

doi:10.3969/j.issn.2095-6002.2015.03.010

文章编号:2095-6002(2015)03-0056-03

引用格式:尹洧. 元素形态分析方法在食品科学中的应用[J]. 食品科学技术学报,2015,33(3):56-58.



YIN Wei. Elemental speciation analysis methods and its application in food science[J]. Journal of Food Science and Technology, 2015,33(3):56-58.

元素形态分析方法在食品科学中的应用

尹 洧

(北京市化学工业研究院,北京 100022)

摘 要:元素存在的不同形态造成其化学、生物效应差别很大,决定了它们在生态环境中和生物体内的化学行为,表现出不同的化学、生物效应,研究元素的形态对于了解环境生态和人体健康具有重要意义。介绍了元素形态分析方法在农产品、海产品、茶叶及保健品等领域应用的状况。

关键词:元素形态分析;食品科学;仪器分析

中图分类号:TS207.3

文献标志码:A

元素存在的不同形态,造成其化学、生物效应和毒性的差别很大,决定它们在生态环境中和生物体内的化学行为,表现出不同的化学、生物效应。研究元素的形态对于了解环境生态和人体健康具有重要的意义。

在食品检测工作中,元素形态分析是十分重要的方法,如在葡萄酒中, Fe^{3+} 有生成磷酸盐和单宁酸盐沉淀的倾向,影响酒的清晰度,要求酒中铁质量浓度不大于5 mg/L。 Fe^{3+} 以 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 和柠檬酸、草酸络阴离子存在,但酒在存放过程中, Fe^{2+} 会氧化为 Fe^{3+} ,影响酒的清晰度,因此,需要分别测定 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 。海生生物鱼组织中含有各种形态的砷,大蒜油中含有 $(\text{CH}_3)_2\text{Se}$ 和 $(\text{CH}_3)_2\text{Se}_2$,都需要分析元素形态^[1]。

1 农产品中的元素形态

王长芹^[2]采用硝酸和高氯酸混酸消解样品,在盐酸介质下超声提取紫菜样品中的无机砷,顺序注射-氢化物发生-原子荧光光谱法测定其中的无机砷和总砷。测定检出限为0.032 $\mu\text{g/L}$,对10 $\mu\text{g/L}$ 的砷标准液,RSD($n=11$)为1.2%,校正曲线的线性动态范围为0.5~100 $\mu\text{g/L}$,取3个市售紫菜样品测定其中的无机砷和总砷,加标回收率分别为

97.3%~102%和97.0%~104%,RSD($n=6$)分别为1.3%~2.0%和0.98%~1.7%。李连平等^[3]采用氢化物发生-原子荧光光谱法测定蔬菜中硒的总量及形态,先用浓硝酸微波消解样品,测定硒的总量,再用沸水浴加热、超声波提取,测定无机砷,将总砷减去无机砷即得有机砷含量。方法检出限为0.35 ng/g,每个实际样品添加3个加标水平,回收率为97.6%~101%。崔海容等^[4]采用顺序注射HG-AFS法测定富硒农产品中的无机硒和有机硒,探讨了富硒农产品中无机硒和有机硒的分离及提取方法,优化了仪器的工作条件,考察了 KBH_4 浓度和酸介质浓度对硒原子荧光强度的影响。方法的线性范围为1~100 $\mu\text{g/L}$,检出限为0.02 $\mu\text{g/L}$,RSD为1.13%(2 $\mu\text{g/L}$, $n=11$),用此法对8种富硒农产品中总硒和无机硒进行测定,通过差减法得到有机硒的结果,无机硒的回收率为95.0%~104.0%。

2 海产品和水产品中的元素形态

Wahlen^[5]采用HPLC-ICP-MS联用测定鱼肉样品中的砷甜菜碱(AsB),将样品用快速溶剂萃取,采用等度洗脱一次可以分离6种不同形态的砷,仅需10 min,无需多数梯度洗脱所需的平衡时间,从而提高了样品通量。实验中比较了标准加入法与外标

法,结果显示,两者无显著性差异。毛红等^[6]采用液相色谱-原子荧光联用测定鱼肉中 Hg 的形态,将样品用 10% 盐酸-1% 硫脲-0.15% 氯化钾提取,氨水调节 pH 值为 2~8,用 MP-C₁₈ 反相柱分离,原子荧光光度计测定。3 种汞化合物甲基汞、乙基汞、无机汞的线性范围为 0~60 μg/L,其线性相关系数均优于 0.999,低、高两种浓度方法的 RSD 均小于 7%,回收率为 79%~108%,检出限(S/N=3)为 0.4~0.5 μg/L。国家标准物质鱼肉(GBW10029)中甲基汞的测定值在标准值范围内。该方法提取效率高、简单、快速、准确,灵敏度高,精密度好,适用于鱼肉中无机汞、甲基汞、乙基汞的测定。张翼等^[7]用 IC-ICP-MS 联用测定了海带产品中碘元素的不同形态 IO₃⁻ 和 I⁻,使用 DIONEX Ion PacAS14 分离柱(4 mm×250 mm,9.0 μm)和 Ion PacAG14 保护柱(4 mm×50 mm,9.0 μm),用快速溶剂萃取和超声波两种方法处理海带样品,用 30 mmol/L Na₂S₂O₃ 作为淋洗液,检测了其中的 IO₃⁻ 和 I⁻,IO₃⁻ 和 I⁻ 的线性范围分别为 0.5~500 μg/L 和 1.0~500 μg/L,检出限分别为 0.5 μg/L 和 1.0 μg/L,RSD(n=7) 分别为 2.89% 和 1.98%,快速溶剂萃取的效果要优于超声波处理。

3 茶叶中的元素形态

Wang Lei 等^[8]采用 Pb(PDC)₂ 共沉淀悬浮液进样,聚四氟乙烯为化学改进剂,氟化 ETAAS 法测定茶叶中的 Cr(Ⅲ)和 Cr(Ⅵ)。张莉等^[9]对玉兰花茶中 Mg、Fe、Mn、Cu、Zn、Pb、Cr 和 As 的元素存在的形态及含量进行了研究。对玉兰花茶中元素的各种形态(可溶态和悬浮态)进行提取和分离,采用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定了各试液中 8 种微量元素的含量。结果显示,玉兰花茶中 8 种元素的浸出率在 23.83%~97.41%,可溶态在水浸液中所占比率在 71.19%~99.62%,可溶态中元素含量由大到小的顺序为镁、铁、锰、锌、铜、砷、铅、铬。石元值等^[10]通过改进的连续浸提实验,将高铅茶园土壤及常态茶园土壤中 Pb 的存在形态分为:水溶态、可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态和残渣态,并用 ICP-AES 法检测了各种形态 Pb 及总 Pb 含量,结果表明,各种形态 Pb 分布由高到低次序为:残渣态、有机结合态、碳酸盐结合态、可交换态、铁锰氧化物结合态、水溶态。

4 保健品和营养品中的元素形态

贺玉平等^[11]采用氢化物发生-原子荧光光谱法测定螺旋藻中的无机硒和有机硒,将试样用水浸提,经环己烷萃取后,水相用 HNO₃-HClO₄ 消解,原子荧光光谱法测定无机硒含量,再用差减法测定有机硒的含量。总硒测定 RSD(n=3)为 1.05%~2.10%,加标回收率为 96.6%~102.3%,无机硒浸提率达 95.1%~100.7%,RSD(n=6)为 2.37%~3.70%,加标回收率为 93.6%~98.4%,检出限为 0.47 mg/kg。左银虎^[12]对富硒枸杞中不同形态的硒进行了分离,用 AAS 测定其含量。结果表明,富硒枸杞中的硒大部分为有机硒,且有 79.4% 的有机硒以蛋白质形式存在,少量存在于 RNA 和多糖中。

5 其他食品中的元素形态

徐飞等^[13]在香蕉果肉中 Cr 的初级形态分析过程中,引入体外消化模型进行预处理,采用 AAS 测定 Cr 元素含量。结果表明,Cr 主要以不溶态形式存在,说明香蕉经过体外消化后能沉淀一定的金属元素,Cr 溶解率和残留率平行实验的 RSD 分别为 2.1768% 和 1.9761%。引入体外消化模型,方法整体误差仅为 6.0570%,表明在微量元素形态分析过程中引入体外消化模型是可行的。McSheehy 等^[14]采用 HPLC-ICP-MS 联用测定矿泉水中的 Cr(Ⅲ)和 Cr(Ⅵ),由于 Cr(Ⅲ)易于与 EDTA 形成络合物,利用选配的碰撞池技术(CCTED),通过条件优化改善多原子离子对 Cr 测定的干扰。针对 5 个矿泉水样品进行加标回收实验,结果表明,即使每种 Cr 的加标浓度低至 0.1 μg/L,回收率仍达 90%~105%。武芸^[15]采用不同的浸提液提取黑木耳中的多糖和蛋白质,用石墨炉原子吸收法测定各组分的含硒量,结果显示,蛋白硒占总硒的 52.03%,多糖硒占总硒的 24.36%,说明蛋白硒是黑木耳中硒的主要赋存形态。殷秋妙等^[16]采用连续浸提、氢化物发生-原子荧光法测定了富硒酵母中硒的存在形态,结果显示,富硒酵母中不同形态的硒所占比例由高到低次序为:碱溶态、盐溶态、醇溶态、残渣态,酵母硒中有机态硒主要以碱溶态形式存在。

3 结 语

食品安全与人民的的生活和健康息息相关,对食

品的检测从所含物质的总量到元素的各种形态,使得检测手段迈入了更深的层次,更有利于人们进一步了解食品的安全程度和营养水平,从而提高全民的健康水平和生活质量。

参考文献:

- [1] 邓勃. 实用原子光谱分析[M]. 北京:化学工业出版社,2013:536.
- [2] 王长芹. 顺序注射-氢化物发生-原子荧光光谱法测定紫菜的无机砷和总砷[J]. 理化检验:化学分册,2012,48(5):614-615.
- [3] 李连平,范威,黄志勇,等. 蔬菜中硒的总量及形态的氢化物发生-原子荧光光谱测定[J]. 光谱学与光谱分析,2008,28(12):2975-2978.
- [4] 崔海容,陈建华,谷家越,等. 采用顺序注射 HG-AFS 法测定富硒农产品中无机硒和有机硒[J]. 分析科学学报,2005,21(5):545-548
- [5] Wahlen R. HPLC-ICP-MS 快速、准确测定鱼肉组织中的砷甜菜碱(AsB)[J]. 中国环境监测,2004,20(6):67-72.
- [6] 毛红,秦德元,巩利彬. 液相色谱-原子荧光法测定鱼肉中的甲基汞、乙基汞、无机汞[J]. 中国卫生检验杂志,2010,20(10):2239-2242.
- [7] 张翼,徐子刚,姚琪,等. 离子色谱-电感耦合等离子体质谱联用测定不同形态碘元素[J]. 浙江大学学报:理学版,2009,36(4):439-441.
- [8] Wang Lei, Hu Bing, Jiang Zucheng, et al. Speciation of Cr(III) and Cr(VI) in aqueous samples by coprecipitation/slurry fluorination assisted graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. Intern J Environ Ana Chem,2002,82(5):387-393.
- [9] 张莉,陈军,高东海. 电感耦合等离子体发射光谱法测定玉兰花茶中8种微量元素的形态及含量[J]. 理化检验:化学分册,2013,48(10):1193-1195.
- [10] 石元值,康孟利,马立锋,等. 茶园中铅形态的连续浸提测定方法研究[J]. 茶叶科学,2005,25(1):23-29.
- [11] 贺玉平,李维香,何素芳,等. 采用氢化物发生原子荧光光谱法测定螺旋藻中的无机硒和有机硒[J]. 光谱实验室,2009,25(6):1404-1408.
- [12] 左银虎. 富硒枸杞中硒形态分析[J]. 中国食品与营养,2008(7):55-56.
- [13] 徐飞,黄茂芳,李积华,等. 体外消化模型下香蕉果肉中铬元素初级形态分析[J]. 食品科学,2009,30(19):114-116.
- [14] McSheehy S, Nash M. 高效液相色谱与电感耦合等离子体质谱联用测定矿泉水中的三价铬与六价铬[J]. 环境化学,2009,28(4):618-620.
- [15] 武芸. 富硒黑木耳中硒的分布规律及赋存形态初探[J]. 食用菌,2008(5):5-6.
- [16] 殷秋妙,方津津,王富华,等. 富硒酵母中硒的连续浸提原子荧光法形态分析[J]. 广东微量元素科学,2009,16(1):54-57.

Elemental Speciation Analysis Methods and Its Application in Food Science

YIN Wei

(Beijing Chemical Industrial Research Institute, Beijing 100022, China)

Abstract: Elements had different chemical and biological effects due to the different forms, which caused different chemical behaviors in the ecological environment and organisms. The study of element forms was important for the ecological environment and human health. This study focused on the application of the elemental speciation analysis method in the agricultural products, seafood, tea, health care products, and so on.

Key words: elemental speciation analysis; food science; instrumental analysis

(责任编辑:叶红波)