

使用 HPLC-ICP-MS 对婴儿米粉中的无机砷进行形态分析

应用简报

食品安全

作者

Rima Juskelis 和 Jack Cappozzo
食品安全与健康研究所
伊利诺伊理工大学
Bedford Park, IL USA

Jenny Nelson
安捷伦科技有限公司
5301 Stevens Creek Blvd.
Santa Clara, CA, USA



前言

大米是摄入无机砷 (iAs) 的主要来源 [1]。砷自然存在于环境中，而人类活动也会引入砷，比如二十世纪七十年代之前，人们通过使用含砷农药引入了砷。水稻能够从环境中有效富集砷，因为种植水稻的水淹地区有利于水稻对砷化合物的吸收 [2,3]。

无机砷是一种已知的致癌物，长期暴露于低水平的砷中会增加患膀胱癌、肺癌和皮肤癌以及 2 型糖尿病和心血管疾病的风险 [4]。与精白米相比，糙米中的砷含量更高 [1,5,6]。美国大米样品中无机砷的浓度比世界其他地方的更高，而美国销售的婴儿米粉的原料通常都是美国产大米 [2]。

Agilent 7800 ICP-MS
已得到验证



Agilent Technologies

本应用简报介绍了使用 FDA 元素分析手册 (EAM): 4.11 节指定的高效液相色谱/电感耦合等离子体质谱 (HPLC-ICP-MS) 方法对婴儿米粉中的砷进行形态分析。等度阴离子交换 HPLC 用于砷形态分离, ICP-MS 则作为砷形态检测器, 在 m/z 775 处对含砷的色谱峰进行监测。ICP-MS 采用了氦气碰撞反应池模式以消除可能共洗脱的不同形态的氯造成干扰。所有砷形态的检测限和定量限 (LOD 和 LOQ) 均低于 $15 \mu\text{g/g}$, 相对标准偏差 (%RSD) 均低于 7%。该方法可以提供大米以及大米相关的婴儿米粉中的砷浓度信息, 这对于了解砷对婴儿的健康风险是非常有必要的。

实验部分

化学品与标准品

配置溶液用的去离子水均由 Milli-Q 系统 (Millipore) 制得, 电阻率 $> 18 \text{ MW}\cdot\text{cm}$ 。

化学品/标准品	来源
硝酸, OPTIMA 超纯级	赛默飞世尔科技
过氧化氢, OPTIMA 超纯级	赛默飞世尔科技
磷酸铵	ACROS
氢氧化铵, 超纯	赛默飞世尔科技
异丙醇, HPLC 级	赛默飞世尔科技
砷储备标样 (As(III)), 1000 mg/L	Spex Certiprep
砷储备标样 (As(V)), 1000 mg/L	Spex Certiprep
甲胂一钠 (MMA, 纯度 98.5%)	Chem Service
甲胂二钠 (DMA, 纯度 98.9%)	Chem Service
砷甜菜碱 (AsB)	Fluka
铑/锗内标	安捷伦
ICP-MS 砷标样	Plasma

表 1. 米粉标准参比物质

SRM/CRM	总砷 ($\mu\text{g/kg}$)	As(III) ($\mu\text{g/kg}$)	As(V) ($\mu\text{g/kg}$)	iAs ($\mu\text{g/kg}$)	DMA ($\mu\text{g/kg}$)	MMA ($\mu\text{g/kg}$)
1568a	$290 \pm 30^*$	$60 \pm 12^\dagger$	$39 \pm 8^\dagger$	$100 \pm 20^\dagger$	$171 \pm 34^\dagger$	$11 \pm 2^\dagger$
1568	$410 \pm 50^*$	$85 \pm 17^\dagger$	$31 \pm 6^\dagger$	$116 \pm 23^\dagger$	$285 \pm 57^\dagger$	$22 \pm 4^\dagger$

* 带不确定度的标准值表示为 95% 置信区间或 95% 置信区间 + 系统误差

[†] 不确定度表示为现有最佳数据均值的 $\pm 20\%$

标准参比物质 (SRM)

在砷形态测定以及总砷测定时, 使用 NIST (美国国家标准技术研究院) 标准参比物质 (SRM) 1568a 和 1568 米粉作为质量控制物质 (表 1)。NIST 1568 的总砷标准值为 $410 \pm 30 \mu\text{g/kg}$, NIST 1568 的 As(III)、DMA 和 As(V) 分别为 85 ± 17 、 285 ± 57 和 $31 \pm 6 \mu\text{g/kg}$ 。

仪器

形态分析使用的仪器为 Agilent 1200 Infinity 液相色谱系统, 该系统由真空脱气单元、二元泵、自动进样器和 10 通阀 (两通已堵塞) 组成。另外使用一台外部泵 (LC-20AD, Shimadzu) 用于内标添加。利用 $1/16 \times 0.0025 \times 12$ 英寸 Peek 管 (Upchurch Scientific) 将 HPLC 系统与 Agilent 7700x ICP-MS 连接起来, 并配置 MicroMist 雾化器和 Scott 双通道雾化室。仪器运行条件见表 2。

标准溶液

按照 FDA 方法 (EAM 4.11) 对储备形态标样进行梯度稀释, 得到标准溶液 (每天均需重新配制)。所有的砷储备标准溶液 (As(III)、DMA、MMA、As(V)) 均为水溶液, 浓度为 $1000 \mu\text{g/mL}$ 。使用 ICP-MS 对 DMA 和 MMA 标样的砷浓度进行验证。使用 ICP-MS 砷标样校准曲线测定 $1 \mu\text{g/g}$ MMA 和 DMA 样品的总砷浓度。这些浓度用于对储备标样浓度进行重新计算, 得到的新浓度值用于后续计算。

将 $200 \mu\text{g/mL}$ 的储备溶液用流动相稀释至合适的浓度, 得到工作标样。所有的标准溶液均于 4°C 下避光保存。在实验的当天上午配制新鲜的混合标准溶液。形态分析方法中使用的内标为 2 ng/g As(V) 的流动相溶液, 柱后进内标以监测并校正信号漂移。总量测定方法中使用的内标为含 18% 异丙醇的铑/锗溶液 (100 mg/L ICP-MS 内标混合溶液)。

表 2. HPLC 和 ICP-MS 运行条件

HPLC 条件	
保护柱	Hamilton
色谱柱	Hamilton PRP-X 100 阴离子交换色谱柱
流动相	4.1 × 250, 不锈钢, 10 μm
流速	10 mM 磷酸铵, pH 8.25, 等度运行
进样量	1 mL/min
ICP-MS 条件	100 μL

ICP-MS 条件	
RF 功率	1500 W
等离子体气体流速	15 L/min
稀释气流量	0.17 L/min
雾化器气体流速	1.1 L/min
雾化器类型	MicroMist
采样深度	8.5 mm
雾化室温度	2 °C
碰撞池气体	氦气, 4.3 mL/min
数据采集模式	时间分辨分析: m/z 75 ($^{75}\text{As}^+$), m/z 77 ($^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$)
驻留时间	m/z 75 0.8 s; m/z 77 0.2 s

表 3. 婴儿米粉测试结果

品牌	样品编号	产品描述	成分	购买地点
A	Baby_1	混合谷类	全麦粉、全谷物大米燕麦粉、大豆油	IL
A	Baby_2	有机糙米	有机全谷物糙米粉、大豆卵磷脂	IL
B	Baby_3	有机全谷物米粉	有机全谷物糙米、生育酚（维生素 E）、电解铁	IL
C	Baby_4	有机米粉	有机全谷物糙米粉、向日葵卵磷脂、电解铁	IL
A	Baby_5	单谷物大米粉	有机全谷物糙米粉、向日葵卵磷脂、电解铁	IL
C	Baby_6	有机米粉	有机全谷物糙米粉、向日葵卵磷脂、电解铁	TX
D	Baby_7	米粉, 单谷物	米粉、大豆油、大豆卵磷脂	CA
E	Baby_8	米粉	米粉、大豆油、大豆卵磷脂	ND
A	Baby_9	有机糙米粉	有机全谷物糙米、生育酚（维生素 E）、电解铁	ND
B	Baby_10	有机糙米粉	有机全谷物糙米、生育酚（维生素 E）、电解铁	ND
B	Baby_11	有机糙米粉	有机全谷物糙米、生育酚（维生素 E）、电解铁	CA
A	Baby_12	有机糙米粉	有机糙米粉	TX
F	Baby_13	米粉	米粉、向日葵卵磷脂	ND
F	Baby_14	米粉	米粉、向日葵卵磷脂	CA
F	Baby_15	米粉	米粉、向日葵卵磷脂	CA
A	Baby_16	米粉	米粉	TX

表 3 (续)

在流动相溶液中加入 0.2 ng/g As(III)、DMA、MMA 和 As(V)，用于测定 LOD 和 LOQ。在流动相中加入 5 ng/g As(III) 和砷甜菜碱 (AsB)，配制分辨率检查标准，用以监测 AsB 与 As(III) 的分离。当大约 50% As(III) 转化成 As(V) 时，配制一个新的分辨率检查标准。

样品

婴儿米粉购自美国伊利诺伊州、加州、德克萨斯州以及北达科它州不同地点的多个零售商店。31 种婴儿米粉来自 7 家不同的生产商。表 3 列出了从婴儿米粉容器上得到的信息。

表 3. 婴儿米粉测试结果 (续)

品牌	样品编号	产品描述	成分	购买地点
F	Baby_17	米粉	米粉、向日葵卵磷脂	TX
A	Baby_18	混合谷类	全麦粉、全谷物米粉、燕麦粉、大豆油	CA
A	Baby_19	混合谷类	全麦粉、全谷物米粉、燕麦粉、大豆油	TX
A	Baby_20	混合谷类	全麦粉、全谷物米粉、燕麦粉、大豆油	ND
A	Baby_21	混合谷类	全麦粉、全谷物米粉、燕麦粉、大豆油	CA
A	Baby_22	混合谷类	全麦粉、全谷物米粉、燕麦粉、大豆油	ND
A	Baby_23	混合谷类	全麦粉、全谷物米粉、燕麦粉、大豆油	CA
G	Baby_24	有机糙米粉	有机全谷物糙米粉、向日葵卵磷脂	CA
G	Baby_25	有机糙米粉	有机全谷物糙米粉、向日葵卵磷脂	CA
A	Baby_26	单谷物大米粉	米粉、磷酸三钙和磷酸二钙、大豆油、大豆卵磷脂、生育酚、维生素 A 和 B 族	CA
A	Baby_27	混合谷类	全麦粉、全麦燕麦粉、磷酸三钙和磷酸二钙、大豆油、大豆卵磷脂、生育酚、维生素 A 和 B 族	CA
B	Baby_28	有机全谷物苹果米粉	有机全谷物糙米粉、有机苹果泥、维生素 E、铁及其他	CA
B	Baby_29	有机全谷物米粉	有机全谷物糙米、维生素 E、铁	CA
B	Baby_30	有机全谷物米粉	有机全谷物糙米、维生素 E、铁	CA
A	Baby_31	DHA 和益生菌单谷物大米粉	米粉、维生素、矿物质、大豆油、大豆卵磷脂、生育酚、金枪鱼油	CA

样品前处理

对所有婴儿米粉进行总砷和砷形态分析。直接对容器中的婴儿米粉进行分析，无需进一步干燥或均质化处理。在总砷分析时，使用的是限热消解法，消解后的样品直接进 ICP-MS 分析，无需 HPLC 分离。

总砷以及形态分析均使用限热消解法 [3]。本实验中所有样品前处理均采用称重法。精确称取 1 g 婴儿米粉样品置于预先称重的 50 mL 聚丙烯离心管（带顶盖）中。向管中加入 10 g 0.28 M HNO₃，然后旋转 10-30 秒。然后将盖紧盖的管置于预热的限热消解系统中，95 °C 保持 90 分钟。

待样品冷却后，加入 6.7 g 去离子水。将米粉悬浮液以 3500 rpm 的速率离心 10 分钟。上清液通过连接在 3 mL 一次性注射器上的 0.45 μm 尼龙注射式过滤器。将最开始通过过滤器的大约 1 mL 滤液舍弃到废液中，取 1 g 滤液转移至 15 mL 去皮重的离心管中。向离心管中加入 2 g pH 校正溶液（向流动相中加入氢氧化铵，pH 调至 9.95 ± 0.05）。

使用 pH 校正溶液将最终方法空白和样品的 pH 调至 6-8.5。将得到的部分样品溶液转移至聚丙烯自动进样器进样瓶，待 HPLC-ICP-MS 分析。

结果与讨论

色谱分离

图 1 给出了典型的分离图谱。我们进行了空白测试以查看是否存在砷污染，结果表明没有污染。

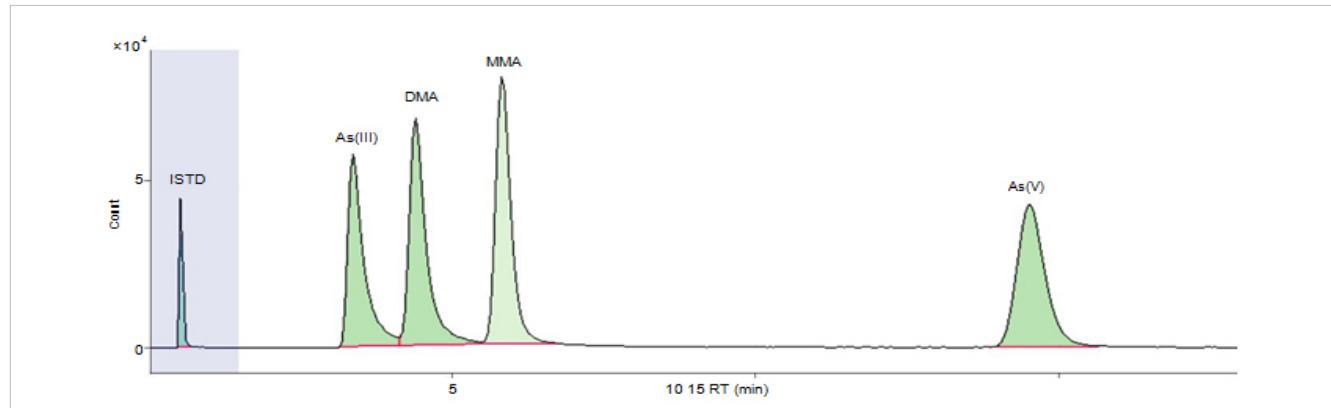


图 1. 5 ng/g 砷标准的色谱分离图谱

方法精密度

为了验证砷形态分析和总量测定方法，我们对 NIST SRM 1568 米粉进行了分析。认证参比物质中各个形态的砷以及总砷的测量值与标准值非常吻合。使用一系列 SRM 重复样测定了 EAM 4.11 方法分析婴儿米粉时的重现性（表 4）。使用砷形态分析法时总砷的重现性（%RSD）为 1.74%，使用砷总量测定方法时总砷的 %RSD 为 5.3%，iAs 的 %RSD 为 2.8%。

校准曲线

使用 0.25、0.4、1.0、5.0 和 20 ng/g As(III)、DMA、MMA 和 As(V) 标准溶液测定了砷形态的校准曲线（图 2）。该浓度范围内线性标准曲线的相关系数 (R^2) 为 1.00。校准核查标准由 10 ng/g As(III)、DMA、MMA 和 As(V) 组成，其回收率介于 99%-113%，%RSD < 4%。

表 4. 方法精密度

样品名称	As(III)	DMA	MMA	As(V)	iAs ^a	总砷	总砷	质量
(分别配制)	($\mu\text{g/kg}$)	(按 USP 方法)	(按总方法)	平衡 ^b				
标准值	85±17	285±57	22±4	31±6	116±23	410±50	410±50	
1568_重复 1	65	289.9	24.8	40.6	105.6	420.3	398.4	105.5
1568_重复 2	68.5	289	24.6	42.5	110.9	424.5	445.1	95.4
1568_重复 3	66.9	300.6	25	44.7	111.6	437.2	405.2	107.9
1568_重复 4	70.3	288.7	21.6	37.5	107.8	418.1	442	94.6
1568_重复 5	69.8	289.4	22.8	43.3	113.1	425.4	442.3	96.2
平均值	68.1	291.5	23.8	41.7	109.8	425.1	426.6	99.9
标准偏差 (SD)	2.2	5.1	1.5	2.8	3.1	7.4	22.8	6.3
%RSD	3.2	1.7	6.3	6.7	2.8	1.7	5.3	6.3

a iAs 为 As(III) 和 As(V) 之和

b 质量平衡 = 形态分析得到的总砷 (As(III) + DMA + MMA + As(V)) / (总砷测定法得到的总砷)

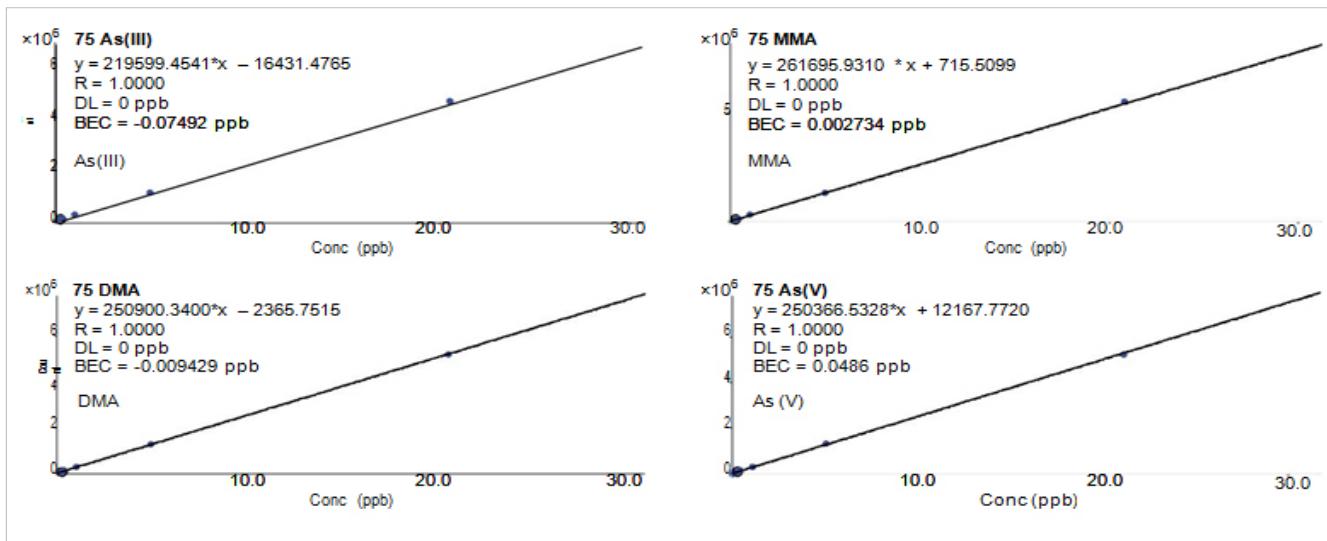


图 2. EAM 4:11 方法的校准曲线

检测限和定量限

测定了 HPLC-ICP-MS 对大米中砷形态分析的分析溶液检测限 (ASDL)、分析溶液定量限 (ASQL)、方法检测限 (LOD) 以及方法定量限 (LOQ) (表 5)。砷各个形态的 LOD 值大约介于 0.9 ng/g-1.8 ng/g, LOQ 介于 7 µg/kg-14 µg/kg。

表 5. HPLC-ICP-MS 砷形态分析的 ASDL、ASQL、LOD 和 LOQ

	As(III)	DMA	MMA	As(V)
ASDL (ng/g)	0.034	0.017	0.024	0.035
LOD (µ/kg)	1.68	0.87	1.18	1.74
ASQL (ng/g)	0.262	0.135	0.184	0.273
LOQ (µ/kg)	13.1	6.8	9.2	13.6

回收率

总体而言, iAs、DMA 和 MMA 的样品加标回收率还是很好的 (考虑到砷从 As(III) 转化为 As(V) 的问题)。iAs、DMA 和 MMA 的回收率为 97.3% (iAs)-115.0% (DMA) (表 6)。

表 6. 添加砷的 % 回收率 (n = 2)

各个形态的加标浓度	As(III)	DMA	MMA	As(V)	iAs
50 ng/g	104.1±38.2	115.0±1.2	104.8±1.1	109.1±38.3	106.5±0.6
75 ng/g	85.1±1.3	108.6±2.9	106.8±0.8	116.4±0.9	100.5±1.1
100 ng/g	67.8±32.8	112.4±2.2	105.0±0.8	143.7±28.5	105.2±2.6
150 ng/g	74.7±10.1	104.0±9.4	106.0±6.1	120.7±7.7	97.3±8.9
150 ng/g	67.9±15.6	112.9±2.8	106.6±0.5	142.8±12.4	104.8±1.8
225 ng/g	88.1±1.5	109.3±1.2	105.2±1.0	118.2±3.0	102.9±2.2

婴儿米粉中总砷以及各种形态的砷浓度

表 7 给出了婴儿米粉中的总砷以及形态分析结果。所有样品重复测试两次的结果没有显著差异。测试的所有 31 种米粉均含有砷和无机砷 (iAs)，其中 iAs 的浓度为 As(II) 和 As(V) 的浓度之和。米粉中总砷以及 iAs 的浓度均值分别为 174.4 和 101.4 µg/kg。婴儿米粉中 iAs 在总砷中的平均比例为 58.2%。

砷形态分析和总量测定方法的质量平衡 (形态分析法得到的所有砷形态的总和除以总量测定方法得到的砷浓度) 介于 85.8%-106.0%，质量平衡的均值为 96.7%。质量平衡的全部结果见表 7。

混合谷类中总砷以及 iAs 的平均浓度（分别为 105.1 和 62.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ）相对较低。婴儿混合谷类米粉中 iAs 在总砷中的平均比例为 59.8%。

如表 3 所示，所有的 31 种婴儿米粉由有机米、全谷物有机米、混合谷类（全麦、全谷物米以及燕麦）或者大米制成。结果表明，各种米粉中无机砷 (iAs) 的浓度差

异极大（表 7）。有机米粉和传统米粉中 iAs 的浓度没有显著差异（有机精白米的均值为 98 ng/g ，传统精白米的均值为 101 ng/g ）。

在所测试的婴儿米粉中，总砷浓度为 79.9-277 ng/g 。iAs 在总砷中的比例为 23%-81%。检测到的有机砷形态主要为 DMA（图 3）。MMA 未检出或以痕量水平检出（表 7）。

表 7. 23 种婴儿米粉的分析结果

样品编号	As(III) ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	DMA ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	MMA ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	As(V) ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	iAsa ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	总砷 (按形态分析) ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	总砷 (总计) ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	质量% ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	每份 (μg)
混合谷物_1	20.6 \pm 7.7	27.5 \pm 0.2	TR (1.4)	36.6 \pm 8.4	57.2 \pm 0.7	86.2 \pm 0.5	88.3 \pm 1.3	97.6	0.9
混合谷物_18	18.1 \pm 3.3	35.2 \pm 1.4	TR (1.9)	44.9 \pm 4.1	63.0 \pm 0.7	100 \pm 2.0	112 \pm 5.7	89.1	0.9
混合谷物_19	12.1 \pm 9.2	23.0 \pm 0.7	TR (1.5)	43.3 \pm 7.9	55.5 \pm 1.3	79.9 \pm 1.4	88.0 \pm 1.4	90.9	0.8
混合谷物_20	4.84 \pm 1.3	50.5 \pm 0.6	TR (2.3)	58.9 \pm 1.1	63.7 \pm 0.1	116 \pm 0.6	124 \pm 0.5	93.8	1.0
混合谷物_21	13.0 \pm 2.1	48.2 \pm 0.4	TR (2.4)	58.5 \pm 2.0	71.6 \pm 0.1	122 \pm 0.5	126 \pm 0.4	96.4	1.1
混合谷物_22	4.83 \pm 0.5	50.0 \pm 1.7	TR (2.5)	64.0 \pm 1.1	68.8 \pm 0.6	121 \pm 2.7	131 \pm 9.1	92.2	1.0
混合谷物_23	9.89 \pm 9.6	49.1 \pm 0.6	TR (3.0)	55.4 \pm 9.1	65.3 \pm 0.4	117 \pm 0.7	128 \pm 4.6	91.5	1.0
混合谷物_27	19.3 \pm 0.2	38.1 \pm 0.5	TR (1.3)	37.7 \pm 5.3	57.1 \pm 5.0	96.5 \pm 3.9	109 \pm 0.4	88.1	0.9
有机米粉_4	37.8 \pm 8.6	153 \pm 0.6	TR (8.9)	67.3 \pm 4.9	105 \pm 3.7	267 \pm 3.8	272 \pm 7.9	98.2	1.6
有机米粉_6	26.0 \pm 0.4	51.8 \pm 1.5	TR (2.8)	64.7 \pm 1.9	90.7 \pm 1.4	145 \pm 3.1	146 \pm 7.3	99.3	1.4
单谷物大米粉_5	65.7 \pm 5.7	100 \pm 0.1	TR (4.9)	72.0 \pm 3.7	137 \pm 1.9	243 \pm 2.5	230 \pm 10	106	2.1
单谷物大米粉_7	32.9 \pm 0.8	89.2 \pm 0.9	TR (5.1)	85.9 \pm 0.3	118 \pm 1.1	213 \pm 0.7	212 \pm 8.5	100	1.8
单谷物大米粉_8	56.6 \pm 1.8	126 \pm 1.0	TR (6.6)	76.1 \pm 0.5	132 \pm 1.3	265 \pm 0.8	256 \pm 0.4	104	2.0
单谷物大米粉_13	27.6 \pm 0.1	35.3 \pm 0.0	TR (1.5)	45.2 \pm 1.7	72.8 \pm 1.6	109 \pm 1.2	108 \pm 1.7	101	1.1
单谷物大米粉_14	24.7 \pm 1.0	32.2 \pm 0.9	TR (3.0)	43.5 \pm 0.0	68.2 \pm 0.9	103 \pm 1.8	101 \pm 1.7	102	1.0
单谷物大米粉_15	24.1 \pm 1.6	30.0 \pm 0.3	TR (1.6)	33.8 \pm 0.0	58.0 \pm 1.7	89.7 \pm 3.1	92.5 \pm 3.2	97.1	0.9
单谷物大米粉_16	59.9 \pm 22	107 \pm 1.5	TR (3.4)	65.6 \pm 14	125 \pm 8.1	236 \pm 9.6	227 \pm 1.6	104	1.9
单谷物大米粉_17	35.2 \pm 10	34.3 \pm 0.9	TR (1.8)	54.7 \pm 7.0	90.0 \pm 3.1	126 \pm 3.1	127 \pm 1.4	99.2	1.4
单谷物大米粉_26	60.1 \pm 8.3	97.1 \pm 1.8	TR (2.7)	47.4 \pm 8.2	107 \pm 0.1	207 \pm 2.1	241 \pm 2.4	85.8	1.6
单谷物大米粉_31	58.6 \pm 3.7	104 \pm 1.6	TR (2.8)	39.1 \pm 2.7	97.8 \pm 0.9	205 \pm 3.5	237 \pm 0.9	86.4	1.5
有机全谷物米粉_3	16.2 \pm 7.3	15.9 \pm 0.5	0.0	51.7 \pm 5.4	68.0 \pm 1.9	84.4 \pm 3.0	85.1 \pm 1.7	99.1	1.0
有机糙米粉_2	21.7 \pm 0.2	42.9 \pm 0.1	TR (4.2)	111 \pm 1.2	133 \pm 1.0	180 \pm 0.2	178 \pm 0.1	101	2.0
有机糙米粉_9	21.7 \pm 10	27.7 \pm 1.0	0.0	34.3 \pm 9.1	56.0 \pm 1.7	84.7 \pm 2.6	83.9 \pm 2.6	101	0.8
有机糙米粉_10	24.2 \pm 1.3	206 \pm 4.2	TR (6.5)	39.5 \pm 2.6	63.8 \pm 4.0	277 \pm 8.0	261 \pm 7.0	106	1.0
有机糙米粉_11	21.3 \pm 3.1	38.5 \pm 0.3	TR (2.8)	107 \pm 0.3	128 \pm 2.7	169 \pm 2.0	165 \pm 7.8	103	1.9
有机糙米粉_12	23.0 \pm 3.5	107 \pm 1.0	TR (3.4)	65.7 \pm 1.3	88.8 \pm 2.2	200 \pm 2.9	206 \pm 13	97.2	1.3
有机糙米粉_24	18.0 \pm 0.9	25.8 \pm 0.0	TR (1.7)	69.4 \pm 0.7	87.4 \pm 1.6	114 \pm 2.0	127 \pm 1.9	90.2	1.3
有机糙米粉_25	23.1 \pm 1.8	27.6 \pm 0.0	TR (2.0)	73.0 \pm 0.6	96.2 \pm 2.4	125 \pm 1.9	133 \pm 0.0	94.2	1.4
有机全谷物苹果米粉_28	41.8 \pm 1.2	32.2 \pm 0.0	TR (1.5)	63.3 \pm 0.4	105 \pm 0.7	139 \pm 0.9	160 \pm 1.0	86.6	1.6
有机全谷物米粉_29	51.5 \pm 2.2	65.0 \pm 0.3	TR (2.6)	89.6 \pm 1.2	141 \pm 0.9	208 \pm 0.1	242 \pm 4.4	86.0	2.1
有机全谷物米粉_30	81.7 \pm 7.8	51.8 \pm 0.6	TR (1.2)	76.7 \pm 13	158 \pm 6.0	211 \pm 5.4	244 \pm 0.0	86.4	2.4

a iAs 为 As(III) 和 As(V) 之和

b 质量平衡：形态分析得到的总砷 (As(III) + DMA + MMA + As(V))/总量法得到的总砷，每个样品重复测定两次 (n = 2) TR = 痕量水平

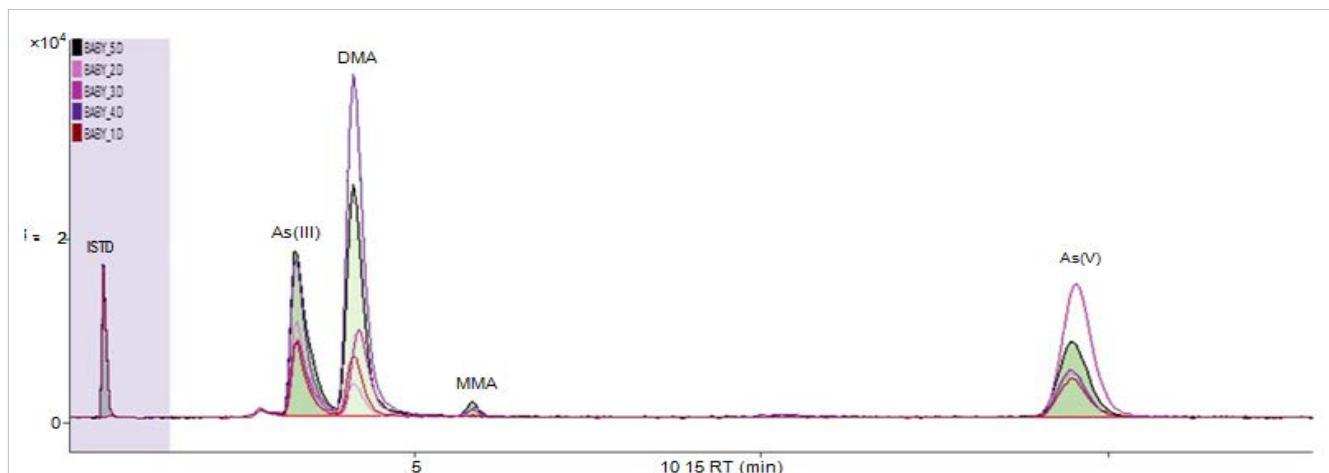


图 3. 五种婴儿米粉砷形态分析的代表性叠加谱图

形态法分析时，混合谷类米粉中的总砷（均值为 10 ng/g）以及无机砷（均值为 63 ng/g）的浓度最低。

本实验得到的婴儿米粉的分析结果与文献值进行了比较 [1,7]。总砷以及无机砷的浓度并没有之前报道的婴幼儿配方米粉中的高。这是因为本实验中的婴儿米粉均不含有机糙米糖浆 (OBRS)。据报道，OBRS 为主要成分的幼儿配方米粉中砷的浓度比不含 OBRS 的配方米粉的高 20 多倍 [1]。

与 FDA 调查结果的比较

在 2012 年 9 月 19 日，FDA 发布了第一份关于美国市场中将近 200 多个大米及大米产品样品的分析结果。在这些样品中，有 32 个米粉样品，婴儿米粉样品只有 3 个（表 8）。FDA 的报告中 iAs 的数值比我们的结果高得多。FDA 测试的米粉中无机砷 (iAs) 的均值为 3.5 $\mu\text{g}/\text{份}$ (1.5-9.7 $\mu\text{g}/\text{份}$)，婴儿米粉中为 2.7 $\mu\text{g}/\text{份}$ 。

本实验中 23 个婴儿米粉样品中 iAs 均值为 1.5 $\mu\text{g}/\text{份}$ ，8 个混合谷类米粉 iAs 均值为 0.9 $\mu\text{g}/\text{份}$ 。iAs 浓度介于 0.8-2.4 $\mu\text{g}/\text{份}$ （表 7）。

表 8. FDA 婴儿米粉分析结果总结摘自 “Rice/Rice Product Sampling - September 2012”

样品编号	产品类别	样品描述	原产国/地区	无机砷/份 ($\mu\text{g}/\text{份}^*$)
70145	米粉	有机全谷物米粉 (婴儿)	NR	3.2
720341	米粉	有机全谷物米粉 (婴儿)	NR	2.9
719983	米粉	单谷物大米粉 (婴儿)	NR	2.0

* 每份的大小基于 21CFR 101.12 规定的婴儿米粉习惯消费参考量 (RACC)，每份设为 15 g 以计算每份的无机砷含量 (μg)

结论

本研究证明了 FDA 元素分析手册 (EAM): 4.11 节指定的 HPLC-ICP-MS 方法可成功应用于婴儿米粉中砷形态分析。灵敏度 (LOD 和 LOQ) 和精密度 (%RSD) 足以检测低浓度的所有砷形态，包括比之前 FDA 关于婴儿米粉研究中发现的 iAs 更低的浓度。本研究为大米以及大米相关的婴儿米粉中的砷含量评估提供了大量非常必要的新信息。

致谢

我们要感谢安捷伦科技有限公司的 Amir Liba 和 Mike Woodman 提供的技术支持，还要感谢安捷伦科技有限公司提供 HPLC-ICP-MS 设备。

更多信息

这些数据仅代表典型的结果。

有关我们的产品与服务的详细信息，请访问我们的网站 www.agilent.com。

参考文献

1. B. Jackson, et al., "Arsenic, Organic Foods, and Brown Rice Syrup", *Environ. Health Perspect.*, 2012, 120, 623-626
2. B. Jackson, et al., "Arsenic concentration and speciation in infant formulas and first foods", *Pure Appl. Chem.*, 2012, 84(2), 215-225
3. A. Carey, et al., "Phloem transport of arsenic species from flag leaf to grain during grain filling", *New Phytol.* 2011, 192(1), 87-98
4. A. Meharg, et al., "Arsenic & Rice", 2012, ISBN-13, 978-9400729469
5. A. Meharg, et al., "Geographical Variation in Total and Inorganic Arsenic Content of Polished (White) Rice", *Environ. Sci. Technol.*, 2009, 43(5), 1612-1617
6. G. Sun, et al., "Inorganic arsenic in rice bran and its products are an order of magnitude higher than in bulk grain", *Environ. Sci. Technol.*, 2008, 42(19), 7542-7546
7. N. Vela, D. Heitkemper, "Total arsenic determination and speciation in infant food products by ion chromatography-inductively coupled plasma- mass spectrometry", *J. AOAC Int.*, 2004, 87(1), 244-252



Agilent 7800 ICP-MS

已得到验证

本文档中列出的结果均由 7700x 获得，但经验证后得知性能参数同样适用于 7800 ICP-MS。

www.agilent.com

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本资料中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）公司，2017
2017 年 7 月 4 日，中国出版
出版号：5991-2568CHCN