所, 海南 儋州 571737

摘要 木薯是我国广泛种植的热带作物, 其块根富含淀粉, 近年来常被用来生产燃料乙醇, 是热门的生物质能源作物。木薯生产的同时产生了茎叶皮等大量副产物, 长期以来被看成是废弃物, 得不到充分的利用。木薯生产副产物含有很多营养成分, 可以开发成高附加值的食品。采用 ICP-MS 技术对木薯生产副产物的矿质元素和有害重金属元素进行了研究, 表明其含有丰富的人体必需矿质元素, 大量元素的含量从高到低是 $K > Ca > P > \mu g > S > Mn > Zn > Na > Fe > B > Cu$, 尤其 Fe, Mn, Zn 和 B 含量达到 $10 \sim 800 \mu g \cdot g^{-1}$ (DW, 干重), 微量元素 Mo, Co, Se 和 Ge 的含量均在 $0.01 \sim 0.2 \mu g \cdot g^{-1}$ (DW)。除了上述有益矿质元素以外, 副产物中重金属元素含量均达到国家标准, 只是茎皮中 Pb 含量稍微偏高, 达到 $2.19 \mu g \cdot g^{-1}$ (DW)。

关键词 木薯生产副产物; ICP-MS; 矿质元素; 重金属元素

中图分类号: O657.3 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)07-1983-03

引言

木薯 (*Manihot esculenta* Crantz) 又叫树薯、木番薯, 是世界三大薯类 (马铃薯、番薯、木薯) 之一。19 世纪 20 年代以前传入中国, 分布于秦岭、淮河一线以南。木薯耐土壤瘠薄力强, 产量高, 栽培面积大。种植木薯主要是为了获得块根 (鲜薯), 其淀粉含量高, 可达 30% 左右, 高于甘薯和马铃薯^[1], 鲜薯经过水煮等加工方法去除氢氰酸后可以食用。近年来, 木薯被广泛用来生产环保型的“绿色汽油”——燃料乙醇, 成为热门的生物质能源作物^[2]。而同时产生的茎叶和薯皮等副产物, 长期以来被看成是农业废弃物, 任意丢弃, 或是仅仅加工成肥料或饲料^[3], 利用模式单一, 造成了资源的极大浪费。

木薯生产副产物含有丰富的营养成分, 如木薯鲜叶中含有 7% 左右蛋白, 鲜嫩的木薯叶经水煮去除大部分氢氰酸后, 是非洲某些地区居民日常生活的食物原料^[4]。在亚马逊丛林地区生活的印第安人甚至把木薯叶作为一种草药, 烘干磨碎后制成叶粉, 与其他草药配合使用来治疗某些疾病, 疗效显著。此外, 木薯叶的矿质元素含量也很丰富, 是理想的微量元素来源^[5]。通过一定的加工技术, 可以开发成高价值的营

养食品。木薯生产副产物中矿质元素的整体分布情况, 目前还未见报道。本文采用 ICP-MS 分析了叶、叶柄、茎皮和薯皮的各种元素含量, 可作为木薯生产副产物在食品开发研究方面的参考依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料与仪器

木薯茎叶和薯皮: 中国热带农业科学院热带作物品种资源研究所木薯研究中心 (海南) 提供的木薯品种——华南 5 号, 60 烘干后粉碎。

仪器: PQ Excell 电感耦合等离子体质谱仪 (PE-Sciex DRC)。

1.2 实验方法

材料的处理参照文献^[6, 7]等方法, 仪器及工作参数参照文献^[8]。电感耦合等离子体参数: 功率 1 100 W; 冷却气流量 (Ar) $15.0 L \cdot min^{-1}$; 辅助气流量 (Ar) $0.90 L \cdot min^{-1}$; 载气流量 (Ar), $0.90 L \cdot min^{-1}$ 。质谱仪参数: 分析室真空为 $1.2 \times 10^{-4} Pa$, 分辨率 (10% 峰高) 0.8 unit, 停留时间 90 ms, 重复次数 6, 测量点峰 2, 循环次数 6, 测量方式为质量扫描, 样品分析时间 72 s; 样品提升量 $1 mL \cdot min^{-1}$ 。

收稿日期: 2008-03-26, 修订日期: 2008-06-28

基金项目: 国家自然科学基金项目 (30571004), 科技基础性工作和社会公益研究专项项目 (2004DIB3J073), 国家科研院所技术开发研究专项基金项目 (2005-2007) 和国家公益性行业 (农业) 科研专项经费项目 (nyhyzx07-13) 资助

作者简介: 陶海腾, 1979 年生, 中国农业大学食品科学与工程学院在读博士研究生 *通讯联系人 e-mail: lfjcaas@yahoo.cn

2 结果分析

通过 ICP-MS 检测了叶、叶柄、茎皮和薯皮中的各种元素,分析结果表明(见表 1),大量元素从高到低分别是 $K > Ca > P > Mg > S > Mn > Zn > Na > Fe > B > Cu$,对人体和植物有益的微量元素 Mo, Co, Ni, Se 和 Ge 的含量均在 $0.01 \sim 2 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,在大量元素中,叶、叶柄、茎皮和薯皮中 Fe, Mn, Zn 和 B 含量很丰富,尤其茎皮中含 Mn 和 Zn 分别为 571.1

和 $110.3 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,薯皮中含 Fe 和 B 分别为 887.5 和 $24.3 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,远高于其他作物。微量元素中 Ni 的含量很丰富,茎皮中含量达 $8.05 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,Mo, Co, Se 和 Ge 的含量均在 $0.01 \sim 0.2 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (见表 2)。在重金属元素检测中,发现各部分重金属含量均很低,但是茎皮中 Pb 含量稍微偏高,达到 $2.19 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,Cr, Hg 和 As 含量均很低, Hg 的含量几乎检测不到,所分析的重金属其含量都符合国家安全标准(见表 3)。

Table 1 Content of macroelements in cassava's byproducts ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)

	K	Ca	P	Mg	S	Mn	Zn	Na	Fe	B	Cu
叶	18 830.8	7 175.5	3 965.1	2 977.8	2 655.3	256.6	53.5	25.2	12.7	11.2	5.8
叶柄	31 092.6	11 823.7	3 048.7	2 721.6	1 535.3	272.3	72.9	109.2	120.3	11.4	7.7
茎皮	14 115.5	23 728.3	2 123.4	6 360.4	2 829.0	571.1	110.3	45.9	85.4	15.5	4.4
薯皮	16 704.9	9 413.1	1 113.4	1 726.2	2 147.5	73.8	59.3	282.3	887.5	24.3	10.4

Table 2 Content of microelements in cassava's byproducts ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)

	Mo	Co	Ni	Se	Ge
叶	0.012	0.66	2.54	1.86	0.015
叶柄	0.033	0.44	5.20	1.02	0.012
茎皮	0.030	1.13	8.05	1.97	0.025
薯皮	0.295	0.67	3.96	1.15	0.028

Table 3 Content of heavy metals in cassava's byproducts ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)

	Cr	Pb	Mg	As
叶	0.15	0.69	<0.001	0.023
叶柄	0.2	0.7	<0.001	0.031
茎皮	0.32	2.19	<0.001	0.065
薯皮	0.45	1.13	<0.001	0.071

3 讨论

矿质元素是指除 C, H, O 以外,主要由根系从土壤中吸收的元素,保证作物产量、品质和正常生长发育。人体是由化学元素组成的,自然界的 100 多种元素中有 25 种是人体必需的^[9]。大多数矿质元素对人体健康是有益的,它们大多以络合物形式存在于人体之中,传递着生命所必须的各种物质,起到调节人体新陈代谢的作用^[10]。当膳食中某种矿质元

素缺少或含量不足时,会影响人体的健康^[11,12]。因此,矿质元素含量对于人类健康影响重大。

木薯是我国主要的生物能源作物,在获得块根的同时产生了茎叶、薯皮等大量的副产物,长期以来不能充分利用,造成资源的浪费。通过分析各部位矿质元素含量,了解其有益元素的分布情况,是木薯生产副产物食品开发的重要前提。本文通过对叶、叶柄、茎皮和薯皮矿质元素含量的测定,发现一些重要元素的含量丰富,如 Fe, Mn, Zn 和 B 含量达到 $10 \sim 800 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间,Mo, Co, Se 和 Ge 等微量元素含量的含量均在 $0.01 \sim 0.2 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间,其中对人体特别有益的 Se 元素含量很丰富。Se 是人体必需的微量元素,作为一种抗氧化剂,它具有清除人体内自由基而产生抗衰老作用^[13],木薯茎皮中含量可达 $1.97 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

Pb, Hg, Cr 和 As 等重金属污染已经成为人们普遍关注的农产品安全问题,含量超过一定值会对人体造成极大危害^[14,15]。由于重金属不能被生物降解,相反却能在食物链的生物放大作用下,成千百倍地富集,会导致畸形、癌症和突变,尤其是引发胚胎发育不正常,直接影响后代。近年来,由于环境以及生产操作不当等原因,使得农产品中重金属污染日益严重。本次检测结果发现木薯副产物各部分重金属含量普遍较低,只是茎皮中 Pb 含量稍微偏高,达到 $2.19 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,Cr, Hg 和 As 的含量很低,分析的四种重金属含量均达到国家标准。因此,木薯生产副产物可以作为食品开发的原料,未来的发展前景很广阔。

参 考 文 献

- [1] HUANG Jie, LI Kai-mian, YE Jian-qiu, et al (黄洁, 李开绵, 叶剑秋, 等). Chinese Agricultural Science Bulletin (中国农学通报), 2006, 22(5): 421.
- [2] XIE Guang-hui, GUO Xing-qiang, WANG Xin, et al (谢光辉, 郭兴强, 王鑫, 等). Resources Science (资源科学), 2007, 29(5): 74.
- [3] LIU Jian-ping (刘建平). Cassava Fine Chemical Industry (木薯精细化工), 2000, 12(4): 18.
- [4] Aduni Ufuan Achidi, Olufunmike A Ajayi, Mpoko Bokanga, et al. Ecology of Food and Nutrition, 2005, 44(6): 423.
- [5] SHI Jian-sheng, WANG Zhen-quan (石俭省, 王振权). Journal of Guangxi Agricultural University (广西农业大学学报), 1996, 15(2):

- 119.
- [6] TIE Mei, ZANG Shu-liang, ZHANG Wei, et al(铁梅, 臧树良, 张 崑, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(3): 551.
- [7] RUI Yu-kui, YU Qing-quan, JIN Yin-hua, et al(芮玉奎, 于庆泉, 金银花, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(5): 1015.
- [8] YAN Ping-mei, WANG Wen-ya, RUI Yu-kui, et al(燕平梅, 王文雅, 芮玉奎, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(8): 1629.
- [9] LI Xu-mei(李旭玫). China Tea(中国茶叶), 2002, 24(2): 30.
- [10] XING Rong-lian, WANG Chang-hai, TANG Ning, et al(邢荣莲, 王长海, 汤 宁, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(10): 2131.
- [11] WANG Yuan-zhong, LI Shu-bin, GUO Hua-chun, et al(王元忠, 李淑斌, 郭华春, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(9): 1854.
- [12] RUI Yu-kui, HAO Yan-ling, ZHANG Fu-suo, 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.
- [13] WANG Qiu-xia(王秋霞). Studies of Trace Elements and Health(微量元素与健康研究), 2003, 20(4): 58.
- [14] LI Li, XU Wei(李 莉, 徐 巍). Journal of Anhui Agricultural Sciences(安徽农业科学), 2007, 35(10): 2983.
- [15] RUI Yu-kui, KONG Xiang-bin, QIN Jing(芮玉奎, 孔祥斌, 秦 静). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(6): 1201.

Application of ICP-MS to Detection of Mineral Elements and Heavy Metals in Cassava's Byproducts

TAO Hai-teng¹, ZHANG Chun-jiang¹, CHEN Xiao-ming¹, LÜ Fei-jie^{2*}, TAI Jian-xiang², LI Kai-mian³

1. College of Food Science and Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China

2. Institute of Crop Sciences, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China

3. Tropical Crops Genetic Resources Institute, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Danzhou 571737, China

Abstract Cassava is a main cultivated tropical crop in China, its rich starch roots are often used to produce fuel ethanol in recent years, so it's a kind of hot biomass energy crops. But cassava's byproducts such as leaves, stems and peels are regarded as waste, and are not fully utilized. Cassava's byproducts contain many nutrients, and can be used to process high value food products. The contents of mineral elements and heavy metals in cassava's byproducts were studied by ICP-MS. The results showed that cassava's byproducts contained many elements necessary to human health, the sequence of macroelements was $K > Ca > P > Mg > S > Mn > Zn > Na > Fe > B > Cu$, particularly, the contents of Fe, Mn, Zn and B ranged from 10 to 800 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (DW), while the contents of microelements including Mo, Co, Se and Ge ranged from 0.01 to 0.2 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (DW), which are important to human health. Besides macroelements and microelements, the contents of heavy metals (As, Cr, Pb and Hg) were also important to identify the quality of farm products, and the results showed that cassava's byproducts contained little heavy metals except Pb (2.19 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (DW) in stalk peels). All the data showed that cassava's byproducts accorded with the national hygiene standards.

Keywords Cassava's byproducts; ICP-MS; Mineral elements; Heavy metals

(Received Mar. 26, 2008; accepted Jun. 28, 2008)

*Corresponding author