

湿法消解 - 原子荧光光谱法测定 赣南脐橙果皮和果肉中的砷含量

徐媛¹ 姚明印¹ 刘木华^{1,2*} 雷泽剑¹

(1. 江西农业大学 生物光电重点实验室, 江西 南昌 330045; 2. 南昌航空大学 无损检测技术教育部重点实验室, 江西 南昌 330045)

摘要: 以检测水果中有害元素(以 As 为例)含量为目的, 实验选用赣南脐橙作为样品, 采用湿法消解 - 原子荧光光谱法测定其果皮和果肉中有害元素砷的含量。实验先用湿法消解的方法预处理赣南脐橙的果皮和果肉, 制备好样品, 再用原子荧光光谱仪测定样品中痕量砷的含量。结果表明, 脐橙果皮和果肉中含有微量砷元素, 所检测的脐橙中平均含砷量为 0.096 mg/kg(果皮)、0.020 mg/kg(果肉), 脐橙样品中元素砷主要累积在果皮。

关键词: 湿法消解; 原子荧光光谱法; 砷元素; 赣南脐橙

中图分类号: O567.31; TS207.3 文献标志码: A 文章编号: 1000-2286(2012)01-0183-04

Determination of Arsenic in Southern Jiangxi Navel Orange Pulp and Peel by Wet Digestion—Atomic Fluorescence Spectrometry

XU Yuan¹, YAO Min-ying¹, LIU Mu-hua^{1,2*}, LEI Ze-jian¹

(1. Lab of Biological and Application, Jiangxi Agricultural University, Nanchang 330045, China; 2. The Key Laboratory of Non-destructive Testing Technology, the University of Nanchang Air, Nanchang 330045, China)

Abstract: With a view to detect the heavy metal element in fruits, the contents of element arsenic in peel and the fruit pulp of Southern Jiangxi navel orange were determined by wet digestion-atomic fluorescence spectrometry. The fruit pulp and peel were preconditioned by wet digestion and then detected by atomic fluorescence spectrometry. The results showed that trace arsenic was contained in pulp and peel, the average amount of arsenic per kg of Southern Jiangxi navel orange was 0.096 mg(peel) 0.020 (pulp) respectively, the total arsenic content in Southern Jiangxi navel orange conforms to China's safety and health indicators. The element arsenic in Southern Jiangxi navel orange mainly rests in the peel.

Key words: wet digestion; atomic fluorescence spectrometry; element arsenic; Southern Jiangxi navel orange

砷是人体非必需元素, 是具有蓄积作用的有害元素, 对人体和植物的生长有毒害作用^[1-2]。近年来种植的脐橙由于受到不同程度的土壤、水体污染、农药化肥使用的影响, 使得砷在脐橙体内造成不同程度的蓄积。赣南脐橙已被列为国家十一大优势产品之一, 为国家地理标志保护产品, 因此, 对赣南脐橙中有害元素的测定具有重要的意义。

收稿日期: 2011-09-05 修回日期: 2011-10-20

基金项目: 国家自然科学基金(30972052) 和新世纪优秀人才支持计划(090168)

作者简介: 徐媛(1988—)女, 硕士生, 主要从事农产品无损检测方面的研究, E-mail: yuanxu_0726@163.com; * 通讯作者: 刘木华, 教授, 博士, E-mail: suikelmh@sohu.com。

国内外在食品(包括水果等农产品)中元素的检测方法有化学法、生物法、物理法。化学法有双硫腍比色法、高效液相色谱法、毛细管电泳分析法、离子色谱法等。生物法主要是酶法,指的是添加对金属离子敏感的酶到待测样品中,通过传感器将酶的变构现象显示出来,从而定性定量的检测出样品中金属离子的含量。物理法有原子吸收分光光度法^[3]、原子发射光谱法^[4]、原子荧光光谱法^[5-6]、X射线荧光光谱法^[7]。

原子荧光光谱分析是20世纪60年代中期提出并发展起来的新型光谱分析技术,它具有原子吸收和原子发射光谱两种技术的优势,具有分析灵敏度高,干扰少,线性范围宽,可多元素同时分析等特点,是一种优良的痕量分析技术^[8-10]。

目前国外有 Hong Jiang 等^[11]运用氢化物发生-原子荧光光谱法,通过在线微量透析在液晶显示屏上成功观测到了砷和人类血清蛋白的交互作用。Hanwen Sun 等^[12]采用氢化物发生-原子荧光光谱法测定生物样品中的砷和硒。在国内,徐秀芹,刘晓玲等^[13]采用氢化物发生-原子荧光光谱法测定了6种大米中的微量汞。郭希敏^[14]采用原子荧光光谱法成功测定了蔬菜中的微量砷元素。孙延芳等^[15]采用双道荧光光度法测定野生酸枣果中的硒含量。但是,对脐橙中有害元素方面的检测,目前文献报道较少。基于此,本试验对采用湿法消解-原子荧光光谱法,分别测定了脐橙果皮和果肉中痕量砷含量进行了研究。

1 材料和方法

1.1 试验样品

试验用脐橙(赣南脐橙)从江西农业大学水果市场购得。实验前将所有水果的表皮用去离子水清洗干净,自然风干,并依次序作好标记。样品在24~26℃和湿度56%~58%环境条件下放置。

1.2 主要仪器和试剂

试验所用的仪器主要有:AFS-8220型原子荧光分光光度计(北京吉天公司);砷空心阴极灯;电子天平。试验所用的试剂主要有:砷标准储备液(编号为GSB 04-1714-2004,质量浓度1 000 mg/L,购自国家有色金属及电子材料分析测试中心);砷标准使用液(将砷标准储备液逐级稀释,分别配制0.1、0.5、1、2、4、8 μg/mL 6种砷标准溶液);硼氢化钠溶液(先称取2.5 g NaOH溶于去离子水中,待完全溶解后加入称好的10g硼氢化钾,不断搅拌使之溶解,定容至500 mL容量瓶中,此溶液需现用现配);5%盐酸载流(取盐酸50.00 mL于1 000 mL容量瓶中,用去离子水定容至刻度)。

本实验用水均为去离子水,所有玻璃器皿均在体积分数为10%的硝酸溶液中浸泡再用去离子水洗净后使用。

1.3 实验条件的选择

1.3.1 灯电流和负高压 实验所用仪器的砷特种空心阴极灯灯电流:0~150 mA,负高压范围为200~500 V。荧光强度随灯电流和负高压的增大而增大,但噪声也会相应的增大,且灯电流过大会使灯的寿命减短,也容易产生自吸现象。综合各因素考虑,本实验选择砷空心阴极灯灯电流为45 mA,光电倍增管负高压为250 V。

1.3.2 屏蔽气流速和载气流速 本实验表明载气流速在400 mL/min时荧光强度较强且稳定。屏蔽气流速对实验的测定基本无影响,本实验选定屏蔽气流速为800 mL/min。原子化器高度为8 mm。

1.3.3 测量条件 测量方式:标准曲线法;读数方式:峰面积读数法;延迟时间:0.5 s;读数时间:10 s。

1.4 样品处理及湿法消解

取赣南脐橙样品9个,采用四分法取样的方式将每个脐橙样品切成均等的4份,取对角的两瓣,剥离果皮和果肉,分别置于对应编号的培养皿中,剪碎并搅拌均匀。用电子天平分别称取2 g果皮和2 g果肉作为试验样品,分别称取3个重复样品。把果皮和果肉试验样品各27个分别盛放于对应编号的小烧杯中,向各个小烧杯中依次加入10 mL HNO₃溶液及几粒玻璃珠,盖上表面皿冷消化过夜。次日置于电炉中加热,当溶液变为清亮并伴有大量白烟时,拿下冷却,切不可蒸干。冷却后再加3 mL HNO₃和2 mL HClO₄,继续加热至溶液变为清亮无色并伴有白烟出现,注意观察切勿将溶液蒸干,加热过程中轻

轻摇晃烧杯以防止溶液碳化。放冷后,用去离子水定容至 25 mL 试管中。

2 结果和讨论

开机后,按条件设定好仪器参数后将仪器进行预热 1 h。将标准空白液、砷标准溶液、待测样品依序放入极坐标转盘式自动进样器中。仪器采用自动进样的方式进行测量。先做标准空白的测量,待读数稳定之后,转入标准系列溶液的测量,并绘制标准工作曲线。在转入样品测定之前,再进入空白值测量状态,用标准空白液进样。随后依次测定样品。

2.1 标准曲线的绘制

取 0.1 0.5 1.0 2.0 4.0 6.0 8.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 砷的标准溶液,按已选定的工作参数测定其荧光值,标液浓度值,绘制了工作曲线见图 1。实验所得曲线方程为 $I = 342.1169 \times C + 25.8378$ 相关系数为 0.9904,对砷元素的检出限值 $< 0.01 \mu\text{g}/\text{L}$ 。

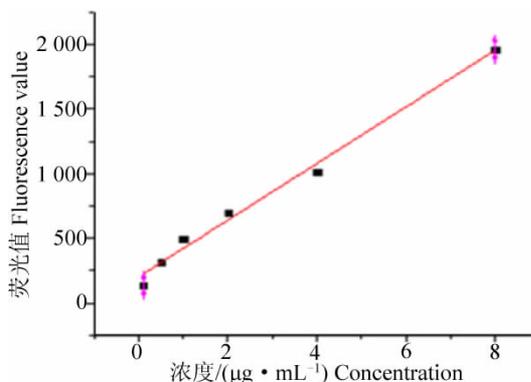


图 1 工作曲线

Fig. 1 Working curve

表 1 样品中的砷含量

Tab. 1 The content of arsenic in samples

样品编号 Sample ID	果皮 / ($\mu\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$) Peel	果肉 / ($\mu\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$) Pulp	果皮 / ($\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1}$) Peel	果肉 / ($\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1}$) Pulp
1	0.08	0.109	0.016	0.022
2	0.142	0.036	0.028	0.007
3	0.437	0.044	0.087	0.009
4	0.117	0.083	0.023	0.017
5	0.480	0.192	0.096	0.038
6	0.634	0.076	0.127	0.015
7	1.547	0.034	0.309	0.008
8	0.589	0.163	0.118	0.033
9	0.293	0.139	0.059	0.028
平均值 Mean value	0.480	0.097	0.096	0.020

2.2 样品测定

按设定顺序,依次测定样品溶液。表 1 列出了 9 个样品的实验数据,每个实验数据都是 3 次重复测试的平均值。图 2 显示了脐橙样品中果皮和果肉中的含砷量。

从表 1 可以看出,此次实验所检测的脐橙的平均含砷量为 0.096 mg/kg (果皮)、0.020 mg/kg (果肉)。从图 2 中可以看出,大部分砷元素集中在果皮,例如 7 号样品中果皮中砷含量是果肉中的 45 倍。实验表明有害元素砷在果皮中累积的更多。

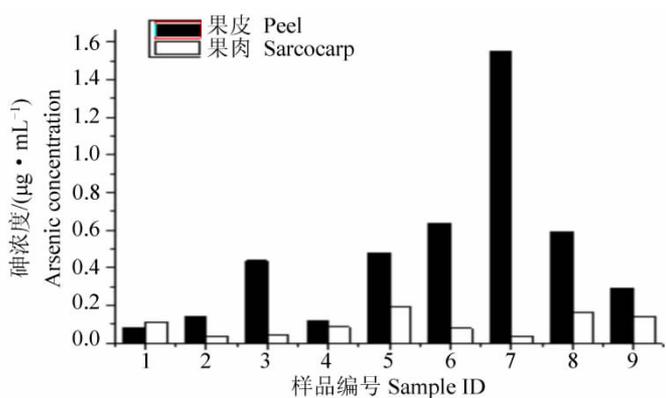


图 2 果皮和果肉中含砷量对比

Fig. 2 Comparison chart of arsenic in peel and pulp

3 结 论

本文采用湿法消解-原子荧光光谱法测定了赣南脐橙果皮和果肉中有害元素砷的含量。探讨了最优化的实验条件。实验结果表明,用湿法消解-原子荧光光谱法有效测出了赣南脐橙果皮和果肉中的痕量As元素的含量。从检测到的数据来看,脐橙中的有害元素砷主要累积在果皮,不会影响到脐橙的食用。赣南脐橙中的总砷含量符合我国的国家标准。本实验对于分析赣南脐橙的有害元素污染提供了信息,为食品的安全检测提供了方法。

参考文献:

- [1] Sun Hanwen, Liu Xiaoli, Miao Yuanyuan. Speciation analysis of trace inorganic arsenic in dietary supplements by slurry sampling hydride generation atomic absorption spectrometry [J]. Food Anal Methods 2010 2(4): 251-257.
- [2] 方兰云, 姚浔平, 王立. 改进的湿法消解-原子荧光光谱法测定海产品中总砷 [J]. 中国卫生检验杂志 2011 4(21): 839-841.
- [3] 史国安, 郭香凤, 包满珠. 不同类型牡丹花的营养成分及体外抗氧化活性分析 [J]. 农业机械学报 2006 37(8): 111-114.
- [4] 迟晓峰, 星玉秀, 董琦, 等. ICP-AES 法测定不同青稞中的 20 种元素含量 [J]. 食品科学 2011 32(10): 130-132.
- [5] 夏拥军, 张慧, 陈霜红. 原子荧光光谱法测定大豆中不同形态的硒 [J]. 食品科学 2009 30(4): 201-203.
- [6] 宋德东, 刘乔芳. 氢化物原子荧光法测定海水中的砷 [J]. 中国环境监测 2011 2(27): 48-49.
- [7] 张勋高, 张海. X 射线荧光光谱法同时测量植酸钙镁中多元素含量 [J]. 广东化工 2011 2(38): 148-150.
- [8] 邓勃. 应用原子吸收与原子荧光光谱分析 [M]. 北京: 化学工业出版社 2007.
- [9] 刘红波, 钟平, 邓修龙, 等. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定赣南脐橙中的硒 [J]. 食品研究与开发 2010 31(1): 126-128.
- [10] Sun Hanwen, Feng Bo. Speciation of organic and inorganic selenium in selenium-enriched eggs by hydride generation atomic fluorescence spectrometry [J]. Food Anal Methods 2011 2(4): 240-244.
- [11] Jiang Hong, Ding Jinghua, Chang Pei. Determination of the interaction of arsenic and human serum albumin by online microdialysis coupled to LC with hydride generation atomic fluorescence spectroscopy [J]. 2010 4(71): 1075-1079.
- [12] Sun Hanwen, Liu Zhanfeng, Wu Wenjuan. Simultaneous determination of arsenic and selenium in biological samples by HG-AFS [J]. Anal Bioanal Chem 2005 382(10): 1060-1065.
- [13] 刁娟娟, 李莉, 阳胜, 等. 氢化物原子荧光法测定大蒜及其制品中的硒 [J]. 食品科学 2009 30(4): 166-168.
- [14] 陈黎, 刘俊, 张璐, 等. 四川地区食用菌中 7 种有害元素含量测定及污染评价 [J]. 食品科学 2010 31(16): 220-224.
- [15] 孙延芳, 梁宗锁, 单长卷, 等. 野生酸枣果硒多糖纯化与光谱分析 [J]. 农业机械学报 2011 42(6): 147-151.