

赣南脐橙和柚子中砷含量的对比研究

陈慧芳, 曹春云, 曹燕, 翟丽萍, 况芳, 薛珺*
(赣南师范学院 化学化工学院, 江西 赣州 341000)

摘要: 通过测定赣南脐橙和柚子中的砷含量, 比较果品不同部位砷积聚的差异, 为赣南脐橙和柚子的食用安全提供指导。样品中的砷含量采用硝酸加高氯酸消解、氢化物发生-原子荧光光谱法进行测定。结果显示, 赣南脐橙和柚子果肉、果皮中的砷含量均低于食品中的国家限量标准; 两种水果果肉中的砷含量都显著低于果皮; 赣南脐橙果肉中砷含量显著高于柚子果肉, 但果皮中砷的含量两者差异不显著。表明赣南脐橙和柚子的果肉较果皮安全, 而柚子果肉中可能具有阻碍砷积聚的因素。

关键词: 氢化物发生-原子荧光光谱法; 砷; 脐橙; 柚子

Comparison of Arsenic Content in Navel Orange and Pomelo from Southern Jiangxi

CHEN Hui-fang, CAO Chun-yun, CAO Yan, ZHAI Li-ping, KUANG Fang, XUE Jun*

(School of Chemistry and Chemical Technology, Gannan Normal University, Ganzhou 341000, Jiangxi, China)

Abstract: The effective guidance to food safety of navel orange and pomelo from southern Jiangxi was achieved based on the determination of arsenic content and comparisons of the difference of arsenic accumulation in different parts of fruit. The determination of arsenic in pulp and peel of navel orange and pomelo was investigated by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry (HG-AFS) after H_2O_2 - HNO_3 digestion. Results showed that the arsenic contents in pulp and peel of navel orange and pomelo were lower than the limit of national food safety standard, Arsenic contents in pulp were significantly lower than in peel for both fruits, and arsenic content in pulp of navel orange was much higher than that of pomelo, whereas arsenic contents in peel for both fruits were no significant differences. Therefore, the pulp would be safer than peel for navel orange and pomelo from southern Jiangxi, and some components existed in pulp of pomelo can reduce the arsenic accumulation.

Key words: hydride generation-atomic fluorescence spectrometry; arsenic; navel orange; pomelo

脐橙是一种芸香科柑桔属水果, 广布世界各地。而赣南脐橙因赣南独特的土壤条件使得果型、品质上乘而得名。脐橙果肉味酸甜, 营养丰富, 含有人体所必需的各类营养成分, 经常食用具有降低胆固醇、分解脂肪、减少有色金属和放射性元素在人体内积累、清火养颜、防癌抗癌、延年益寿之功效, 是深受人们喜爱的果品。脐橙果皮占果重的 20%(质量比), 橙皮中不但含有大量的类黄酮、柠檬酸等有效物质, 而且糖类、多种矿物质、维生素以及橙皮甙、挥发油等也很丰富^[1]。橙皮中的橙皮甙具有抗病毒、抗氧化、抗过敏的功效^[2];

橙皮还可用来腌制蜜饯“陈皮”^[3]。柚子也是一种芸香科柑桔属水果, 产于我国福建、江西、广东、广西等南方地区, 其果肉清香、酸甜可口, 营养丰富, 是人们喜爱的水果。中医认为, 柚子果肉味甘酸、性寒, 具有理气化痰、润肺清肠、补血健脾等功效; 柚子果肉、果皮中还含有生理活性物质柚皮苷等成分, 具有抗炎、降血糖、降血脂的功效。除了果肉, 柚子的果皮也是大家喜爱的食品, 柚子皮除了被加工成蜜饯、做成各种地方特色菜肴和小吃, 而且还可以用来提取精油、果胶、柚皮苷等^[4]。

随着食品生产的发展和人们生活水平的不断提高, 食品的安全性也越来越受到重视。砷是对人体危害较大的有害元素。砷及其化合物可由呼吸道、消化道及皮肤吸收而进入人体, 人体长期摄入低剂量的砷, 会导致慢性中毒, 甚至癌变^[5], 国家标准规定了在食品中砷的限量标准^[6]。当前砷污染问题已引起世界各

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50968002); 江西省教育厅科学技术研究项目(GJJ14654); 赣南师范学院大学生创新训练计划项目(CX141303)

作者简介: 陈慧芳(1992—), 女(汉), 硕士研究生, 主要从事环境分析研究。

* 通信作者: 薛珺(1966—), 女(汉), 教授, 硕士。

地的广泛关注,据世界卫生组织官员公布,目前全球至少有 5000 多万人口面临着地方性砷中毒的威胁^[7]。砷污染的来源主要是工业的含砷废水、废气、废渣污染及农业上大量使用含砷农药,它们直接污染了大气、水、土壤,从而被农作物、动植物摄取、吸收,并在体内累积,产生生物蓄积效应^[8-9]。赣南脐橙和柚子是广大群众喜爱的水果,对于其中砷污染研究及对传统食用部分果肉与逐渐拓展用途的果皮中砷污染的比较研究鲜有报道。

食品中砷的测定方法有氢化物原子荧光光度法、砷斑法和银盐法^[10],氢化物原子荧光光谱法具有谱线简单、精确度高、灵敏度高、操作简单等特点,得到广泛应用^[11-15]。本试验用硝酸+高氯酸消解样品后,采用氢化物发生-原子荧光光谱法对赣南脐橙和柚子的果肉、果皮中砷含量进行了测定,旨在为赣南脐橙和柚子的食用安全提供指导,同时为进一步研究水果不同部位砷污染积聚的规律和机理提供参考。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

AFS-922 顺序注射氢化物发生-双道原子荧光光度计、砷高性能空心阴极灯:北京吉天仪器有限公司;LabTech EG20A 电热板:北京莱伯泰科仪器有限公司;Synergy UV 超纯水器:美国 Millipore 公司;DS-1 高速组织捣碎机:上海标本模型厂;FW135 中草药粉碎机:天津市泰斯特仪器有限公司。

用于检测的脐橙与柚子样本为赣州市不同果园采摘。1 000 $\mu\text{g/mL}$ 砷标准储备溶液:中国计量科学研究院;柑橘叶成分分析标准物质(GBW10020):地球物理地球化学勘查研究所;硼氢化钾(GB):天津市科密欧化学试剂有限公司;高氯酸(GB):天津市科密欧化学试剂有限公司;硝酸(GB):广东西陇化工股份有限公司;盐酸(GB):广东西陇化工股份有限公司;硫脲(GB):天津市科密欧化学试剂有限公司;抗坏血酸(AR):广东西陇化工股份有限公司;氢氧化钾(AR):广东西陇化工股份有限公司;氩气(99.99 %):赣州丰盛气体有限公司;水为 Millipore 装置处理过的超纯水:玻璃仪器均经 10 % HNO_3 浸泡 24 h。

1.2 方法

1.2.1 样品处理

脐橙、柚子样品按不同果园分批用自来水冲洗 3 次~5 次,去除灰尘、泥土和其它干扰样品测定的附着物,再用去离子水洗净,用滤纸吸水后晾干;将晾干后脐橙、柚子的果肉与果皮小心剥离,果肉置于组织捣碎机中捣成匀浆为果肉试样,果皮于 65 $^{\circ}\text{C}$ 条件下烘干后粉碎装入样品袋备用,同时测定果皮水分,换算湿

基果皮砷含量。

称取约 50 g 果肉样品或约 10 g 果皮试样加 50 mL 混合酸(硝酸/高氯酸=4:1,体积比)预消解过夜。次日于电热板上低温消解至剩余体积为 2 mL 左右,冷却后定容至 50 mL。同时做试剂空白。

1.2.2 样品溶液的制备

取样品溶液 5.0 mL 加入 1 mL 100 g/L(硫脲-抗坏血酸)混合溶液,用 0.6 mol/L 盐酸溶液稀释至 10 mL,放置 30 min 后测定。

1.2.3 仪器工作条件

通过对仪器各项参数的条件试验,选择负高压 270 V;灯电流 60 mA;原子化器高度 8 mm;载气为氩气(99.999 %);载气流量 300 mL/min,屏蔽气流量 800 mL/min;读取方式:峰面积,延迟时间 1 s,读数时间 7 s;0.6 mol/L 盐酸为载流液,硼氢化钾浓度为 10 g/L。

1.2.4 方法精密度验证

按试验方法对国家标准物质 GBW10020《柑橘叶成分分析标准物质》的砷含量进行测定。

1.2.5 回收试验

分别称取脐橙和柚子的果肉和果皮试样,并加入一定量砷标准溶液,按试验方法进行测定。

1.2.6 标准曲线与检出限

取浓度为 1 $\mu\text{g/mL}$ 砷标准工作液 1 mL 于 100 mL 容量瓶中,加入 10 mL 100 g/L(硫脲-抗坏血酸)混合溶液,用 0.6 mol/L 盐酸溶液稀释至刻度,摇匀,放置 30 min 后用顺序注射原子荧光光度计的自动稀释功能配置浓度为 0.00、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00 ng/mL 的标准系列。于 1.2.3 所述条件测定荧光强度,绘制工作曲线。对空白溶液进行 21 次平行测定,得出方法检出限。

1.3 数据处理

运用 SPSS13.0 和 Microsoft Excel 2003 进行平均值、标准差分析,不同批次间差异性分析采用 One-Way ANOVA,不同品种之间的比较采用成组 T-TEST,果肉和果皮之间的比较采用成对 T-TEST。

2 结果与分析

2.1 方法可靠性

在优化的试验条件下,砷的浓度在 0 ng/mL~10 ng/mL 范围内与荧光强度呈良好的线性关系,线性回归方程为 $I_f = 222.35c - 30.259$,线性相关系数 $r = 0.9998$ 。方法检出限(3 s/k)为 0.07 ng/mL。方法对国家标准物质 GBW10020(GBS-11)《柑橘叶成分分析标准物质》的测定值与标准值相符见表 1,方法的加标平均回收率在 99.0 %~104.6 %范围内见表 2,相对标准偏差 $\leq 4.5\%$ 。

2.2 赣南脐橙与柚子中的砷含量

赣南脐橙、柚子不同部位砷含量测定结果如表 3。

表 1 标准柑橘叶片砷测定结果(n=6)

Table 1 Analytical results of arsenic in orange leaf certified reference material(n=6)

测定值/(μg/g)						标准值/(μg/g)
1.10	1.10	1.06	1.12	1.05	1.11	1.1±0.05

表 2 回收试验结果(n=6)

Table 2 Results of recovery (n=6)

样品名称		本底值/ (μg/kg)	加标量/ (μg/kg)	测定值/ (μg/kg)	平均回 收率/%	RSD/%
脐橙	果肉	8.80	10.00	19.26	104.6	4.2
	果皮(湿基)	19.50	20.00	39.64	100.7	3.2
柚子	果肉	2.44	2.50	4.92	99.0	4.5
	果皮(湿基)	9.62	10.00	19.73	101.1	4.1

表 3 赣南脐橙和柚子的不同部位砷含量

Table 3 The arsenic contents in different parts for samples of navel orange and pomelo

批次	脐橙		柚子	
	果肉/ (μg/kg)	果皮(湿基)/ (μg/kg)	果肉/ (μg/kg)	果皮(湿基)/ (μg/kg)
1	8.80	19.50	2.44	9.62
2	4.75	8.63	0.24	11.20
3	5.68	10.22	0.89	10.21
4	7.35	14.10	1.65	8.76
5	6.96	14.68	0.43	12.68
6	4.45	9.01	1.08	9.04
7	6.67	13.86	0.68	9.77
8	7.12	15.44	1.24	10.87
9	8.45	14.85	0.72	11.54
10	6.87	14.01	1.93	11.21
平均	6.71±1.56	13.43±4.25	1.13±0.91	10.49±1.51

由表 3 可知,赣南脐橙果肉中砷的含量在 4.75 μg/kg~8.80 μg/kg 之间,不同批次之间差异极显著($P=0.000$),果皮中砷的含量在 8.63 μg/kg~19.50 μg/kg 之间,不同批次之间差异极显著($P=0.000$)。脐橙的果肉和果皮在 10 个样本基础上进行成对 T-检验,果皮中砷含量极显著高于果肉($P=0.005$),而且果肉与果皮中砷含量极显著正相关($r=0.937$, $P=0.009$)。柚子果肉中砷的含量在 0.24 μg/kg~2.44 μg/kg 之间,不同批次之间差异极显著($P=0.000$),果皮中砷的含量在 8.76 μg/kg~12.68 μg/kg 之间,不同批次之间差异极显著($P=0.000$)。基于 10 个样本的成对 T-检验,柚子果皮中砷含量也极显著高于果肉($P=0.002$),但果肉和果皮中砷含量相关性不显著。

赣南脐橙果肉中砷含量极显著高于柚子果肉($P=0.000$),但果皮中砷的含量两者差异不显著($P=0.184$)。

3 结论

脐橙和柚子是赣南市场上常见柑橘品种,常食用的部分是果肉,但其果皮的加工利用具有广阔的发展空间,因此它们的果皮部分也存在食用安全的问题。

试验测得赣南脐橙以及柚子的果肉和果皮中砷的含量均低于国家标准所限定的水果中总砷含量限值(0.05 mg/kg)^[6],不同批次的脐橙和柚子砷含量相差很大,这可能与产地土壤、水源等环境因素及品种砷积聚能力有关,脐橙与柚子砷含量与种植区砷污染程度的关系还有待深入研究。试验同时发现,不论是脐橙还是柚子,果皮中砷含量都远远高于果肉,说明砷聚集主要集中在果皮部分,果肉的食用安全性高于果皮,果皮的食用须谨慎。柚子果肉的砷含量远低于脐橙,而两者的果皮砷含量较接近,说明柚子果肉中可能具有阻碍砷积聚的因素,探索柚子果肉砷积聚低的机理,需要进一步研究。

参考文献:

[1] 汪葵,叶晓燕.脐橙皮再利用研究[J].天津化工,2007,21(4):40-42

[2] 朱思明,于淑娟,杨连生.功能性橙皮苷的提取与化学改性研究进展[J].中国食品添加剂,2005(4):1-4,13

[3] 闵甜,吴晖,赖富饶.利用脐橙皮研制九制陈皮的工艺探究[J].现代食品科技,2011,27(4):448-451

[4] 郭莉,阚建全,孙志高,等.柚子活性成分的提取及其功能研究进展[J].食品研究与开发,2007,28(8):167-171

[5] 蒋成爱,吴启堂,陈杖榴.土壤中砷污染研究进展[J].土壤,2004,36(3):264-270

[6] 中华人民共和国卫生部.中国国家标准化管理委员会.GB 2762-2005 食品中污染物限量[S].北京:中国标准出版社,2005:59

[7] 王利红,尹西翔,段桂兰,等.生物体砷代谢解毒机制的研究进展[J].安徽农业科学,2009,37(17):8144-8147

[8] 罗春玲,沈振国.植物对重金属的吸收和分布[J].植物学通报,2003,20(1):59-66

[9] 吕晓男,孟赐福,麻万诸.重金属与土壤环境质量及食物安全问题研究[J].中国生态农业学报,2007,15(2):197-200

[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 5009.11-2003 食品中总砷及无机砷的测定[S].北京:中国标准出版社,2003:71-84

[11] 白研,叶子明,林泽庆,等.海藻中总砷及无机砷含量的测定[J].食品科学,2009,30(24):344-346

[12] 王天庆,杨玉霞,朱俊杰,等.微波消解样品-原子荧光光谱法测定食糖中总砷[J].理化检验(化学分册),2010,46(11):1332-1333

[13] 杨英桂,白小娟.氢化物发生-原子荧光光谱法测定食品中总砷[J].理化检验(化学分册),2011,47(1):96-98

[14] 叶峻.共沉淀富集氢化物发生-原子荧光光谱法同时测定山药中砷和硒[J].分析科学学报,2012,28(5):731-733

[15] 高向阳,韩帅,王莹莹,等.微波消解-氢化物原子荧光光谱法同时测定赋小豆中的砷、硒、镉[J].食品科学,2013,34(10):215-218