

文章编号:1004-1478(2011)04-0032-03

河北烤烟中 11 种微量元素含量分析

陈伟华¹, 郝红玲¹, 苏国岁¹, 张晓静¹, 赵海娟²

(1. 河北中烟工业公司 技术中心, 河北 石家庄 050051;

2. 河南中烟有限责任公司 安阳卷烟厂, 河南 安阳 455000)

摘要:采用微波消解-电感耦合等离子体质谱法,测定河北省石家庄、保定、蔚县3个烤烟主产区不同部位烟叶样品中11种微量元素(Cr, Co, Ni, Se, Mn, Zn, Cu, As, Cd, Pb, Hg)含量.结果表明:烤烟中微量元素含量呈现地域性差异, Mn, Cu, Zn, As 和 Pb 含量差别较大;不同部位烤烟中各微量元素含量呈现规律性分布, Cu 在中、上部叶片含量较高,其余微量元素在下部叶含量较高; Mn 在测定的元素中含量最高,具有潜在生理毒性的 Cu, Cr, Cd, Pb, Ni, Hg, As 含量较低,均达到无公害烟叶生产示范区水平.

关键词:电感耦合等离子体质谱;河北烤烟;微波消解;微量元素

中图分类号:TS411

文献标志码:A

Analysis of 11 kinds of trace elements in flue-cured tobacco from Hebei province

CHEN Wei-hua¹, HAO Hong-ling¹, SU Guo-sui¹, ZHANG Xiao-jing¹, ZHAO Hai-juan²

(1. Tech. Center, China Tobacco Hebei Ind. Corporation, Shijiazhuang 050051, China;

2. Anyang Cigarette Factory, China Tobacco He'nan Ind. Corporation, Anyang 455000, China)

Abstract: 11 kinds of trace elements (Cr, Co, Ni, Se, Mn, Zn, Cu, As, Cd, Pb, Hg) in flue-cured tobacco samples containing 3 grades from 3 main tobacco-growing areas in Hebei province were determined by ICP-MS combining with microwave digestion. The results indicated that the trace element contents from different areas were different. The differentiation of Mn, Cu, Zn, As and Pb was significant. The contents of trace elements in different parts distributed regularly. The Cu element accumulated more in middle and upper leaves while the other elements were the most in lower leaves. The Mn element content was the highest among the 11 measured elements. The average contents of Cu, Cr, Cd, Pb, Ni, Hg and As in flue-cured tobacco from Hebei all reached the level of pollution-free tobacco from the demonstration regions.

Key words: inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS); flue-cured tobacco from Hebei province; microwave digestion; trace element

0 引言

烟草是一种以吸食为消费目的的特殊经济作物,生长过程中蓄积的重金属,不仅影响烟叶品

质^[1],而且在燃吸过程中对人体和环境构成潜在的危害,因此受到广泛关注. FAO/WHO 已明确规定了人体每日允许的摄入量(ADI)^[2],方敦煌等^[3]对烟叶无公害生产条件下有害物质含量状况进行了评

收稿日期:2010-10-08

作者简介:陈伟华(1983—),女,河南省扶沟县人,河北中烟工业公司工程师,主要研究方向为烟草化学分析.

价,烟草及烟草制品中微量元素的测定也十分活跃^[4-7].左天觉^[8]系统地研究了烟草中包括Mn,Zn,Cu等在内的40种微量元素,介绍了其对烟叶质量的影响,分析研究了品种、年份和国度间微量元素的差异特点以及微量元素之间的交互作用.有关土壤、气候、烟草品系和农艺措施等因素对烟草微量元素的影响已有较多报道^[9-13],但是大部分结果是源于试验、单因素或限定某种元素的分析,不能真实反映实际生产中的含量.本文拟采用微波消解-电感耦合等离子体质谱法,测定河北烤烟中Cr,Co,Ni,Se,Mn,Zn,Cu,As,Cd,Pb,Hg 11种微量元素含量,并进行分析评价,旨在为河北烤烟的有效合理利用提供参考依据.

1 实验

1.1 材料与设备

材料:河北省石家庄、保定、蔚县产区2009年度上部、中部、下部烤烟样品共46个;灌木枝叶,标准物质GBW07602,地球物理地球化学勘查研究所产;体积分数65%的HNO₃,30%的H₂O₂,优级纯,德国Merck公司产;Ar,纯度>99.999%,北京氦普北方气体工业有限公司产;Hg及Cr,Co,Mn,Ni,Se,Cu,Zn,As,Cd,Pb的标准储备液(混合环境标液),安捷伦公司产.

设备:7500a型电感耦合等离子体质谱仪,美国Agilent公司产;Mars5型微波消解仪,美国CEM公司产.

1.2 样品制备与分析

取一定量的烤烟样品于40℃烘干,粉碎并过40目筛,采用YC/T31—1996^[14]规定的方法测定含水率.准确称取0.2g(精确至0.001g)烟末置于聚四氟乙烯(PFA)消解罐中,加入5mL HNO₃和1mL H₂O₂,置入微波消解仪内按下述程序消解:室温 $\xrightarrow{5\text{ min}}$ 100℃(5 min) $\xrightarrow{3\text{ min}}$ 130℃(3 min) $\xrightarrow{3\text{ min}}$ 160℃(3 min) $\xrightarrow{3\text{ min}}$ 185℃(15 min).消解完毕后参照文献[7]测定.

2 结果与讨论

2.1 方法的精密度和准确度

为考察1.2所述方法的准确度,分析测定了国家一级标准物质灌木枝(GBW07602)中的11种元

素,测定值均在标准值的偏差范围内,见表1.同时对本方法进行样品加标回收试验,各元素平均回收率为97.35%~101.30%,表明方法的准确度较高.

按1.2所述方法制备5份烟末样品消解液进行测定,得出各元素的相对标准偏差均小于3%.

表1 方法的精密度和回收率

元素	RSD/% (n=6)	回收率 /%	灌木枝叶 GBW07602	
			标准值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	测定值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
Cr	1.07	100.60	2.3±0.3	1.96
Co	0.86	99.03	0.39±0.05	0.45
Ni	0.34	99.66	1.7±0.4	1.76
Se	2.85	98.21	0.184±0.013	0.200
Mn	2.74	97.35	58±6	52.61
Zn	1.98	100.30	20.6±2.2	19.28
Cu	2.13	100.40	5.2±0.5	4.78
As	0.82	99.57	0.95±0.12	0.85
Cd	0.65	100.10	0.14±0.06	0.21
Pb	2.21	101.15	7.1±1.1	7.94
Hg	2.76	101.30	—	—

2.2 样品测定结果

按照1.2所述方法测定样品,结果见表2.从表2可以看出,烤烟生长营养元素Mn,Zn,Cu含量较高,其他微量元素含量较低.Mn,Zn在石家庄产区上部叶中含量最高,分别达185.1 $\mu\text{g}/\text{g}$ 和50.42 $\mu\text{g}/\text{g}$,在保定产区中部叶含量最低,分别为38.49 $\mu\text{g}/\text{g}$ 和15.93 $\mu\text{g}/\text{g}$;Cu在蔚县产区中部叶含量最高,达37.34 $\mu\text{g}/\text{g}$,在保定产区中部叶含量最低,为13.33 $\mu\text{g}/\text{g}$.

Cu,Cr,Cd,Ni,Pb,Hg,As为对人体有害的元素,含量较低(Cu例外),目前尚无限量标准.本文参照方敦煌等^[3]对无公害烟叶生产示范区初烤烟叶中微量元素含量的研究结果,即90%以上的样本符合Cu<30 $\mu\text{g}/\text{g}$,Pb≤8 $\mu\text{g}/\text{g}$,Cr≤3.5 $\mu\text{g}/\text{g}$,Ni≤3 $\mu\text{g}/\text{g}$,Cd≤3 $\mu\text{g}/\text{g}$,As≤2 $\mu\text{g}/\text{g}$,Hg≤0.2 $\mu\text{g}/\text{g}$ 的标准,对河北烤烟进行评价.从表2可以看出,河北烤烟微量元素含量在其范围内,表明河北烤烟微量元素含量达到无公害烟叶生产示范区水平.

2.2.1 部位间差异 蔚县烤烟各部位微量元素测定结果见表3.从表3可以看出,各元素在上、中、下部烟叶中含量不同.Mn在下部叶中含量最高,达到90.72 $\mu\text{g}/\text{g}$,其次是在上部,含量为58.29 $\mu\text{g}/\text{g}$;Cr,Cd在下部叶中含量明显高于中、上部;Cu在中、上

表 2 烤烟中微量元素测定结果

μg/g

元素	上部			中部			下部		
	石家庄	保定	蔚县	石家庄	保定	蔚县	石家庄	保定	蔚县
Cr	1.070	1.463	1.358	1.976	1.771	1.092	3.092	2.855	2.605
Mn	185.1	62.54	58.29	158.2	38.49	42.89	178.6	69.82	90.72
Co	1.222	0.962	0.621	0.753	0.610	0.620	0.887	0.711	0.783
Ni	1.754	1.583	1.243	1.733	1.608	1.232	2.270	1.674	1.652
Cu	16.74	15.97	28.63	15.90	13.33	37.34	13.79	18.06	17.29
Zn	50.42	21.09	28.47	17.65	15.93	27.68	24.32	43.78	31.08
As	0.848	0.761	0.304	0.440	0.620	0.343	0.675	0.580	0.384
Se	0.152	0.132	0.145	0.171	0.104	0.126	0.143	0.165	0.221
Cd	0.911	0.550	0.460	0.587	0.513	0.397	0.644	1.293	1.952
Hg	0.054	0.042	0.031	0.046	0.054	0.032	0.051	0.053	0.050
Pb	5.573	6.543	2.610	3.172	6.029	3.351	3.990	6.710	4.353

表 3 蔚县烤烟不同部位

微量元素平均含量

μg/g

元素	上部	中部	下部
Cr	1.352	1.091	2.608
Mn	58.29	42.89	90.72
Co	0.623	0.625	0.781
Ni	1.240	1.237	1.654
Cu	28.63	37.34	17.29
Zn	28.47	27.68	31.08
As	0.301	0.343	0.380
Se	0.145	0.127	0.228
Cd	0.460	0.399	1.952
Hg	0.033	0.032	0.054
Pb	2.608	3.350	4.355

表 4 不同产区微量元素平均含量 μg/g

元素	石家庄	保定	蔚县
Cr	2.046	2.030	1.685
Mn	174.0	56.95	63.97
Co	0.954	0.761	0.675
Ni	1.919	1.622	1.376
Cu	15.48	15.79	27.75
Zn	30.80	26.93	29.08
As	0.654	0.654	0.344
Se	0.155	0.134	0.164
Cd	0.714	0.785	0.936
Hg	0.050	0.050	0.038
Pb	4.245	6.427	3.438

部烟叶中含量较高,以中部叶最高.微量元素分布整体呈现下部叶含量高于中、上部(Cu例外)的趋势,As在部位间含量无显著性差异,其他微量元素在下部叶与中、上部叶间的含量差异较大.

2.2.2 区域性差异 烤烟各产区微量元素测定结果见表4.从表4可以看出,微量元素含量随区域变化而变化.Mn随产地不同含量变幅最大,最高为石家庄产区,是其他两地的3倍,Co,Ni含量也明显高于其他产区;保定产区Pb含量相对较高,Se含量较低;蔚县产区Cd,Se,Cu含量较高,Cr,Co,Ni,As,Hg和Pb含量均明显低于其他产区,Se在地域间差异不显著.不同产区土壤矿物质成分、水分、pH值及肥料、大气环境、调制等因素均影响烤烟中微量元素含量.

3 结论

采用微波消解-电感耦合等离子体质谱法,测定河北省石家庄、保定、蔚县3个烤烟主产区不同部位烟叶样品中11种微量元素(Cr,Co,Ni,Se,Mn,Zn,Cu,As,Cd,Pb,Hg)含量.结果表明:烤烟中微量元素含量呈现地域性差异,Mn,Cu,Zn,As和Pb含量差别较大;不同部位烤烟中各微量元素含量呈现规律性分布,Cu在中、上部叶片含量较高,其余微量元素在下部叶含量较高;Mn在测定的元素中含量最高,具有潜在生理毒性的Cu,Cr,Cd,Pb,Ni,Hg,As含量较低,均达到无公害烟叶生产示范区水平.

参考文献:

- [1] 曹祥练,孙敬国,卢红良.重金属对烤烟产量及品质影响的研究进展[J].河北农业科学,2009,13(9):3.
- [2] FAO/UNEP/WHO GEMS. Food Contamination Monitoring Programme, Summary of 1986—1988 Monitoring Data [R]. Geneva: WHO, 1991.

(下转第40页)

最多;2,5-二甲基吡啶和2-环戊烯-1,4-二酮的相对含量变化不大,但2,5-二甲基吡啶的相对含量在450℃时最高;在350℃变化至450℃时,三甲基吡嗪的相对含量变化趋势为减少,450℃变化至750℃时变化趋势为增加,850℃时的含量与750℃时相比有所降低。

3 结论

1-L-丙氨酸-1-脱氧-D-果糖为无熔点的 Maillard 反应中间体,其稳定性对温度较敏感,通过热重/差热分析,得到其裂解初始温度为147.47℃;600℃时样品质量损失至原重的25%,在350℃,450℃,550℃,650℃,750℃和850℃这6个温度下,通过Py-GC/MS分别对Ala-Fru进行裂解研究,结果表明,其裂解产物数量随温度的升高而增多,裂解产物主要为吡嗪类、吡啶类、吡咯类和呋喃类等杂环化合物和少量酮类化合物;Ala-Fru裂解释放出的2,6-二甲基吡嗪、2,5-二甲基吡嗪和3-乙基-2,5-二甲基吡嗪等具有烘烤香的香味成分,可以明显增强烟草香气,改善和提高卷烟的吸味品质。

参考文献:

[1] 董志坚,陈江华,官长荣.烟叶烘烤过程中不同变黄和定色温度下主要化学组成变化的研究[J].中国烟草科学,2000(3):21.

[2] 刘立全.美拉德反应在烟草增香中的应用研究进展[J].烟草科技,1994(6):21.

[3] Edward J Birch, John Lelieber, Edward L Richards. Thermal analysis of 1-Deoxy-1-Glycino-D-Fructose and 1-β-alanino-1-Deoxy-D-Fructose[J]. Carbohydrate Research, 1980,83(2):263.

[4] 殷发强,马舒翼,何佳文.1-羧乙基氨基-1-脱氧-D-果糖在氮气中的热解产物分析[J].烟草科技,2005(10):12.

[5] 张敦铁,殷发强,何佳文.三种 Amadori 化合物的热解研究[J].中国烟草学报,2006,12(2):13.

[6] 彤霖,殷发强,何佳文.1-羧乙基氨基-1-脱氧-D-果糖清除活性氧自由基研究[J].烟草科技,2005(11):17.

[7] Bonvehi J S. Investigation of aromatic compounds in roasted cocoa powder [J]. Eur Food Res Tech, 2005, 221(1):19.

[8] Coleman W M, Chung H L. Pyrolysis GC-MS analysis of Amadori compounds derived from selected amino acids and glucose [J]. J of Analytical and Applied Pyrolysis, 2002, 62(2):215.

[9] 毛多斌,马宇平,梅业安.卷烟配方和香精香料[M].北京:化学工业出版社,2001.

[10] Afoakwa E O, Paterson A, Fowler M, et al. Matrix effects on flavour volatiles release in dark chocolates varying in particle size distribution and fat content using GC-mass spectrometry and GC-olfactometry [J]. Food Chemistry, 2009, 113(1):208.

(上接第34页)

[3] 方敦煌,宋春满,吴玉萍,等.烟叶“无公害”生产条件下有害物质含量状况评价[J].云南烟草,2008(3):26.

[4] 索卫国,胡清源,陈再根,等.电感耦合等离子体质谱法同时测定成品烟烟丝中7种微量元素[J].分析试验室,2008,27(6):81.

[5] 李力,戴亚,胡清源,等.卷烟中锂、铬、镍、铜、砷、硒、钼、镉、铈和铅含量分析[J].烟草科技,2010(4):36.

[6] 石杰,李力,胡清源,等.ICP-MS法同时测定烟草中的铬、镍、砷、硒、镉、汞、铅[J].烟草科技,2006(12):29.

[7] 张华,郭国宁,王娟,等.微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定烟叶中多种元素[J].中国烟草学报,2009,15(2):12.

[8] 左天觉.烟草的生产、生理和生物化学[M].朱尊权

译.上海:远东出版社,1993:222.

[9] 徐照丽,吴玉萍,杨宇虹,等.不同重金属在烤烟中的累积分配特征研究[J].环境科学导刊,2007,26(1):7.

[10] 徐照丽,吴玉萍,杨宇虹,等.烤烟中Cu,Zn,Mn交互作用研究[J].农业环境科学学报,2006,25(5):1162.

[11] 吴玉萍,杨虹琦,徐照丽,等.重金属镉在烤烟中的累积分配[J].中国烟草科学,2008,29(5):37.

[12] 王树会,黄成江.烤烟对不同土壤类型中镉的吸收及其分配[J].内蒙古农业科技,2008(3):40.

[13] 王学锋,师东阳,刘淑萍,等.土壤中铅锰复合污染对烟草生长及其吸收铅和锰的影响[J].土壤,2007,39(5):742.

[14] YC/T31—1996,烟草及烟草制品试样的制备和水分的测定——烘箱法[S].