

电热解—塞曼原子吸收光谱法测定调味品中的总汞

谢科¹, 韩枫^{1,2}, 宫智勇¹, 吴永宁

(1. 武汉工业学院 食品科学与工程学院, 湖北 武汉 430023; 2. 国家食品安全风险评估中心, 北京 100011)

摘要: 采用电热解—塞曼原子吸收直接测汞仪, 快速检测调味品中的总汞含量, 并与原子荧光光谱法进行对照。本方法线性范围: 0—2 ng, 相关系数 $R = 0.9995$, 方法检出限 0.15 ng。对几种标准参考物质的测定值均与定值相符。测汞仪测定的调味品总汞值与原子荧光法测定值相符。

关键词: 调味品; 痕量汞; 直接测汞仪; 直接进样; 电热解—塞曼原子吸收光谱

中图分类号: O 657.31

文献标识码: A

Determination of total mercury flavoring with electric pyrogeneration-zeeman atomic absorption spectrometry

XIE Ke¹, HAN Feng^{1,2}, GONG Zhi-yong¹, WU Yong-ning²

(1. School of Food Science and Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China;

2. China National Center for Food Safety Risk Assessment, Beijing 100011, China)

Abstract: Determination of total mercury in flavoring. Electric pyrogeneration - Zeeman Atomic Absorption Direct Mercury Analyzer was applied. Rapid detection of total mercury content in flavoring, and comparison with atomic fluorescence spectrometry. Results The linear range of this method was 0—2 ng, the linear correlation factor (R) was 0.999, and the limit of detection was 0.15 ng. The results of determining some standard reference materials were all in the scope of standard values. The content of total mercury detected by direct mercury analyzer matched the level of total mercury detected by atomic fluorescence spectrometry. Conclusion This method is simple, rapid, sensitive and accurate, and is applicable for the demand of analyzing total mercury in flavoring.

Key words: flavoring; trace mercury; direct mercury analyzer; direct injection; electric pyrogeneration-zeeman atomic absorption spectrometry

汞是全球性的污染物。食品中的汞是备受关注的问题。调味品一直以来因其种类繁多、形态各异、用量较少往往被人们所忽视。近年来,调味品中有害元素的检测也慢慢进入人们的视野。目前测汞常用的分析方法有原子荧光光谱法、冷原子吸收光谱法、微波等离子体光谱法、双硫脲分光光度法、电感

耦合等离子体质谱法等^[1-3]。这些仪器方法都需要进行样品前处理,如微波消解、高压罐密闭消解等等,具有耗时较长,消耗化学试剂,易引起沾污及损失等缺点。直接测汞方法是近年来发展起来的一种总汞快速检测方法,该方法基于塞曼效应原子吸收光谱分析原理^[4,5]。样品在仪器内直接电热解,无

收稿日期: 2013-04-02

作者简介: 谢科(1987-)男,硕士研究生, E-mail: xieke336@sina.com

需消解等前处理过程,避免了前处理过程中造成的沾污及损失问题,也大大降低了工作量。直接测汞方法已应用于食用菌^[6]、螺旋藻^[7]、中药^[8]及膳食样品^[9]中总汞的快速检测。本文采用直接测汞仪测定调味品中的总汞,灵敏度极高,无需样品前处理过程,分析全过程均在仪器内完成,含汞废气经吸收进行无害化处理。实现了样品的无损失、低污染、快速、准确检测。

1 材料与方法

1.1 仪器与材料

RA-915⁺型电热解—塞曼原子吸收直接测汞仪(Lumex LTD , Scientific - Production Company , Analytical Equipment , St. Petersburg , Russia); AF610 原子荧光光谱仪(北京瑞利); Mars5 微波消解仪(CEM 公司); 微型植物粉碎机(中国 天津); 分析天平(可精确到 0.000 1g)。

1 mg / mL 汞标准溶液(GBW08617), 桃叶标准参考物质(GBW08501), 菠菜标准参考物质(NIST1570), 米粉标准参考物质(NIST1568), 牡蛎标准参考物质(NIST1566b)。

1.2 样品预处理及测定

1.2.1 样品分类

所有样品均采自北京市区大型超市。样品按照 GB/T 20903-2007 调味品分类^[10]规定进行样品分类,由于国标中将调味品分成十七大类,种类繁多,品类复杂。因此本研究只采集日常食用的调味料并将所有样本分为固体、半固体、液体样本三类。所有固体样品进样时均为粉末状,对小辣椒、桂皮、麻椒、香叶、八角在检测前使用微型植物粉碎机进行粉碎处理。

1.2.2 测汞仪直接进样法

固体样品粉碎混匀,称取 0.050 0—0.100 0 g 于石英进样舟中(石英舟经预先灼烧去除本底值)。酱类样品称取 0.100 0 g, 在样品上覆盖一层无水碳酸钠粉末,推入测汞仪进行检测。

1.2.3 仪器参考条件

RA-915⁺型测汞仪提供 8 种升温模式,快速的升温适合于样品中汞快速释放,较缓的升温速率,适合于高浓度样品。根据本样品类型选择模式 1, 热解炉温度为 700 ℃。

1.2.4 原子荧光光谱法测定条件

固体样品粉碎混匀,称取约 0.3—0.5 g 于聚四氟乙烯消解罐中,加入 5 mL 硝酸,浸泡过夜,微波消

解仪消解后定容混匀,微波消解参考条件见表 1。将原子荧光光谱仪调至最佳状态,导入待测溶液进行检测。

表 1 微波消解参考条件

步骤	功率 /W		升温时间 /min	温度 /℃	保温时间 /min
1	1 600	100%	10	105	10
2	1 600	100%	10	130	10
3	1 600	100%	10	170	10

2 结果与讨论

2.1 标准曲线的制定

本方法采用桃叶标准参考物质(GBW08501)建立工作曲线,依次准确称取 10 mg,20 mg,30 mg,40 mg,50 mg 标准参考物质,分别进行测定,获得积分峰面积 A 与汞含量 X(ng) 之间的标准曲线方程 $A = 658X$, 相关系数 $R = 0.999\ 5$ 。标准曲线如图 1 所示。

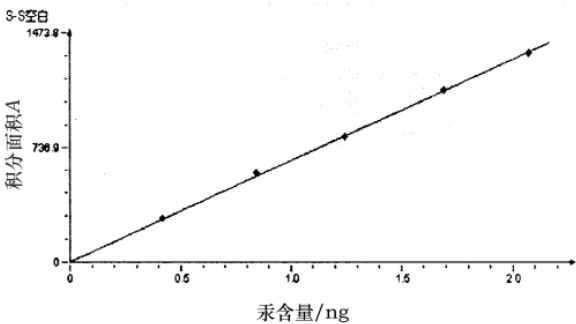


图 1 标准曲线

2.2 方法检出限

根据国际纯粹和应用化学联合会(IUPAC) 对检出限和定量限作出的规定,采用本实验方法在空白样品中加标,测定的吸光度值达到 3 倍信噪比时,对应的加标浓度为检出限; 达到 10 倍信噪比时,对应的加标浓度为定量限。当称样量为 0.1 g 时,检出限为 1.5 g/kg,定量限为: 4.5 g/kg。

2.3 方法准确度

本实验采用测定标准参考物质的方法评价方法准确度,选取不同基质的标准参考物质,对总汞含量进行多次重复测定,测定结果见表 2。可见测定值均在标示范围之内,说明方法准确度高。

表 2 标准参考物质的测定(n = 6)			
标准参考 物质名称	标示值 / $\mu\text{g} - \text{kg}^{-1}$	测定值 / $\mu\text{g} - \text{kg}^{-1}$	RSD /%
NIST1570 菠菜	30 ± 5	27.9	3.0
NIST1568 米粉	6.0 ± 0.7	6.0	4.9
NIST1566b 牡蛎	37.1 ± 1.3	36.5	4.0
GBW08501 桃叶	46 ± 6	44	2.4

2.4 方法的加标回收实验

在 6 支样品舟中分别加入大米粉标准物质 (5.3 ± 0.5 g/kg), 再加入 100 ng/mL 的汞标准溶液 10 L, 然后测定, 结果见表 3。

表 3 标准参考物质的加标回收实验				
样品	称样量 /g	汞浓度 /ng - g ⁻¹	加标量 /ng - g ⁻¹	回收率 /%
标样 1	0.102 7	15.2	9.67	102
标样 2	0.106 3	15.7	9.93	105
标样 3	0.103 7	15.2	9.58	103
标样 4	0.105 5	15.6	9.68	106
标样 5	0.104 7	15.5	9.67	105
标样 6	0.101 8	15.1	9.84	100

本方法的加标回收率范围为 100%—106%。回收率范围小于 GB / T27404 - 2008《试验室质量控制规范 食品理化检测》中被测组分小于 0.1 mg / kg 时, 回收率在 80%—120% 的要求。

2.5 调味品中总汞检测结果

采用本方法测定了市售各类调味品, 每种调味品平行测定七次, 求平均值, 计算样本内的标准偏差以检验方法的稳定性。固体类样本检测结果和半固体类样本检测结果分别见表 4 和表 5。此外, 本文还检测了酱油、食用香醋、芝麻油、调味料酒四种液体调味品, 含量均低于检出限。低于检出限的样本用 ND 表示其浓度, 所有样本的标准偏差值均 < 5%。固体调味品类样品中香叶的汞含量较高, 达 32 g/kg, 但是其消费量不大, 因此摄入是安全的。酱类调味品中只有沙拉酱和 XO 酱中汞浓度高于检出限, 其余均未检出。

2.6 实际样品的加标回收实验

为验证未检出样本值的可靠性, 我们随机抽取一部分检测值低于 LOD 的样本, 进行了低、中、高三种水平的加标回收和重复性实验。具体结果见表 6, 通过本实验证明检测值低于 LOD 的样本并不是假阴性样本, 检测手段没有受到基质干扰。

表 4 固体调味料总汞检测结果(n = 7)									
样品名称	汞浓度 /ng - g ⁻¹						平均值 /ng - g ⁻¹		RSD /%
姜粉	13.8	14.1	14.7	14.9	14.6	14.1	13.9	14.3	3.0
小辣椒	1.90	1.70	1.80	1.90	1.80	1.90	1.90	1.84	4.3
桂皮 麻	10.3	10.0	10.6	10.2	9.9	10.9	11.2	10.4	4.6
椒 椒盐	4.73	5.02	4.83	5.11	4.89	4.38	4.90	4.84	4.89
香叶 八	3.60	4.00	3.90	3.80	3.70	4.10	3.90	3.86	4.45
角 桃叶	30.1	33.0	33.2	34.7	31.2	31.6	30.9	32.1	5.0
黑胡椒	18.0	18.6	19.0	16.7	17.6	18.9	18.5	18.2	4.5
孜然粉	49.5	49.3	53.5	47.4	54.5	52.1	50.6	51.0	4.9
鸡精	12.1	11.9	12.5	11.6	11.8	12.3	12.8	12.1	3.5
白胡椒粉	4.32	4.77	4.51	4.73	4.74	4.37	4.92	4.62	4.9
食盐 白砂	2.11	2.10	2.07	2.12	2.19	1.99	2.06	2.09	2.9
糖 味精	16.9	16.8	18.6	17.1	18.2	17.9	18.2	17.7	4.1
火锅底料	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-	-
豆豉	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-	-
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-	-
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-	-
	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-	-

表 5 半固体调味料总汞检测结果(n = 7)

样品名称	汞浓度 /ng - g ⁻¹						平均值 /ng - g ⁻¹		RSD /%
沙拉酱	15. 7	14. 9	16. 1	15. 3	15. 7	15. 4	15. 1	15. 5	2. 6
XO 酱	4. 7	4. 9	4. 7	5. 2	4. 9	4. 9	5. 1	4. 9	3. 7
黄豆酱	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-	-
千岛酱	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-	-
海鲜酱	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-	-
牛肉酱	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-	-
甜面酱	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-	-
番茄酱	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-	-
果 酱	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-	-
蚝 油	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-	-
白腐乳	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-	-

ND: 检测值低于 LOD(1. 5 g/kg) 。

表 6 实际样品的加标回收实验(n = 6) /ng - g⁻¹

样品名称	加标量	测定值	回收率 /%	RSD /%
食盐	5. 0	4. 9	95—107	5. 1
	50. 0	50. 1	99—110	5. 4
	300. 0	293. 5	89—101	5. 5
豆豉	5. 0	5. 1	95—108	5. 4
	50. 0	49. 7	92—102	3. 0
	300. 0	291. 5	88—110	6. 9
番茄酱	5. 0	4. 7	97—106	4. 8
	50. 0	49. 4	93—109	5. 5
	300. 0	286. 5	91—106	5. 4
牛肉酱	5. 0	5. 2	98—112	5. 7
	50. 0	49. 8	95—111	6. 3
	300. 0	293. 6	94—109	6. 1
蚝油	5. 0	4. 8	93—108	6. 2
	50. 0	49. 1	95—107	5. 9
	300. 0	288. 2	91—104	5. 6
食用香醋	5. 0	4. 6	87—102	5. 3
	50. 0	48. 6	91—108	4. 9
	300. 0	291. 2	93—107	4. 7

2. 7 方法对照实验

采用原子荧光光谱法对调味品中汞含量进行测定,与直接测汞法测定结果进行比对,结果见表 7。数据经配对 t 检验,两种方法的测定结果无统计学差异(P > 0. 05) 。

表 7 两种方法的比较实验

样品名称	汞含量 /μg - kg ⁻¹		相对标准偏差
	直接测汞法 (n = 7)	原子荧光法 (n = 2)	RSD /%
姜粉	14. 3	13. 4	6. 1
香叶 孜然	32. 1	29. 6	5. 7
粉 鸡精	4. 62	4. 23	6. 2
白胡椒粉	2. 09	1. 87	7. 8
五香粉	17. 7	15. 9	7. 6
XO 酱	3. 89	4. 12	4. 1
	4. 92	4. 53	5. 8

3 讨论

3. 1 称样量

对于未知样本,建议开始使用较小的称样量进行样品分析,一般选用 0. 05—0. 1 g,然后根据检测结果增加称样量,对于有机成分高的样品,最大进样量应小于 0. 1 g,对于新鲜的或者水分高的如酱类样品,可适当增加称样量。

3. 2 干扰

酱油及酱类样品,在电热解过程会产生较多烟雾,造成背景值过高,影响准确定量。这种情况需要在样品上覆盖一层无水 碳酸钠粉末。对于酱类样本,我们都在样品上覆盖一层无水碳酸钠粉末,以避免产生干扰效应。

3. 3 结果分析

天然香辛料的汞含量有较大差别,与香辛料的种类、生长环境等因素有关。香叶的汞含量较其他

调味品高, 可能原因是树叶可以吸附环境中的汞^[1]。对于酱类样品, 海鲜酱、沙拉酱和 XO 酱中检测出汞, 是因为生产这些酱的原料中有鱼肉或者虾肉等水产品, 由于食物链累积导致水产品中往往含有较高浓度的汞, 因而在这些含有水产品的调味品中检测出汞。而甜面酱、豆豉、番茄酱的原料中汞含量普遍较低, 生产过程中又被稀释, 因此未检出。

4 结论

本文采用电热解—原子吸收光谱法测定调味品中总汞, 测得的调味品总汞含量总体水平较低, 较为安全。本方法无需进行样品前处理, 直接测定。由于方法具有塞曼效应扣背景技术, 背景干扰少, 选择性好。本方法具有与原子荧光分析法相近的准确度, 敏度高, 操作快速、便于推广, 适用于对调味品中总汞含量的快速测定。

参考文献:

[1] 杨杰, 王竹天, 杨大进. 食品中总汞检测方法的研究进展 [J]. 中国食品卫生杂志. 2008, 20(4): 346 - 351.

[2] 张文, 路东琪, 方邢有. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定鳗鱼中的铅镉汞微量元素 [J]. 分析试验室. 2009; 28(B12): 224 - 226.

[3] 谢涛, 罗艳. 直接测汞仪测定土壤中的总汞 [J]. 光谱实验室. 2012; 29(003): 1689 - 1691.

[4] Chen Bin, Wang Xiaoru, Frank S C Lee.

Pyrolysis coupled with atomic absorption spectrometry for the determination of mercury in Chinese medicinal materials [J]. Analytica Chimica Acta 2001, 447 (1 - 2): 161 - 169.

[5] Sholupov S, Pogarev S, Ryzhov V, et al. Zeeman atomic absorption spectrometer RA - 915 + for direct determination of mercury in air and complex matrix samples [J]. Fuel Processing Technology, 2004, 85(6 - 7) 473 - 485.

[6] 吴庆晖, 黄伯熹, 方军, 等. 电热解—原子吸收光谱法快速测定食用菌中汞 [J]. 食品工业科学, 2011, 3(32) 396 - 398.

[7] 吴庆晖, 黄伯熹. 食用螺旋藻粉中痕量汞的分析 [J]. 食品研究与开发, 2010, 31(12): 172 - 174.

[8] 黄汝锦, 庄峙厦, 杨妙峰, 等. 固体热解塞曼原子吸收光谱法用于中药和生物样品中痕量汞的快速测定 [J]. 光谱学与光谱分析. 2005, 25(10), 1708 - 1710.

[9] 刘丽萍, 张妮娜, 李筱薇, 等. 直接测汞仪测定食品中的总汞 [J]. 中国食品卫生杂志. 2010; 22(1): 19 - 23.

[10] GB/T20903 - 2007, 调味品分类国家标准 [S].

[11] 的测定 [J]. 林业科技. 2007, 32(5), 65 - 66.