

4 讨论

奇异变形杆菌是食物中毒常见的变形杆菌之一,由于该菌为条件致病菌,必须在一定的感染剂量下,才能引起临床感染。这起食物中毒的临床症状,流行病学调查及实验诊断资料说明,它是由食用污染的烧鸡引起的。

确认变形杆菌引起的食物中毒,必须有较完整的实验依据。我们首先在2例病人粪便,1例病人呕吐物及吃剩烧鸡样品中检出奇异变形杆菌,对这4株菌进行形态学、培养特征、生理生化的检测,初步认定这起食物中毒是由奇异变形杆菌引起。但由于变形杆菌在自然界分布广,也存在于健康人及动物肠道中,必须对分离的不同来源的菌株做同源性试验。试验证明了这4株不同来源菌株的同源性;同时测定了烧鸡样品,奇异变形杆菌菌数在 1×10^6 CFU/g以上,具备感染致病的剂量;动物试验结果显示,感染菌有一定的毒力,构成对人的感染致病的可能;病人血清抗体滴度测定提示了分离菌与病人血清抗体的同一性;病人恢复期血清抗体滴度测定,提示了分离菌与病人血清抗体的相关性,病人恢复期

血清抗体滴度较疾病早期增长8倍,从而证明此起食物中毒是由奇异变形杆菌引起。从这一起变形杆菌食物中毒病原菌鉴定中,我们认为,对于条件致病菌所致食物中毒的诊断,除流行病学调查,临床表现和检样中的病原菌有代表性外,必须对不同来源的可疑致病菌作生物学同源性试验,如果分离菌生物学特征、生理生化反应不一致,确诊的依据就不够充分。同时要测定致病可疑食物的污染菌污染程度和恢复期病人血清抗体滴度的增长程度。以上实验数据齐全,确认一起食物中毒,尤其是条件致病菌引起的食物中毒,才有充分的科学依据。

参考文献:

- [1] 徐迪诚,蔡妙英主编.革兰氏阴性杆菌新编码鉴定手册[M].哈尔滨:黑龙江科技出版社,1994,147.
- [2] 孟昭赫,主编.食品卫生检验方法注解(微生物部分)[M].北京:人民卫生出版社,1990,167.
- [3] BaLous A. Manual of Clinical Microbiology [M]. 5th ed. Washington D C: Americal Society for Microbiology, 1991, 361.

[收稿日期:2001-09-14]

中图分类号:R15;R117 文献标识码:B 文章编号:1004-8456(2002)02-0015-02

氢化物发生——原子荧光法检测食品包装材料中微量锑

杨 君 张耀庭 李松青

(天津市卫生防病中心,天津 300011)

采用钛白、锑白混合涂搪原料包装以及用聚对苯二甲酸乙二醇树脂为原料包装的食品,容易使食品中的锑的含量偏高,曾发生因饮用了搪瓷容器中的柠檬水而中毒的事件。因此对于包装材料中的锑检验十分必要。锑的传统检验方法是孔雀绿分光光度法,^[1]此方法操作繁琐,灵敏度低,而且需要使用毒性很大的苯进行提取,使该方法难以推广。本文采用氢化物发生——原子荧光技术测定食品包装材料中的微量锑,具有操作简单、快速、精密度好、灵敏度高的优点。方法的最小检出限达 $0.1 \mu\text{g/L}$,是检测微量锑的一种理想的方法。目前该方法在卫生检验中的应用尚少,下面就将其原理、仪器等有关技术指标作一个介绍。

1 材料与方法

1.1 原理 在酸性介质中试样中的锑与硼氢化钾反应生成挥发性锑的氢化物(SbH_3),以氩气为载气,

将氢化物导入电热石英原子化器中原子化,在特制锑空心阴极灯照射下,基态锑原子被激发至高能态,在去活化回到基态时,发射出特征波长的荧光,其荧光强度与锑含量成正比,根据标准系列进行定量。

1.2 仪器 AFS—2202型原子荧光光度计(北京海光仪器公司)。

1.3 试剂 浓盐酸,4%盐酸,4%乙酸,2.0%硼氢化钾、0.5%氢氧化钾混合液,硫脲(20 g/L)、碘化钾(100 g/L)混合液,1.0 $\mu\text{g/mL}$ 锑标准溶液(用国家标准物质BW 3145 100 $\mu\text{g/mL}$ 标准溶液稀释)。本实验所需容器均需用3%(体积分数)硝酸浸泡24 h后洗净晾干,实验用水为蒸馏水经离子交换树脂处理后的去离子水。

1.4 仪器条件 负高压300 V,灯电流60 mA,原子化温度200℃,观测高度8 mm,读数时间10 s。

1.5 试样处理

1.5.1 搪瓷试样 加入沸4%乙酸至距上口边缘1

cm处,加上玻璃盖,在不低于20℃的定温下浸泡24h。

1.5.2 聚对苯二甲酸乙二醇树脂为原料的试样按成型品表面积,以1cm²/2mL4%乙酸溶液浸泡,在60℃下浸泡30min。

1.6 校正曲线的制备 取6个100mL容量瓶,一个作空白,另外5个分别加入1.0μg/mL铈标准溶液0.5、1.0、2.0、4.0、8.0mL,然后加入4mL浓盐酸,8mL硫脲、碘化钾混合溶液并用去离子水稀至刻度,此时各溶液浓度分别为5、10、20、40、80μg/L。用断续流动装置进样,微机自动记录浓度对荧光强度的校正曲线。

1.7 试样测定 取5mL前处理好的溶液加入0.8mL硫脲、碘化钾混合液,0.4mL浓盐酸后定容至10mL,然后同校正曲线相同仪器条件上机,微机自动打印测定结果。

2 结果与讨论

2.1 校正曲线及线性范围 分别选取0~150μg/L的铈浓度测其荧光度,结果表明1~100μg/L之间铈浓度与荧光强度呈很好的线性关系。在日常样品的检测中我们将校正曲线的范围定在0~80μg/L之间,经过连续6次的测定,校正曲线为 $f = 78.4 \times C - 152.6$ (见表1, f 为荧光强度, C 为浓度值)。

表1 6次测试的荧光强度及精密度

浓度 μg/L	平均荧光强度	RSD %
5	280.7	2.1
10	603.5	1.0
20	1301.7	2.6
40	2887.9	1.4
80	6258.2	5.8

2.2 检出限和精密度 将仪器的操作菜单打到统计测量,然后采用10μg/L铈标准溶液测定方法的精密度,经过连续11次的测量,方法的精密度 $RSD = 0.85\%$ 。使用空白溶液测量15次以上自动进行统计测量,并利用上述(2.1)标准系列作一工作曲线,微机自动算出方法的最低检出限为0.1μg/L。

2.3 盐酸浓度的影响 氢化反应易在酸性介质中进行,有文献报道以盐酸为最好,^[2]我们对2%~30%盐酸浓度进行试验,结果表明在4%~20%盐酸浓度范围内,同一标准溶液的荧光强度基本保持在同一水平范围。考虑到实际操作时应尽量减少化学试剂对环境污染,我们将盐酸浓度控制在4%左右。

2.4 硼氢化钾浓度 硼氢化钾做为反应体系中的还原剂,其浓度变化对测定有明显的影

响,硼氢化钾的浓度为1%~3%对测定结果的平均值无影响,超过3%则干扰较严重。加入少量碱能提高氢化反应效率,^[3]所以本文采用2%硼氢化钾和0.5%氢氧化钾混合液,此时干扰最小。

2.5 干扰离子的影响 将有可能形成氢化物的离子标液加入10μg/L的铈标准溶液中进行测定,结果表明Fe、Bi在其浓度<200μg/L时不干扰;Se、As在其浓度<100μg/L时不干扰;Hg<60μg/L时不干扰。

2.6 方法的回收率 将一前处理后的聚对苯二甲酸乙二醇树脂瓶实验试样和一模拟试样(在100mL容量瓶中加入1.0μg/mL铈标准液1.0mL,4mL乙酸溶液,定容至刻度后在60℃下水浴30min。)分别加入3种不同浓度的铈标准溶液测其回收率,回收率在93%~108%之间(见表2)。

表2 试样加标回收率 μg/L

	本底值	加标量	测量值	回收率 %
实际试样	未检出	10	9.6	96.0
	未检出	20	18.9	94.5
	未检出	40	40.7	101.7
模拟试样	10	10	19.3	93.0
	10	20	31.6	108.0
	10	40	47.8	94.5

2.7 对照实验 应用本方法与国标方法(GB 13120—91)对6种天津产聚脂树脂类食品包装材料中的铈进行了对照实验,结果见表3。用配对 t 检验法经统计学处理, $t = 1.7 < t_{0.05,5} = 2.57$,说明两种方法无显著性差别。

表3 对照实验测定结果($n = 6$) μg/L

试样名称	原子荧光法	孔雀绿分光光度法(GB 13120—91)
聚脂瓶	0.018	0.020
聚脂瓶胚	0.027	0.025
聚脂瓶胚	0.028	0.025
聚脂瓶	0.030	0.030
聚脂瓶	0.034	0.030
聚脂瓶	0.022	0.020

2.8 方法的应用 应用本方法检测食品包装材料中的微量元素铈65份,样品均符合国家标准要求。

参考文献:

[1] 杨惠芬,李明元,沈文. 食品卫生理化检验标准手册[M]. 北京:中国标准出版社,1997,760—761.
[2] 黄玉兰,李崇福. 氢化物发生原子吸收测定天然水中的痕量铈[J]. 中国公共卫生,1999,15(2): 95—96.
[3] 马永民,张耀亭. 氢化物原子荧光法测定人体血、尿、发中的痕量铈[J]. 中国公共卫生,2000,16(6): 543—544.

[收稿日期:2001-11-26]