

电热解-原子吸收光谱法 快速测定食用菌中汞

吴庆晖¹, 黄伯熹², 方 军¹, 李维嘉¹, 王和平¹, 潘灿盛¹

(1. 中国广州分析测试中心, 广东省分析测试技术公共实验室, 广东广州 510070;

2. 广东出入境检验检疫局检验检疫技术中心, 广东广州 510623)

摘 要: 建立了一种电热解-原子吸收光谱法快速测定食用菌中汞的方法, 该方法汞的检出限为 0.079 ng (3 σ), 加标回收率为 91.5%~104.6%。该方法与原子荧光光谱法对照, 不需要进行样品前处理且结果无显著性差异, 为食用菌产品汞的质量控制提供了一种快速、准确的分析方法。对分析中可能出现的共存元素干扰以及样品取样量等因素进行了讨论, 并对样品的检测结果进行了安全性评价和原因分析以及提出了在食用菌栽培中有效控制汞含量水平的几个因素。

关键词: 电热解-原子吸收光谱法, 食用菌, 汞, 快速测定

Rapid determination of mercury in edible fungi by electrolysis-atomic absorption spectrometry

WU Qing-hui¹, HUANG Bo-xi², FANG Jun¹, LI Wei-jia¹, WANG He-ping¹, PAN Can-sheng¹

(1. China National Analytical Center, Guangdong Provincial Public Laboratory
of Analysis and Testing Technology, Guangzhou 510070, China;

2. Guangdong Inspection and Quarantine Technology Center, Guangzhou 510623, China)

Abstract: A rapid determination method of mercury in edible fungi by electrolysis-atomic absorption spectrometry was established. The detection limit of mercury of the method was 0.079 ng (3 σ). The recovery of standard addition was from 91.5% to 104.6%. Compared with atomic fluorescence spectrometry (AFS), the samples need not be prepared and the results had no significant difference. A fast and accurate analytical method of mercury for the edible fungi was applied to control its quality. In the results, not only were the interferences of coexisting elements in edible fungi and sample weight discussed, but also were the safeties of the detection results evaluated and cause analyzed, and several factors to control the mercury level in edible fungi cultivating were given.

Key words: electrolysis-atomic absorption spectrometry; edible fungi; mercury; rapid determination

中图分类号: TS207.5⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2011)03-0396-04

食用菌俗称“菇”、“蕈”、“菌”、“耳”, 是一类可供人们食用的大型真菌, 具有肉质、胶质或纤维质的子实体^[1]。我国是世界上认识和利用食用菌最早的国家之一。食用菌具有很高的营养价值, 含有蛋白质、脂肪、多糖、维生素、矿物质、抗生素、核苷酸等物质。食用菌一般都有一定的药用价值, 能预防和治疗多种疾病^[2], 具有抗肿瘤活性、增强免疫功能、调节血脂、降血糖、保肝解毒等功用。汞是一种可以在生物体内蓄积的元素, 无机汞和有机汞均能在生物体内积累, 通过生物富集作用经食物链进入人体。汞有很强的神经毒性, 汞的暴露不仅对大脑发育有影

响, 而且对蛋白质、核酸的合成也有影响, 从而影响了细胞的功能和生长^[3]。汞对人类生殖功能及胎儿也具有强烈的毒性作用^[4-5]。近年来随着经济的快速发展, 工业和城市污染物的大量排放, 环境重金属污染也日益严重, 并通过土壤、水、空气等介质进入食物链。食用菌的生长中对重金属不敏感, 并通过生长主动或被动吸收到菌体内, 从而使食用菌富集重金属能力很强, 远远超过绿色植物。特别是食用菌对汞的富集作用极为显著^[6]。此外有文献报道, 食用菌中 3%~30% 的汞以甲基汞的形态存在, 这是一种极有毒的物质, 由于甲基汞的亲脂特性, 它比无机汞更能有效地在动物体内积累, 对人类具有更大的毒性^[7]。由于上述原因造成我国部分食用菌中重金属特别是汞含量超标问题日趋突出, 这不仅对国内消费者健康产生威胁, 而且也对我国的食用菌出口

收稿日期: 2010-07-26

作者简介: 吴庆晖(1975-), 男, 硕士, 工程师, 主要从事食品及中药光谱分析研究。

贸易造成了不好的影响。目前对痕量汞的测定方法主要有冷原子吸收分光光度法(CVAAS)^[8]、原子荧光分光光度法(AFS)^[9-10]、电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)^[11]、氢化物发生-原子吸收光谱法(HG-AAS)^[12]等。由于上述方法都需要进行样品前处理——湿法消解或者微波消解,操作步骤繁琐耗时,而且容易造成汞元素的损失或者污染,为了满足快速检测的需要,本文建立了一种采用高频 Zeeman 效应背景校正技术的电热解-原子吸收光谱法测定食用菌中汞含量的方法,样品不需经过前处理,节约了试剂,具有操作简便快捷、干扰少、灵敏度高以及重复性和检出限好等优点,并且国内未见相关文献报道,为食用菌质量安全控制技术和体系建立提供实践和理论依据。

1 仪器原理

RA-915 + 塞曼原子吸收汞分析仪的测定原理是将样品中的结合态汞通过 RP-91C 附加装置的电加热功能将样品加热分解并还原成单质汞随载气(空气)通过石英分析池测定单质汞的含量。RP-91C 附加装置带有一个原子化器,原子化器又分为两部分。每部分的原子化器通过电阻丝加热使温度达到约 800℃。首先,将样品置于石英样品勺并精密称重,将其送入到原子化器的第一部分。由于所有汞的化合物分解温度不超过 600℃,而且汞具有稳定的原子态,当样品放入时,非挥发性汞化合物在原子化器的第一部分直接分解,而易挥发化合物(如有机汞)通过加热而蒸发但不能分解,由此所形成的所有气体物质(包括没有完全还原成单质汞的汞化合物和易挥发的汞化合物)被载气带入原子化器的第二部分,在这里所有剩余的汞化合物被再次加热完全分解,随载气进入石英分析池进行汞含量的测定。样品基质中的有机物质加热分解后产生大量的烟雾(包括 H₂O 和 CO₂)和其它可能产生干扰测定的化合物,对汞共振线形成很强的背景吸收,由于 RA-915 + 汞分析仪具有 Zeeman 效应背景校正技术能够最大限度地减少烟雾和残余化合物对测定的影响,有效地消除了非选择性的背景干扰。整个汞的测定过程不到 2min,由于样品不需经过消化分解或者富集、分离等前处理步骤而直接测定,避免了汞的污染和损失,在目前常用的测汞方法中,这种方法具有简便快捷、测定结果准确的优点。

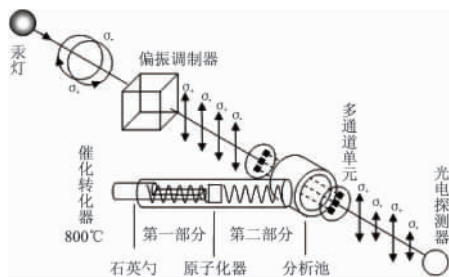


图1 仪器原理图

2 材料与方

2.1 材料与仪器

食用菌 均为干品; 固体汞标准物质 Hg

1000ng/g, ГСО7183, 俄罗斯国家计量和标准化委员会; Hg 标准储备液 GSB G 62069-90 1000μg/mL, 国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院; GBW07405 土壤标准物质; 其他试剂 均为分析纯以上; 实验用水

采用去离子水, 所有实验器具用前均以 (1+1) HNO₃ 浸泡 24h 并以去离子水洗净备用。

Lumex RA-915 + 塞曼原子吸收汞分析仪 带 RP-91C 附加装置, 俄罗斯 LUMEX 分析仪器公司; AF-640 双道原子荧光光度计 北京瑞利分析仪器有限公司; Lab Tech 可控温电加热板 北京莱伯泰科公司; 移液器 P5000 P200 法国 GILSON; 电子天平 (Sartorius) BS 110S。

2.2 实验方法

2.2.1 样品制备 食用菌去除杂质后, 用食品粉碎机粉碎研磨, 过 40 目筛, 转移到已编号的聚乙烯塑料瓶内。

2.2.2 用电热解-原子吸收光谱法进行样品分析 取样品约 15.0~25.0mg 于石英样品勺中, 精密称定, 推放入 RA-915 + 塞曼原子吸收汞分析仪原子化器中进行分析检测。

2.2.3 用原子荧光光谱法进行样品分析^[13] 取样品约 0.3g, 精密称定, 置于聚四氟乙烯塑料内罐中, 加 5.00mL 硝酸, 混匀后放置 4h, 再加 3.00mL 过氧化氢, 盖上内盖放入不锈钢外套中, 旋紧密封。然后将消解器放入烘箱中加热, 升温至 120℃ 后保持恒温 2~3h, 至消解完全, 自然冷至室温。将消解液用硝酸溶液(1+9)转移并定容至 25.0mL, 摇匀。同时做试剂空白实验。用 AF-640 原子荧光光度计进行汞含量的测定。

3 结果与讨论

3.1 标准工作曲线

分别精密称取 6.00、8.00、12.0、16.0mg 固体汞标准物质进行上机测定, 得到线性回归方程: $Mass = 3.73 \times Area$, 其中: Mass 为 Hg 绝对量, Area 为仪器对汞信号峰面积的积分, 线性回归系数 $r = 0.9993$ 。

3.2 方法检出限和重复性

对样品空白连续测定 11 次, 用 3 倍的样品空白值标准偏差 (3σ) 除以标准工作曲线斜率 (b) 求出本方法检出限为 0.079ng。对野生松茸样品连续测定 7 次, 测得样品中汞信号的峰面积, 计算得出样品中汞的平均含量为 0.65mg/kg, RSD 为 4.12%。

3.3 方法准确性

3.3.1 加标回收实验 准确称取野生松茸样品 5 份, 各约 20.0mg, 分别在粉末样品上缓缓地滴加入 0.100μg/mL 汞标液 150μL, 使汞标液被样品吸附, 目的是减缓溶液蒸发的速度, 防止汞标液在原子化器内的喷溅, 然后进行上机测定, 计算出汞的回收率为 91.5%~104.6%。

3.3.2 仪器比对实验 分别以电热解-原子吸收光谱法和原子荧光光谱法对不同种类的食用菌样品中汞进行测定 ($N = 3$), 结果见表 1。

3.4 样品测定

对 15 种食用菌样品进行平行样测试, 分别计算

出汞的平均含量如图 2。

表 1 2 种方法测得的汞含量对比

样品名称	汞含量(mg/kg)		相对标准偏差 (RSD %)
	电热解-原子 吸收光谱法	原子荧光 光谱法	
青头菇	2.1	2.0	3.5
鸡冠菇	0.47	0.50	4.2
黑牛肝菇	0.79	0.75	3.8
野生鸡枞	1.1	1.2	5.9
野生松茸	0.65	0.61	4.6

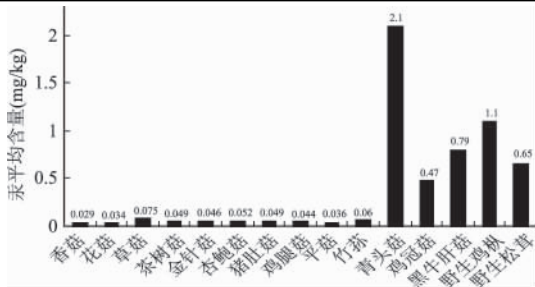


图 2 样品分析结果

3.5 共存元素的影响

食用菌中存在的元素基本上是从土壤(培养基)里面吸收获得,由于电热解-原子吸收光谱法采用 Zeeman 调制偏振光谱法的背景校正技术,不仅灵敏度高,而且能够扣除共存元素产生的背景对测定结果的干扰。选择在 20.0mg 野生松茸样品中加入 100.0mg 的 GBW07405 土壤标准物质进行干扰实验,以相对偏差 10% 为判定标准,结果表明 20 μ g 的 K、Na、Ca、Mg、Fe、Cu、Pb、Zn、Mo、Mn、Cr、Mn、P、Zn、F; 10 μ g 的 As、Ni、Ge、Zr、Ba、Ga、Si、Sb、Cs、Cd、Rb、Sr、B、Ce、S、Ba、V 等元素对汞测定结果无影响,因此可以认为本方法干扰少。

3.6 取样量的影响

样品取样量的增加可以提高样品代表性,而且也提高了样品测定的重现性。但当随着取样量的增加,样品分解和释放汞的时间会延长,并且分解时会产生大量的烟雾,当超过一定临界点时,烟雾会把石英分析池内的光路部分挡住,从而影响测定结果。所以,取样量有一个合适的范围,经实验证明,在进行食用菌测定时,取样量在 15.0~25.0mg 时可以得到令人满意的结果。

3.7 对样品检测结果的安全性评价

本实验所测定的食用菌汞含量范围: 0.029 ~ 2.1mg/kg,其中青头菇中测得的汞含量最高为: 2.1mg/kg。根据国家对于食用菌卫生标准 GB 7096-2003^[14]的要求:干食用菌中的总汞 \leq 0.2mg/kg,有部分食用菌的汞含量超出国家的限量标准。根据 1978 年联合国粮农组织和世界卫生组织食品添加剂联合专家委员会(FAO/WHO JEFCA)建议的以总汞形式暂定每周最大可耐受量(PTWI)为 5.00 μ g/kg·BW (BODY WEIGHT)计,即体重 60kg 的人最大日摄入量(ADI)为 0.0429mg。若以汞含量最高的青头菇计,每天仅食用 20g 就可能超出汞的最大日均耐受量,存在着潜在的风险。在没有其他的汞源摄入的情况下,若以每天食用 50.0g 干食用菌计,食用菌中汞的

含量最少应当小于 0.850mg/kg,才不会超出汞的最大日均摄入量。

3.8 对食用菌中汞含量差别的原因分析

从本实验可以看出食用菌中汞含量差别比较大,究其原因,首先与食用菌的种类有关,不同种类食用菌对汞的富集能力存在很大差异^[6,15]。其次,由于食用菌中的汞元素是从环境中获得的,所以食用菌生长环境中的土壤(培养基)的汞含量、pH、组成等因素以及空气、水也会对食用菌中汞水平产生影响。如果食用菌生长环境附近的生态系统受到汞污染,则食用菌对汞的吸收蓄积自然也会增加。因此有人提出可以把食用菌作为环境质量生物指示物。此外,在同样的条件下,由于人工栽培的食用菌生长时间比野生的短,因此人工栽培的食用菌中的汞含量水平会低一些^[15]。所以,如果要对食用菌中汞含量水平进行有效控制,应当从以上 3 个因素着手。

4 结论

用电热解-原子吸收光谱法测定食用菌中汞,省去了样品前处理过程,由于方法具有 Zeeman 效应扣除量背景技术,背景干扰少,选择性好,与其他方法相比,本方法具有分析成本少、快速、准确、灵敏的特点。

参考文献

- [1]杨庆尧.食用菌生物学基础[M].上海:上海科技出版社,1981,1.
- [2]张学岳.食用菌学[M].四川:重庆大学出版社,1984:2-4.
- [3]万双秀,王俊东.汞对人体神经的毒性及其危害[J].微量元素与健康研究,2005,22(2):67-69.
- [4]孙淑兰.汞的来源、特性、用途及对环境的污染和对人类健康的危害[J].上海计量测试,2006(5):6-9.
- [5]常洋,董娜,何剑斌.汞的危害及防治[J].畜禽业,2008(12):53-54.
- [6]施巧琴,林琳,陈哲超,等.重金属在食用菌中的富集及其对生产代谢的影响[J].真菌学报,1991,10(4):301-311.
- [7]STIJVET, BESSON R. Mercury, cadmium, lead and selenium concentration species belong in the genus Agaricus [J]. Chemosphere, 1976, 51:151-158.
- [8]王凤芳.淡水鱼中汞含量的分析测定[J].食品工业,2007(4):50-52.
- [9]李文生,冯晓元,闫国华,等.微波消解-原子荧光法同时测定果品中的砷和汞[J].食品研究与开发,2008,29(2):143-145.
- [10]代春吉,董文宾,梁西爱,等.微波消解-原子荧光光谱法测定苹果中的汞[J].食品科技,2007,32(2):221-223.
- [11]谢华林.微波消解电感耦合等离子体发射光谱法同时测定水产品中铅镉汞砷硒有害元素的研究[J].食品科学,2002,23(2):108-110.
- [12]俞旭峰.香兰素中总汞含量的测定[J].食品工业科技,2001,22(5):73-74.
- [13]中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会. GB/T 5009.17-2003 食品中总汞及有机汞的测定[S].北京:中国标准出版社,2003.

蒽酮-硫酸法测定枸杞多糖含量的研究

魏 苑 张盛贵*

(甘肃农业大学食品科学与工程学院,甘肃兰州 730070)

摘要: 采用蒽酮-硫酸法测定枸杞多糖含量并对其测定条件进行研究。结果表明: 样液与蒽酮-硫酸试剂加入量的体积比为 1:2, 加热煮沸 5min, 冷却后放置 8min, 625nm 比色。精密度实验 RSD 值为 1.27%, 平均回收率为 99.78%, RSD 为 2.26%, 测得样品中枸杞多糖含量为 1.14%。

关键词: 枸杞多糖, 蒽酮-硫酸法, 测定

Determination of content of Lycium barbarum polysaccharide by anthrone-sulfuric acid method

WEI Yuan, ZHANG Sheng-gui*

(College of Food Science and Engineering, Gansu Agricultural University, Lanzhou 730070, China)

Abstract: Anthrone-sulfuric acid method was used to determine the content of Lycium barbarum polysaccharide and determination conditions were studied. The results showed that when Lycium barbarum polysaccharide sample solution was added with anthrone-sulfuric acid reagent at half of its volume, heated at 100°C for 5min and the absorbance was measured at 625nm after cooling for 8min. The RSD in precision experiments was 1.27%, and the average recovery rate was 99.78% with RSD = 2.26%, the content of Lycium barbarum was 1.14%.

Key words: Lycium barbarum polysaccharide; anthrone-sulfuric acid method; determination

中图分类号: TS207.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2011)03-0399-03

枸杞系茄科(Solanaceae), 枸杞属(Lycium L.), 多年生落叶灌木, 约有 80 种。我国有 7 个品种和 3 个变种, 多数分布在西北和华北^[1]。现代医学研究证实, 枸杞具有补肾养肝、润肺明目、增强免疫力、抗衰老、抗肿瘤、抗氧化、抗疲劳及协同防癌等多方面的药理作用^[2]。在枸杞的化学成分中, 有药理作用的主要有枸杞多糖、维生素、氨基酸、黄酮及环肽类等有机成分, 还有人体必需的微量元素锰、锌、铁和硒等, 它们含量的高低是评价枸杞质量优劣的重要方面^[3]。枸杞多糖属于糖缀合物, 为多聚糖与多肽或蛋白质形成的聚合物, 是枸杞子中的主要活性组分^[4]。临床医学研究表明, 枸杞多糖不仅能增强人体的免疫能力, 调节人体的免疫功能, 还具有降血糖、降血脂、保护肝脏、抗衰老和抗肿瘤等作用^[5]。目前测定枸杞多糖含量主要是采用苯酚-硫酸法和蒽酮-硫酸法。近年李艳^[6]、朱彩平^[7]等运用了苯酚-硫酸法对枸杞及其水提取物中枸杞多糖含量进行了测定, 而易剑平^[8]等

运用了蒽酮-硫酸法对枸杞多糖进行测定及其质量分数进行研究。蒽酮-硫酸法具有快速方便、价格便宜, 且不需要特殊的仪器等优点, 其原理是糖与硫酸起反应, 脱水生成羧甲基呋喃甲醛(羧甲基糠醛)再与蒽酮缩合成蓝色化合物, 其呈色强度与溶液中糖的浓度成正比, 在一定波长下测定糖含量^[9]。测定枸杞干果多糖的研究较多^[10-14], 而对鲜果多糖测定方法的报道较少, 本文以枸杞鲜果为原料, 探讨了其多糖的测定方法。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

鲜枸杞 产自甘肃省景泰县; 无水乙醇、硫酸、蒽酮、葡萄糖 均为分析纯; 2g/L 蒽酮-硫酸溶液 称取 0.2g 蒽酮, 溶解于 100mL 浓硫酸中, 当天配制。

7202B 可见分光光度计 尤尼柯(上海)仪器有限公司; HH-S24 型数显恒温水浴锅 金坛市大地自动仪器厂; AL104 型电子天平 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司; UV-2550 紫外-可见分光光度计 岛津国际贸易(上海)有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 枸杞多糖样液的制备^[15] 准确称取经捣碎的

收稿日期: 2010-01-11 * 通讯联系人

作者简介: 魏苑(1983-), 女, 硕士研究生, 主要从事农产品加工与贮藏研究。

基金项目: 国家科技部支撑计划项目(2007BAD52B07)。

[14] 中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会. GB 7096-2003 食用菌卫生标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.

[15] Alonso J, Salgado MJ, Garcia MA, et al. Accumulation of mercury in edible macro fungi: influence of some factors[J]. *Rech Environ Contam Toxicol* 2000, 38(2): 158-162.