

郑州市枸杞中铅含量的直读法测定及分布特性

高向阳, 史超, 马双双
(河南农业大学食品科学技术学院, 河南 郑州 450002)

摘要: 为建立一种快速测定食品中微量铅的新方法, 以郑州市区的枸杞为材料, 用微波压力消解技术快速处理样品, 用铅离子选择性电极测定枸杞果、叶、茎中的铅含量并对其分布规律进行研究。结果表明: 枸杞铅含量为果中 $68.86 \mu\text{g/g}$ 、叶中 $38.59 \mu\text{g/g}$ 、茎中 $31.33 \mu\text{g/g}$, 加标回收率为 $94.6\% \sim 103.2\%$, 相对标准偏差为 $0.9\% \sim 1.7\%$ ($n=11$), 铅的最低检出限为 0.0103mg/L , 测定的线性范围为 $0.105 \sim 204.7 \text{mg/L}$, 相关系数为 0.9990 , 电极斜率为 27.367 。该方法具有直观、简便、灵敏、准确、适于现场进行快速测定的显著优点。

关键词: 离子选择性电极; 微波消解; 微量铅; 枸杞; 浓度直读法

Determination and Distribution Analysis of Lead Content in Different Organs of Wolfberry in Zhengzhou Suburb by Direction Reading Method

GAO Xiang-yang, SHI Chao, MA Shuang-shuang
(College of Food Science and Technology, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: A novel quick method to determine lead content in foods was proposed by direct reading on an ionic analyzer equipped with a lead-selective electrode following pressurized microwave digestion of samples. The lead contents of wolfberry fruits, leaves and stems from the same cluster in Zhengzhou suburb as determined by the method were 68.86 , $38.59 \mu\text{g/g}$ and $31.33 \mu\text{g/g}$, respectively. The average recoveries for lead in spiked wolfberry fruits, leaves and stems were between 94.6% and 103.2% , with relative standard deviation (RSD) of 0.9% to 1.7% ($n = 11$). The limit of detection for lead was 0.0103mg/L . The calibration curve of the method was linear over the range of 0.105 to 204.7mg/L , with a correlation coefficient of 0.9990 . The electrode slope obtained was 27.367 . This method proved to have the advantages of directness, simplicity, high sensitivity and accuracy and suitability of rapid on-the-spot determination.

Key words: ion-selective electrode; microwave digestion; a microamount of wolfberry; direct reading method

中图分类号: X502; O657.15; X56

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2011)08-0255-04

枸杞性味甘平无毒, 具有滋补肝肾、明目、促进血液循环、防止动脉硬化、预防肝脏内脂肪的囤积之功效, 为常用中药^[1-2]。铅是自然界中普遍存在且具有蓄积毒性的重金属元素, 对人体中枢、周围神经系统、血液及造血系统和肾脏等可造成严重危害^[3-4]。因此, 药品、食品中痕量铅的测定是必需监测和控制的对象^[5-6], 是食品安全主要测定的参数之一, 中国卫生标准中规定粮食中铅允许限量不高于 0.4mg/kg ^[7]。

微波密闭消解技术在样品处理中已得到较广泛应用^[8-9], 具有试剂消耗量少、空白值低、成本低廉, 省时省力、工作效率高、快速简便、不污染环境也不被环境所污染的显著特点, 是枸杞等生物样品较理想的消

解方法^[10]。食品中铅测定的方法有荧光光度法^[11]、ICP-AES 法^[12]、高效液相色谱法^[13]、光学生物传感器法^[14]、极谱法^[15-16], 这些方法和现行国家标准^[5](GB/T 5009.12—2010《食品中铅的测定》)方法均需要贵重大型仪器, 测定成本高、操作较繁杂, 不便进行现场快速测定。离子选择性电极浓度直读法具有选择性好、共存离子干扰少、测定快速简便、分析成本低廉等突出优点^[17]。本实验将微波密闭消解技术与离子选择电极浓度直读法结合, 直接读取测定数据, 快速测定同时采集的同丛枸杞的果、叶、茎中的微量铅, 分析不同组织部位铅的分布, 为食品安全快速测定微量铅提供一种简便、准确可靠、快速直观的新型分析方法, 为进一步

收稿日期: 2010-05-26

基金项目: 河南省重点学科建设项目(10466-X-082301)

作者简介: 高向阳(1949—), 男, 教授, 主要从事食品分析、食品资源开发研究。E-mail: ndgaoxy@163.com

探讨枸杞吸收铅的规律提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

12月份同时采集郑州市郊区东风渠边的同丛新鲜的枸杞茎、叶、果,用重蒸馏水冲洗净后置于磁盘中,经40℃左右的恒温干燥箱干燥后作为实验用材料。

1.000g/L 铅标准储备液:称取0.1600g优级纯 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 于烧杯中,用少量2mol/L HNO_3 溶解后转移至100mL容量瓶中,用重蒸馏水定容,混匀;铅标准溶液:取1.000g/L铅标准储备液5.00mL于50mL容量瓶中,用重蒸馏水定容,此溶液含铅100.0mg/L,用时逐级稀释为10.00、1.00、 1.00×10^{-1} 、 1.00×10^{-2} mg/L铅标准溶液;总离子强度缓冲调节剂(TISAB):①0.10mol/L抗坏血酸溶液:称4.4033g抗坏血酸于烧杯中,用少量蒸馏水溶解,移至250mL容量瓶中,定容至刻度;②1.0mol/L NaNO_3 溶液:称干燥 NaNO_3 21.2475g于烧杯中,用少量蒸馏水溶解,移至250mL容量瓶中定容;③pH3.00 HAc-NaAc缓冲液1000mL;铅离子标定液:取10.00mg/L Pb^{2+} 标准溶液5.00mL于50mL容量瓶中,加1.00mol/L NaNO_3 溶液6.00mL、0.10mol/L抗坏血酸溶液4.00mL、pH3.00 HAc-NaAc缓冲液10.00mL,用重蒸水定容至刻度,此为含 Pb^{2+} 1.000mg/L A标定液;另取1.000g/L Pb^{2+} 标准溶液5.00mL于50mL容量瓶中,加1.00mol/L NaNO_3 溶液6.00mL、0.10mol/L抗坏血酸溶液4.00mL、pH3.00 HAc-NaAc缓冲液10.00mL,用重蒸水定容至刻度,此为含 Pb^{2+} 100.0mg/L的B标定液。所用试剂均为优级纯或分析纯,水为去离子重蒸水。

MDS-6型微波消解/萃取仪 上海新仪微波化学科技有限公司;PXSJ-216型离子分析仪 上海精密科学仪器有限公司。

1.2 方法

1.2.1 离子分析仪的标定

按说明书安装电极并预热好仪器,按“模式/4”键,选择“直读浓度”和质量浓度单位“mg/L”,按两次“确认”键,选择“二点校准”,将温度传感器及电极对插入A标定液中,等数显稳定后,输入 $C_1=1.000\text{mg/L}$ 。按两次“确认”键,清洗、处理电极后插入B标定液中,再输入 $C_2=100.0\text{mg/L}$,按3次“确认”键,进行“空白浓度”校准,按“确认”,呈现空白质量浓度值并储存。至此,仪器标定结束。

1.2.2 样品处理及测定

样品用研钵研成均匀细末状,过60目尼龙筛,置于广口瓶中备用。准确称取105℃恒温、质量恒定的样品0.2000g左右(精确至0.0001g)放入聚四氟乙烯消解罐

内,加入硝酸6mL、双氧水2mL,安装好消解装置,在微波消解仪设定功率1000W、压力1.8MPa条件下消解8min后,将消解液置于160℃电炉上赶酸30min,冷却,消解液移至小烧杯中,用少量重蒸馏水洗涤消解罐两次,洗涤液并入烧杯中,用10mol/L NaOH溶液调pH3.00后,移入50mL容量瓶中,加1.0mol/L NaNO_3 溶液6.00mL、0.10mol/L抗坏血酸溶液4.00mL、pH3.00 HAc-NaAc缓冲液10.00mL,用重蒸馏水定容至刻度,混匀后倒入小烧杯中测定,待响应达平衡后,从仪器上直接读出铅离子的含量值 ρ_{Pb} ,按下式计算枸杞样品中铅的含量:

$$\omega_{\text{Pb}} = \frac{50 \times \rho_{\text{Pb}}}{m}$$

式中: ω_{Pb} 为铅含量/(mg/kg); ρ_{Pb} 为从离子分析仪上直接读出的铅离子质量浓度/(mg/L); m 为称取的样品质量/g。

2 结果与分析

2.1 消解剂的选择

硝酸和过氧化氢的氧化性较强,消解有机样品较完全,消解完成后过量的消解剂易分解除去,故选用硝酸-过氧化氢作为联合消解剂。

2.2 消解剂体积比的影响

称取0.2000g左右样品,改变硝酸和双氧水体积之比,在其他条件不变情况下进行消解,测定结果见图1。

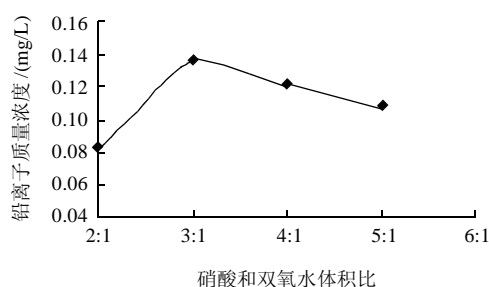


图1 消解剂体积比对铅离子测定的影响

Fig.1 Effect of volume ratio of nitric acid and hydrogen peroxide on lead determination

由图1可看出,当消解液中硝酸和双氧水体积之比为3:1时测定结果较好。

2.3 消解压力的影响

称取0.2000g左右的枸杞样品,改变消解压力,在其他条件不变的情况下进行平行消解和测定($n=3$),均值结果见图2。

由图2可知,选择消解压力1.8MPa消解样品较为合适。

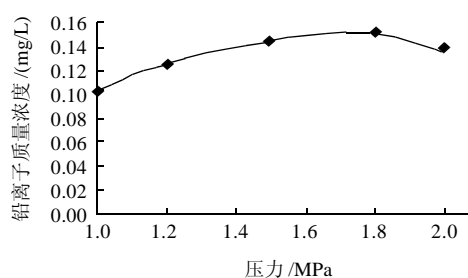


图2 消解压力对铅离子测定的影响

Fig.2 Effect of digestion pressure on lead determination

2.4 消解时间的影响

称取 0.2000g 左右的枸杞样品, 改变消解时间, 在其他条件不变的情况下进行平行消解和测定($n=3$), 均值结果见图 3。由图 3 可知, 消解 8min 为样品的最佳消解时间。

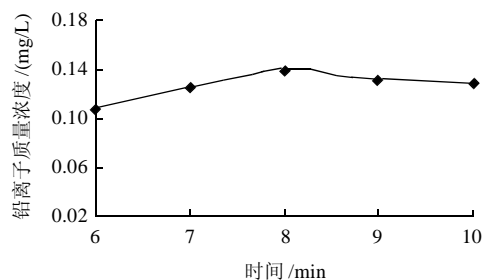


图3 消解时间对铅离子测定的影响

Fig.3 Effect of digestion time on lead determination

2.5 消解功率的影响

称取 0.2000g 左右的枸杞样品, 改变微波消解功率, 在其他条件不变的情况下进行平行消解和测定($n=3$), 均值结果见图 4。

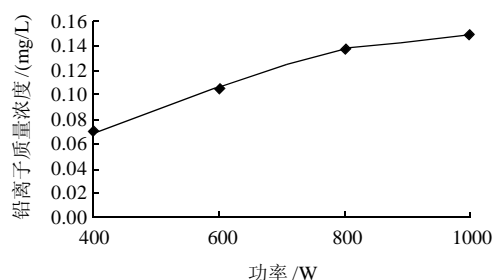


图4 消解功率对铅离子测定的影响

Fig.4 Effect of digestion power on lead determination

由图 4 可知, 随着微波消解仪功率的提高, 测定的样品中的铅含量也升高。由于消解仪最大操作功率为 1000W, 因此, 选用 1000W 作为微波消解功率。

2.6 酸度的影响

用 10.00mg/L 的 Pb^{2+} 标液在不同 pH 值条件下测定,

结果见图 5。可知, pH3.00~5.00 范围内, 酸度影响较小, 试验选择用 pH3.00 的 HAc-NaAc 控制溶液酸度。

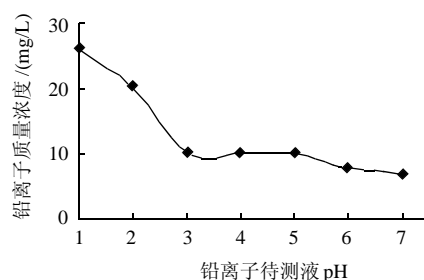


图5 溶液酸度对铅离子测定的影响

Fig.5 Effect of solution acidity on lead determination

2.7 离子强度调节剂用量的选择

分别取 100.0mg/L Pb^{2+} 标液 5.00mL 于烧杯中, 调节 pH3.0 后分别移入 50mL 容量瓶中, 各加抗坏血酸 4mL 后, 依次加入 0.00、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00mL 1.0mol/L $NaNO_3$ 溶液, 用蒸馏水定容后在相同条件下测定, 结果如图 6 所示。由图 6 可知, $NaNO_3$ 溶液为 4.00~10.00mL 时测定结果基本稳定, 实验选用 6.00mL。

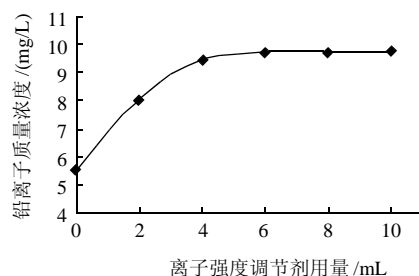


图6 离子强度调节剂用量对铅离子测定的影响

Fig.6 Effect of ionic strength on lead determination

2.8 抗坏血酸的影响

抗坏血酸掩蔽溶液中可能存在的 Ag^+ 、 Hg^{2+} 等的干扰^[18]。取质量浓度为 100.0mg/L 的 Pb^{2+} 标液 5.00mL 6 份, 分别置于小烧杯中调节 pH3.0 后, 移入 6 个 50mL 容量瓶中, 各加 6.00mL 1.0mol/L 的 $NaNO_3$ 溶液, 依次加入 0.1mol/L 抗坏血酸 0.00、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00mL, 用蒸馏水定容后在相同的条件下测定, 结果如图 7 所示。

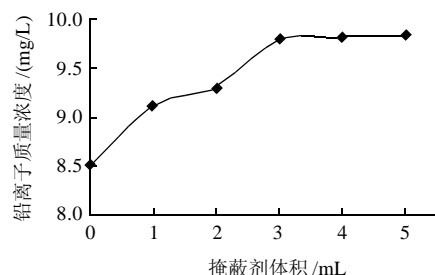


图7 掩蔽剂体积对铅离子测定的影响

Fig.7 Effect of masking agent volume on lead determination

由图 7 可知, 抗坏血酸的用量为 3.00~5.00mL 时对测定结果的影响较小, 实验选用 4.00mL。

2.9 平行测定及精密度

按测定方法分别对各样品的定容溶液进行 11 次平行测定, 结果如表 1 所示。

表 1 铅离子测定结果及精密度($n=11$)

Table 1 Results and precision of lead content in wolfberry fruits, leaves and stemst ($n=11$)

样品	Pb ²⁺ 质量浓度测定 平均值 ρ /(mg/L)	Pb ²⁺ 含量/(μ g/g) (以干基计)	相对标准 偏差/%
枸杞果	0.140	68.86	0.9
枸杞叶	0.079	38.59	1.2
枸杞茎	0.060	31.33	1.7

由表 1 可知, 相对标准偏差(RSD)均小于 2%。

2.10 回收率

在实验条件下, 以枸杞果、叶、茎样品为测定对象, 用含 Pb²⁺ 1.000mg/L 的铅标准溶液进行 11 次加标回收率实验, 定容溶液体积为 100mL, 结果如表 2 所示。

表 2 铅离子测定的回收率($n=1$)

Table 2 Average recoveries for lead in wolfberry fruits, leaves and stems ($n=1$)

样品	加标体 积/mL	加标质 量/ μ g	加标前 Pb ²⁺ 含量/(μ g/g)	加标后 Pb ²⁺ 含量/(μ g/g)	回收 率/%
枸杞果	5.00	5.00	68.74	73.62	97.6
枸杞叶	5.00	5.00	39.02	43.75	94.6
枸杞茎	5.00	5.00	31.23	36.39	103.2

由表 2 可知, 回收率在 94.6%~103.2% 之间。

2.11 方法检出限

在与样品相同的条件下对空白样进行了 11 次平行测定, 由空白溶液 3 倍标准偏差求出方法的检出限为 0.0103mg/L。

2.12 线性范围

在铅质量浓度 C 为 0.010~1000mg/L 范围内测定电池电动势 E , 以 E 对 $\lg C$ 作图, 得到测定的线性范围为 0.105~204.7mg/L, 相关系数 $r=0.9990$ 。

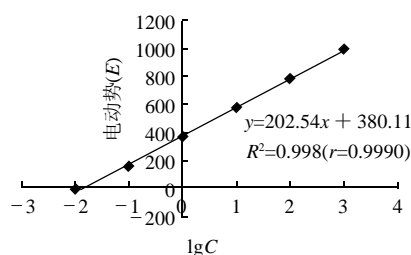


图 8 铅离子测定线性范围

Fig.8 Linear plot showing the linear range of the method

2.13 电极的能斯特响应

实验测得所用铅电极的实际斜率为 27.367, 由此计算的电极转换系数为 92.52%, 表明电极有较好的能斯特响应。

3 结 论

将微波消解技术与离子选择性电极浓度直读法相结合, 对同一环境生长枸杞的果、叶、茎中的微量铅进行快速测定, 使它们各自的优点得到了充分的发挥。方法取样量少, 试剂消耗少, 消解过程样品不易污染, 定量测定无需作图和进行繁杂计算, 具有快速准确、操作简便、成本低廉的优点。通过对测定结果对比分析发现, 同丛枸杞果中铅含量最高、叶次之、茎最低, 说明铅在枸杞中存在蓄积分布特性, 其含量从茎部到顶部果实有逐渐增加的趋势。实际样品测定结果表明, 郑州市郊区东风渠路边的野生枸杞已经受到铅的严重污染, 枸杞果、枸杞叶和茎中铅含量均大大超过国家卫生标准限量, 不宜作为食品或药品食用。

参考文献:

- [1] 田庚. 枸杞子糖络合物的结构与生物活性研究[J]. 中医药现代化, 2003, 15(4): 22-31.
- [2] 张自萍. 微波辅助提取技术在多糖研究中的应用[J]. 中草药, 2006, 37(4): 630-632.
- [3] 韦友欢, 黄秋婵. 铅对人体健康的危害效应及其防治途径[J]. 微量元素与健康研究, 2008, 25(7): 62-64.
- [4] 王红梅, 于云江, 赵秀阁, 等. 铅神经毒性的分子生物学研究回顾与展望[J]. 现代预防, 2007, 34(20): 3856-3857.
- [5] GB/T 5009.12 — 2010 食品中铅的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
- [6] 许金桂, 罗光明. 我国儿童铅中毒的研究进展[J]. 职业与健康, 2005, 21(7): 982-983.
- [7] GB 14935 — 1994 食品中铅限量卫生标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 1994.
- [8] 吕琳琳, 罗维巍, 张咏梅. 微波消解-ICP-AES 法测定荞麦、燕麦、大麦中多种微量元素[J]. 食品科学, 2009, 30(8): 187-189.
- [9] 白新鹏, 裴爱冰, 方希修. 改进微波装置辅助提取猕猴桃根三萜类化合物的研究[J]. 农业工程学报, 2006, 22(8): 188-193.
- [10] 丘红梅, 许佳章, 陈湘莹, 等. 微波消解-基体改进法测定螺旋藻中铅[J]. 中国卫生检验杂志, 2004, 14(4): 420-421.
- [11] 邓昌爱, 夏良树, 刘传湘. 荧光光度法测定蔬果类罐头食品中的微量铅[J]. 光谱实验室, 2006, 23(3): 652-654.
- [12] 刘存芳, 田光辉, 赵桦, 等. 微波消解 ICP-AES 法测定糙苏不同部位中的微量元素[J]. 氨基酸和生物资源, 2009, 3(1): 76-78.
- [13] 尹江伟, 王光建. 反相高效液相色谱法同时测定食品中锌铜铅镉[J]. 华西医科大学学报, 2002, 33(3): 461-463.
- [14] HARON S, RAY A K. Optical biodetection of cadmium and lead ions in water[J]. Medical Engineering and Physics, 2006, 28(10): 978-981.
- [15] 徐斌, 张海丽, 叶永康, 等. 铅-茜素紫-邻菲罗啉体系的极谱行为及应用[J]. 分析试室, 2001, 20(2): 67-70.
- [16] 钟宁, 向先国. 食品水质中微量锌、锰、铜、铅示波极谱连续测定法[J]. 职业卫生与病伤, 2005, 20(3): 181-182.
- [17] 王坤, 吴伶俐, 高向阳, 等. 微波消解-浓度直读法快速测定食品中的蛋白质[J]. 食品科学, 2008, 29(9): 441-443.
- [18] 黎晨, 候玉华, 赵通. 离子选择性电极对饮料中铅的测定[J]. 食品科学, 1998, 19(13): 59-61.