

测汞仪原子吸收光谱法测定野生食用菌中的总汞

李萍, 吕任一, 肖丽恒*, 杨丽娜, 何学梅, 杨飞

(楚雄州质量技术监督综合检测中心, 楚雄 675000)

摘要: **目的** 建立应用测汞仪直接测定野生食用菌中总汞含量的测定方法。**方法** 样品经均质器粉碎, 称量后, 直接进样。样品在催化管内加热分解, 在氧气的作用下, 汞在齐化管内与金粉反应被捕集下来, 形成金汞齐, 再经高温使金汞齐分解成汞原子蒸气经载气带入吸收池, 在 253.7 nm 处进行吸收测定。**结果** 测汞仪检测方法线性范围: 0.0~1000 ng/L, 检出限为 0.005 ng/mL, 相关系数(R^2)优于 0.999, 相对标准偏差(RSD)小于 1.5%, 回收率大于 99%。**结论** 用此仪器检测的方法无需进行样品前处理、进样量少、方法灵敏度高、精密度好、结果准确可靠、操作简单快速、没有试剂污染、检测速度快和运行成本不高, 适用于野生食用菌中总汞的测定。**关键词:** 汞; 测汞仪; 原子吸收光谱; 野生食用菌

Determination of total mercury in wild mushroom by mercury analyzer-cold atomic absorption

LI Ping, LV Ren-Yi, XIAO Li-Heng*, YANG Li-Na, HE Xue-Mei, YANG Fei

(Chuxiong Quality of the Technical Supervision and Inspection Center, Chuxiong 675000, China)

ABSTRACT: Objective To establish a determination method of total mercury content in wild edible fungus by using mercury vapourmeter. **Methods** The samples were smashed by homogenizer, and then direct injection of the samples was processed after weighing. The samples were disintegrated by heating in catalytic tube. Driven by oxygen, the mercury was gathered in the amalgamation tube when they reacted with powdered gold, forming the gold amalgam. Next, the gold amalgam was decomposed into atomic vapor by high heat and carried into the absorption pool with gas. Finally, the absorption was measured at 253.7 nm. **Results** The linear range using the method of mercury vapourmeter was between 0.0 to 1000 ng/L, the detection limit was 0.005 ng/mL, correlation coefficient (R^2) was better than 0.999, the relative standard deviation (RSD) was less than 1.5%, and the recovery was greater than 99%. **Conclusion** This method needs no sample preparation, and shows little sample quantity, high sensitivity, good precision, accuracy and reliability, simple operation, no reagent pollution, fast detection speed and low running cost and it is suitable for the determination of total mercury content in wild edible fungus.

KEY WORDS: mercury; mercury analyzer; atomic absorption spectroscopy; wild mushroom

1 引言

野生食用菌是一种高蛋白质、低脂肪、营养成分丰富的纯天然美食, 具有抗癌防病的作用, 被誉为绿

色保健食品。虽然野生食用菌含人体所必须的氨基酸、蛋白质、脂肪, 还含有各种维生素和钙、磷、核黄素等物质, 但是一些食用菌对重金属具有很强的富集作用, 从而影响其食用价值。

*通讯作者: 肖丽恒, 工程师, 主要研究方向为食品质量安全检测。E-mail: lanshuyan@163.com

*Corresponding author: XIAO Li-Heng, Engineer, Chuxiong State Quality of the Technical Supervision and Inspection Center, No.3, Yunhe Road, Chuxiong 675000, China. E-mail: lanshuyan@163.com

汞及其化合物都属于剧毒物质,主要表现在对人的神经系统、肾等脏器产生不可逆的损害^[1-3],在人体内具有很高的蓄积性,对身体健康造成极大的安全隐患。为此,我国在食品污染物限量标准中,规定了食品中汞的限量指标^[4],并推荐了食品中总汞的测定方法^[5]。常用的检测方法有分光光度法^[6-8]、原子荧光法^[9-13]、电感耦合等离子体原子发射光谱法^[14]、电感耦合等离子体质谱法^[15,16]、动力学光度法^[17]、测汞仪原子吸收法^[18-22]等。这些方法大都需要对样品进行繁琐而复杂的前处理,而且汞沸点低,极易挥发,前处理不当还有可能影响测定结果的准确性。

本文采用测汞仪测定野生食用菌样品中汞含量的方法,目前还没有应用测汞仪测定野生菌中汞含量的报道,而且应用测汞仪测定野生菌中汞含量的方法,具有无需进行样品前处理、取样量少、方法灵敏度高、精密度好、结果准确可靠、操作简单快速、没有试剂污染、检测速度快和运行成本不高等优点,适用于野生食用菌样品中汞含量的测定。

2 材料与方法

2.1 测定原理

原理如图 1 所示,在镍舟内称好样品放入样品盘,进样系统带着放好样品的镍舟一起被送入催化管的样品舱内,并密封催化管。催化管经加热,样品干燥后被高温氧化分解。分解产物经过催化管内填装的催化剂将汞还原为汞原子,在氧气的作用下,汞原子在齐化管内与金粉发生化学反应,形成金汞齐被保留下来,其他的分解产物直接排入废气管。然后将齐化管迅速加热到 900 °C,使金汞齐的汞以蒸气的形式释放出来,并随载气进入吸收池。在 253.7 nm 波长测定,并根据峰高或峰面积计算出汞的含量。

2.2 仪器和试剂

DMA-80 测汞仪(意大利 Milestone 公司); ME104E/02 分析天平(梅特勒-托利多公司); Millipore 实验室超纯水仪(美国密理博公司); 九阳多功能均质器; 箱式电阻炉(北京市永光明医疗仪器厂); 赛默飞移液器(赛默飞世尔仪器有限公司); 汞标准物质(1000 μg/mL)(国家标准物质研究中心); 高纯氧气(99.999%, 昆明梅塞尔气体产品有限公司), AFS-3100 原子荧光光度计(北京海光仪器有限公司); MARS6 微波消解仪(CEM 公司)。

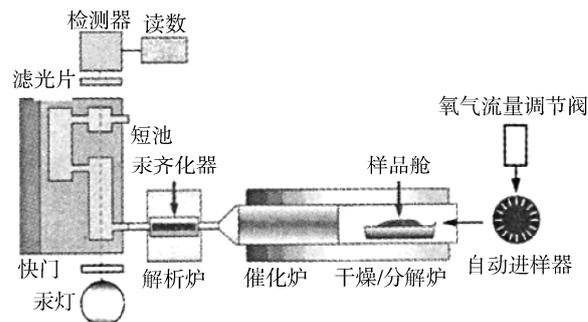


图 1 测汞仪工作简图

Fig. 1 Mercury analyzer working diagram

2.3 标准系列的配制

准确吸取一定量 1000 μg/mL 的汞标准贮备液,用 1%硝酸配制成 1.0 μg/mL 的中间使用液,再用中间使用液逐步稀释,配制浓度分别为 0.0、0.25、0.5、1.0、5.0、10.0、25.0、50.0、100.0、200.0、500.0 ng/L 的标准工作溶液。

2.4 仪器工作条件

氧气压力为 0.4 MPa; 干燥温度 250 °C, 干燥时间 60 s; 120 s 升温到 650 °C, 高温分解温度 650 °C, 分解时间 120 s; 催化温度 615 °C; 金粉捕集温度 169 °C; 歧化温度 900 °C, 歧化时间 12 s; 信号采集时间 45 s, 吹洗时间 60 s; 吸收池温度 125 °C。

2.5 样品的处理方法和测定

2.5.1 样品的处理

将待测野生食用菌进行检测样和保留样分样,将检测样用均质器粉碎成细末。

2.5.2 测汞仪测定法

在测汞仪使用的镍舟里用分析天平称 0.1~0.5 g 的样品,将称好样品的镍舟放入测汞仪的样品架上待测。

当样品中汞的含量过低时,可以用累加进样法进行测定。累加进样法是指将同一个样品称取二到五份,在仪器金粉捕集温度 169 °C 工作条件下进样采集,并且只在这个样品的最后一次采集时歧化温度 900 °C,使富集的汞一次歧化出来得到检测结果;样品中汞的含量过高时,可以用减少进样量的方法进行检测。在样品放入样品舟前需确保样品舟在室温下,否则样品舟在温度较高时,放入汞标液时会带来汞的挥发进而影响测定结果。

根据以下公式计算做不同标准点时所需要的取样量:

$$\text{汞}(\text{ng}) = \text{样品中汞浓度}(\text{mg}/\text{kg}) \times \text{样品重量}(\text{mg})$$

2.5.3 原子荧光测定法

称取 0.3 g 左右样品置于聚四氟乙烯塑料内罐中,加入 7 mL 浓硝酸,进行预消化 30 min,再加入 2 mL 过氧化氢,旋紧密封好消解外罐,放入微波消解仪中,按微波消解程序进行消解样品。待微波消解结束后,打开消解罐,转入 25 mL 比色管中,用水多次洗涤消解内罐,并加水稀释至刻度混匀,供原子荧光光谱法测定,同时做样品空白。

汞含量的计算:

汞(mg/kg)=样品中汞浓度(mg/mL)×定容体积(mL)/(样品重量(mg)/1000)。

3 结果与分析

3.1 测汞仪的影响

3.1.1 镍舟在使用前,必须在 600 °C 的马弗炉中灼烧 30 min,待冷却后,保存在封口的小塑料袋内。分析前,仪器温度稳定后先空烧镍舟,并使用淀粉活化催化管,使空白的响应信号值低于 0.0003,才能进行样品的检测。否则影响样品测定结果的准确性。

3.1.2 在检测大于 1000 ng 的高含量汞样品时,会污染催化剂和齐化管,导致后面的样品在分析时产生不准

确的结果。为了避免这样的情况,要对污染的催化管和齐化管进行空烧或者用淀粉进样活化催化管和齐化管。

3.2 线性范围及检出限

测汞仪检测方法的线性测定范围为 0.0~1000 ng/L,低浓度检测范围为 0.0~20 ng/L,在长通道的吸收池里被检测器检测;高浓度的检测范围为 20~1000 ng/L,在短通道的吸收池里被检测器检测,谱图如图 2 所示。取 100 μL 0.00、0.25、0.5、1.0、5.0、10.0、25.0、50.0、100.0、200.0、500.0 ng/L 的标准工作溶液进样,在进标样时要等第一个标样结束后,镍舟冷却,催化管冷却到 250 °C 左右,才能进行第二个标样的进样检测,进样从低浓度到高浓度。

低浓度的线性回归方程为:

$$Y = -1.24e^{-3}X^2 + 6.53e^{-2}X;$$

高浓度的线性回归方程为:

$$Y = -2.5894e^{-7}X^2 + 9.348e^{-4}X。$$

标准曲线的线性相关系数 R^2 都在 0.999 以上。

用稀释标样的 1%硝酸溶液为空白,移液器准确移取 100 μL 进样,进行 10 次空白分析,以 3 倍的空白值相对标准偏差计算方法的检出限,得出方法检出限为 0.005 ng/mL。

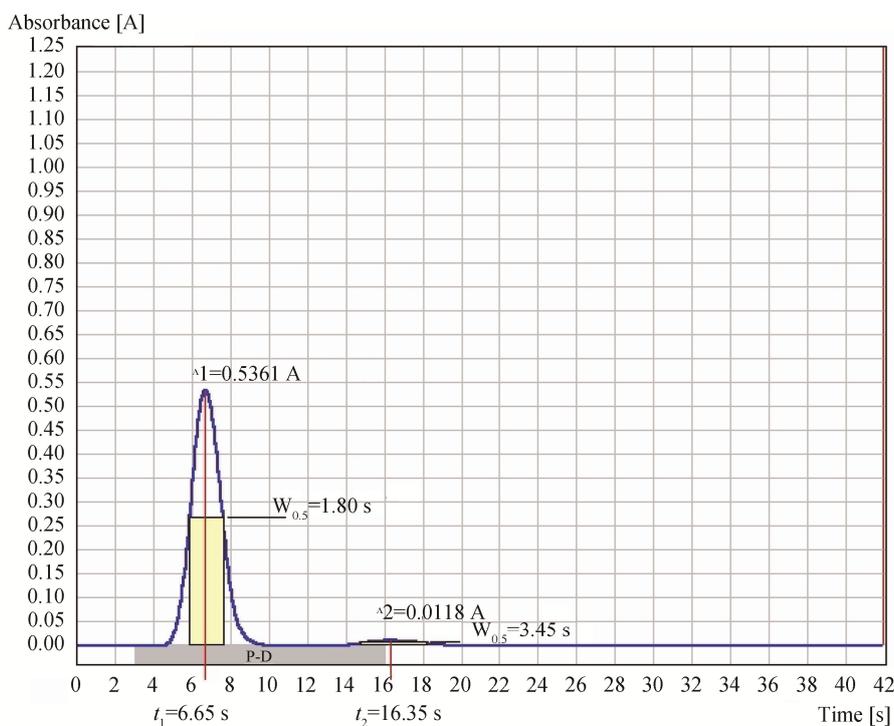


图 2 汞的峰型图

Fig 2 Mercury type peak figure

表 1 样品中汞的添加回收率及其相对标准偏差($n=7$)
Table 1 Recoveries and relative standard deviations (RSDs) of mercury in samples ($n=7$)

| 分析物 | 加标水平/(ng/L) | 鸡枞菌 | | 松茸 | | 块菌 | | 黄葱菌 | |
|-----|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | 回收率/% | RSD/% | 回收率/% | RSD/% | 回收率/% | RSD/% | 回收率/% | RSD/% |
| 汞 | 10 | 99.3 | 0.7 | 99.1 | 0.4 | 99.4 | 0.8 | 99.8 | 0.6 |
| | 20 | 99.7 | 0.5 | 99.4 | 0.6 | 99.3 | 1.0 | 99.4 | 1.2 |
| | 50 | 99.5 | 0.9 | 99.2 | 0.6 | 99.4 | 0.6 | 99.7 | 0.4 |

表 2 样品的测定结果 ($n=3$)
Table 2 Determination of samples ($n=3$)

| 序号 | 样品名称 | 汞含量/(mg/kg) | | 序号 | 样品名称 | 汞含量/(mg/kg) | |
|----|------|-------------|--------|----|------|-------------|--------|
| | | 测汞仪 | 原子荧光 | | | 测汞仪 | 原子荧光 |
| 1 | 鸡枞菌 | 0.0028 | 0.0026 | 7 | 块菌 | 0.0134 | 0.0135 |
| 2 | 红葱菌 | 0.0146 | 0.0148 | 8 | 木耳 | 0.0159 | 0.0157 |
| 3 | 白葱菌 | 0.0218 | 0.0215 | 9 | 青头菌 | 0.0061 | 0.0060 |
| 4 | 牛肝菌 | 0.0728 | 0.0730 | 10 | 老人头菌 | 0.0081 | 0.0080 |
| 5 | 虎掌菌 | 0.0214 | 0.0214 | 11 | 干巴菌 | 0.0146 | 0.0145 |
| 6 | 松茸 | 0.0196 | 0.0201 | 12 | 羊肚菌 | 0.0254 | 0.0252 |

3.3 方法的回收率与精密度

选择 10、25、50 ng/L 的标样添加在空白野生菌样品中, 测定 7 次, 计算汞含量的回收率和相对标准偏差, 此标样的添加范围是大多数野生菌中的含有量, 使测定结果更接近真值。用此方法检测样品, 回收率均大于 99%, 回收率 = (测出对照品总量 - 取样相当对照品量) / 添加此对照品量 × 100% 相对标准偏差(RSD)均小于 1.5%, 相对标准偏差(RSD) = 标准偏差(SD) / 计算结果的算术平均值(\bar{x}) × 100%, 检测结果见表 1。

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{(x_1 - \bar{x})^2 + (x_2 - \bar{x})^2 + \dots + (x_n - \bar{x})^2}{n-1}}$$

S - 标准偏差(%);

n - 试样总数或测量次数, 一般 n 值不应少于 5 个;

i - 物料中某成分的各次测量值, $1 \sim n$ 。

3.4 测汞仪与原子荧光对野生菌测定结果进行比较

测定了 12 种野生食用菌样品, 实验结果见表 2, 牛肝菌样品中汞的含量为 0.03~0.08 mg/kg 之间, 含量相对较高; 其他野生食用菌中汞的含量在 0.01~0.04 mg/kg 之间, 含量相对较低。测汞仪与原子荧光测定结果进行比较, 偏差较小, 说明两种方法的测定结果重现性好、准确可靠。

4 结 论

本实验应用测汞仪建立了直接进样金粉捕集原子吸收光谱法测定野生食用菌中汞含量的方法。该方法样品前处理简单, 直接进样, 仪器检测的灵敏度高、精密度好、准确度高、操作简单快速、没有试剂污染、检测速度快和运行成本不高等优点。该法的建立为野生食用菌产品提供了可靠而准确的分析方法, 为野生食用菌产品安全评价提供了科学依据。

参考文献

- [1] 帅俊松, 王琳. 浅论重金属污染对人体健康的影响及对策[J]. 环境与开发, 2001, 16(4): 62-66.
Shuai JS, Wang L. Discussion on effects on human health and countermeasures of heavy metal pollution[J]. Environ Devel, 2001, 16(4): 62-66.
- [2] 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.
Yang J, Wang ZT, Yang DJ. Progress in method of determination of total mercury in foods [J]. Chin J Food Hyg, 2008, 20(4): 346-351.
- [3] 陈六平, 邹世春. 现代化学实验与技术[M]. 北京: 科学出版社, 2007.
Chen LP, Zhou SC. Modern chemical experiment and technology [M]. Beijing: Science Press, 2007.

- [4] GB 2762-2012 食品中污染物限量[S].
GB 2762-2012 Maximum levels of contaminants in foods [S].
- [5] GB/T 5009.17-2003 食品中总汞及有机汞的测定[S].
GB/T5009.17-2003 Determination of total mercury and organic-mercury in foods [S].
- [6] HJ 597-2011 总汞的测定[S].
HJ 597-2011 Determination of total mercury[S].
- [7] Mohammad S, Tahir HZ. Several affecting factors in digestion methods on measurement of total mercury in fish [J]. *Anal Chem*, 1984, 1(3): 77-79.
- [8] 李杰, 周林平. 不同消解方法对氢化物—冷原子吸收法测定鱼样中总汞的影响[J]. *微量元素与健康研究*, 2007, 24(7): 42-44.
Li J, Zhou LP. Effect of digestion methods on measurement of total mercury in fish by hydride seneration-cold vapor AAS [J]. *Stud Trace Elem Health*, 2007, 24(7): 42-44.
- [9] 李平, 胡广林, 罗盛旭. 智能型冷原子荧光仪测定 10 种中药材中痕量汞[J]. *时珍国医国药*, 2008, 19(8): 535-536.
Li P, Hu GL, Luo SX. Determination of trace mercury in 10 king of traditional Chinese medicinal materials by intellectualized cold vapor atomic fluorescence mercury analyzer [J]. *Lishizhen Med Chin Med*, 2008, 19(8): 535-536.
- [10] 杨正标, 杜青, 任兰, 等. 微波消解—原子荧光法测定固体废物浸出液中的总汞[J]. *化学分析计量*, 2011, 20(1): 56-58.
Yang ZB, Du Q, Ren L, *et al.* Determination of mercury in toxicity characteristic leaching procedure extracts by microwave digestion and atomic fluorescence spectrometry [J]. *Chem Anal Meter*, 2011, 20(1): 56-58.
- [11] 陈宇鸿, 沈仁富. 原子荧光光谱法测定茶叶中的汞[J]. *中国卫生检验杂志*, 2009, 19(10): 2280-2281.
Chen YH, Shen RF. Detection of mercury in tea by atomic fluorescent spectrography [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2009, 19(10): 2280-2281.
- [12] 牟仁祥, 陈铭学, 朱智伟, 等. 微波消解-氢化物发生-原子荧光光谱法测定大米中痕量汞[J]. *光谱学与光谱分析*, 2004, 24(2): 236-237.
Mou RX, Chen MX, Zhu ZW, *et al.* Determination of trace mercury in rice by microwave digestion-hydride generation-atomic fluorescence spectrometry [J]. *Spectrom Spect Anal*, 2004, 24(2): 236-237.
- [13] 陈坚, 潘伟才, 郭冠浩. 血汞的微波消解-原子荧光测定法[J]. *职业与健康*, 2008, 24(5): 430-431.
Chen J, Pan WC, Guo GH. Determination of mercury in blood by microwave digestion-atomic fluorescence spectrometry [J]. *Occup Health*, 2008, 24(5): 430-431.
- [14] 谢华林, 周学忠. ICP-OES 法测定果冻中微量重金属元素[J]. *食品科技*, 2012, 8: 276-278.
Xie HL, Zhou XZ. Determination of heavy metal elements in jelly food by inductively coupled plasma optical emission spectrometry [J]. *Food Sci Technol*, 2012, 8: 276-278.
- [15] 王征, 游飞明, 邱秀玉, 等. HPLC-ICP-MS 法测定环境样品中的甲基汞、乙基汞和无机汞[J]. *福建分析测试*, 2009, 18(1): 28-31.
Wang Z, You FM, Qiu XY, *et al.* Simultaneous determination of the content of Methyl mercury ethyl mercury and Inorganic mercury in water samples by HPLC-ICP-MS [J]. *Fujian Anal Test*, 2009, 18(1): 28-31.
- [16] 谢云欣, 李东雷, 左宇昕. ICP-MS 检测饮用水中汞的方法研究[J]. *生命科学仪器*, 2009, 7: 72-74
Xie YX, Li DL, Zuo YX. Research on determination of Hg in drinking water by ICP-MS [J]. *Life Sci Instrum*, 2009, 7: 72-74
- [17] 柳畅先, 吴美玉, 吴士筠. 酶催化动力学光度法测定汞[J]. *分析化学*, 2002, 30(3): 346-348.
Liu CX, Wu MY, Wu SJ. Enzymatic kinetic spectrophotometric determination of mercury [J]. *Chin J Anal Chem*, 2002, 30(3): 346-348.
- [18] 王冬进. 利用 DMA-80 自动测汞仪直接测定海水中痕量汞[J]. *环境监控与预警*, 2010, 2(1): 24-25.
Wang DJ. Using DMA-80 automatic mercury analyzer determination of trace mercury in sea [J]. *Environ Monit Early Warn*, 2010, 2(1): 24-25.
- [19] 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.
Liu LP, Zhang NN, Li WW, *et al.* Determination of total mercury in food with direct mercury analyzer [J]. *Chin J Food Hyg*, 2010, 22(1): 19-23.
- [20] 于趁, 剧京亚, 姚春毅. DMA-80 直接测汞仪测定四种中药中汞含量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2013, 4(5): 1517-1520
Yu C, Ju JY, Yao CY. DMA-80 Direct determination of mercury content in four different traditional Chinese medicines [J]. *J Food Saf Qual*, 2013, 4(5): 1517-1520
- [21] 袁金华, 宋黎军, 查河霞. DMA80 直接汞分析仪测定净水剂中汞[J]. *理化检验—化学分册*, 2010, 46: 565-566, 575.
Yuan JH, Song LJ, Zha HX. Determination of mercury in water purification agent direct mercury analyzer [J]. *Phys Test Chem Anal B*, 2010, 46: 565-566, 575.
- [22] 王海凤, 余小林, 冯玲玲, 等. DMA-80 测汞仪直接测定土壤中的痕量汞[J]. *现代仪器*, 2012, 18(3): 107-109.
Wang HF, She XL, Feng LL, *et al.* Direct determination of trace mercury in soil DMA-80 mercury analyzer [J]. *Mod Instrum*, 2012, 18(3): 107-109.

(责任编辑: 杨翠娜)

作者简介



李 萍, 硕士研究生, 工程师, 主要研究方向为食品理化检测。
E-mail: 535563023@QQ.com



肖丽恒, 本科, 工程师, 主要研究方向为食品质量安全检测。
E-mail: lanshuyan@163.com



“现代发酵工程在食品工业中的应用”专题征稿

目前, 生物工程技术已经被人们广泛的应用在人类社会发展的过程中, 不仅给生活和工程带来了极大的便利, 同时因其具有环境保护作用, 给人们带来广阔的经济效益和良好的社会效应。发酵工程是生物技术产业化的基础, 而在食品领域发展的过程中, 现代发酵工程技术也成为其中的主要内容。

鉴于此, 本刊特别策划了“**现代发酵工程在食品工业中的应用**”专题, 由河南工业大学的**黄继红教授**担任专题主编。黄继红教授兼任中国发酵工程研究会专家组专家, 中国微生物学会理事, 河南省食品科学技术学会常务理事, 河南省生物工程学会副理事长, 河南省微生物学会理事, 国家级节能减排评估师, 国家食品生产质量安全评估师。长期从事现代发酵工程的研究。本专题主要围绕“**改造传统的食品加工工艺, 开发功能性食品, 新糖原的开发, 微生物蛋白及生物活性小分子肽的生产, 微生物油脂的生产, 发酵饮料、酒类的生产, 微生物发酵生产食品添加剂**”等内容进行论述, 或您认为本领域有意义的问题展开讨论, 计划在**2015年4月**出版。

本刊编辑部及**黄继红教授**特邀请各位专家为本专题撰写稿件, 以期进一步提升该专题的学术质量和影响力。综述、实验报告、研究论文均可, 请在**2015年3月10日**前通过网站在线投稿或 E-mail 投稿。我们将快速处理并优先发表。也可加急, 投稿时请注明!

投稿方式:

网站: www.chinafoodj.com

E-mail: tougao@chinafoodj.com

《食品安全质量检测学报》编辑部