

冻干松茸粉中总砷及无机砷的含量测定

马伟, 谭亚男, 金丽鑫, 王小平, 刘忠莹, 陆阳, 余晓琴*

(四川省食品药品检验检测院, 成都 611731)

摘要: **目的** 测定冻干松茸粉中总砷及无机砷的含量。**方法** 采用电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)、原子荧光光谱法(atomic fluorescence spectrometry, AFS)、液相色谱-电感耦合等离子体质谱法(liquid chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry, LC-ICP/MS)3种方法分别测定松茸中总砷及无机砷含量。**结果** ICP-MS、AFS测定冻干松茸粉中总砷含量分别为71.7、0.556 mg/kg, LC-ICP/MS测定冻干松茸粉中无机砷含量为0.0114 mg/kg。**结论** 冻干松茸粉中砷主要以有机态存在, 且不同检测方法以及前处理方式都会对实验结果产生影响。

关键词: 松茸; 总砷; 无机砷

Determination of total arsenic and inorganic arsenic in freeze-dried *Tricholoma matsutake* powder

MA Wei, TAN Ya-Nan, JIN Li-Xin, WANG Xiao-Ping, LIU Zhong-Ying, LU Yang, YU Xiao-Qin*

(Sichuan Institute of Food and Drug Inspection and Testing, Chengdu 611731, China)

ABSTRACT: Objective To determine the content of total arsenic and inorganic arsenic in freeze-dried *Tricholoma matsutake* powder. **Methods** The content of total arsenic and inorganic arsenic in the *Tricholoma matsutake* on market were determined by three methods of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), atomic fluorescence spectrometry (AFS) and liquid chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry (LC-ICP/MS). **Results** The total arsenic content in the freeze-dried *Tricholoma matsutake* powder were 71.7 mg/kg and 0.556 mg/kg by ICP-MS and AFS, and the inorganic arsenic content in the freeze-dried *Tricholoma matsutake* powder were 0.0114 mg/kg by LC-ICP/MS. **Conclusion** The arsenic in freeze-dried *Tricholoma matsutake* powder mainly exists in organic state, and different detection methods and pretreatment methods will affect the accuracy of the results.

KEY WORDS: *Tricholoma matsutake*; total arsenic; inorganic arsenic

0 引言

松茸(*Tricholoma matsutake*)是一种珍稀名贵的野生食用菌, 营养丰富, 富含蛋白质、氨基酸、多糖、维生素及多种矿物质元素, 味道鲜美, 位于中国四大名菌之首, 有菌中之王的美誉^[1-4]。主要产于寒温带海拔3500 m以上的

高山林地, 属于国家二级濒危保护物种。在我国主要分布在吉林、四川、云南、西藏等地, 安徽、广西等地有少量分布^[5]。近几年, 我国松茸产业链不断扩大和延伸, 珍稀菌类成为市场需求较大的商品^[6-7], 松茸由于其生长条件的严苛性和特殊性, 未实现人工栽培^[8], 研究表明, 松茸具有抗病毒、抗肿瘤、增强免疫力、促肠胃、预防糖

*通信作者: 余晓琴, 高级工程师, 主要研究方向为食品质量与安全。E-mail: 113343838@qq.com

*Corresponding author: YU Xiao-Qin, Senior Engineer, Sichuan Institute of Food and Drug Inspection and Testing, No.8, Xinwen Road, Pidu District, Chengdu 611731, China. E-mail: 113343838@qq.com

尿病、抗运动疲劳等保健功能^[9-12]。研究表明食用菌对重金属具有较强的富集能力^[13-14]。段志敏等^[15]测定云南省昆明、楚雄、大理、玉溪 4 个地区 7 份松茸样品的总砷含量, 结果表明超标率为 100%。食品中的砷以无机态砷和有机态砷 2 种形态存在, 无机态砷毒性较大。参考 GB 5009.11—2014《国家食品安全标准 食品中总砷及无机砷的测定》^[16], 本研究采用电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)、原子荧光光谱法(atomic fluorescence spectroscopy, AFS)和液相色谱-电感耦合等离子体质谱法(liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry, LC-ICP/MS)测定冻干松茸中总砷及无机砷的含量, 以期为进一步了解松茸资源安全性提供参考。

1 材料与方 法

1.1 实验材料

冻干松茸粉, 市售。

1.2 仪器与试剂

1.2.1 实验仪器

ML204 电子天平(美国 METTLER TOLEDO 公司); PRO 48MF 微波消解仪(奥地利 Anton Paar 公司); AFS-9531 原子荧光光度计(北京海光仪器有限公司); Agilent8900 电感耦合等离子体质谱仪[安捷伦科技(中国)有限公司]; ICP Q 电感耦合等离子体质谱仪、DIONEX 离子色谱仪[赛默飞世尔科技(中国)有限公司]。

1.2.2 实验试剂

硝酸(优级纯, 上海安谱实验科技股份有限公司); 盐酸(优级纯, 天津市光复精细化工研究所); 硼氢化钾、氢氧化钠、硫脲、抗坏血酸、碳酸铵(分析纯, 成都市科隆化学有限公司); 砷单元素标准溶液、镉单元素标准溶液(1000 μg/mL, 国家有色金属及电子材料分析测试中心); 亚砷酸根溶液标准物质(AsIII, 1.011 μmol/g)、砷酸根溶液标准物质(AsV, 0.233 μmol/g)(中国计量科学研究院)。

1.3 实验方法

1.3.1 原料的处理

ICP-MS 法: 精密称量 0.3 g(精确至 0.0001 g)冻干松茸样品于聚四氟乙烯消解罐中, 加硝酸 7 mL, 100 °C 下预消解 60 min 后放凉, 置微波消解仪内, 进行消解, 消解完全

后, 冷却至室温, 取出消解罐置于赶酸装置中, 加热赶酸至约 0.5 mL, 放冷, 用水转移至 25 mL 容量瓶中, 并定容至刻度, 摇匀, 即得, 同时制备空白溶液。

AFS 法: 同电感耦合等离子体质谱法。移入容量瓶后加入硫脲+抗坏血酸溶液 2 mL, 加 5%盐酸并稀释至刻度, 摇匀, 放置 30 min, 待测, 同时制备空白溶液。

LC-ICP/MS 法: 精密称取混合均匀后的试样 1.0 g 于 50 mL 塑料离心管中, 精密加入 20 mL 0.15 mol/L 硝酸溶液, 放置过夜, 再置于 90 °C 恒温箱中热浸提 2.5 h, 每 0.5 h 振摇 1 次, 后冷却至室温, 8000 r/min 离心 15 min, 取上层清液, 经 0.45 μm 有机滤膜过滤后进样测定, 并做空白实验。

1.3.2 标准溶液的配制

ICP-MS 法: 精密吸取 As 单元素标准溶液 0.1 mL 置于 100 mL 量瓶中, 加 2%硝酸溶液稀释并定容, 制成每 1 mL 分别含 As 1 μg 的溶液, 即得标准储备液。分别精密吸取上述标准储备液 0、0.05、0.1、0.2、0.5、1、2 mL 于 100 mL 容量瓶中, 用 2%硝酸溶液稀释并定容制成每 1 mL 含 As 0、0.5、1、2、5、10、20 ng 的系列浓度溶液。

AFS 法: 精密吸取 As 单元素标准溶液 0.1 mL 于 100 mL 量瓶中, 加 5%盐酸溶液稀释并定容, 制成每 1 mL 分别含 As 1 μg 的溶液, 即得标准储备液。分别精密吸取上述标准储备液 0、0.025、0.05、0.1、0.2、0.4、0.5 mL 置于 25 mL 容量瓶中, 分别加入硫脲+抗坏血酸溶液 2 mL, 加 5%盐酸并稀释至刻度, 摇匀, 放置 30 min, 即得浓度为每 1 mL 含 As 0、1、2、4、8、16、20 ng 的系列浓度溶液, 待测。

LC-ICP/MS 法: 精密称取亚砷酸根溶液标准物质(AsIII)0.13296 g, 砷酸根溶液标准物质(AsV)0.57143 g, 分别置于 10 mL 容量瓶中, 用 0.15 mol/L 硝酸溶液稀释并定容至刻度, 混匀, 即得 2 种形态的砷标准溶液(浓度约为 1000 ng/mL)。分别精密吸取上述 2 种形态的砷标准溶液 0、0.05、0.1、0.2、0.5、1、2 mL 置于 100 mL 容量瓶中, 以 0.15 mol/L 硝酸溶液稀释至刻度, 摇匀, 配制成每 1 mL 含 2 种形态砷分别为 0、0.5、1.0、2、5、10、20 ng 的混合标准溶液。

1.3.3 仪器条件

ICP-MS 法、AFS 法、LC-ICP/MS 法的示仪器条件如表 1~表 4 所示。

表 1 ICP-MS 法仪器条件
Table 1 Instrument conditions of ICP-MS

ICP-MS	射频功率/W	提取透镜 1 电压/V	提取透镜 2 电压/V	采样深度/mm	辅助气流量/(L/min)	雾化器流量/(L/min)
	1500	-5.0	-250.0	10	0.9	0.75

表2 AFS 法仪器条件
Table 2 Instrument conditions for AFS

AFS	光电倍增管负高压 /V	灯电流 /mA	原子化器高度 /mm	载气流量 /(mL/min)	屏蔽气流量 /(mL/min)	读数时间 /s	延迟时间 /s
	300	60	8	300	800	12	3

表3 ICP/MS 的仪器条件
Table 3 Instrument conditions for ICP/MS

ICP/MS	射频功率/V	提取透镜电压/V	聚焦电压/V	采样深度/mm	冷却气流量/(L/min)	雾化器流量/(L/min)
	300	60	8	300	800	12

表4 LC 的仪器条件
Table 4 Instrument conditions for LC

LC	色谱柱	流速/(mL/min)	进样体积/ μ L	A 相	B 相
	DionexIonPac AS 7 (4 mm \times 250 mm \times 7 μ m)	1.0	25	2.0 mmolL 碳酸铵	100 mmolL 碳酸铵

1.3.4 样品的测定

ICP-MS 法: 将内标锗元素标准溶液和砷元素标准溶液同时由蠕动泵分 2 路进样分析, 采集响应, 绘制标准工作曲线。供试品采用同法操作, 从标准曲线上读出供试品溶液中砷元素的浓度, ng/mL。

AFS 法: 以 5% 盐酸溶液为标准空白溶液, 将标准系列溶液依次引入仪器进行原子荧光强度的测定。以原子荧光强度为纵坐标, 砷浓度为横坐标绘制标准曲线, 得到回归方程。相同条件下, 将样品溶液分别引入仪器进行测定。根据回归方程计算出样品中砷元素的浓度。

LC-ICP/MS 法: 吸取试样溶液 25 μ L 注入液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用仪, 得到色谱图, 以保留时间定性。根据标准曲线得到试样溶液中 AsIII 与 AsV 的浓度 (ng/mL), 并计算出试样溶液中 AsIII 与 AsV 的含量, 以

AsIII 与 AsV 含量的加和为无机砷含量。

1.3.5 计算

$$X = \frac{C \times V \times \text{稀释倍数}}{m \times 1000}$$

式中: X: 样品中元素含量, mg/kg;

C: 进样液中元素浓度, ng/mL;

V: 样品的定容体积, mL;

m: 样品的取样量, g。

2 结果与分析

2.1 不同检测方法标准曲线

ICP-MS 法得到的标准曲线如图 1, 在质量浓度为 0.5~20 μ g/L 时与响应值具有良好的线性关系。

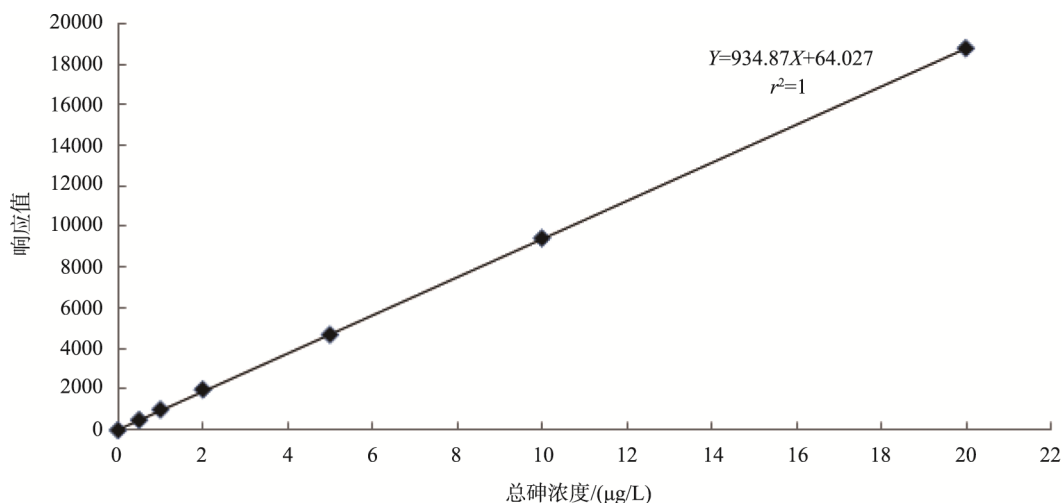


图1 ICP-MS 法标准曲线
Fig.1 Standard curve of ICP-MS

AFS 法得到的标准曲线如图 2, 在质量浓度为 1~20 $\mu\text{g/L}$ 时与荧光强度具有良好的线性关系。

采用 LC-ICP/MS 法得到的标准曲线如图 3 和图 4, 在质量浓度为 0.5~20 ng 时与响应值具有良好的线性关系

2.2 总砷与无机砷的测定

通过不同方法测定冻干松茸粉中总砷与无机砷的含量, 结果如表 5 所示。通过对总砷含量的测定, 结果表明 ICP-MS 法与 AFS 法所测结果差距较大。通过对无机砷含量的测定结果表明冻干松茸粉中砷主要以有机

态形式存在。

3 结论与讨论

由于冻干松茸粉中总砷主要以有机砷形态存在, 有机砷中砷碳键结合紧密, 键能较大, 当破坏砷碳键时需要较大的能量。普通的微波消解温度一般达到 200 $^{\circ}\text{C}$ 左右, 由于条件限制, 导致冻干松茸粉中大部分的有机态砷只有少部分转化为无机态砷, 大部分以有机态存在, 未被破坏。

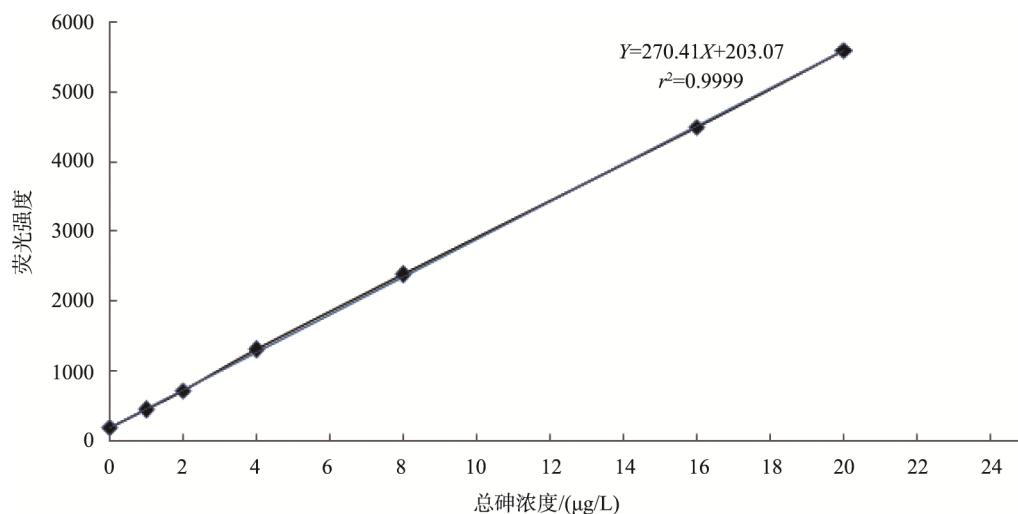


图 2 AFS 法标准曲线
Fig.2 Standard curve of AFS

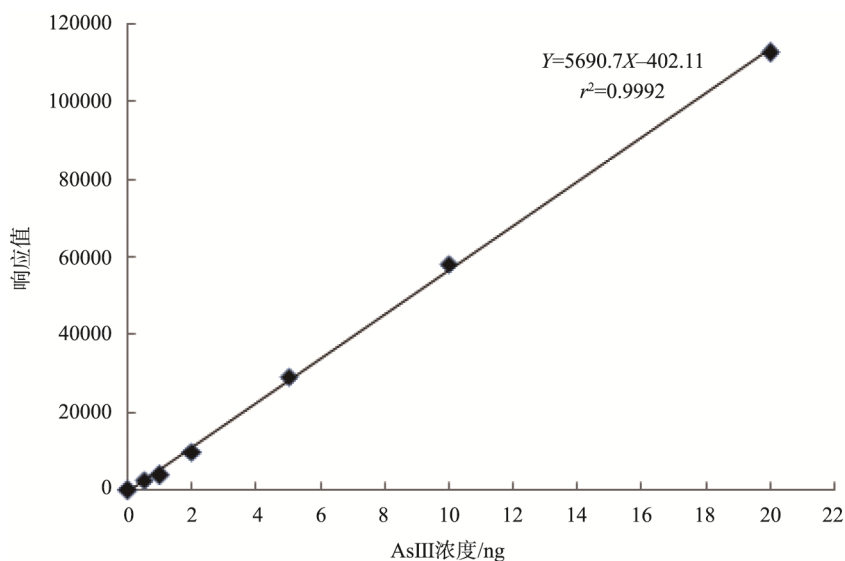


图 3 AsIII的标准曲线
Fig.3 Standard curve of AsIII

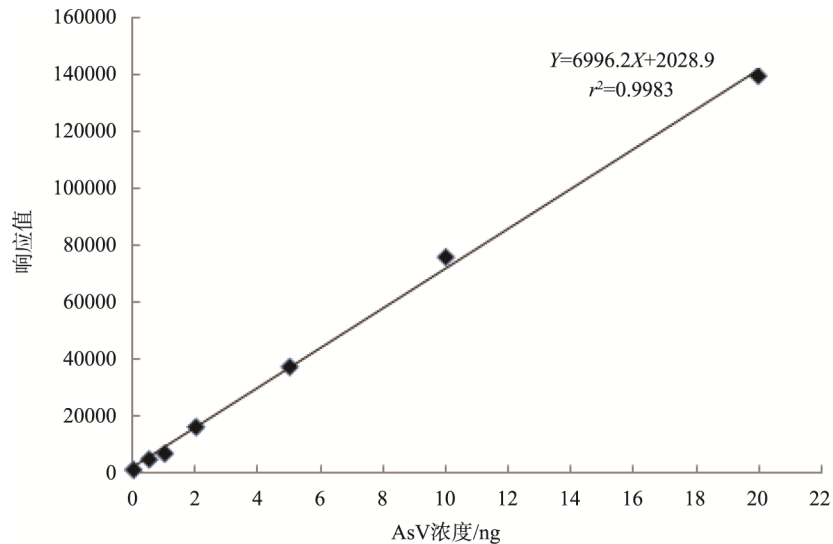


图4 AsV 的标准曲线

Fig.4 Standard curve of AsV

表5 总砷及无机砷含量测定结果

Table 5 Determination results of total arsenic and inorganic arsenic

方法	称样量/g	定容体积/mL	稀释倍数	上机浓度/(ng/mL)	总砷/(mg/kg)	无机砷(AsIII+AsV)/(mg/kg)
ICP-MS 法	0.3015	25	100	8.808	71.7	—
	0.3142	25	100	8.848		
AFS 法	0.2894	25	1	6.2179	0.556	—
	0.3214	25	1	7.3970		
LC-ICP/MS 法	1.0008	20	1	0.5416	—	0.0114
	1.1625	20	1	0.6894		

由于电感耦合等离子体质谱法在元素电离部位是通过高频电感耦合供电,产生垂直于线圈平面的磁场,氩气被电离后在电磁场作用下会与其他氩原子碰撞产生更多的离子和电子,形成涡流,强大的电流产生高温,使氩气形成温度达到 10000 K 的等离子体焰炬,样品在此高温的等离子体焰炬下无机砷间砷碳键被破坏,全部转化为无机态砷,在检测的过程中采用氩气碰撞模式,介入氩气碰撞,经过碰撞池可以有效提高质谱检测的抗干扰能力,保证数据的准确性。

而用原子荧光光谱法测定总砷时,由于大部分砷以有机态存在,导致形成的砷化氢较少,从而导致检测出来的总砷结果偏低。所以使用原子荧光光谱法测定样品中总砷含量时,前期对样品消解的处理至关重要。不同的前处理条件方法可以直接影响测定结果的准确性。

ICP-MS 法和 AFS 法检测总砷含量,如果均采用微波消解的前处理方式,ICP-MS 法检测总砷的结果准确,而 AFS 法检测结果偏低,建议采用 ICP-MS 法测定总砷。若

采用 AFS 法检测冻干松茸总砷含量,前处理建议采用湿法消解硝酸+高氯酸+硫酸体系将松茸中难转化的有机砷在高温强氧化的条件下全部转化为无机态,以提高实验结果的准确性。

参考文献

- [1] 黄天骥,张微思,边银丙,等.云南省不同地区松茸中重金属含量分析[J].中国食用菌,2011,30(3):37-40
HUANG TJ, ZHANG WS, BIAN YB, et al. Analysis of heavy metal content in *Matsutake* in different areas of Yunnan province [J]. Chin Edible Fungi, 2011, 30(3): 37-40.
- [2] 周选围.松茸资源研究概况[J].食用菌学报,2002,9(1):50-56.
ZHOU XW. Research overview of *Matsutake* resources [J]. Acta Edulis Fungi, 2002, 9(1): 50-56.
- [3] 高辉,塔莉,孙希卓.松茸研究进展[J].吉林蔬菜,2008,(3):67-70.
GAO H, TA L, SUN XZ. Research progress of *Matsutake* [J]. Jilin Veg, 2008, (3): 67-70.
- [4] 熊善波,肖全伟,何鲇,等.HPLC-ICP-MS 结合微波萃取分析测定干制食用菌中汞的形态[J].食品与发酵工业,2020,(22):252-256.

- XIONG SB, XIAO QW, HE J, *et al.* HPLC-ICP-MS combined with microwave extraction analysis was used to determine the morphology of mercury in dried edible fungi [J]. *Food Ferment Ind*, 2020, (22): 252-256.
- [5] 刘刚, 王辉, 邹瑛, 等. 松茸基本化学组分含量分析[J]. *中国中医药科技*, 2012, 19(1): 48-49.
- LIU G, WANG H, ZOU Y, *et al.* Analysis of basic chemical components of *Matsutake* [J]. *Chin Med Sci Technol*, 2012, 19(1): 48-49.
- [6] 杨淑云. 姬松茸栽培研究进展[J]. *北方园艺*, 2017, 7(2): 191-195.
- YANG SY. Progress in cultivation of *Agaricus matsutake* [J]. *North Horticult*, 2017, 7(2): 191-195.
- [7] 薛熹. 中国松茸市场现状及出口价格波动分析[J]. *中国食用菌*, 2020, 39(4): 94-97.
- XUE X. Analysis on the current situation of *Matsutake* market and export price fluctuation in China [J]. *Chin Edible Fungi*, 2020, 39(4): 94-97.
- [8] 王秋果. 野生松茸有效成分活性研究及风味产品的研制[D]. 成都: 成都大学, 2020.
- WANG QG. Study on active components of wild *Matsutake* and development of flavor products [D]. Chengdu: Chengdu University, 2020.
- [9] 贺元川, 毛萍, 李晓明, 等. 松茸的活性物质及产品开发现状[J]. *微生物学杂志*, 2019, 39(2): 126-131.
- HE YC, MAO P, LI XM, *et al.* Active substance and product development of *Matsutake* [J]. *J Microbiol*, 2019, 39(2): 126-131.
- [10] 刘刚, 王辉, 施偲, 等. 松茸抗肿瘤活性成分研究进展[J]. *中医药导报*, 2020, 26(12): 164-166.
- LIU G, WANG H, SHI S, *et al.* Advances in research on anti-tumor active components of *Matsutake* [J]. *J Guiding J Tradit Chin Med Pharm*, 2020, 26(12): 164-166.
- [11] TIDKE G, RAIN MK. Biotechnological potential of mushrooms: Drug and dye production [J]. *Int J Med Mushrooms*, 2016, 8(4): 351-360.
- [12] 何立佳. 松茸多糖对小鼠运动疲劳康复的影响[J]. *中国食用菌*, 2020, 39(8): 47-49.
- HE LJ. Effects of *Matsutake* polysaccharide on exercise fatigue rehabilitation in mice [J]. *Chin Edible Fungi* 2020, 39(8): 47-49.
- [13] 余红英, 曹海军, 宋鹏, 等. 三种常见食用蕈菌对重金属的耐受与富集研究[J]. *四川大学学报(自然科学版)*, 2008, 45(5): 1263-1268.
- SHE HY, CAO HJ, SONG P, *et al.* Studies on the tolerance and enrichment of three common edible fungi to heavy metals [J]. *J Sichuan Univ (Nat Sci Ed)*, 2008, 45(5): 1263-1268.
- [14] 朱华玲, 班立桐, 徐晓萍. 重金属对食用菌耐受和富集机理的研究[J]. *安徽农业科学*, 2011, 39(13): 8056-8057.
- ZHU HL, BAN LT, XU XP. Study on the tolerance and enrichment mechanism of heavy metals to edible fungi [J]. *Agric Sci Anhui*, 2011, 39(13): 8056-8057.
- [15] 段志敏, 李瑛, 徐丹先, 等. 云南省野生食用菌中总砷含量调查[J]. *食品安全质量检测学报*, 2017, 8(10): 3780-3783.
- DUAN ZM, LI Y, XU DX, *et al.* Investigation on total arsenic content in wild edible fungi in Yunnan province [J]. *J Food Saf Qual*, 2017, 8(10): 3780-3783.
- [16] GB 5009. 11—2014 国家食品安全标准 食品中总砷及无机砷的测定[S].
- GB 5009. 11—2014 National Food safety standard—Determination of total arsenic and inorganic arsenic in food [S].

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介



马伟, 工程师, 主要研究方向为食品质量与安全。
E-mail: 1035451710@qq.com

余晓琴, 高级工程师, 主要研究方向为食品质量与安全。
E-mail: 113343838@qq.com