DOI:10.16016/j.1000-5404.2004.07.034

技术方法

文章编号:1000-5404(2004)07-0640-03

食品中镉的快速检测方法研究

A fast method for detecting cadmium in foods

王 民[1],糜漫天[1],高志贤[2] ([1]第三军医大学预防医学系营养卫生学教研室,重庆 400038;[2]军事医学科学院卫生学环境医学研究所,天津 300050)

提 要:目的 以试纸法为立足点,建立食品中镉的快速检测方法。方法 通过观察试纸显色情况,找出合适的显色剂及载体,探讨pH值、共存离子等干扰因素对试纸显色的影响。结果 Cd含量在0~10 mg/L,试纸显色与镉浓度线性关系良好,本法最低检出限为1 mg/L。结论 本研究建立的镉检测方法快速简便、灵敏,试纸特异性较强,受干扰因素少,可用于食品中镉的快速检测。

镉是一种重金属毒物,除了可造成急、慢性中毒,还有一定的致畸、致癌和致突变作用。机体摄入镉的最主要途径是食品,而食品中的镉主要来自环境污染[1]。因此,监测环境、食品原料、食品包装材料及食品中镉的含量,是控制人体镉摄入量,预防和减少镉对人体危害的重要措施。镉的检测方法很多[2~6],它们大多需要昂贵的仪器,并且操作复杂。研制一种能定性或半定量检测食品中镉的检测试纸,不仅可迅速判断食品中镉的含量是否符合国家有关卫生标准,又可节约大量的人力物力财力,加之试纸携带方便,操作方法简单,非常适合现场检测。

1 材料与方法

1.1 主要试剂

镉试剂、氢氧化钾、无水乙醇、Triton X-100、Tween 20。

1.2 方法

通过观察试纸显色情况,找出合适的显色剂及载体,探讨pH值、温度、共存离子等干扰因素对显色的影响,并研究环境温度对试纸保存的影响。

2 结果

2.1 显色剂及载体的选择

不同浓度的镉试剂制成的试纸与不同浓度Cd^{2+}溶液反应后,显色情况见图1。从图1可以看出,镉试剂浓度在0.02%~0.25%,浓度越高,与镉反应后颜色越深,其中0.1%的镉试剂显色后色阶最明显;镉试剂浓度高于0.25%后,与镉反应后颜色虽深,但色阶不明显。

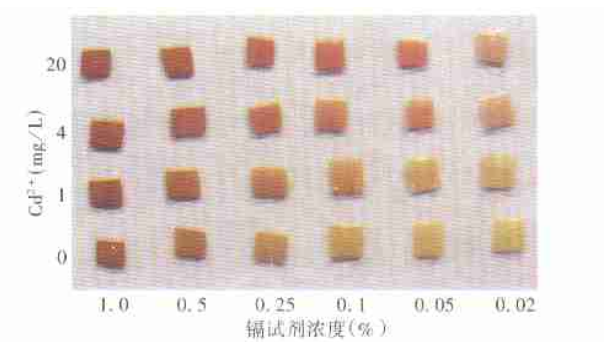


图1 不同浓度镉试剂与Cd^{2+}溶液反应显色情况

用快速、中速、慢速滤纸制作试纸,与20、4、1 mg/L Cd^{2+}溶液及蒸馏水反应后,其显色情况见图2。从显色情况来看,中速滤纸使不同浓度的镉色阶更加明显,显色效果最好。

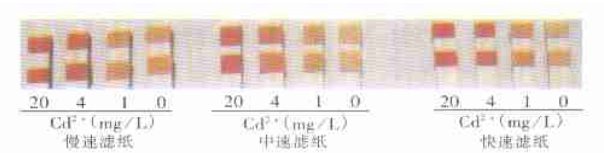


图2 不同滤速滤纸对镉的显色情况

2.2 碱浓度影响

将含有不同浓度氢氧化钾的镉溶液(Cd^{2+}溶液浓度为2 mg/L和10 mg/L)分别滴加在镉试纸上,碱浓度越低,两种浓度镉溶液和镉试纸显色后的颜色差别越大。经反复试验,确定0.2 mol/L的氢氧化钾乙醇溶液配制的镉试剂制成的试纸与pH7左右的镉溶液反应显色效果最佳。

2.3 温度的影响

该显色反应在室温下即可完成,室温、4 ℃和加热至40 ℃

基金项目:国家科技攻关项目-农产品和环境有害物质快速检测技术与设备开发资金资助项目(2002BA516A05)
Supported by the National Key Sci &Tech Research Project Found Fund for Fast Detecting Techniques and Device Development for Agricultural Products and Poisonous Substances in Environment
作者简介:王 民(1969-),男,天津市人,主治医师,主要从事食品检验方面的研究,发表论文6篇。电话:(010)66388824
收稿日期:2003-03-26;修回日期:2003-12-26

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

的镉溶液与试纸反应, 显色情况基本一致。经冰箱－18 ℃冷冻、4 ℃冷藏和干燥箱 45 ℃干燥后的试纸, 与镉溶液反应, 显色情况基本一致。

2.4　显色时间

从图 3 可以看出, 试纸与 20 mg/L 镉溶液反应, 随着反应时间的延长, 试纸显色有逐渐变淡的趋势。

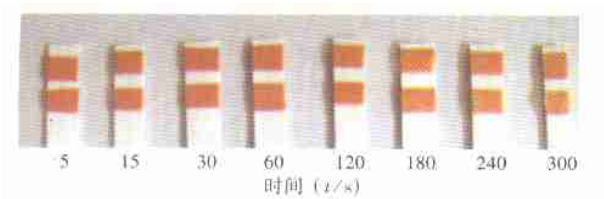


图 3　不同反应时间试纸显色情况

2.5　共存离子及掩蔽剂的影响

将 5 g 氟化钠溶于 100 ml 水中, 配成掩蔽剂 1; 将 1 g 氟化钠、1 g 柠檬酸三钠、1 g 硫脲, 溶于 60 ml 水中, 配成掩蔽剂 2; 将 2 g 氟化钠、2 g 酒石酸钾钠、1 g 硫脲, 溶于 100 ml 水中, 配成掩蔽剂 3。

实验结果表明, 各种干扰离子对试纸显色影响不同, 其中 Mg^{2+}、Hg^{2+}、Pb^{2+}、Ag^{+} 产生正干扰, Ca^{2+}、Fe^{3+} 产生负干扰, Mn^{2+}、Cu^{2+}、Zn^{2+} 对试纸显色影响较小; 不同的掩蔽剂对干扰离子的掩蔽效果存在较大差异。3 种掩蔽剂对干扰离子的掩蔽效果存在较大差异, 其中掩蔽剂 3 掩蔽效果最好。

2.6　样品检测

2.6.1　样品前处理[7]　　称取 25.0 g 研碎的样品, 消化至溶液澄清透明或微带黄色, 同时做试剂空白。将消化好的样液和试剂空白液用氢氧化钾调节 pH 至 7 左右, 定容至 5 ml, 待测。

2.6.2　制作标准色阶图谱　　配制 0.5、1、2、4、6、8、10 mg/L 镉标准系列, 与镉试纸反应后制成标准色阶图谱, 见图 4。

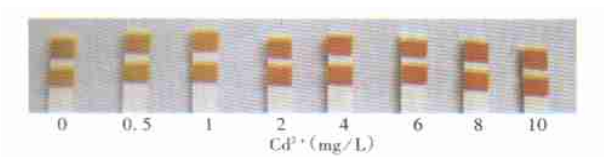


图 4　镉试纸标准色阶图谱

2.6.3　样品检测　　将镉试纸插入样液, 5 s 取出, 与标准色阶比较, 估计样液中镉的含量, 记录检测结果, 由公式计算样品中镉的含量。

$$C(mg/kg) = (C_1 - C_0) * V/m$$

C: 食品中镉的含量, mg/kg

C_1: 样液中镉的浓度, mg/L

C_0: 空白液中镉的浓度, mg/L

V: 消化液定容体积, ml

m: 称取样品质量, g

试纸法最大的优点是快速简便, 常用于定性和半定量检测。对于镉含量要求不高于 0.2 mg/kg 的食品, 取 25 g 样品进行消化, 浓缩定容至 5 ml, 消化液中镉的含量应低于 1.0 mg/L。对于镉含量要求低于 0.2 mg/kg 的食品样品, 可通过增加消化样品的量或减少定容体积, 来达到提高待测液中镉浓度的目的。本方法最低检出限为 1 mg/L, 对待测液中镉浓度高于 1 mg/L 的食品样品可迅速作出判断。

3　讨论

3.1　显色剂及载体

本实验采用的镉试剂, 选择性较高, 反应过程不需加热, 也不用有机试剂萃取, 是制备试纸理想的显色剂。

显色剂浓度过高或过低, 都会降低方法的灵敏度。选择合适的显色剂浓度, 对于试纸法来说, 最重要的一点在于可以获得最佳的显色效果, 即与标准浓度系列显色后, 色阶必须明显。在 0.02%～0.25% 浓度范围内, 镉试剂浓度越高, 与镉反应后颜色越深, 色阶明显; 浓度高于 0.25%后, 颜色虽深, 但色阶不明显。

由于定量滤纸灰份低, 杂质少, 显色效果好, 一般选用定量滤纸作为镉试剂的载体。经反复试验, 发现中速滤纸显色效果最佳。

3.2　碱浓度影响

酸碱度不仅影响待测金属离子的状态, 对显色剂本身颜色的影响也很大, 而且影响显色剂与待测金属离子生成的络合物的配位数, 甚至影响生成物的种类。因为镉试剂在酸性条件下易分解, 无法形成有色络合物, 所以本实验只考虑碱浓度对显色结果的影响。经反复试验, 确定 0.2 mol/L 氢氧化钾乙醇溶液配制的镉试剂与 pH 7 左右镉溶液反应显色效果最佳。

3.3　温度的影响

本方法在室温下即可完成, 在低温 (4 ℃) 和高温 (40 ℃) 环境中, 显色情况与室温条件下基本一致, 说明试纸对反应温度条件要求不高。经冰箱－18 ℃冷冻、4 ℃冷藏和干燥箱 45 ℃干燥 6 h 后的试纸, 与镉溶液反应, 其显色情况基本一致, 表明试纸对保存条件要求不高, 在－18 ℃～45 ℃环境条件下保存, 均可正常使用。

3.4　显色时间的影响

由于不同显色剂的显色条件各异, 反应时间长短差别很大。反应完成后, 生成络合物的稳定性也存在很大差异。该显色反应显色速度极快, 颜色可数小时保持不变。但试纸在 Cd^{2+} 溶液中浸泡时间越长, 显色越淡。这可能是因为随着试纸在 Cd^{2+} 溶液中浸泡时间的延长, 试纸上生成的有色化合物慢慢溶解在水中所致。

3.5　共存离子及掩蔽剂的影响

共存离子是影响显色反应的重要因素, 通过采用选择性高的显色剂、控制溶液 pH 值、加入配位掩蔽剂等, 改变干扰离子价态, 均可降低和消除共存离子的干

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

扰。在溶液中加入掩蔽剂，可以减轻大多数干扰离子对该法产生的干扰，包括干扰最严重的Hg^{2+}、Ag^{+}等离子。综合比较3种掩蔽剂对严重干扰试纸显色的Mg^{2+}、Ca^{2+}、Hg^{2+}、Pb^{2+}、Fe^{3+}、Ag^{+}的掩蔽效果，掩蔽剂3掩蔽效果最好。

关键词：食品；镉；快速检测；方法
中图法分类号：R155.5　　文献标识码：B

参考文献：

[1] 陈炳卿. 营养与食品卫生学[M]. 第4版. 北京：人民卫生出版社，2000. 213－214.
[2] Santos D Js, Barbosa F Jr, Tomazelli A G, *et al*. Determination of Cd and Pb in food slurries by GFAAS using cryogenic grinding for sample preparation[J]. Anal Biochem, 2002, 373(3): 183－189.
[3] Locatelli C, Torsi G. Heavy metal determination in aquatic species for food purposes[J]. Ann Chim, 2001, 91(1-2): 65－72.
[4] Jorhem L, Engman J. Determination of lead, cadmium, zinc, copper, and iron in foods by atomic absorption spectrometry after microwave digestion: NMKL Collaborative Study[J]. J AOAC Int, 2000, 83(5): 1189－1203.
[5] 但德忠，阮静纯. 微分电位溶出法连续测定饮料中的铜铅镉锌[J]. 分析试验室，2000，19(2)：27－30.
[6] 陈　隽，杨志刚. 在线流动注射-巯基棉分离富集-ICP-AES测定粮食中铜、镉、铅的研究[J]. 分析试验室，2000，19(3)：45－47.
[7] 杨惠芬，李明元，沈　文. 食品卫生理化检验标准手册[M]. 北京：中国标准出版社，1998. 133.

（编辑　陈聪连）

技术方法

文章编号：1000-5404(2004)07-0642-03

气相色谱-质谱联用测定大鼠血清中的神经甾体

Determination of neurosteroids in rat serum by gas chromatography-mass spectrometry

闫彩珍[1]，侯艳宁[2]，江　平[2]　（[1]河北医科大学药理学教研室，石家庄 050017；[2]白求恩国际和平医院药剂科，石家庄 050082）

提　要：目的　建立气相色谱-质谱测定大鼠血清中神经甾体的方法。方法　本实验采用固相萃取方法对非结合型神经甾体和结合型神经甾体进行分离及纯化。经溶剂解后的结合型甾体和非结合型甾体分别与七氟丁酸酐进行衍生化，选择性离子检测模式进行气相色谱-质谱分析。结果　经初步研究雄性大鼠血清中非结合型神经甾体PREG、PROG和DHEA的含量分别为5.75×10^{-9}、1.28×10^{-8}、2.36×10^{-9} mol/L。结合型神经甾体PREGS和DHEAS的含量分别为4.8×10^{-9}、8.78×10^{-8} mol/L。每一种甾体都有好的线性关系和准确度。结论　本方法适合同时测定血清中结合型和非结合型神经甾体，为实验及临床研究与特异性神经甾体有关的精神疾病提供有效方法。

神经甾体是指在神经系统合成的甾体和经血脑屏障进入神经系统发挥作用的外周甾体及其代谢衍生物的总称。神经甾体包括孕烯醇酮（pregnenolone，PREG）、脱氢表雄酮（dehydroepiandrosterone，DHEA）及它们的硫酸酯（PREGS、DHEAS）、黄体酮（progesterone，PROG）、别孕烯醇酮（allopregnanolone，AP）、睾酮（testosterone，T）等。神经甾体作为神经和行为的内源性调节剂具有广泛的生理和药理作用，研究表明神经甾体不仅参与了生长、发育、成熟、衰老过程，也参与了焦虑、抑郁等情绪反应[1]。神经甾体PREGS和DHEAS可以通过负性调控GABAA受体和正性调控NMDA受体的功能而增强神经元的兴奋性和突触可塑性，增强神经元的点燃效应，促进动物觉醒、记忆获得和保持[2,3]。为了更好地了解神经甾体在不同的生理和药理状态下的变化，本实验建立了气相色谱-质谱测定大鼠血清中几种神经甾体的方法。

1　材料和方法

1.1　动物与试剂

雄性SD大鼠10只，体质量250～300 g（河北省实验动物中心提供，动物合格证号：医动字04084），断头取血，3 000 r/min离心10 min，将血清保存于－70 ℃备用。标准品PREG，DHEA，PREGS，DHEAS，AP，PROG为Sigma公司产品。衍生化试剂七氟丁酸酐（HFBA）为Pierce化学公司产品。牛血清白蛋白购自拜昂公司，使用前配制成6%水溶液。甲醇和已腈为色谱醇，其他有机溶剂为分析醇，使用前进一步纯化。

1.2　仪器

HEWLETT PACKARD 6890气相色谱-5973质谱检测器，色谱柱为HP-5MS交联毛细管柱（30 mm×0.25 mm），膜厚0.25 μm，安捷仑公司产品。固相萃取装置和反相C-18小柱（6 ml，500 mg，Supelco）购自北京康林公司。

1.3　气相色谱-质谱分析条件

衍生化的样品（2 μl）或衍生化的标准品（1 μl）通过自动进

作者简介：闫彩珍（1969－），女，河北省石家庄市人，博士研究生，主要从事药物成瘾机制方面研究。电话：（0311）6266891
通信作者：侯艳宁，电话：（0311）7978503
收稿日期：2003-09-17；修回日期：2003-12-28

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net