

- [16] 胡建中,王可兴,潘思轶. 高效液相色谱法测定柑橘汁中类胡萝卜素[J]. 食品科学, 2006, 27(12): 634-636.
- [17] 苟锐锋,柴沙驼,高丹,等. 牦牛肉及脂肪中 β -胡萝卜素含量测定[J]. 食品研究与开发, 2014, 35(22): 82-86.
- [18] 罗光宏,王勤,袁小龙,等. RP-HPLC法测定螺旋藻中 β -胡萝卜素的含量[J]. 食品科学, 2013, 34(22): 243-245.
- [19] 宋书锋,张烁,刘艳君,等. 高效液相色谱法测定保健食品中微囊化 β -胡萝卜素[J]. 中华预防医学杂志, 2011, 45(5): 447-448.
- [20] 刘梅芳,李帮锐,刘永康,等. 高效液相色谱法测定保健食品中 β -胡萝卜素[J]. 中国卫生检验杂志, 2013, 23(4): 847-848.
- [21] 韩志辉,许克平. 高效液相色谱法测定复方维生素片中 β -胡萝卜素[J]. 理化检验-化学分册, 2013, 49(4): 411-416.

实验技术与方法

食品及空心胶囊中铬测定的前处理方法的研究

沙博郁¹, 孟亚楠², 孙开奇¹, 薛颖¹

(1. 北京市疾病预防控制中心, 北京 100013; 2. 北京市东城区疾病预防控制中心, 北京 100009)

摘要:目的 探究不同前处理方法对食品及明胶空心胶囊中铬测定结果的影响。方法 采用湿消解法、微波消解法、干灰化法进行样品前处理,石墨炉原子吸收法进行测定。结果 3种前处理方法对标准物质的检测结果除干灰化法奶粉的检测略低外,均在标准值规定的范围内;3种前处理方法对8种样品的检测结果的统计学分析显示,湿消解法与微波消解法之间差异无统计学意义($P > 0.05$),而干灰化法与其他两种消解方法之间差异有统计学意义($P < 0.05$)。结论 本试验所用的3种前处理方法均可用于食品中铬的检测;湿消解法的实用性较强,对于任何基质的样品都可以进行很好的消解;干灰化法的空白值低,方法操作简单,但检测结果偏低;微波消解法样品消解时间短、空白值较低、试剂用量少、重现性好。

关键词: 铬; 石墨炉原子吸收; 样品消解; 食品; 空心胶囊; 前处理

中图分类号: R155 文献标识码: A 文章编号: 1004-8456(2017)01-0059-04

DOI: 10.13590/j.cjfh.2017.01.013

Pretreatment method for determination of chromium in foods and hollow capsule

SHA Bo-yu¹, MENG Ya-nan², SUN Kai-qi¹, XUE Ying¹

(1. Beijing Municipal Center for Disease Prevention and Control, Beijing 100013, China;

2. Dongcheng District Center for Disease Prevention and Control, Beijing 100009, China)

Abstract: Objective To study the effects of different pretreatment methods for determination of chromium in food and gelatin hollow capsule. **Methods** Sample pretreatment was conducted by wet digestion, microwave digestion and dry ashing. The content of chromium in food and gelatin capsule was determined by graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Results** The results of the three methods for 4 kinds of standard material were in the range of the standard value. Statistical results of the three methods for 8 samples showed that there was no significant difference between wet digestion and microwave digestion ($P > 0.05$), but there was significant difference between the dry ashing and the other two digestion methods ($P < 0.05$). **Conclusion** The three methods could be used for the determination of chromium in foods. Wet digestion was suitable for any food matrix. Dry ashing had the advantages of simple operation and low blank value, but test result was lower than the other two methods. Microwave digestion had the advantages of fast, low blank value, less reagent consumption and good repeatability.

Key words: Chromium; graphite furnace atomic absorption spectrometry; sample digestion; food; hollow capsule; pretreatment

样品前处理是元素分析中不可或缺的关键环

节,也是整个分析检测过程中最费时、费力的部分。样品的前处理直接影响着分析的结果,任何的损失或污染都会影响分析结果的准确性。

铬是自然界中广泛存在的一种元素,主要分布在岩石、土壤、大气、水及生物体中。铬主要以三价和六价的形式存在。三价铬是人体必需的微量元

收稿日期: 2016-10-24

作者简介: 沙博郁 男 主管检验师 研究方向为食品元素分析

E-mail: shaboyu@hotmail.com

通信作者: 薛颖 女 研究员 研究方向为食品理化分析

E-mail: xuey0701@sina.com

素,而六价铬则是明确的有害元素,被人体吸收会引起慢性中毒,还可能引起肾脏损害,具有致突变、致癌的作用。GB 2762—2012《食品安全国家标准食品中污染物限量》^[1]中规定了谷物及其制品、蔬菜及其制品、豆类及其制品、肉及肉制品、水产动物及其制品、乳及乳制品中铬的限量指标,《中华人民共和国药典》(2015年版)^[2]也规定了明胶空心胶囊中铬的限量指标。

目前食品和胶囊中铬的测定主要采用石墨炉原子吸收分光光度法^[3-6]、电感耦合等离子体质谱法^[7]和示波极谱法^[8]。前处理方法主要有湿消解法^[6,8]、微波消解法^[7]、高压消解法^[3]和干灰化法^[9]。

本试验选用奶粉、多种蔬菜和水果及明胶空心胶囊分别代表高蛋白质、高含水量及保健食品的胶囊样品,采用湿消解法、微波消解法和干灰化法进行样品前处理,探究不同的前处理方法对样品中铬检测的影响。

1 材料与方 法

1.1 材 料

1.1.1 样品来源

奶粉、蔬菜、水果均购自市场,明胶空心胶囊购自药店。

1.1.2 主要仪器与试剂

SMART MARS240/50 微波消解仪(美国CEM)、EHD-24L 石墨赶酸仪(北京东方科创生物技术公司)、Varian AA240Z 原子吸收分光光度计(美国瓦里安)、可调电热板。

硝酸 MOS 级,高氯酸、氢氟酸(HF)、过氧化氢(H₂O₂)均为优级纯。标准物质:紫菜(GBW10023)、茶叶(GBW10016)、圆白菜(GBW10014)、奶粉(GBW10017)均购自国家标准物质中心。

1.2 方 法

1.2.1 样品前处理

湿消解法:准确称取3份待测样品于锥形瓶中,奶粉、蔬菜、水果称样量分别为0.5、2和2g,明胶空心胶囊样品称样量为0.8g,加入20ml硝酸,2ml高氯酸,同时做试剂空白。将锥形瓶放在电热板上加热消解,若出现碳化现象应及时补充硝酸,直至消化完全,样品溶液剩余1~2ml时,取下,冷却至室温,定容至25ml容量瓶中,混匀备用。

微波消解法:准确称取3份待测样品于微波消解管内,奶粉、蔬菜、水果的称样量分别为0.5、2和2g,加入10ml硝酸,0.5ml H₂O₂,同时做试剂空白;准确称取明胶空心胶囊样品3份,每份0.8g于

微波消解管内,加入10ml硝酸,0.5ml氢氟酸,同时做试剂空白。将以上所有微波消解管和空白盖好,放入微波消解仪中,按表1所列程序进行微波消解。由于发现多数样品均存在消解不完全的现象,因此同法再消解1次。消解结束冷却后将微波消解管打开置于石墨炉赶酸仪中,180℃赶酸50min,定容至25ml,摇匀备用。

表1 微波消解程序

步骤	最大功率/W	升温时间/min	温度/℃	保持时间/min
1	800	5	120	1
2	800	5	160	1
3	800	4	180	15

干灰化法:准确称取3份待测样品于坩埚中,奶粉、蔬菜、水果和明胶空心胶囊的称样量分别为0.5、10、10和1g,同时做试剂空白。将以上所有坩埚放在电炉上加热碳化至不冒白烟,再转移到550℃马弗炉中按照GB 5009.123—2014《食品安全国家标准 食品中铬的测定》^[3]的要求进行灰化。取出后冷却,用3%硝酸溶解并定容至25ml,摇匀备用。

1.2.2 仪器条件

石墨炉原子吸收分光光度计参数如下:波长357.9nm;狭缝0.2nm;灯电流13.0mA;干燥温度120℃,持续10s;灰化温度1000℃,持续8s;原子化温度2600℃,持续3s;挥尽温度2700℃,持续2s;背景校正采用塞满效应,进样体积为10μl。

2 结 果

2.1 标准曲线的绘制

分别绘制了湿消解法、微波消解法和干灰化法3种前处理方法进行样品铬测定的标准曲线(0、2、4、6、8、10μg/L),在一定浓度范围内均呈良好的线性关系,其回归方程和相关系数分别为湿消解法: $y = 0.0285x + 0.0021$, $r = 0.9999$;微波消解法: $y = 0.0242x + 0.0021$, $r = 0.9998$;干灰化法: $y = 0.0224x + 0.0006$, $r = 0.9999$ 。

2.2 质量控制

在采用湿消解法、微波消解法和干灰化法进行前处理时,作为结果质量控制,同时对紫菜、茶叶、圆白菜、奶粉4种标准物质进行了测定,结果见表2。紫菜、茶叶、圆白菜和奶粉的标准值分别为(2.4±0.4)、(0.45±0.1)、(1.8±0.3)和(0.39±0.04)mg/kg,除奶粉中干灰化法测得的铬含量略低于标准值外,其余均在标准值规定的范围内,说明检测结果是可靠的,3种前处理方法均可以用作食品样品中铬的检测。

表2 不同前处理方法对标准物质中铬测定结果(mg/kg)

Table 2 Results of determination of chromium in standard materials by different pretreatment methods

方法	紫菜 (GBW10023)	茶叶 (GBW10016)	圆白菜 (GBW10014)	奶粉 (GBW10017)
湿消解法	2.2	0.40	1.7	0.36
微波消解法	2.6	0.43	1.9	0.38
干灰化法	2.0	0.37	1.5	0.32

表3 不同前处理方法对样品中铬测定结果的比较($\bar{x} \pm s, n=9, \mu\text{g}/\text{kg}$)

Table 3 Comparison of different pretreatment methods for determination of chromium in samples

方法	奶粉	油菜	菠菜	穿心莲	柿子	李子	梨	明胶空心胶囊
湿消解法	46.9 ± 5.8	32.9 ± 5.0	68.7 ± 4.7	19.8 ± 1.7	8.7 ± 1.30	6.8 ± 1.10	25.3 ± 2.3	239.4 ± 9.5
微波消解法	52.2 ± 1.2	42.3 ± 2.1	78.8 ± 1.9	20.7 ± 1.9	11.3 ± 0.75	8.6 ± 0.68	30.5 ± 1.7	247.6 ± 2.3
干灰化法	12.9 ± 3.2	20.7 ± 3.3	53.6 ± 2.3	18.8 ± 2.8	6.7 ± 0.67	3.5 ± 0.61	15.0 ± 1.1	192.3 ± 3.9

注:数值修约参照标准值,因此不同

2.4 不同前处理方法检测结果的统计学分析

由于检测数据非正态分布,根据 BOX-COX 进行参数为 -0.25 的数据变换,变换后的数据作为新的因变量进行方差分析,结果显示不同组别之间差异有统计学意义($P < 0.05$);进一步利用 LSD 检验分析差异来源,结果显示湿消解法与微波消解法之间差异无统计学意义($P > 0.05$),而干灰化法与其他两组之间差异有统计学意义($P < 0.05$)。

2.3 检测结果

采用湿消化法、微波消解法和干灰化法对奶粉、3 种蔬菜、3 种水果及明胶空心胶囊进行前处理,并对样品进行铬的测定,结果见表 3。从表 3 的结果可见,对不同类型样品的检测结果均是微波消解法 > 湿消解法 > 干灰化法,与标准物质的检测结果一致(见表 2)。相比较而言,微波消解法样品检测结果的重现性更好。

2.5 不同样品前处理方法指标的比较

试验中,针对湿消化法、微波消解法和干灰化法 3 种样品前处理方法在试剂消耗量、试剂空白值、消解时间、能耗和所需样品量等进行了分析,结果见表 4。从表 4 中可以看出,干灰化法的试剂空白值最低,但样品前处理花费时间最长;湿消解法的样品处理时间最短,但试剂消耗量较大,试剂空白值也最高,能耗较大;微波消解法则在试剂消耗量、

表4 3种样品前处理方法各项指标的比较

Table 4 Comparison of various indexes of three sample pretreatment methods

方法	试剂消耗量	消解时间/h	试剂空白值/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	能耗/kW	所需样品量/g
湿消解法	20 ml HNO_3 , 2 ml HClO_4	2	0.39	16 ~ 20	0.5 ~ 2
微波消解法	10 ml HNO_3 , 0.5 ml H_2O_2 /0.5 ml HF	4	0.14	2 ~ 3	0.5 ~ 1
干灰化法	3% HNO_3	10	0.07	12 ~ 18	0.5 ~ 10

试剂空白值、消解时间等方面均处于中间水平,且能耗较低。

3 小结

从试验结果可见,3 种样品前处理方法(湿消解法、微波消解法和干灰化法)均适用于奶粉、蔬菜、水果等食品及明胶空心胶囊中铬检测的前处理,但各种前处理方法之间存在一定的差异,应该是与各种方法的特性有关^[9]。采用干灰化法的样品检测结果偏低,可能与本试验的干灰化样品在消解结束后仍有一些肉眼可见的微小深色颗粒有关;也可能与灰化温度偏低有关。

本试验采用的 3 种前处理方法各有其特点和利弊。湿消解法因其实用性强,对样品基质适用性广,且可以多个、多种样品同时消解,仍是目前实验室普遍应用的样品前处理方法。但其对条件控制 and 操作人员的要求较高,试剂消耗量较大且空白值较高,操作精度较差;同时操作人员劳动强度大,受

污染几率高。干灰化法试剂消耗少,空白值低,方法操作简单,可同时消解多个样品,且对于高水分样品消解效果明显;但所需样品量较大,消耗时间长,且依据 GB 5009.123—2014^[3]采用的是样品直接碳化后 550 °C 恒温 3 ~ 4 h 灰化,与 GB/T 5009.123—2003《食品中铬的测定》^[10]先加硝酸浸泡、蒸干后再行碳化、灰化有所不同,易造成样品灰化不完全而导致测定结果的偏差。微波消解法是一种新型、高效的样品前处理技术,其试剂用量较少,空白值较低,消解时间短,样品重现性好;但微波消解法根据所用微波消解的设备不同,每次消解的样品数量有限,不适用于大量样品的消解。

参考文献

- [1] 中华人民共和国卫生部. GB 2762—2012 食品安全国家标准食品中污染物限量[S]. 北京:中国标准出版社,2012.
- [2] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典(2015年版)[M]. 北京:中国医药科技出版社,2015.
- [3] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会.

- GB 5009.123—2014 食品安全国家标准 食品中铬的测定[S].北京:中国标准出版社,2014.
- [4] 曹珺,赵丽娇,钟儒刚.原子吸收光谱法测定食品中重金属含量的研究进展[J].食品科学,2012,33(7):304-308.
- [5] 孙卫明,王权帅,王英杰.食品中铬的石墨炉原子吸收光谱测定法的改进[J].职业与健康,2012,28(10):1218-1220.
- [6] 李启艳,刁飞燕,谢强胜,等.胶囊剂囊壳及阿胶类保健食品中铬含量的测定[J].食品与药品,2013,15(4):280-283.
- [7] 黄婧,陈海滨,王红梅,等.电感耦合等离子体质谱法测定明胶空心胶囊中有害元素的含量[J].中国药品标准,2014,15(2):122-124.
- [8] 何宗利.微极谱仪测定食品中微量铬[J].预防医学情报杂志,2006,22(1):121-122.
- [9] 杨雪娇,黄伟,林涛,等.不同前处理方法检测食品中的重金属含量[J].现代食品科技,2008,24(10):1051-1054.
- [10] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会.GB/T 5009.123—2003 食品中铬的测定[S].北京:中国标准出版社,2003.

· 资讯 ·

印度发布《食品安全和标准操作法规(进口食品)》

2017年1月13日,印度食品安全标准局(FSSAI)发布《食品安全和标准操作法规(进口食品)》,该操作法规依据《食品安全和标准法案(2006)》中第92部分制定。本法规主要包括前言、进口商许可制度、进口食品放行、特殊用途进口食品放行、进口食品的存储、检验和取样、进口食品样品分析、风险基础的进口食品放行计划、进口食品的禁止和限制等一系列章节组成。该法规自2016年10月15日征求意见,2017年1月14日起执行。

(摘自食品伙伴网,相关链接:<http://news.foodmate.net/2017/01/413929.html>)

· 公告 ·

关于食品用香料新品种9-癸烯-2-酮、茶多酚等7种食品添加剂扩大使用范围和食品营养强化剂钙扩大使用范围的公告

2016年第14号

根据《食品安全法》规定,审评机构组织专家对食品用香料新品种9-癸烯-2-酮、茶多酚等7种食品添加剂扩大使用范围和食品营养强化剂钙扩大使用范围的安全性评估材料审查并通过。

特此公告。

- 附件:1.食品用香料新品种9-癸烯-2-酮
2.茶多酚等7种食品添加剂扩大使用范围
3.食品营养强化剂钙扩大使用范围

国家卫生计生委
二〇一六年十一月一日

(相关链接:<http://www.nhfpc.gov.cn/sps/s7890/201611/136266d68913469a8a4d708cfc6f1b4b.shtml>)