

吉林省不同区域毛樱桃中重金属的检测与分析

唐莉丽¹, 张成义², 郝玥¹, 吴楚¹

(1. 北华大学医学院, 吉林吉林 132001) (2. 北华大学药学院, 吉林吉林 132001)

摘要: 吉林省不同区域毛樱桃中包含铅(Pb)、镉(Cd)、铬(Cr)、铜(Cu)、锌(Zn) 5种重金属, 本实验通过原子吸收光谱法对五种金属进行含量测定。首先通过使用各种标准系列溶液, 设定适当的仪器参数, 得到线性方程和相关系数, 测得精密度及回收率, 最后测定样品重金属含量。实验结果表明, 不同区域的毛樱桃重金属含量并不相同, 长白山地区均低于长春、吉林、四平、白城和通辽地区; 不同种植环境的毛樱桃重金属含量也不相同, 城市绿化种植的毛樱桃重金属含量略高于野生毛樱桃重金属含量。铅的限量标准是 0.1 mg/kg, 镉的限量标准是 0.05 mg/kg, 锌的限量标准是 5 mg/kg, 铜的限量标准是 10 mg/kg, 铬的限量标准是 0.5 mg/kg, 不同区域被检测的毛樱桃重金属含量均低于国家限定标准, 这一实验结果显示毛樱桃作为药食同源可以放心食用。

关键词: 毛樱桃; 重金属; 质量评价

文章编号: 1673-9078(2019)07-286-290

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2019.7.040

Detection and Analysis of Heavy Metals in Nanking Cherries from Different Regions of Jilin Province

TANG Li-li¹, ZHANG Cheng-yi², HAO Yue¹, WU Chu¹

(1. Beihua University, Medical College, Jilin 132001, China)

(2. School of Pharmacy, Beihua University, Jilin 132001, China)

Abstract: The cherries from different regions of Jilin Province contained five heavy metals: lead (Pb), cadmium (Cd), chromium (Cr), copper (Cu) and zinc (Zn). In this experiment, the contents of five metals were determined by atomic absorption spectrometry. First, by using a series of standard solutions and setting up instrument parameters, linear equations and correlation coefficients were obtained, and the precision, recovery and the heavy metal content of test samples were determined. The experimental results show that the content of heavy metals varied among the different regions, with that for the Changbai mountain area lower than those for Changchun, Jilin, Siping, Baicheng and Tongliao areas. Moreover, the heavy metal content in Nanking cherries from the different planting environments also differed, with heavy metal content for the urban cherries slightly higher than that for the wild cherries. The limits of lead, cadmium, zinc, copper and chromium were 0.1, 0.05, 5, 10 and 0.5 mg/kg, respectively. The heavy metal content of the tested cherries was lower than the national standard. The results of this experiment showed that the cherries are safe to eat as a homolog of medicine and food.

Key words: Nanking cherry; heavy metal; quality evaluation

水果是我们平常生活当中每天常吃的食物, 水果中富含丰富的人体所需要的各种维生素、水性纤维和矿物质等多种营养物质。依据《中国居民膳食指南》的倡导, 多摄入水果中的营养对人体健康大有益处。然而, 由于重工业工厂排放工业废水和农药、化肥的大量使用, 对人们生活环境造成的污染日加重, 致使水果中也含有重金属。水果中含有的重金属进入人体, 就会在人体内不断积聚, 侵害人类的身体健康。现今, 针对食品中重金属给人类身体健康造成影响的研究已经成为健康专家们讨论的重点之一^[1,2]。毛樱桃

收稿日期: 2019-01-15

基金项目: 吉林省大学生创新实验项目 (201711923064)

作者简介: 唐莉丽 (1980-), 女, 讲师, 研究方向: 毒理学

作为长白山地域特产的多年野生灌木果实, 属药食同源。毛樱桃作为可食用的水果, 果实多汁, 色艳味美, 营养丰富, 可提高人体免疫力, 具有强身健体的功能, 是水果中最理想的营养和保健食品^[3]。

禹晓梅等人^[4]提出了微波消解-原子吸收光谱检测法, 对水果中的重金属含量进行检测, 以徐州常见的 5 中水果为实验样品进行重金属含量测定, 测定结果显示: 应季水果的重金属含量均未超过国家安全标准, 但反季水果的重金属含量均严重超标, 实验结果建议广大市民尽量不要食用反季水果, 防止摄入过多对人体造成危害的重金属。该方法可以准确测量出铅、镉、铬三种重金属含量, 且精密度好、回收率较高, 但实验过程较为复杂且实验成本较高。杨亚丽等人^[5]

提出电感耦合等离子测定方法,对云南省昌宁县(FL-1)、镇沅县(FL-2)、双江县(FL-3)等6个居群的云茯苓中重金属的含量进行测定,并进行安全性评估。测定结果显示:采自昌宁县(FL-1)的云茯苓样品中的重金属Ni含量超出国家限量标准;其他居群的云茯苓样品中的重金Ni属含量未超出限量。该方法可以准确测量出重金属的含量,但测试结果较为单一,不能同时测量多种重金属的含量。王仁才等人^[6]采用ICP-MS测定法,对湘西地区猕猴桃培植温室大棚的猕猴桃中重金属含量进行检测。检测结果证明:猕猴桃中各种重金属的含量均未超过国家安全标准值,是无污染的安全水果,可以进行安全生产。但该测定方法花费时间较长,不符合快速得出测定结果的需求。

本实验运用原子吸收光谱法,对吉林省不同区域的毛樱桃中各种重金属含量的检测,评价各种重金属含量是否超标^[7],采取有效的防控措施,为减少重金属的污染提供依据^[8],同时为后期毛樱桃的科学实验研究奠定基础。

1 材料与方法

1.1 样品采集与预处理

在吉林省不同区域长白山、长春、吉林、四平、白城、通辽地区采集野生毛樱桃和城市绿化毛樱桃,分别检测5种重金属的含量^[9]。

称取3g样品,放入小烧杯中,加入16mL混合酸(浓硝酸:高氯酸=4:1),放于电炉子上先小火后大火进行消解,消解过程中需适当补充混合酸,直至样品消失,待溶液澄清透明无杂质时,加入10mL蒸馏水,去除多余的混合酸,直至溶液冷却^[10],用蒸馏水定容到25mL比色管中,用同样的方法对空白组溶液处理。

1.2 各种标准系列溶液的制取

锌(Zn)标准系列溶液:量取锌规范储备液(1000 $\mu\text{g/mL}$)1mL于100mL刻度瓶内,加入0.5%的硝酸溶液并且定容到刻度线制成锌标准使用液(10 $\mu\text{g/mL}$),分别吸取0.125、0.25、0.5、1.0、1.5mL的锌标准使用液,分别置于25mL的试管中,用硝酸定容至刻度,摇晃至均匀,即得锌标准系列浓度0.05 $\mu\text{g/mL}$ 、0.1 $\mu\text{g/mL}$ 、0.2 $\mu\text{g/mL}$ 、0.4 $\mu\text{g/mL}$ 、0.6 $\mu\text{g/mL}$ 。

铜(Cu)标准系列溶液:量取铜规范储备液(1000 $\mu\text{g/mL}$)1mL于100mL刻度瓶内,加入0.5%的硝酸溶液并且定容到刻度线制成铜标准使用液(10 $\mu\text{g/mL}$),分别吸取0.025、0.05、0.2、0.4、0.8mL的

铜标准使用液,分别置于25mL的试管中,用硝酸定容至刻度,摇晃至均匀,即得铜标准系列浓度0.01 $\mu\text{g/mL}$ 、0.02 $\mu\text{g/mL}$ 、0.08 $\mu\text{g/mL}$ 、0.16 $\mu\text{g/mL}$ 、0.32 $\mu\text{g/mL}$ 。

铅(Pb)标准系列溶液:量取铅规范储备液(1000 $\mu\text{g/mL}$)1mL于100mL刻度瓶内,加入0.5%的硝酸溶液并且定容到刻度线制成铅标准使用液(10 $\mu\text{g/mL}$),分别吸取0.025、0.1、0.3、0.9、2.8mL的铅标准使用液,分别置于25mL的试管中,用硝酸定容至刻度,摇晃至均匀,即得铅标准系列浓度0.01 $\mu\text{g/mL}$ 、0.04 $\mu\text{g/mL}$ 、0.12 $\mu\text{g/mL}$ 、0.36 $\mu\text{g/mL}$ 、1.09 $\mu\text{g/mL}$ 。

镉(Cd)标准系列溶液:量取镉规范储备液(1000 $\mu\text{g/mL}$)1mL于100mL刻度瓶内,加入0.5%的硝酸溶液并且定容到刻度线制成镉标准使用液(10 $\mu\text{g/mL}$),分别吸取0.025、0.1、0.25、0.5、1.0mL的铅标准使用液,分别置于25mL的试管中,用硝酸定容至刻度,摇晃至均匀,即得铅标准系列浓度0.005 $\mu\text{g/mL}$ 、0.02 $\mu\text{g/mL}$ 、0.05 $\mu\text{g/mL}$ 、0.1 $\mu\text{g/mL}$ 、0.2 $\mu\text{g/mL}$ 。

铬(Cr)标准系列溶液:量取铬规范储备液(1000 $\mu\text{g/mL}$)1mL于100mL刻度瓶内,加入0.5%的硝酸溶液并且定容到刻度线制成铬标准使用液(10 $\mu\text{g/mL}$),分别吸取0.25、1.0、2.5、5.0、10mL的铅标准使用液,分别置于25mL的试管中,用硝酸定容至刻度,摇晃至均匀,即得铅标准系列浓度0.05 $\mu\text{g/mL}$ 、0.2 $\mu\text{g/mL}$ 、0.5 $\mu\text{g/mL}$ 、1.0 $\mu\text{g/mL}$ 、2.0 $\mu\text{g/mL}$ 。

1.3 国家限量标准

根据GB 2762-2012、GB 13106-91、GB 15199-94、GB 18406.2-2001《国家食品卫生限量标准》,铅的限量标准是0.1mg/kg,镉的限量标准是0.05mg/kg,锌的限量标准是5mg/kg,铜的限量标准是10mg/kg,铬的限量标准是0.5mg/kg。

1.4 仪器参数的设定

通过对以下五种元素进行参数的检测^[11],元素测定的主要仪器和耗材如表1所示。

表1 元素测定的主要仪器和耗材

Table 1 Main instruments and consumables for elemental determination

仪器名称	容量/mL	个数	耗材名称	浓度/($\mu\text{g/mL}$)	容量/mL
电炉子		1个	混合酸		16
比色管	25	5个	蒸馏水		100
刻度瓶	100	5个	硝酸溶液	10	100

表2 仪器工作条件参数

Table 2 Parameters of the working conditions of the instrument

元素	波长/nm	灯电流/mA	狭缝宽带/nm	燃烧器高度/mm	燃气流量/(L/min)	滤波系数	积分时间/s
Pb	283.3	8	1.0	6	2.1	0.6	3
Cd	228.8	5	0.3	8	1.5	0.5	3
Cr	357.9	6	0.3	7	2.4	0.6	3
Cu	324.8	6	0.5	5	1.6	0.6	3
Zn	213.9	8	0.4	6	1.3	0.8	3

设定各元素测定仪器的工作条件参数如表 2 所示。

根据表 2 所给的五种元素测定仪器的各项参数,对 Pb、Cd、Cr、Cu、Zn 逐项进行数据的分析^[12]。Cr 对比其它元素的波长最长,达到 357.9 nm。Pb 与 Zn 在灯电流数据来看较其它元素较大,达到 8 mA。Pb 的狭缝宽带是所有元素中最宽的,为 1 nm。Cd 对比其它因素的燃烧器高度较高一些,为 8 mm。Cr 和 Pb 元素的燃气流量较高,分别为 2.4 和 2.1 (L/min)。Zn 在滤波系数这项中最高,达到 0.8。五种元素所用的积分时间均相同,均为 3 s。并且该实验参数均为正常值,但野生毛樱桃的重金属含量均低于城市绿化毛樱桃重金属含量。

1.5 标准曲线方程与检出限

分别量取各种浓度的标准溶液 10 μL,注入石墨炉中^[13],测得其吸光值,以各元素标准溶液浓度为横坐标,吸光值为纵坐标,得到 5 种元素的标准曲线,并画出 5 种元素的标准曲线图,得到线性方程和相关系数,并对空白组进行测定,结果如表 3 所示。

表3 标准曲线线性方程、相关系数和各元素检出限

Table 3 Regression equations, correlation coefficients and detection limits

元素	线性方程	相关系数	检出限/(μg/mL)
Pb	Y=0.756X+0.015	0.9993	0.0010
Cd	Y=0.041X+0.050	0.9994	0.0040
Cr	Y=2.153X+0.009	0.9997	0.0010
Cu	Y=0.256X+0.019	0.9995	0.0023
Zn	Y=1.089X+0.024	0.9994	0.0016

根据表 3 实验数据可知,5 种元素标准曲线方程成正相关,且相关系数均在 0.999 以上,并且实验方法检出限较低。

1.6 精密度及回收率

精密度反映了实验过程中的随机因素产生测定结果的影响^[14],用上述实验步骤对式样进行 6 次重复测定,测定结果如表 4 所示。

表4 精密度实验

Table 4 Precision experiment(n=6)

元素	测定平均值/(μg/mL)	RSD/%
Pb	0.04	1.4
Cd	0.05	1.1
Cr	0.03	2.3
Cu	0.09	0.9
Zn	0.06	2.7

相对标准偏差在 0.9%~2.7%之间。用标准加入法做回收实验^[15],所得结果回收率在 96.0%~102.5%之间,结果如表 5 所示。

表5 回收率实验

Table 5 Recovery experiment

元素	空白值/(μg/mL)	加入量/(μg/mL)	测得量/(μg/mL)	回收率/%
Pb	0.04	1.4	0.076	98%
Cd	0.05	1.1	0.041	96%
Cr	0.03	2.3	0.064	100%
Cu	0.09	0.9	0.105	100%
Zn	0.06	2.7	0.057	100%

1.7 样品重金属的测定

实验运用原子吸收光谱法进行数据测定,分别量取样品溶液 10 μL,注入到石墨炉中,测定其吸光值^[16],代入得到的一元线性回归方程中,得到各元素的重金属含量^[17]。

2 结果与分析

2.1 实验测定数据

通过标准偏差公式:

$$s = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2} \quad (1)$$

式中: \bar{X} 代表所采用的样本 X_1, X_2, \dots, X_n 的均值, X_i 表示样本 X_1 或 X_2 或...或 X_n 中的具体一个样本, N 表示具体的样本总数。

结合 1.2 中各种标准系列溶液的标准系列浓度元

素含量,得到每种元素的标准偏差数据如表6。

根据表6标准偏差数据,得到不同区域毛樱桃重金属含量如表7所示。

从表7可以得知,在长白山区域的野生毛樱桃的各种金属含量均低于此区域的城市环境中的毛樱桃;在白城区域的野生毛樱桃的各种金属含量也低于此区域的城市环境中的毛樱桃;其他区域的也是如此,说

明山野中的土壤和空气中的重金属含量低于城市中的金属含量。但是长白山地区的城市环境中的毛樱桃金属含量低于白城和通辽地区城市环境中的毛樱桃金属含量,因为城市环境中的毛樱桃金属含量主要受土壤和空气中的金属含量影响,说明长白山地区的土壤质量和空气质量均优于白城地区和通辽地区。

表6 各种元素的标准偏差数据

Table 6 Standard deviation data for various elements

元素	X1/($\mu\text{g/mL}$)	X2/($\mu\text{g/mL}$)	X3/($\mu\text{g/mL}$)	X4/($\mu\text{g/mL}$)	X5/($\mu\text{g/mL}$)	标准偏差/($\mu\text{g/mL}$)
Pb	0.01	0.04	0.12	0.36	1.09	0.54992
Cd	0.005	0.02	0.05	0.1	0.2	0.12729
Cr	0.05	0.2	0.5	1.0	2.0	1.27296
Cu	0.01	0.02	0.08	0.16	0.32	0.20028
Zn	0.05	0.1	0.2	0.4	0.6	0.45827

表7 吉林省不同区域毛樱桃重金属含量的测定

Table 7 Determination of heavy Metals in different regions of Jilin province

区域	不同环境下的毛樱桃	Pb	Cd	Cr	Cu	Zn
长白山	野生毛樱桃/(mg/kg)	0.0535	0.0162	0.1832	1.011	2.467
	城市绿化用毛樱桃/(mg/kg)	0.0658	0.0376	0.2765	2.091	3.207
白城	野生毛樱桃/(mg/kg)	0.0688	0.0268	0.2502	1.145	2.579
	城市绿化用毛樱桃/(mg/kg)	0.0759	0.0382	0.3826	2.467	3.485
通辽	野生毛樱桃/(mg/kg)	0.0713	0.0368	0.3298	1.978	2.609
	城市绿化用毛樱桃/(mg/kg)	0.0794	0.0396	0.3871	2.803	3.748
长春	野生毛樱桃/(mg/kg)	0.0585	0.0172	0.1632	1.061	2.497
	城市绿化用毛樱桃/(mg/kg)	0.0668	0.0379	0.2665	2.191	3.267
吉林	野生毛樱桃/(mg/kg)	0.0534	0.0132	0.1832	1.041	2.457
	城市绿化用毛樱桃/(mg/kg)	0.0698	0.0366	0.2365	2.071	3.237
四平	野生毛樱桃/(mg/kg)	0.0585	0.0182	0.1732	1.061	2.447
	城市绿化用毛樱桃/(mg/kg)	0.0668	0.0366	0.2775	2.061	3.247

2.2 结果分析

本实验通过对吉林省的长白山、长春、吉林、四平、白城、通辽地区的野生和城市绿化种植的毛樱桃进行5种重金属含量检测,检测结果表明,不同区域种植的毛樱桃,由于其对重金属的吸收情况不同,所以其重金属的含量也各不相同,不同环境种植的毛樱桃,其生长环境同,重金属含量也有所不同。进行不同区域的毛樱桃重金属含量比较,长白山区域的毛樱桃5种重金属含量均小于白城和通辽等其他区域的毛樱桃重金属含量。不同种植环境毛樱桃5种重金属含量比较,野生毛樱桃的重金属含量均低于城市绿化用毛樱桃重金属含量。不同区域毛樱桃重金属含量的不同可能是因为不同区域的地理环境土壤污染、农药使用有关^[18]。不同种植环境重金属含量的不同可能与环

境污染、大气污染有关。

根据GB 2762-2012、GB 13106-91、GB 15199-94、GB 18406.2-2001《国家食品卫生限量标准》,铅的限量标准是0.1 mg/kg,镉的限量标准是0.05 mg/kg,锌的限量标准是5 mg/kg,铜的限量标准是10 mg/kg,铬的限量标准是0.5 mg/kg,通过对吉林省不同区域毛樱桃重金属检测与评价,被测样品中5种重金属含量均低于国家上线标准,毛樱桃作为药食同源可以安全食用。

3 结论

实验运用吸收光谱法对吉林省不同区域毛樱桃中重金属含量进行检测,使用本法无需分离,能方便、快捷、准确的检测出毛樱桃中的各种重金属含量。重金属污染不仅对自然环境产生危害而且影响着人类身

体健康, 重金属污染带来的最严重危害就是重金属不能在土壤等环境中降解, 只能不断迁移, 一旦水环境或土壤遭受到重金属污染, 水体和土壤不能靠自身的净化作用将金属污染降解; 同时重金属也极易在生物体内堆积, 随着堆积时间的增加, 当重金属在生物体内堆积到一定的含量之后就会导致生物体畸形或发生突变, 对人类身体健康造成极大的危害。重金属污染物具有来源广泛, 毒性大, 潜伏时间长等特点, 对动物、植物和人类具有潜在性的危害。因此, 环境污染的控制重点应该放在重金属污染源的控制上, 应该加强对相关污染企业的治理, 从总量上减少重金属污染物的排放, 同时应该制定一套完整的重金属治理方案, 这样才能有效的应对重金属污染突发事件的发生, 人类的健康才能得到保障。

参考文献

- [1] 姚彤,金希儒,毛煦,等.HPLC-MS/MS 法同时测定毛樱桃叶中 7 种黄酮类成分的含量[J].沈阳药科大学学报,2017,3: 221-228
YAO Tong, JIN Xi-ru, MAO Xu, et al. Determination of 7 flavonoids in cherry leaves by HPLC-MS/MS [J]. Journal of Shenyang Pharmaceutical University, 2017, 3: 221-228
- [2] 张英楠,陈曦,赵南晰,等.毛樱桃果胶的提取及含量测定[J].北华大学学报(自然科学版),2018,19(3):323-326
ZHANG Ying-nan, CHEN Xi, ZHAO Nan-xi, et al. Extraction and content determination of pectin from cherry [J]. Journal of Beihua University (Natural Science Edition), 2018, 19(3): 323-326
- [3] 吴凡,王文佳,丁伟,等.耕地土壤重金属含量测定及风险评价[J].中国检验检疫,2017,25(3):29-32
WU Fan, WANG Wen-jia, DING Wei, et al. Determination and risk assessment of heavy metals in cultivated soil [J]. China Test, 2017, 25(3): 29-32
- [4] 禹晓梅,徐红颖,周小琴,等.微波消解-原子吸收法测定水果中重金属含量[J].食品研究与开发,2016,37(19):168-171
YU Xiao-mei, XU Hong-ying, ZHOU Xiao-qin, et al. Determination of heavy metals in fruit by microwave digestion-atomic absorption spectrometry [J]. Food Research and Development, 2016, 37(19): 168-171
- [5] 杨亚丽,孙景,李涛,等.云茯苓中重金属含量测定及安全性评价[J].中药材,2016,39(6):1343-1346
YANG Ya-li, SUN Jing, LI Tao, et al. Determination and safety evaluation of heavy metals in poriacocos [J]. Journal of Chinese Medicinal Materials, 2016, 39(6): 1343-1346
- [6] 王仁才,石浩,庞立,等.湘西猕猴桃种植基地土壤和猕猴桃中重金属积累状况研究[J].农业资源与环境学报,2017, 34(3):280-285
WANG Ren-cai, SHI Hao, PANG Li, et al. Accumulation of heavy metals in soil and kiwifruit of planting base in western Hunan province, China [J]. Journal of Agricultural Resources and Environment, 2017, 34(3): 280-285
- [7] 程加迁,王俊平.蔬菜水果重金属膳食暴露评估中风险权重的确定方法[J].食品科学,2018,39(1):47-52
CHENG Jia-qian, WANG Jun-ping. Determination of risk weight in heavy metal diet exposure assessment of vegetables and fruits [J]. Food Science, 2018, 39(1): 47-52
- [8] 蔡艳荣,李文钊,于洋,等.丹-锡高速公路两侧土壤中重金属元素污染的测定与评价[J].化学研究与应用,2016,28(11): 1518-1526
CAI Yan-rong, LI Wen-zhao, YU Yang, et al. Determination and assessment of the heavy metals pollution in soil on both sides of highway [J]. Chemical Research and Application, 2016, 28(11): 1518-1526
- [9] 章连香.食品中重金属元素检测方法研究进展[J].中国无机分析化学,2017,7(1):13-18
ZHANG Lian-xiang. Advances in the determination of heavy metals in food [J]. Chinese Inorganic Analytical Chemistry, 2017, 7(1): 13-18
- [10] 赵洁,李富荣,文典,等.不同作物栽培模式下施用改良剂对重金属铅、镉的影响[J].南方农业学报,2016,47(7):1110-1116
ZHOU Jie, LI Fu-rong, WEN Dian, et al. Effects of modifiers on heavy metals lead and cadmium under different crop cultivation patterns [J]. Journal of Agriculture, 2016, 47(7): 1110-1116
- [11] 孙明,李弘,鹿尘.周口市 2015 年食品中重金属监测结果分析[J].中国卫生检验杂志,2016,16:2366-2368
SUN Ming, LI Hong, LU Chen. Analysis of the results of heavy metals monitoring in food in Zhoukou city in 2015 [J]. Chinese Journal of Health Inspection, 2016, 16: 2366-2368
- [12] Vos G, Hovens J P C, Delft W V. Arsenic, cadmium, lead and mercury in meat, livers and kidneys of cattle slaughtered in the Netherlands during 1980-1985 [J]. Food Additives & Contaminants, 1987, 4(1): 16

(下转第 181 页)