

野生蘑菇中多种元素含量及砷、硒形态分析 技术研究

解楠*, 李清清

(上海市质量监督检验技术研究院, 上海 200233)

摘要: **目的** 分析野生蘑菇中多种元素及砷、硒形态含量, 对分析方法进行研究讨论, 并对野生蘑菇中砷、硒元素含量和形态占比进行探讨。**方法** 采用微波消解-电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)对我国不同区域代表性可食用野生蘑菇的多种元素进行分析, 针对砷、硒含量较高的样品, 采用高效液相色谱-原子荧光光谱法(high performance liquid chromatography-atomic fluorescence spectrometry, HPLC-AFS)/ICP-MS 进行砷、硒元素形态分析, 对前处理条件和检测条件进行研究和优化, 并对结果进行比较分析。**结果** 电感耦合等离子体质谱法检测野生蘑菇中多种元素的分析方法线性关系良好, 各元素检出限在0.001~0.200 mg/kg之间, 回收率为96.8%~102.5%; 采用HPLC-AFS/ICP-MS可将蘑菇中砷酸根、亚砷酸根、硒酸根、亚硒酸根等不同元素形态进行有效地分离和检测, 方法线性关系良好, 回收率为95.2%~101.6%。**结论** 本方法前处理简便、灵敏度高、干扰小、精密度高、准确性好, 适合于检测蘑菇中多种元素含量及其形态分析, 并为科学评价野生蘑菇中常见元素含量提供数据参考。

关键词: 野生蘑菇; 元素分析; 形态分析; 电感耦合等离子体质谱法; 原子荧光光谱法

Study on the content of various elements and speciation analysis technology of arsenic and selenium in wild mushrooms

XIE Nan*, LI Qing-Qing

(Shanghai Institute of Quality Supervision and Inspection Technology, Shanghai 200233, China)

ABSTRACT: Objective To analyze the content of various elements, arsenic and selenium in wild mushrooms, study and discuss the analytical methods, and discuss the content and proportion of arsenic and selenium elements in wild mushrooms. **Methods** A variety of elements in representative edible wild mushrooms in different regions of China were analyzed by microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). For samples with high content of arsenic and selenium, the speciation of arsenic and selenium was analyzed by high performance liquid chromatography-atomic fluorescence spectrometry (HPLC-AFS)/ICP-MS, the pretreatment and detection conditions were studied and optimized, and the results were compared and analyzed. **Results** The method of ICP-MS for the determination of various elements in wild mushrooms had good linearity relationship, the limits of detection of each element were between 0.001–0.200 mg/kg, and the recoveries were 96.8%–102.5%; the forms of arsenate, arsenite, selenite and selenite in wild mushrooms could be effectively separated and detected by HPLC-AFS/ICP-MS. The linear relationships of the method were good, and the recoveries were 95.2%–101.6%.

*通信作者: 解楠, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: xienan@sqi.org.cn

*Corresponding author: XIE Nan, Master, Senior Engineer, Shanghai Institute of Quality Supervision and Inspection Technology, Shanghai 200233, China. E-mail: xienan@sqi.org.cn

Conclusion This method has the advantages of simple pretreatment, high sensitivity, low interference, high precision and good accuracy. It is suitable for the determination of various element content and morphological analysis in mushrooms, and provides data reference for the scientific evaluation of common element content in wild mushrooms.

KEY WORDS: wild mushrooms; elemental analysis; morphological analysis; inductively coupled plasma mass spectrometry; atomic fluorescence spectrometry

0 引言

野生可食用蘑菇是可食用真菌的主要组成品种之一,其味道鲜美、肉质软糯,消费量和贸易量呈逐年增加的状态^[1-2],以其绿色有机品质和超高的营养价值备受青睐^[3-4]。我国是世界第一大野生食用菌生产国,虽然为野生可食用蘑菇的生长提供了较好的环境,但随着工业化、城市化和农业高度集约化发展,土壤污染问题也日益加剧,导致环境中的重金属极易迁移至野生可食用蘑菇,从而造成重金属污染,严重影响食品安全和人民的身体健康^[5-7]。

目前重金属检测方法有比色法^[8]、紫外可见分光光度法^[9]、原子吸收分光光谱法(atomic absorption spectrometry, AAS)^[10]、原子荧光光谱法(atomic fluorescence spectrometry, AFS)^[11-12]、电感耦合等离子体发射光谱法(inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, ICP-OES)^[13]、电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)^[14-15]等,其中 ICP-MS 具有同时测定多种金属元素、检出限低、分析速度快、动态范围宽等特点,能够提高工作效率并保证测定的准确性^[16-17]。本研究以超市、市场购买的 10 余个类别野生蘑菇为样品,首先采用微波消解-ICP-MS 测定不同产地野生蘑菇中多种元素含量,针对总砷和总硒含量较高的样品,采用高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)分别与 AFS 和 ICP-MS 联用,分别测定无机砷和无机硒含量,对实验过程进行优化和讨论,并分析无机砷的分布状况,以期为野生可食用蘑菇的食品安全风险和人体健康风险评估提供技术支撑和基础数据。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

实验用干制蘑菇均购于上海超市和市场,并于实验前经粉碎机处理均匀。

多元素混合标准溶液(10 μg/mL)、汞标准溶(100 μg/mL)、内标溶液(钪 ⁴⁵Sc、锆 ⁷²Ge、铟 ¹¹⁵In、铈 ¹⁸⁵Re, 100 μg/mL)(国家有色金属及电子材料分析测试中心);调谐液(锂 ⁷Li、钇 ⁸⁹Y、铈 ¹⁴⁰Ce、铊 ²⁰⁵Tl、钴 ⁵⁹Co, 1 μg/L, 安捷伦科技公司);砷酸根标准溶液[以砷 As 计: (17.5±0.4) μg/g]、亚砷酸根标准溶液[以 As 计: (75.7±1.2) μg/g]、硒酸根标准溶液[以硒 Se 计:

(41.5±1.3) μg/g]、亚硒酸根标准溶液[以 Se 计: (42.9±0.9) μg/g](中国计量科学研究院);硝酸、盐酸(优级纯)、磷酸二氢铵、柠檬酸(色谱纯)、硼氢化钾(分析纯)(国药集团化学试剂有限公司);超纯水(电阻率≥18.2 MΩ·cm)。

1.2 仪器与设备

8900 电感耦合等离子体质谱仪、1260 高效液相色谱仪(美国安捷伦公司); Milli-Q 超纯水机(美国 Millipore 公司); AFS9800 原子荧光光谱仪(北京海光仪器有限公司); DuoPUR 酸纯化系统(意大利 Milestone 公司); Mars 6 微波消解仪(美国 CEM 公司); ED54 iTouch 精控电器(北京莱伯泰科仪器股份有限公司); MS204S 万分位电子分析天平(瑞士梅特勒-托利多公司); 4-16K 离心机(美国 Sigma 公司); SK7210HP 超声波清洗仪(上海科导超声仪器有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 微波消解

准确称取 0.5 g(精确到 0.001 g)样品于消解罐内,加入 5 mL 硝酸,置于精密控温炉上 100 °C 放置 1 h,后转移至微波消解仪内,微波消解仪功率为 1800 W,按照表 1 升温程序消解样品。样品消解完成后,冷却至 50 °C 以下,打开消解罐,置于 150 °C 精密控温炉上,将消解罐内棕色烟雾赶走,取下待消解液冷却,将消解液全部移入并定容到 50 mL 容量瓶中。同时作试剂空白。

表 1 微波消解过程的参数

Table 1 Parameters of microwave digestion procedures

阶段	爬升时间/min	保持时间/min	温度/°C
1	10	3	130
2	3	5	160
3	3	20	185

1.3.2 ICP-MS 测定工作条件

玻璃同心雾化器;载气为高纯氩气;等离子体气流量 14.0 L/min;载气流速 0.80 L/min;辅助气 1.00 L/min;采样深度 5.0 mm;入射功率 1550 W;雾化室温度 2 °C;碰撞池模式,He 流量为 4.0 mL/min;跳峰采集 3 点扫描,重复测定 3 次,进样模式为高灵敏度模式。

1.3.3 HPLC-AFS 对砷形态分析前处理及测定条件

准确称取 1.0 g(精确到 0.001 g)样品于离心管中,加入 10 mL 0.15 mol/L 硝酸溶液,放置过夜。次日于 90 °C 水浴

浸提 2.5 h, 每 0.5 h 振荡 1 min。提取后取出冷却至室温, 10000 r/min 离心 15 min, 取上层清液经 0.45 μm 滤膜过滤后上机测定。采用高效液相色谱-原子荧光光谱仪联用测定砷形态, 仪器参数和条件见表 2。

1.3.4 HPLC-ICP-MS 对砷形态分析前处理及测定条件

准确称取 1.0 g(精确到 0.001 g)样品于离心管中, 用纯水定容到 10 mL, 45 $^{\circ}\text{C}$ 超声 1 h, 10000 r/min 离心 15 min, 取上层清液经 0.45 μm 滤膜过滤后上机测定。采用高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱仪联用测定砷形态, 仪器参数和条件见表 3, 样品分析前用调谐液将仪器灵敏度调至最佳。

2 结果与分析

2.1 采用 ICP-MS 测定野生蘑菇中部分重金属元素的结果及分析

2.1.1 方法的检出限、线性范围及加标回收率

在实验中采用氦气碰撞池模式, 可以降低如氧化物、双电荷、多原子离子等干扰, 增强测定结果的准确性; 同时, 由于蘑菇本身的钾、钙、镁、磷等元素的含量较高, 为

了降低基体干扰及仪器漂移对结果的影响, 采用在线加入内标的方式, 对检测结果进行进一步校正; 采用高灵敏度进样, 提高了检测的灵敏度和稳定性。具体测定各元素的条件和结果见表 4, 9 种元素的线性相关系数均大于等于 0.9990(浓度范围 0~50.00 ng/mL; 钼、锡元素浓度范围 0~5.00 ng/mL; 汞元素浓度范围 0~2.00 ng/mL), 在选定仪器工作条件下对空白溶液进行 20 次进样, 以 3 倍标准偏差 (standard deviation, SD) 作为检出限, 并带入到称样量 0.5 g 定容体积 50 mL 的方法中, 得到各元素的检出限在 0.001~0.200 mg/kg 之间。为验证方法的准确性, 进行加标回收实验, 在实际测定样品中加入待测元素标准溶液, 采用 5 个平行样品, 经过消解处理后, 进行测定, 回收率范围在 96.8%~102.5% 之间。方法的线性相关系数、回收率、精密度均符合 GB/T 27404—2008《实验室质量控制规范 食品理化检测》的要求, 此方法条件满足微量分析需求。

2.1.2 野生蘑菇中部分元素含量的测定结果

采用 ICP-MS 对 11 种代表性野生可食用蘑菇的部分重金属元素进行测定, 每个样品测定 3 次, 结果如表 5 所示。

表 2 高效液相色谱-原子荧光光谱法联用仪器参数
Table 2 Parameters of HPLC-AFS combined instrument

条件	参数设置
高效液相色谱法	色谱柱: PRP-X100 (250 mm \times 4.1 mm, 10 μm); 流动相: 15 mmol/L 磷酸二氢铵溶液, pH 6.0; 流速: 1.0 mL/min; 进样量: 100 μL ; 等度洗脱
原子荧光光谱法	负高压: 300 V; 总电流: 40 mA; 辅助电流: 20 mA; 火焰原子化; 载流: 5% 盐酸溶液; 还原剂: 20 g/L 硼氢化钾碱性溶液; 载气流速: 900 mL/min; 辅助气流速: 400 mL/min

表 3 HPLC-ICP-MS 联用仪器参数
Table 3 Parameters of HPLC-ICP-MS combined instrument

条件	参数设置
高效液相色谱法	色谱柱: PRP-X100 (250 mm \times 4.1 mm, 10 μm) 色谱柱; 流动相 A: 10 mmol/L 柠檬酸溶液, 用氨水调节 pH 5.5; 流动相 B: 超纯水; 流速: 1.0 mL/min; 进样量: 100 μL ; 等度洗脱
电感耦合等离子体质谱法	玻璃同心雾化器; 载气为高纯氦气; 功率: 1500 W; 雾化室温度: 2 $^{\circ}\text{C}$; 等离子体气流量: 14.0 L/min; 载气流量: 0.6 L/min; 辅助气流量: 0.20 L/min; 采样模式: 时间积分; 分析时间: 600 s

表 4 ICP-MS 测定各金属元素的条件和结果数据($n=5$)
Table 4 Conditions and result data of determination of various metal elements by ICP-MS ($n=5$)

元素	质量数	内标元素	线性范围/(ng/mL)	相关系数	检出限/(mg/kg)	回收率/%	RSDs/%
铬 Cr	52	^{45}Sc	0~50.00	0.9990	0.050	99.8	1.91
镍 Ni	60	^{72}Ge	0~50.00	0.9997	0.200	98.5	1.34

表 4(续)

元素	质量数	内标元素	线性范围/(ng/mL)	相关系数	检出限/(mg/kg)	回收率/%	RSDs/%
砷 As	75	⁷² Ge	0~50.00	0.9994	0.002	99.8	0.33
硒 Se	78	⁷² Ge	0~50.00	0.9993	0.010	97.9	0.69
钼 Mo	95	¹¹⁵ In	0~5.00	0.9996	0.010	102.5	1.11
镉 Cd	111	¹¹⁵ In	0~50.00	0.9999	0.002	97.9	0.72
锡 Sn	118	¹¹⁵ In	0~5.00	0.9992	0.010	96.8	0.52
汞 Hg	202	¹⁸⁵ Re	0~2.00	0.9990	0.001	100.5	2.78
铅 Pb	208	¹⁸⁵ Re	0~50.00	0.9990	0.020	100.3	0.98

注: 相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)。

表 5 ICP-MS 测定样品结果(mg/kg, n=3)
Table 5 Determination results of some samples by ICP-MS (mg/kg, n=3)

蘑菇品种	Pb	As	Hg	Cd	Cr	Ni	Sn	Se	Mo
东北猴头菇	未检出	0.825±0.035	0.006±0.001	0.184±0.008	0.039±0.003	未检出	0.011±0.001	0.043±0.002	0.077±0.003
长白山松蘑	0.559±0.025	0.339±0.015	0.075±0.004	0.149±0.007	1.269±0.06	未检出	0.036±0.002	0.865±0.033	0.193±0.009
张家口白蘑	0.074±0.004	0.765±0.035	0.139±0.007	0.205±0.010	0.135±0.007	未检出	未检出	1.982±0.078	0.307±0.012
黑龙江元蘑	0.027±0.001	0.299±0.016	0.005±0.001	0.068±0.003	0.062±0.004	未检出	未检出	0.030±0.001	0.037±0.002
唐山迁西栗蘑	0.117±0.007	0.083±0.005	0.065±0.004	0.262±0.014	0.237±0.011	未检出	未检出	0.082±0.004	0.24±0.011
牡丹江榛蘑	0.920±0.045	0.614±0.027	0.027±0.001	1.503±0.055	3.919±0.19	0.364±0.015	0.022±0.002	0.059±0.003	0.118±0.005
长白山玉皇蘑	0.033±0.002	0.315±0.015	0.008±0.001	0.044±0.002	0.096±0.005	未检出	未检出	0.085±0.003	0.034±0.003
东北榛蘑	0.138±0.006	0.099±0.004	0.010±0.001	1.046±0.045	0.529±0.026	0.298±0.012	未检出	0.022±0.001	0.128±0.005
吉林松蘑	0.800±0.035	0.362±0.015	0.073±0.007	0.197±0.010	2.382±0.12	1.252±0.055	0.036±0.003	0.790±0.038	0.216±0.012
五台山台蘑	0.087±0.005	0.144±0.007	0.008±0.001	0.377±0.018	0.333±0.006	0.251±0.012	未检出	0.087±0.007	0.101±0.005
菇水皮蘑菇	0.545±0.028	1.334±0.048	0.298±0.012	0.291±0.015	0.185±0.003	0.213±0.011	未检出	0.573±0.065	0.504±0.025

实验检测的多元素首先参考 GB 2762—2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》中包括的 Pb、As、Hg、Cd、Cr、Ni、Sn 7 种元素, 另外选取了 2 种人体必需微量元素 Se 和 Mo 作为目标元素。在 GB 2762—2017 中对食用菌及其制品的限量要求为 Pb 1.0 mg/kg、Cd (香菇和姬松茸除外) 0.2 mg/kg、Hg 0.1 mg/kg、As 0.5 mg/kg (均为未折算水分前), Cr、Ni、Sn 无食用菌类限量。经逐一对比, 11 种野生蘑菇中, Pb、Hg 含量无显著异常, 牡丹江榛蘑和菇水皮蘑菇 Cd 含量较高, 东北猴头菇、张家口白蘑、牡丹江榛蘑、菇水皮蘑菇 As 含量较高, 由于实验采用干制食用菌, 按约 90% 折算水分与 GB 2762—2017 对比均未超过 Cd、As 限量; 另外长白山松蘑、牡丹江榛蘑、东北榛蘑中 Cr

含量以及吉林松蘑的 Ni 含量明显高于其他蘑菇; Sn 在 11 种蘑菇中含量均较低。虽然 Cd、As、Cr、Ni 等元素没有超过标准限量或无限量, 但此 4 种均为重金属元素, 在人体中可产富集效应, 长期食用仍有潜在食用风险, 同时, 蘑菇中重金属含量与其生长土壤环境及其本身的富集能力有很大关系, 提示可在后续研究中可重点关注这几类蘑菇的土壤和生长富集作用的影响; 从微量元素 Se 和 Mo 看, 11 种蘑菇 Mo 含量无显著高值, 而长白山松蘑、张家口白口蘑 Se 含量均较高, 对人体微量元素 Se 的补充一定食用价值。

由于 As 和 Se 在自然界中有不同的形态, 而形态直接与其毒性和营养吸收相关, 如有机 As 类砷胆碱、砷甜菜碱

等没有毒副作用, 而无机 As 的毒性却较大; 有机 Se 的安全性高, 易被身体吸收利用, 而无机 Se 有一定毒性, 且生物利用率较低。因此, 实验在多种元素检测的基础上, 进一步对 As、Se 含量较高的几种蘑菇进行形态分析, 进一步了解野生蘑菇中元素的分布特性。

2.2 无机 As 和无机 Se 形态分析的结果

2.2.1 无机 As 形态分析

实验选取总砷含量在 0.5 mg/kg 以上的蘑菇样品, 对其 As(III)和 As(V)无机 As 形态化合物进行定量测定(结果以 As 计), 探讨不同品种蘑菇中无机 As 含量与总砷的占比情况。

(1)前处理条件的确定

实验根据文献[18], 采用加热提取的方式对样品进行前处理, 提取剂是前处理过程中制约方法准确性比较关键的因素, 常用的无机 As 提取剂有水、有机溶剂和低浓度酸, 本实验采用纯水、20%甲醇溶液、2%稀硝酸进行比较实验, 由于 As(III)和 As(V)都是水溶性, 用标准溶液添加回收率查看提取效果比较性较差, 所以采用无机 As 与总砷含量

比的结果来查看提取效果, 结果见表 6。结果表明, 稀硝酸的提取效果优于纯水和 20%甲醇溶液的提取效果。在此基础上, 进一步对酸溶液的浓度进行考察, 以东北猴头菇为基质, 考察 0.51%~8.00%硝酸溶液的提取效果, 结果表明随着酸浓度的增加, 无机 As 含量逐渐增大, 浓度增加至 2%后增大趋势不明显, 考虑到试剂和色谱柱的损耗, 最终选择 5%硝酸为提取液。

(2)色谱条件的确定

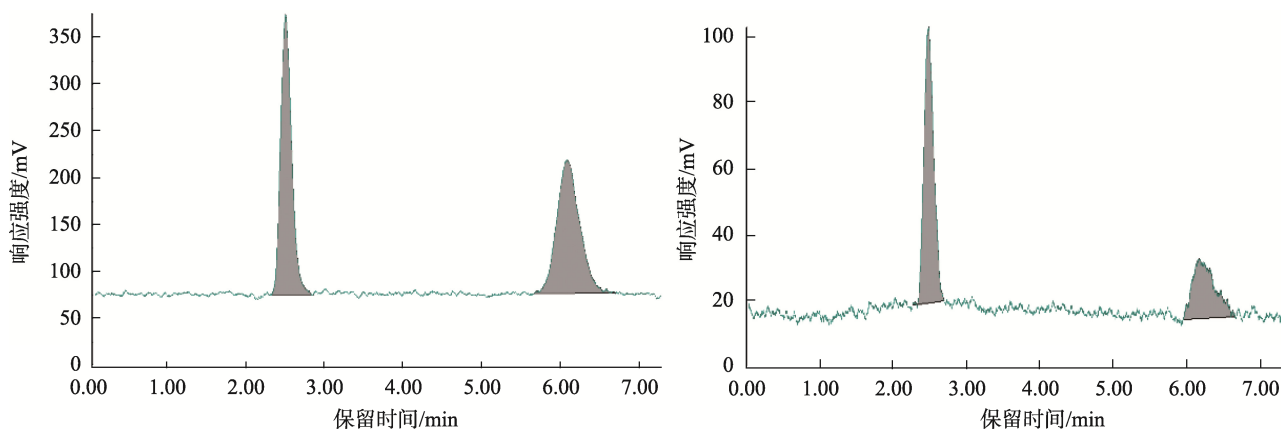
实验根据文献报道^[19], 选用 PRP-X100 (250 mm×4.1 mm, 10 μm)色谱柱、15 mmol/L 磷酸二氢铵溶液(pH 6.0)为流动相作为液相分离条件。在此条件下, As(III)和 As(V)两种形态化合物可以完全分离, 标准溶液和样品溶液的图谱如图 1。

(3)原子荧光光谱仪条件优化

对原子荧光的检测条件进行优化, 砷生成砷氢化物在原子荧光检测过程中是重要的反应, 直接影响结果的准确性和稳定性, 所以实验考察氢化反应的关键试剂-还原剂浓度对结果的影响, 考察硼氢化钾质量浓度在 10、15、20、25 g/L 的测定效果。结果见图 2。

表 6 不同提取液的对无机砷的提取效果($n=3$)
Table 6 Effects of different extracts on inorganic arsenic ($n=3$)

样品	总砷含量/(mg/kg)	[无机砷含量/(mg/kg)]/无机砷占总砷比例/%		
		纯水提取液	20%甲醇提取液	2%稀硝酸提取液
东北猴头菇	0.82±0.05	0.56/68.30	0.70/85.40	0.73/89.00
张家口白蘑	0.76±0.03	0.20/26.30	0.19/25.00	0.23/30.30
牡丹江榛蘑	0.61±0.03	0.20/32.80	0.17/27.90	0.21/34.40
菇水皮蘑菇	1.33±0.07	0.11/8.27	0.18/13.50	0.20/15.00



注: 每个图中, 左峰代表 As(III), 右峰代表 As(V)。

图 1 As(III)和 As(V)标准溶液分离图谱(左)和样品分离图谱(右)

Fig.1 Standard solution separation (left) and sample separation (right) of As (III) and As (V)

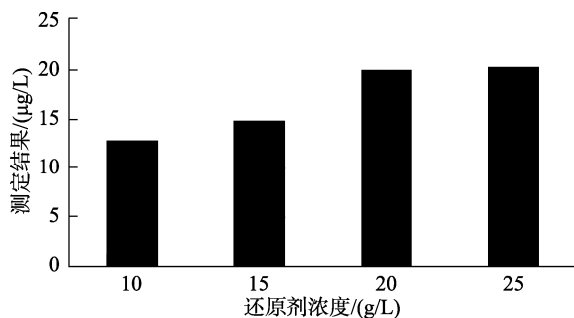


图 2 硼氢化钾浓度对原子荧光光谱法测定结果的影响
Fig.2 Effects of potassium borohydride concentration on the results of AFS

表 7 样品中无机砷测定结果($n=3$)

Table 7 Determination results of inorganic arsenic in samples ($n=3$)

样品	无机 As 含量/(mg/kg)	无机 As 加标回收率/%	无机 As 占比总砷百分比/%
东北猴头菇	0.78±0.03	97.8	95.0
张家口白口蘑	0.24±0.01	95.2	30.4
牡丹江榛蘑一号	0.23±0.02	98.7	38.3
菇水皮蘑菇	0.20±0.01	101.6	14.7

由表 7 结果可以看出,东北猴头菇的无机 As 含量和占比都是最高,菇水皮蘑菇总砷含量虽然较高,但是无机 As 含量及占比却相对较低。总砷包括无机 As 和有机 As,其中无机 As 如三氧化二砷俗称砒霜毒性很强,而有机 As 的毒性极低,所以检测食品中无机 As 含量更能反映其食用安全性。目前,我国即将发布的新版 GB 2762—2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》(现为征求意见稿)与现版本相比,将原有食用菌及其制品的总砷限量 0.5 mg/kg 改为无机 As 限量 0.5~0.8 mg/kg(视不同品种菌类),在总砷含量超过无机 As 限量时,要根据无机 As 含量来判断产品是否符合标准要求。本实验所检测的 4 种蘑菇中,东北猴头菇无机 As 检测结果超过了 0.5 mg/kg,提示有潜在食用风险,而其他 3 种蘑菇,虽然总砷含量偏高,但无机 As 含量占比相对较低,食用风险较低,同时,实验中提供的蘑菇无机 As 与总砷的占比,也为菌类食品的食用分析和监管提供了数据支撑。

2.2.2 无机 Se 形态分析

实验选取 2 种总硒含量较高的蘑菇样品(长白山松蘑、张家口白口蘑),对其 Se(IV)和 Se(VI)无机 Se 形态化合物进行定量测定(结果以 Se 计),探讨不同品种蘑菇中无机 Se 含量与总硒的占比情况。

(1)样品前处理条件的优化

由于实验对无机 Se 进行提取,无机 Se 在水中有良好的溶解性,故主要考察了纯水和 1%硝酸作为提取试剂的提取效果。结果表明,用纯水和 1%硝酸溶液提取均可将

结果表明,随着硼氢化钾浓度的增加,砷的信号值增加,As 含量测定结果也随之增高。分析原因是硼氢化钾与酸反应后形成氢环境是形成砷化物的关键条件,硼氢化钾浓度偏低,影响样品中氢化物生成效率,随着硼氢化钾浓度的升高,氢提供量更充分,氢化物生成率提高进而测定结果升高。考虑结果的准确性和试剂的消耗性,使用 20 g/L 硼氢化钾为还原剂。

(4)样品测定结果

按照优化的条件对 4 种蘑菇的无机 As 进行检测,标准曲线质量浓度范围(以 As 计)为: 0~100 μg/L,以 As(III)和 As(V)总量为无机 As 总含量,并做加标回收实验,具体结果如表 7。

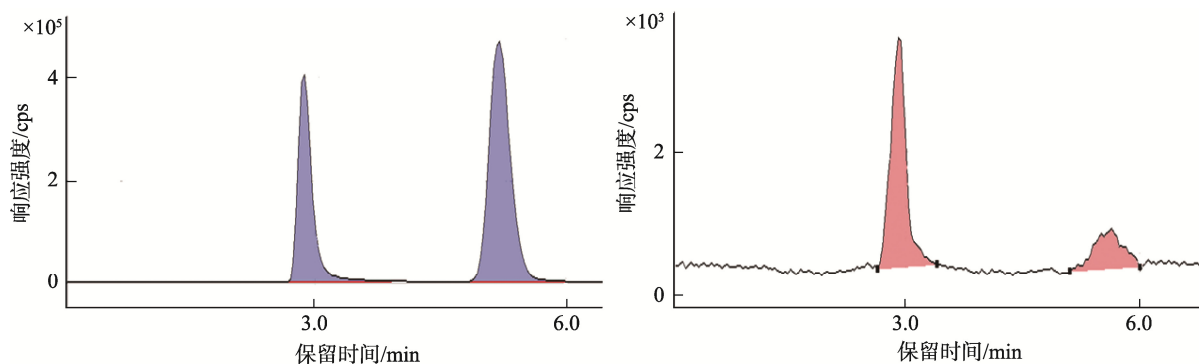
Se(IV)和 Se(VI) 2 种 Se 形态化合物提取出,提取回收率分别为 96.5%和 97.8%,考虑到操作的便捷性,确定以纯水为提取试剂。确定提取液后,考察超声提取温度和时间对提取率的影响,实验表明,温度对提取效率的影响不明显,从室温至 60 °C提取效率稍有增加,考虑超声温度的控制,选取 45 °C提取温度,而随着提取时间的增加,提取效率逐步增大,待提取时间至 40 min 后,提取效率增大趋势放缓,60~80 min 增大不明显,考虑到实验效率,最终选取 45 °C 超声 60 min 为提取条件。

(2)色谱条件优化

本实验根据文献报道^[20],选用 10 mmol/L 柠檬酸溶液为流动相,通过优化柠檬酸溶液的 pH 来确定最佳色谱分离条件。10 mmol/L 柠檬酸溶液 pH 较低,直接作为流动相,Se(IV)会在 8 min 左右出峰,但 Se(VI)观测至 20 min 也未见出峰。为了使得 Se(IV)和 Se(VI) 2 种 Se 形态化合物能够合理出峰且取得较好的分离度,以 10 mmol/L 柠檬酸溶液 pH 4.5、5.0、5.5、6.0 进行色谱分离条件的摸索,最终发现在 pH 5.5 时,Se(IV)和 Se(VI) 2 种 Se 形态化合物可以完全分离,出峰时间分别是 2.9 min 和 5.5 min,标准溶液和样品如图 3。

(3)样品测定结果

按照优化的条件对 2 种蘑菇的无机 Se 进行检测,标准曲线浓度范围(以 Se 计)为 0~50 μg/L,以 Se(IV)和 Se(VI)总量为无机 Se 总含量,并作加标回收实验,具体结果如表 8。



注: 注: 每个图中, 左峰代表 Se(IV), 右峰代表 Se(VI)。

图 3 Se(IV)和 Se(VI)标准溶液分离图谱(左)和样品分离图谱(右)

Fig.3 Standard solution separation (left) and sample separation (right) of Se(IV)和 Se(VI)

表 8 样品中无机硒测定结果($n=3$)
Table 8 Determination results of inorganic selenium in samples ($n=3$)

样品	无机 Se 含量/(mg/kg)	无机 Se 加标回收率%	无机 Se 占总硒比例%
长白山松蘑	0.140±0.010	98.5	16.30
张家口白蘑	0.085±0.003	95.7	4.25

Se 在自然界的存在方式分为无机 Se 和有机 Se 2 种, 2 种蘑菇的无机 Se 占总硒比例分别为 16.3% 和 4.25%, 即蘑菇中有少部分是无机 Se, 其余大部分是有机 Se。无机 Se 的毒性较大, 如果在人体局部蓄积过量, 会对人体造成伤害; 而与无机 Se 相比, 有机 Se 更易于被人体吸收, 生物安全性更高, 目前我国对食品中 Se 并无相应的限量参考值, 但是鉴于无机 Se 和有机 Se 的生理学差异, 测定蘑菇中无机 Se 及其总硒占比, 对蘑菇的食用营养价值分析具有重要的现实意义。

3 结 论

本研究采用微波消解-电感耦合等离子体质谱法对我国不同区域代表性可食用野生蘑菇的多种元素进行分析, 针对砷、硒含量较高的样品, 采用高效液相色谱-原子荧光光谱法/电感耦合等离子体质谱法进行砷、硒元素形态分析, 对前处理条件和检测条件进行研究和优化, 并对结果进行分析比较。其中, 采用微波消解-电感耦合等离子体质谱法能够高效、快捷、准确地测定野生蘑菇中多种元素的含量, 通过优化前处理条件和检测条件, 采用高效液相色谱-原子荧光光谱法/电感耦合等离子体质谱法能够准确分析野生蘑菇中无机砷和无机硒含量, 方法前处理简便、灵敏度高、干扰小、精密度高。实验结果表明, 所关注的 9 种重金属元素中 Cd、As、Cr、Ni 在部分蘑菇品种中含量较高, 无机 As 在东北猴头菇中占比 95%, 在其他几种蘑菇中占比为 14.7%~38.3%, 无机 Se 在蘑菇中占比为 4.25%~16.30%。本实验方法适合于分析野生蘑菇中多种元素含量

及 As、Se 形态, 为野生蘑菇食用安全检测和科学评价提供了技术支持和数据支撑。

参考文献

- [1] BOURN D, PRESCOTT J. A comparison of the nutritional value, sensory qualities, and food safety of organically and conventionally produced foods [J]. *Crit Rev Food Technol*, 2002, 42(1): 1-34.
- [2] ROTOLA-PUKKILA M, YANG B, HOPIA A. The effect of cooking on umami compounds in wild and cultivated mushrooms [J]. *Food Chem*, 2019, 278: 56-66.
- [3] ZHANG J, LI Y, ZHOU T, *et al*. Bioactivities and health benefits of mushrooms mainly from China [J]. *Molecules*, 2016, 21(7): 938-954.
- [4] 于传宗, 郝丽珍, 庞杰, 等. 我国北方三省(区)几种常见野生食用菌营养成分分析[J]. *食品工业科技*, 2018, 39(2): 308-313.
YU CZ, HAO LZ, PANG J. Analysis of nutrient composition of several common wild edible fungi in three provinces of north China [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2018, 39(2): 308-313.
- [5] 常惟丹, 鲍长俊, 李笑, 等. 食用菌对汞、砷的富集研究进展[J]. *食品工业科技*, 2017, 38(9): 374-380.
CHANG WD, BAO CJ, LI X, *et al*. Research progress in the enrichment of mercury and arsenic by edible fungi [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2017, 38(9): 374-380.
- [6] 庄永亮, 肖俊江, 孙丽平, 等. 食用菌对镉、铅、汞、砷生物富集状况研究进展[J]. *食品科学技术学报*, 2019, 37(3): 19-32.
ZHUANG YL, XIAO JJ, SUN LP, *et al*. Research progress on bioaccumulation of cadmium, lead, mercury, and arsenic by edible mushroom [J]. *J Food Sci Technol*, 2019, 37(3): 19-32.
- [7] MELGAR M, ALONSO JMA. Total contents of arsenic and associated health risks in edible mushrooms, mushroom supplements and growth substrates from galicia (NW Spain) [J]. *Food Chem Toxicol*, 2014. DOI:

- 10.1016/j.fct.2014.08.003
- [8] 邹敏, 段建坤, 周毅, 等. 食品中重金属检测及样品前处理方法综述[J]. 现代食品, 2019, (6): 167-171.
ZOU M, DUAN JK, ZHOU Y, *et al.* Review of detection of heavy metal and sample pretreatment methods in food [J]. Mod Food, 2019, (6): 167-171.
- [9] 邱玲, 唐海佳. 浅析食品检测分析中仪器分析法的应用[J]. 食品安全导刊, 2018, (27): 150.
QIU L, TANG HJ. Analysis on the application of instrumental analysis in food testing and analysis [J]. Chin Food Saf Magz, 2018, (27): 150.
- [10] 张风海. 食品中重金属污染及其检测技术[J]. 食品安全导刊, 2016, (36): 117.
ZHANG FH. Heavy metal pollution in food and its detection technology [J]. Chin Food Saf Magz, 2016, (36): 117.
- [11] 廖红梅, 覃然, 陈璐, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定葡萄酒中 32 种元素的含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(12): 4899-4903.
LIAO HM, QIN R, CHEN L, *et al.* Determination of 32 kinds of elements in wine by inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2016, 7(12): 4899-4903.
- [12] 王纪华, 马智宏, 韩平. 重金属检测技术研究与应用[J]. 北京工商大学学报(自然科学版), 2012, 30(5): 23-25.
WANG JH, MA ZH, HAN P. Review on detection methods of heavy metals [J]. Beijing Technol Busin Univ (Nat Sci Ed), 2012, 30(5): 23-25.
- [13] 陈会明, 罗小龙. 原子发射光谱法简述[J]. 环境与发展, 2017, 29(8): 105-106.
CHEN HM, LUO XL. Brief introduction of atomic emission spectrometry [J]. Environ Dev, 2017, 29(8): 105-106.
- [14] 谭秀慧, 朱晓华, 杨洪生, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定水产品中铬、铜、锌、砷、镉、铅的含量[J]. 理化检验(化学分册), 2018, 54(1): 82-85.
TAN XH, ZHU XH, YANG HS, *et al.* ICP-MS determination of chromium, copper, zinc, arsenic, cadmium and lead in aquatic products [J]. Phys Test Chem Anal Part B, 2018, 54(1): 82-85.
- [15] 李洁傲, 赵月然, 李军, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定海参中 17 种金属元素的含量[J]. 理化检验(化学分册), 2016, 52(9): 1108-1111.
LI JAO, ZHAO YR, LI J, *et al.* ICP-MS determination of 17 metal elements in sea cucumber [J]. Phys Test Chem Anal Part B, 2016, 52(9): 1108-1111.
- [16] GEZER K, KAYGUSUZ O, EYUPOGLU V, *et al.* Determination by icp/ms of trace metal content in ten edible wild mushrooms from turkey [J]. Oxid Commun, 2015, 38(1): 398-407.
- [17] FALANDYSZ J, DRYZATOWSKA A, SABA M, *et al.* Mercury in the fairy-ring of *Gymnopus erythropus* (pers.) and *Marasmius dryophilus* (bull.) p. karst. mushrooms from the gongga mountain, eastern Tibetan Plateau [J]. Ecotoxicol Environ Saf, 2014, 104: 18-22.
- [18] HUANG Q, LIU X, ZHANG Q, *et al.* Application of ICP-MS and AFS to detecting heavy metals in phosphorus fertilizers [J]. Spec Spectr Anal, 2014, 34(5): 1403-1406.
- [19] 朱亚萍, 徐军玲. 微波消解-氢化物原子荧光光谱法测定大米中的总砷[J]. 粮食与食品工业, 2021, 28(2): 5.
ZHU YP, XU JL. Determination of total arsenic in rice by microwave digestion hydride generation atomic fluorescence spectrometry [J]. Grain Food Ind, 2021, 28(2): 5.
- [20] 陆奕娜, 张林田, 魏建华, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法同时测定食品中 7 种硒形态[J]. 分析科学学报, 2020, 37(1): 69-74.
LU YN, ZHANG LT, WEI JH, *et al.* Simultaneous determination of seven selenium species in food by high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. J Anal Sci, 2020, 37(1): 69-74.

(责任编辑: 于梦娇 张晓寒)

作者简介



解楠, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: xienan@sqi.org.cn

更正说明

《食品安全质量检测学报》于 12 卷 23 期发表的论文《液液萃取与顶空固相微萃取结合气相色谱-质谱法分析金种子馥合香白酒香气成分的比较》增加基金项目:

基金项目: 四川省重点研发计划项目(2018SZ0360)、宜宾职业技术学院院级科研项目(ZRKY21YB-11、ybzysc20-17)

Fund: Supported by Key Research and Development Program of Sichuan Province (2018SZ0360), and the Yibin Vocational and Technical College Scientific Research Project (ZRKY21YB-11, ybzysc20-17)

特此声明