

实验技术与方法

直接测汞仪测定食品中的总汞

刘丽萍¹ 张妮娜¹ 李筱薇² 吕超¹ 毛红¹

(11 北京市疾病预防控制中心, 北京 100013;

21 中国疾病预防控制中心营养与食品安全所, 北京 100021)

摘要:目的 建立食品中总汞的测定方法。方法 对不同类型的食品和膳食样品(主要是谷类、奶粉、鱼类、蔬菜水果等)进行了汞含量的分析测定。采用直接测汞仪,样品无需任何消解,无论固体样品还是液体样品均可用汞原子蒸气在 2531.65 nm 处的共振线具有强烈的特征吸收进行测定。结果 本方法线性范围: 0~1 mg/kg 检出限为 0.008 ng 相关系数(r)优于 0.9990, 相对标准偏差(RSD)均在 51% 以内。测定美国 NIST 标准物质牡蛎粉(oyster tissue NBS 1566)、菠菜粉(spinach NBS 1570)和国家标准参考物质鱼肉(GBW 10029), 测定值均在标准值范围内。采用本方法两次参加 FAPAS 国际比对, 测定结果的 Z 评分均在 0.5 之内。结论 本方法灵敏度高、简便、快速、准确, 便于推广, 适用于各类食品中总汞的测定。

关键词:汞; 直接测汞仪; 原子吸收光谱; 食品

中图分类号: O6141.243 O4331.51 **文献标识码:** A **文章编号:** 100428456(2010)0120019205

Determination of Total Mercury in Food with Direct Mercury Analyzer

LU Liping ZHANG Niina LI Xiaowei LI Bao MAO Hong

(Beijing Center for Disease Control and Prevention, Beijing 100013, China)

Abstract Objective To establish a simple sensitive and accurate method for the determination of total mercury in food and dietary samples (mainly cereals, milk powder, fishes, vegetables and fruits). Method Direct Mercury Analyzer was applied. The vapor of solid or liquid sample could be analyzed directly at 2531.65 nm without any digestion procedures. Results The linear range of this method was 0~1 mg/kg. The detection limit was 0.008 ng. The linear correlation factor (r) was higher than 0.9990, and the relative standard deviation (RSD) was less than 51%. The results of determining American NIST reference materials oyster tissue (NBS 1566) and spinach (NBS 1570), and that of our national reference material fish meat (GBW 10029), were all in the scope of standard values. The Z scores of the results were lower than 0.5 in the FAPAS international proficiency test. Conclusion The method is simple, rapid, sensitive and accurate, and is applicable for the demand of analysing total mercury in food and dietary samples.

Key words Mercury; Direct Mercury Analyzer; Atomic Absorption Spectrometry; Foods

汞及其化合物属于剧毒物质,在人体内具有相当高的蓄积毒性,主要表现在对神经系统和肾脏产生不可逆的损害^[1],一旦汞被生物体吸收,就会对健康造成极大威胁。1956年日本的水俣病因甲基汞中毒引发的水污染事件,中毒者 283 人,死亡 60 人,是全世界最惨痛的环境污染教训之一。为此,世界各国都制定了汞含量的标准。我国在食品污染物限量标准(GB 2762) 2005)中,规定了食品中汞的限量指标,GB/T 5009.17) 2003 推荐了食品中总汞的测定方法。

汞的测定方法一直是分析学者探索的重点,目

前测定食品中汞常用的方法有分光光度法、原子吸收法、原子荧光法、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)、动力学光度法等^[2-4]。这些方法均需要进行样品前处理,由于汞沸点低,极易挥发,测定食品等固体样品中的汞含量,前处理成为测定方法的最大障碍。在传统方法的消解过程中可能会损失一部分汞元素,给总汞的测定带来一定的误差。DMA 80 自动测汞仪将样品处理装置和原子吸收光谱集于一身,它能直接测定固体或液体样品中的汞含量,与传统方法相比,具有取样量少、灵敏度高、精密度好、准确度高、简单快速,无需进行样品前处理、无试剂污染等优点^[5-6]。本文采用直接测汞仪测定食品、膳食样品中总汞的含量,优化了仪器条件,进行了检出限、精密度和准确性等方法学研究。结果表明,此方

收稿日期: 2009206221

作者简介: 刘丽萍 女 主任技师 研究方向为理化检验 E-mail: lp9312@yahoo.com.cn

法适用于食品样品中总汞含量的测定。

1 实验部分

1.1 方法原理

汞原子蒸气对波长 253165 nm 的共振线具有强烈的特征吸收,并遵循朗伯比尔定律。将称好的样品放入样品舟内,仪器将样品自动送进热解炉。经加热,样品干燥后被高温氧化分解;分解产物经过催化管(该石英管尾部装有催化剂将硫化物、酸性卤化物及硝化物吸附,并将汞还原),催化还原后的分解产物进入金汞齐化器,对汞元素进行选择性的吸附;然后对汞齐化器进行迅速加热,使其吸附的汞释放出来,汞蒸气随载气通过吸收池,在 253165 nm 处测量吸收(峰高或峰面积),最后计算出汞的含量。

1.2 仪器与主要试剂

DMA80 直接测汞仪(意大利 Milestone 公司),电子天平(pL2032C,梅特勒)。

硝酸,保证试剂;汞标准贮备溶液 [$Q(Hg) = 1100 \text{ mg/ml}$],购于国家标准物质中心。

1.3 实验方法

1.3.1 标准系列的配制 吸取一定量的汞标准贮备溶液,用 1% 硝酸逐级稀释成 110 Lg/ml 标准使用溶液。分别吸取一定量 110 Lg/ml 的汞标准使用液,用 1% 硝酸配置成汞浓度分别为 0.015、11Q、51Q、101Q、301Q、501Q、1001Q、2001Q ng/ml 的标准系列溶液。

1.3.2 仪器参考条件 干燥温度 200 e,干燥时间 60 s;催化温度 650 e,催化时间 60 s;分解温度 650 e,分解时间 120 s;歧化温度 900 e,歧化时间 12 s;信号采集时间 30 s;清洗时间 60 s。

2 结果

2.1 方法的线性范围及检出限

仪器可自动切换,选择适宜的曲线工作范围,一般低浓度范围为 0~20 ng,高浓度范围为 20~1000 ng。汞蒸气先是被带过一个长通道的吸收池,然后是一个短通道池。同量的汞用不同的灵敏度测量两次,测定范围为 0~1000 ng。一般的食品样品选用 0~20 ng 低浓度范围测定,高含量的样品选用 0~100 ng 范围测定,不同浓度范围内标准曲线的线性相关系数 r 均优于 0.9990。标准系列进样量一般为 100 L。表 1 是不同浓度的 4 条工作曲线的相关系数测定值。

以 1% 硝酸为空白,进行 13 次空白分析,以 3 倍的空白相对标准偏差计算仪器的检出限,本方法检出限为 0.008 ng。

表 1 不同浓度汞的标准系列的相关系数

		汞的标准系列浓度 (ng/ml)					r
0	0.02	0.05	0.10	0.20	0.50	1.0	0.9998
0	0.10	0.50	1.0	5.0	10.0	20.0	0.9997
0	1.0	5.0	10.0	30.0	50.0	80.0	0.9991
0	10.0	30.0	50.0	70.0	100.0	200.0	0.9992

2.2 方法的精密度

以精密度考察方法的重现性,选择不同类型的样品,固体粉末样品测定 8 次,粘稠样品测定 7 次,计算样品中汞含量的相对标准偏差。结果表明,无论是不同类型固体样品还是粘稠样品,测定结果的相对标准偏差(RSD)均小于 510%。测定结果见表 2 和表 3。

2.3 标准物质测定

方法的准确性一般采用加标回收试验和测定标准参考物质来考察,由于本方法采用直接测汞仪测定总汞,样品送进热分解炉,经加热,样品先干燥后被热分解,无需样品前处理,采用加标回收试验不利于真正反映方法的准确度。相对而言,采用测定标准参考物质的方法能更好地反映方法的准确度。因此,选用美国 NIST 标准物质和中国计量科学研究院的不同基质的标准参考物质对方法进行评价。结果表明,标准参考物质中总汞的测定值均在标准值范围内,说明方法比较准确可靠,结果见表 4。

2.4 与原子荧光方法比较

采用微波消解处理蟹肉样品,用国家标准方法 GB/T 5009.117-2003 中原子荧光法测定总汞含量,与直接测汞仪测定结果相比,对两种方法的测定结果进行统计学处理,配对 t 检验,结果 $P > 0.105$ 说明两种测定方法的测得值差异无统计学意义,结果见表 5。

2.5 FAPAS 国际比对

2007 年 10 月本法参加英国 FAPAS Proficiency Test 0791 国际比对考核,对蟹肉罐头样品(Canned Crab Meat Test material)中的总汞进行测定,实验室编号为 33 考核成绩 Z 评分为 0.15。2009 年初参加英国 FAPAS Proficiency Test 07115 国际比对考核,对鱼罐头样品(Canned Fish Test material)中的总汞进行测定,实验室编号为 36 考核成绩 Z 评分为 0.14。进一步验证了该方法的准确性,结果见图 1 和图 2。

2.6 样品测定

采用本方法测定了大量的食品及膳食样品,实验结果表明,一般的食品样品中汞的含量均较低,在水产品中汞的含量较高。2007 年中国膳食调查的 12 个省市中除 1 个沿海城市外,其他省市中谷类、豆类、薯类、乳类、蛋类、蔬菜、水果、糖类、饮料、酒类

表 2 固体粉末样品精密度测定结果 (n=8)

样品名称	汞浓度 (Lg/kg)						平均值 (Lg/kg)		RSD (%)	
鱼肉粉	83912	8511 1	8451 7	8461 0	8471 6	8491 2	8271 3	8571 4	84514	11 1
蟹肉粉	26216	2611 8	2581 8	2681 3	2601 6	2691 1	2631 7	2621 9	26315	11 4
牡蛎粉	4711	461 8	511 1	501 0	481 6	471 2	481 0	491 5	4815	31 2
贻贝	2719	281 8	301 8	291 5	281 1	301 4	291 7	281 5	2912	31 7
菠菜粉	2519	261 2	261 7	261 1	251 9	261 9	271 3	261 3	2614	11 9
豆类	1218	121 2	131 1	121 5	121 4	131 2	121 3	131 4	1217	31 6
谷物	1019	121 7	121 2	111 4	111 8	121 0	121 1	111 3	1118	41 9
鸡肉	21 61	2165	21 91	21 73	2147	21 69	21 58	21 19	2168	51 0

表 3 粘稠样品精密度测定结果 (n=7)

样品名称	汞浓度 (Lg/kg)						平均值 (Lg/kg)		RSD (%)
蟹肉	1031 4	971 5	1081 9	1001 9	1041 5	941 9	991 7	10114	41 6
水产类 (膳食)	411 6	391 8	421 7	431 1	391 4	401 0	411 5	4112	31 5
蛋类 (膳食)	351 6	371 1	371 2	381 8	391 0	351 3	361 8	3711	31 8
带鱼	231 6	231 5	241 3	221 4	211 3	211 7	221 9	2218	41 7
鱼肉	181 5	181 1	181 7	181 5	171 4	171 1	181 2	1810	31 4
蔬菜	121 8	131 3	141 1	121 9	121 3	141 0	131 4	1313	41 9
鲫鱼	101 1	101 2	101 7	9187	91 99	101 5	91 93	1012	31 1

表 4 标准物质的测定 (mg/kg)

标准参考物名称	标准值	测定值
GBW 10018 鸡肉	01 0036 ? 01 0015	01 0028 ? 01 0006 (n= 11)
NBS 1566 牡蛎粉 Oyster tissue	01 057 ? 01 015	01 048 ? 01 004 (n= 11)
NBS 1570 菠菜粉 Spinach	01 030 ? 01 005	01 027 ? 01 002 (n= 11)
GBW 10029 鱼肉	01 85 ? 01 03	01 84 ? 01 02 (n= 7)

表 5 不同方法测定结果的比较 (n=7)

比对方法	汞浓度 (Lg/kg)						平均值 (Lg/kg)		RSD (%)
原子荧光法	1001 3	1041 0	1091 3	1051 3	1101 9	1031 3	981 1	10415	41 4
直接测汞法	1031 4	971 5	1071 9	1001 9	1041 5	941 5	991 7	10113	41 4

中汞的含量均小于 0101 mg/kg 水产类样品中汞的含量为 0101~ 0106 mg/kg 之间, 其中某沿海城市谷类、豆类、蛋类、蔬菜、肉类中汞的含量略高, 在 0101 ~ 0104 mg/kg 之间, 但均符合食品卫生标准。

3 讨论

3.1.1 称样量

对于未知样品, 可能含有高浓度的汞, 为了避免催化剂的污染, 建议开始使用较小的称样量分析样品, 一般选用 0103~ 0108 g 然后根据测定结果增加称样量; 对于有机成分高的样品, 最大进样量应小于 011g 对于新鲜的或含水分高的食品样品, 可适当增加称样量至 015 g 左右。

3.1.2 干扰效应

汞的特征吸收波长为 253165 nm, 在冷原子吸收条件下, 通常汞的检测干扰很小。但是在检测高

含量汞样品时, 会存在较高的背景或明显的汞记忆效应干扰, 高含量的汞会污染催化剂和金齐化器, 导致后续样品分析时系统中会有残留汞和较高的空白信号, 即记忆效应。因此, 在分析样品时, 通常先分析低浓度的样品, 再分析高含量的样品, 如动物性海产品等; 如不能按照浓度从低到高的顺序分析, 可以在高浓度样品分析后, 进行空白分析来清除系统中残留的汞, 当空白的响应值低于 010003 以下, 才能进行下一个样品的测定, 以减少记忆效应。

3.1.3 样品舟的使用

样品舟有石英舟和镍舟两种, 食品样品一般采用镍舟。对于镍舟使用前于 600 e 马弗炉中灼烧 40 min 分析之前, 先空烧样品舟, 使其空白响应值低于 010003。对于标准系列, 依次按照浓度由低到高的顺序进样; 对于实际样品, 根据样品类型尽量选择先测定含量低的样品, 若分析了高浓度样品后, 要

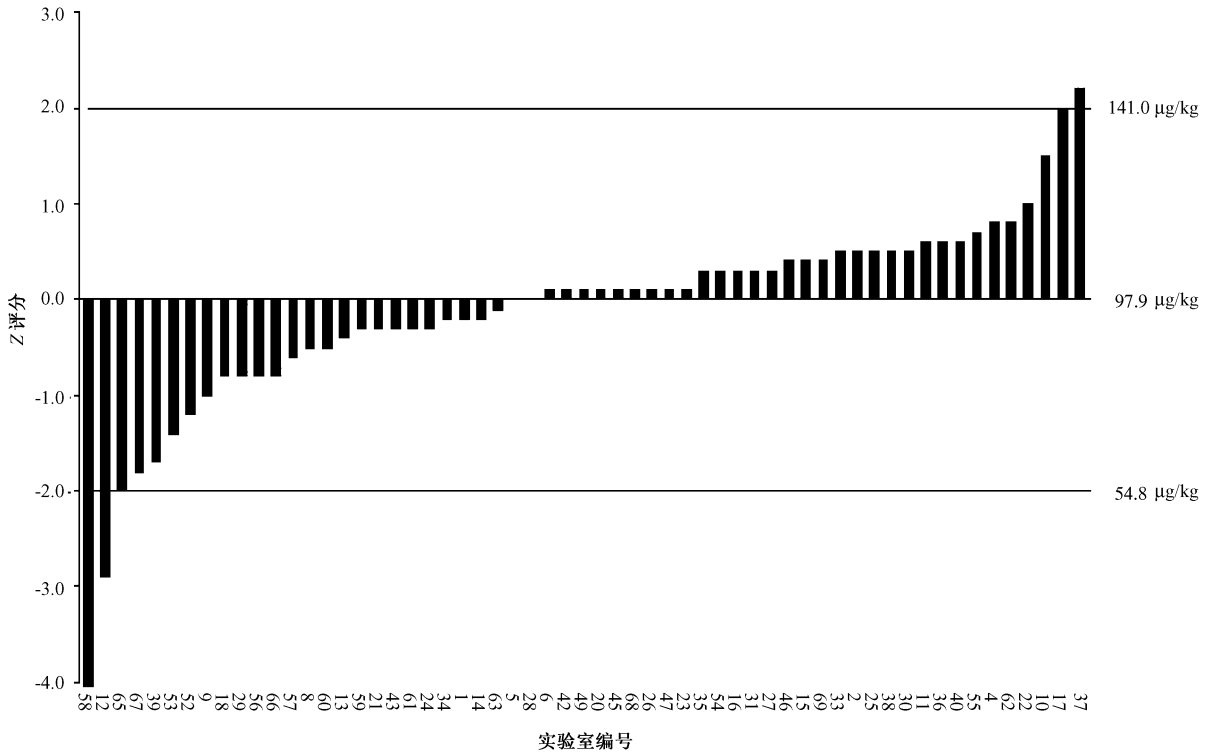


图 1 FAPAS Proficiency Test 0791 蟹肉样品中总汞 Z评分结果 (本实验室编号 33)

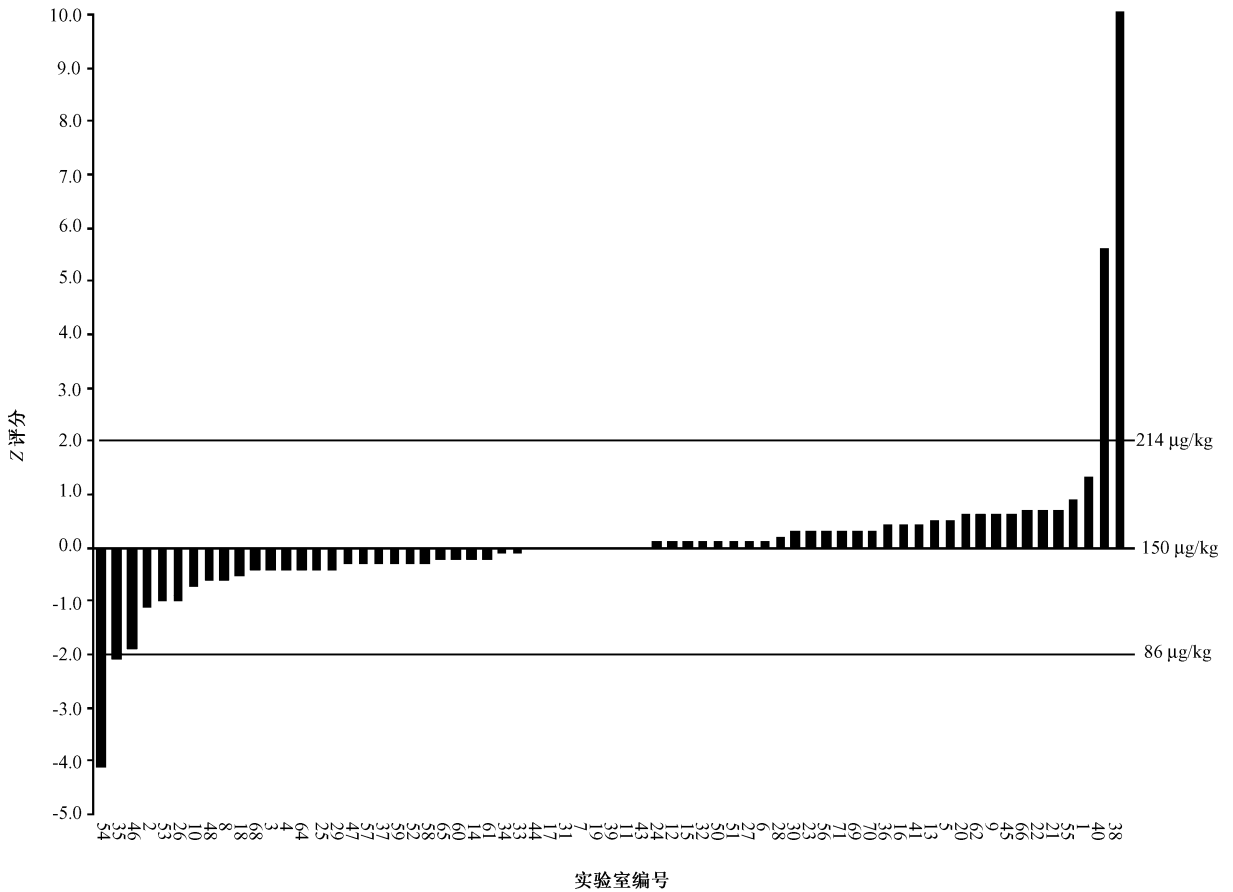


图 2 FAPAS Proficiency Test 07115 鱼样品中总汞 Z评分结果 (本实验室编号 36)

空烧数次样品舟,使其空白响应值低于 0.0003,才能继续使用。对沾上样品灰烬的舟,洗去污垢后再用纯水进行清洗,然后于马弗炉中 600℃ 下灼烧 40 min 方可继续使用。

4 小结

本文建立了直接测汞仪测定食品及膳食样品中总汞的方法,优化了仪器条件,进行了线性范围、检出限、精密度、方法准确度等实验,方法检出限为 0.008 ng,线性范围 0~1000 µg/L,相关系数 r 优于 0.999,相对标准偏差 (RSD) 均在 5% 以内。测定美国 NIST 标准物质 (NBS 1566) Oyster tissue (牡蛎粉)、(NBS1570) Spinach (菠菜粉) 和国家标准参考物质鱼肉 (GBW 10029) 等考察方法的准确性,测定值均在标准值范围内。与原子荧光法比较,测定结果相吻合。本法两次参加 FAPAS 国际比对,

测定结果的 Z 评分均在 0.15 之内。实验表明,此法灵敏度高、简便、快速、准确、便于推广,适用于各类食品中汞的测定。

参考文献

- [1] 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(3): 5352536
- [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): 3462351
- [3] 李松青,张耀亭,陆珩. 国内卫生相关领域中汞测定方法的进展 [J]. 职业与健康, 2004, 20(5): 50251
- [4] 李琳,王淑芳,郑春贤. 海产品中汞的微波消解冷原子吸收测定 [J]. 中国卫生检验杂志, 2007, 17(9): 1615, 1713
- [5] 陈辉,林明珠. DMA80 直接测汞仪测定螺旋藻粉中的总汞 [J]. 现代预防医学, 2007, 34(6): 114421149
- [6] 丁建森,张秋萍,马晓燕. 固液相自动测汞法测定食品中的汞 [J]. 中国卫生检验杂志, 2004, 14(2): 2102211

5 中国食品卫生杂志 6 2010 年征订启事

5 中国食品卫生杂志 6 为中华预防医学系列杂志之一,为中文核心期刊、国家科技部中国科技核心期刊,被中国知网 (CNKI) 全文收录。

所设栏目有: 专家述评、论著、实验技术与方法、监督管理、调查研究、综述、食品中毒、CAC 专栏及法规文件等。通过本刊可以及时掌握食品卫生领域的最新科研动向、食品安全监管、食品安全事故处理以及国内、国际有关食品卫生的政策、法律法规和标准等最新信息。

高质量的论文加急审稿、优先发表。

5 中国食品卫生杂志 6 为双月刊, 96 页, 逢单月末出版, 公开发行。2010 年定价每期 15 元, 全年售价 89 元 (含邮费)。欢迎大家投稿、订阅, 编辑部常年办理过刊邮购。

投稿邮箱: SPW S462@163.com

邮局订阅: 邮发代号: 82-450 刊号: ISSN 1004-8456 CN 11-3156/R

邮购地址: 北京市宣武区南纬路 29 号 462 室 5 中国食品卫生杂志 6 编辑部

邮编: 100050 电话/传真: (010) 83132658 联系人: 姜人怡

银行汇款: 工商银行北京潘家园支行 账号: 0200022709008904285

户名: 中国疾病预防控制中心营养与食品安全所 请注明 / 5 中国食品卫生杂志 6 邮购款 0