

Determination of Total Mercury in Food by Direct Mercury Analyzer

Lei Feng, Chaowen Pu*, Heng Li, Renping Zhang

Center for Disease Control and Prevention of Fuling District of Chongqing, Chongqing
Email: fljkjykcw@163.com

Received: Aug. 6th, 2017; accepted: Aug. 18th, 2017; published: Aug. 28th, 2017

Abstract

Objective: To establish rapid determination of total mercury in solid and liquid forms of food, an elemental mercury analyzer (DMA-80) was applied in 9 kinds of food, including grains, meats, edible fungus, eggs, salts, vegetables, milk and dairy products, mineral water, canned food for infants, the analytical results were compared to the commonly used national standard method atomic fluorescence spectroscopy. **Methods:** Samples did not need special pretreatment and can be used by direct mercury analyzer to determine the total mercury. **Results:** According to the experimental conditions, the total mercury was determined by direct mercury analyzer, the sample decomposition time was 2 min, the decomposition temperature of grain and other plant foods was 650°C, and the decomposition temperature of meat was 850°C. A linearity was obtained over the range of 0.0-20.0 ng under the optimum conditions, $y = -0.00702384 + 0.05199620x - 0.00072712x^2$, the correlation coefficient was greater than 0.999, recovery rate was 91.0%-102.9%, the relative standard deviation of the determination results was 1.36%-2.87%, and the detection limit was 0.4 µg/kg. **Conclusions:** There was no statistically significant difference compared with atomic fluorescence spectrometry, and the method is convenient, rapid, accurate, sensitive and repeatability, it can save a large amount of reagent cost and it's environmentally friendly, the method was suggested as a rapid method to determine total mercury for inspection of food and agricultural products.

Keywords

Direct Mercury Analyzer, Food, Total Mercury

直接测汞仪测定食品中总汞含量及结果分析

封雷, 蒲朝文*, 李恒, 张仁平

重庆市涪陵区疾病预防控制中心, 重庆
Email: fljkjykcw@163.com

*通讯作者。

收稿日期: 2017年8月6日; 录用日期: 2017年8月18日; 发布日期: 2017年8月28日

摘要

目的: 运用DMA-80型直接测汞仪, 对不同9类食品(谷物及其制品、肉及其制品、食用菌及其制品、蛋及蛋制品、调味品(食用盐)、蔬菜及其制品、乳及乳制品、饮料类(矿泉水)、特殊膳食用食品(婴幼儿罐装辅助食品))进行总汞含量的检测, 建立了直接测定国家食品安全标准规定范围固体、液体食品中总汞含量的方法。**方法:** 精确称取经粉碎、切细均匀固体食品适量, 液体样品准确吸取一定体积, 应用直接测汞仪直接测定样品中总汞含量。**结果:** 经实验条件筛选, 直接测汞仪测定食品中总汞, 分解时间为2 min, 粮食等植物类食品分解温度为650℃, 肉类食品分解温度为850℃, 在最佳条件下, 标准汞含量在0.0~20.0 ng时, 有较好的线性关系, 呈线性二次方程, $y = -0.00702384 + 0.05199620x - 0.00072712x^2$, 相关系数 ≥ 0.999 , 加标回收率91.0%~102.9%, 测定结果的相对标准偏差1.36%~2.87%, 方法检出限为0.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。**结论:** 该方法与原子荧光光谱法比较差异无统计学意义。本方法操作简便、快捷、准确、灵敏, 重复性好, 节约大量试剂成本, 对环境无污染, 适合快速批量直接测定。

关键词

直接测汞仪, 食品, 总汞含量

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

目前, 食品中总汞测定通常采用冷原子吸收法、原子荧光光谱法以及双硫脲比色法[1], 而这些检测方法, 样品均需要处理, 无论采用压力消解方法还是湿法消化样品, 都需要大量硝酸、硫酸和高氯酸。在消化过程中, 这些酸在高温作用下产生大量的氮氧化物、二氧化硫和氯化物, 对周边环境造成了污染, 对实验人员健康构成了危害[2] [3] [4], 且操作步骤繁琐, 分析时间长, 试剂用量大, 消化温度难以控制, 容易造成被测物损失, 给分析结果带来一定的误差, 以及方法灵敏和稳定性差等缺点, 不适应食品中总汞批量分析。

2. 材料与方法

2.1. 仪器与试剂

2.1.1. 仪器

EL204 万分之一电子天平, DMA-80 直接测汞仪, Milli-Q Direct 8 纯水机。

2.1.2. 标准储备液

国家液体标准样品: 汞, 样品编号: GSB04-1729-2004, 唯一标识: 162008-2, 有效期: 2018年2月23日, 标准值: $1000 \mu\text{g}/\text{mL} \pm 0.7\%$ 。

2.1.3. 标准样品

1) 生物成分分析标准物质: 鸡肉, 样品编号: GBW10018 GSB-9, 生产单位: 中国地质科学院地球

物理地球化学勘查研究所, 有效期: 2020 年 11 月, 标准值: $3.6 \pm 1.5 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。

2) 大米粉成分分析标准物质, 样品编号: GBW(E)100353, 生产单位: 钢铁研究总院分析测试研究所钢研纳克检测技术有限公司, 有效期: 2020 年 10 月, 标准值: $4 \pm 1 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。

2.1.4. 实验用水

实验用水均为无汞去离子水, 由 Milli-Q Direct 8 纯水机制备一级水。

2.1.5. 其他试剂

硝酸、硫酸、高氯酸均为优级纯。

2.1.6. 载气

高纯氧气。

2.2. 方法

2.2.1. 配制汞标准系列溶液

由汞标准储备液逐级稀释成 0.0, 2.0, 4.0, 8.0, 16.0, 24.0, 32.0, 40.0 ng/mL 标准系列溶液。

2.2.2. 标准曲线的绘制

分别吸取汞标准系列溶液各 500 μL 于样品舟中, 相当于汞标准含量: 0.0, 1.0, 2.0, 4.0, 8.0, 12.0, 16.0, 20.0 ng, 按样品测定步骤检测后, 根据检测结果绘制标准曲线, 建立线性二次方程。

2.2.3. 样品检测

打开测汞仪主机和计算机电源, 开启载气, 启动操作软件, 设置仪器测定条件和参数, 编制样品分析表, 待仪器预热稳定后, 准确称取(或吸取)适量样品于样品舟中, 由自动进样器按程序依次进行样品检测, 根据样品吸光度在标准曲线中求出汞含量。

2.2.4. 数据分析

用 SPSS 软件统计分析数据。

3. 结果

3.1. 样品舟的前处理

实验中发现, 主要影响直接测汞仪的因素是样品舟(石英舟及镍舟)中汞本底值高低不等, 严重影响结果平行性, 本文的解决方法有 2 种, 一种采用将样品舟置于 $800^{\circ}\text{C}\sim 850^{\circ}\text{C}$ 高温炉灼烧 1 h 左右, 另一种方法将测汞仪升至 850°C , 保持 2 min, 去除本底值, 经两种方法处理后样品舟决不能用手接触, 只能采用镊子取放, 否则造成样品舟的污染。

3.2. 分解时间的优化

按照仪器说明中给定的分解时间进行样品汞检测, 其结果偏低, 为择优最佳分解时间, 在分解温度不变的情况下, 设定分解时间 0.5 min, 1.0 min, 1.5 min, 2.0 min, 2.5 min 分别进行实验, 结果说明, 无论是植物样品还是肉类样品中汞含量, 分解时间达到 2.0 min, 结果较理想, 因此最佳分解时间确定为 2.0 min, 完全能满足实验的要求。见图 1。

3.3. 分解温度的筛选

为择优其最佳分解温度, 固定分解时间为 2.0 min, 设定分解温度分别为 450°C , 500°C , 550°C , 600°C ,

650℃, 700℃, 750℃, 800℃, 850℃, 分别进行植物类样品及肉类样品汞的检测, 植物类样品当分解温度在 650℃时, 结果较理想, 而肉类样品的分解温度在 850℃时才能达到实验的要求, 本文选择植物类样品最佳温度为 650℃, 肉类样品的最佳温度为 850℃。见图 2。

3.4. 方法标准曲线的线性关系

在仪器最佳实验条件下, 汞标准含量在 0.0~20.0 ng 时, 汞浓度与仪器信号强度(吸光度)呈线性二次方程, 方程为 $y = -0.00702384 + 0.05199620x - 0.00072712x^2$, 相关系数为 0.9997, 表明方法具有良好的线性关系。

3.5. 方法检出限和最低检出浓度

在仪器最佳实验条件下, 连续进行 10 次空白试验, 测得空白平均值为 0.14 ng, 标准差为 0.004 ng, 本方法检出限为 0.012 ng, 最低检出量为 0.04 ng, 以取样量 0.300 g 或 0.30 mL 计算, 检出限为 0.04 μg/kg 或 0.04 μg/L, 最低检出浓度为 0.14 μg/kg 或 0.14 μg/L。

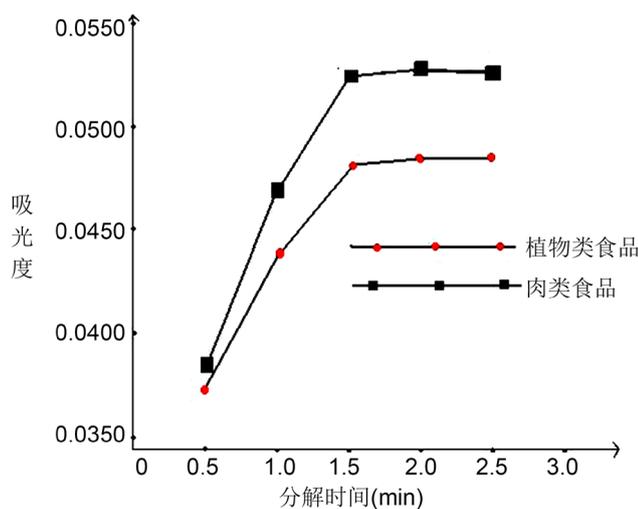


Figure 1. Decomposition time curve

图 1. 分解时间曲线

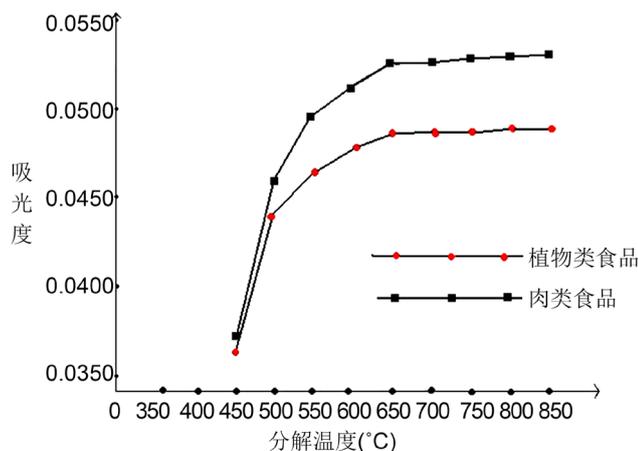


Figure 2. Decomposition temperature curve

图 2. 分解温度曲线

3.6. 方法的准确度与精密度试验

3.6.1. 标准物质的测定

对购置的 2 种粮食类及肉类国家标准物质分别进行测定 10 次, 如表 1 所示, 10 次平行试验重复性较好, 且测定值与给定的标准值基本一致, 符合 GB27404-2008《实验室质量控制标准食品理化检验》中测定值与真实值的误差 $\leq 10\%$ 要求。

3.6.2. 方法的加标回收率试验

称取同一均匀样品 24 份, 每份称取 0.300 g, 平均分成 4 组, 分别作为本底值, 加标 3 ng, 6 ng, 9 ng 进行加标回收试验, 本底值和每个加标浓度均测定 6 次, 经统计其方法回收率为 91.0%~102.9%, 见表 2, 不同汞浓度的回收率试验的相对标准偏差(RSD)为 1.36%~2.87%, 表明方法有较好的精密度和准确度。

3.7. 方法对比试验

参照国家食品安全标准食品中总汞测定要求, 对标准中有总汞检测的产品: 谷物及其制品、肉及其制品、食用菌及其制品、蛋及蛋制品、调味品(食用盐)、蔬菜及其制品、乳及乳制品、饮料类(矿泉水)、特殊膳食用食品(婴幼儿罐装辅助食品) 9 大类 106 件样品, 分别采用本法及原子荧光光谱法进行了对比研究, 结果见表 3。

由表 3 可以看出, 采用本法及原子荧光光谱法对食品安全标准中规定的 9 大类 106 件食品进行了总汞含量测定, 2 种检测方法所检测结果汞含量均未超标, 经统计学处理, 结果差异无统计学意义($t = 0.049$, $p > 0.05$), 均在样品误差规定的范围内, 显示 2 种方法均可测定食品中总汞含量, 但直接测汞仪法重复性更好, 且分析成本低, 无污染, 检测人员更容易接受, 是当前国内食品中总汞检测的最佳方法。

4. 讨论

直接测汞仪法能检测固体及液体样品, 每个样品检测不超过 10 min, 深受广大检测人员喜爱, 但由于食品含大量有机物, 也很容易使测汞仪管路系统产生记忆效应导致检测结果出现偏高现象, 为去除测汞仪管路存在的污染, 本文认为样品取样量应加以控制, 适宜称样量在 0.1~0.3 g 范围内, 且肉类样品最佳分解温度为 850℃, 分解温度过低, 会导致样品分解不完全, 大量残渣留于齐化管内, 除了影响检测过程, 还会影响齐化管的寿命; 另外, 样品舟在检测前应加以处理, 减少本底值不均匀对检测结果造成的偏差, 处理方法有 2 种, 一是将样品舟置于高温炉中升温至 800~850℃灼烧 1 h 左右, 冷却后用镊子取出称样测定, 决不能用手取样品舟, 避免造成污染, 二是将测汞仪分解温度设定为 850℃, 分解时间为 2 min, 对样品舟进行预处理 1 次, 再用镊子取出称样检测, 降低样品舟本底值不稳定对检测结果不平行的影响。

该方法具有较好的选择性, 抗干扰能力强, 而采用常规消解罐消解及湿法消化进行预处理, 不仅处理时间长, 且容易造成被测物损失, 更主要是对环境污染尤其严重, 对实验人员健康构成很大的危害。与相关文献中介绍的方法比较[5]-[10], 采用直接测汞仪检测食品中总汞, 提高了工作效率, 节约了成本, 适合大批样品检测。

Table 1. Determination results of mercury in standard substance

表 1. 标准物质中汞含量测定结果

标准物质编号	标准值($\mu\text{g}/\text{kg}$)	测定次数	测定值($\mu\text{g}/\text{kg}$)	相对标准偏差(%)
GBW10018(GSB-9)	3.6 ± 1.5	10	3.79 ± 0.08	2.03
GBW(E)100353	4.0 ± 1.0	10	4.14 ± 0.09	2.20

Table 2. Test results of spiked recovery**表 2.** 方法的加标回收率试验结果

本底平均值($\mu\text{g}/\text{kg}$)	加标量(ng)	测定值($\mu\text{g}/\text{kg}$)	测得加标量(ng)		回收率(%)	相对标准偏差(%)
			范围	$\bar{x} \pm s$		
0.32	3	9.42~10.1	2.73~2.94	2.81 ± 0.08	91.0~97.9	2.87
	6	20.1~20.9	5.94~6.17	6.04 ± 0.10	98.9~102.9	1.68
	9	29.3~30.5	8.69~9.06	8.88 ± 0.12	96.6~100.6	1.36

Table 3. Comparison of sample test methods**表 3.** 样品检测的方法对比试验结果

方法	品名	样品数	范围($\mu\text{g}/\text{kg}$)	平均值($\mu\text{g}/\text{kg}$)	国家安全标准(mg/kg)
直接测汞仪法	谷物及其制品	20	0.40~4.18	1.61	0.02
	肉及其制品	15	0.52~3.45	1.58	0.05
	食用菌及其制品	10	1.74~21.3	7.25	0.10
	蛋及蛋制品	11	0.51~4.08	1.88	0.05
	调味品(食用盐)	10	0.25~0.50	0.38	0.10
	蔬菜及其制品	10	0.28~0.93	0.47	0.01
	乳及乳制品	10	0.24~0.52	0.35	0.01
	饮料类(矿泉水)	10	0.018~0.088 $\mu\text{g}/\text{L}$	0.058 $\mu\text{g}/\text{L}$	0.001 mg/L
	特殊膳食用食品(婴幼儿罐装辅助食品)	10	0.49~0.95	0.72	0.02
	谷物及其制品	20	0.36~4.38	1.53	0.02
原子荧光光谱法	肉及其制品	15	0.51~2.95	1.54	0.05
	食用菌及其制品	10	1.80~20.0	7.05	0.10
	蛋及其制品	11	0.36~4.23	1.81	0.05
	调味品(食用盐)	10	0.27~0.49	0.38	0.10
	蔬菜及其制品	10	0.34~1.00	0.45	0.01
	乳及其乳制品	10	0.26~0.55	0.36	0.01
	饮料类(矿泉水)	10	0.029~0.091 $\mu\text{g}/\text{L}$	0.058 $\mu\text{g}/\text{L}$	0.001 mg/L
	特殊膳食用食品(婴幼儿罐装辅助食品)	10	0.54~1.03	0.70	0.02

5. 结论

本法测定食品中总汞含量, 无需进行样品预处理, 可直接测定, 降低了样品预处理带来的被测物损失, 对环境无污染, 该方法操作简便、快速、灵敏, 准确度好, 精密度高, 是目前食品中总汞分析的较好方法, 值得推广应用。

基金项目

项目基金号: FLKJ, 2016ABB1050 (食品中总汞直接检测新方法的研究)。

参考文献 (References)

- [1] 中华人民共和国卫生部. GB5009-2003 食品卫生检验方法理化部分[S]. 北京: 标准出版社, 2003.
- [2] 张毓琪, 陈叙龙, 杜式华, 等. 汞对鲤鱼(*Cyprinus carpio* L.)组织中某些元素含量比的影响[J]. 环境科学学报, 1986(3): 36-42.
- [3] 冯新斌, 洪业汤. 汞的环境地球化学研究进展[J]. 地质地球化学, 1997(4): 105-108.
- [4] 安建博, 张瑞娟. 低剂量汞毒性与人体健康[J]. 国外医学(医学地理分册), 2007, 28(1): 39-42.
- [5] 侯俊荣, 张天恩. 食品中总汞测定方法的改进[J]. 肉类工业, 2004(2): 47-48.
- [6] 杨海霞, 汝少国, 王震宇, 等. 原子荧光法同时测定海产品中砷、汞[J]. 环境科学与技术, 2012, 35(6I): 248-251.
- [7] 罗文贤, 陈斌, 蒋瑾华, 等. 粮食中汞的测定方法研究[J]. 仪器仪表与分析监测, 2003(4): 40-41.
- [8] 王素贤, 梁玉珍, 徐陆平. 直接光度法测定鱼中痕量汞[J]. 齐齐哈尔大学学报, 1993(1): 89-92.
- [9] 尚桂花. 对双硫脲比色法测汞改进的探讨[J]. 平顶山师专学报, 1994(S2): 37-39.
- [10] 吴伟, 杨旭. 对粮食中汞含量测定方法的改进[J]. 黑龙江粮油科技, 1999(2): 21-22.

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: hjfn@s@hanspub.org