

食品中微量 元素的分析

■ 盖轲 著

SHIPIN ZHONG WEILIANG YUANSU DE FENXI

甘肃科学技术出版社

中国中微子

元素的分析

■ 张 强



中国中微子 张 强

中国中微子

陇东学院教材、学术著作基金资助出版

食品中微量元素的分析

盖 柯 著

甘肃科学技术出版社

图书在版编目(CIP)数据

食品中微量元素的分析 /盖轲著. —兰州: 甘肃科学技术出版社, 2004

ISBN 7-5424-0933-6

I. 食... II. 盖... III. 微量元素—食品营养分析
IV. R151.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 033756 号

出版 甘肃科学技术出版社(兰州市南滨河东路 520 号)
发行 甘肃科学技术出版社
印刷 兰州奥林印刷有限责任公司(兰州市红山根西路 180 号)
开本 850mm×1168mm·1/32
印张 5.75
字数 152 000
版次 2004 年 4 月第 1 版 2004 年 4 月第 1 次印刷
印数 1~1000
定价 10.00 元

前 言

随着食品工业的快速发展,食品分析尤其是食品中微量元素的分析越来越受到人们的重视。现代医学研究表明,许多疾病与微量元素的代谢有关。体外实验证实,铁缺乏时中性粒细胞的杀菌能力降低,淋巴功能受损。当补充铁后这种受损可以改善。研究表明,糖尿病的临床症状与病人体内某些微量元素的水平有关。经测定糖尿病患者体内铬、铁、锰、锌、硒、镍等元素的含量均低于正常人,而铜、磷、钼均高于正常人。微量元素的合理供给正逐渐成为现代人日常生活不可缺少的重要问题。

近十年来,现代仪器分析手段逐渐应用到食品分析中,就目前食品分析的发展水平而言,食品中微量元素的分析方法主要有电化学分析法、原子吸收分光光度法、原子荧光光谱法以及高效毛细管电泳法等。本书主要介绍了二十多种人体必需元素的测定方法。这些元素基本都可以通过食物获得。

本书适于从事食品分析和仪器分析的工作者参考,亦适于高等院校食品专业和化学专业等相关专业的教师和学生的学习之用。

由于本人水平有限,时间仓促,书中错误难免,恳请读者批评指正。

盖 轲

2003年10月

目 录

第一章 绪论	(1)
一、食品中的微量元素	(1)
二、微量元素与人体健康	(2)
三、样品处理	(5)
(一)样品的采集、制备及保存	(5)
(二)样品的预处理	(7)
四、测定方法	(9)
(一)化学分析法	(10)
(二)仪器分析法	(10)
五、发展方向	(11)
第二章 食品中非金属元素的测定	(12)
第一节 营养元素的测定	(12)
一、磷的测定	(12)
二、硒的测定	(19)
三、碘的测定	(27)
第二节 有毒元素的测定	(32)
一、氟的测定	(33)
二、砷的测定	(41)
三、硼的测定	(55)
第三章 食品中金属元素的测定	(60)
第一节 重要营养元素的测定	(60)
一、锌的测定	(60)
二、钙的测定	(68)
三、铜的测定	(75)

四、锗的测定	(82)
五、钾、钠的测定	(90)
六、铁的测定	(94)
七、锰的测定	(98)
八、铬的测定	(103)
九、钴的测定	(108)
十、钼的测定	(112)
第二节 毒性元素的测定	(117)
一、镉的测定	(117)
二、锡的测定	(126)
三、镁的测定	(129)
四、铅的测定	(134)
五、汞的测定	(143)
六、镍的测定	(147)
七、铈的测定	(151)
八、钡的测定	(156)
附录	(161)
一、原子质量表	(161)
二、常用酸碱溶液的浓度和密度	(163)
三、常用酸碱溶液的配制方法	(164)
四、原子发射光谱法中元素的主要灵敏线	(164)
五、原子吸收光谱法中元素的主要吸收线	(166)
六、常用洗涤液的配制和使用方法	(167)
七、有效数字的运算规则	(168)
八、食品卫生检验方法(理化部分)总则	(170)
主要参考书目	(175)

第一章 绪 论

人类为了维持生命和健康,保证生长发育并能够从事各种劳动,必须从外界摄取各种营养和能量。人们经口摄入体内的营养物质统称为食物(food)。人类的食物绝大多数都是经过加工后才食用的,经过加工后的食物统称为食品(foodstuff)。因此,食品是人类进行一切生命活动的能源。食品品质的好坏,直接关系到人们的身体健康。

食品分析(foodstuff analysis)就是专门研究各类食品组成成分的检测方法及有关理论,进而评定食品品质的一门技术性学科。

食品分析的任务就是运用化学或仪器分析的方法,对食品的主要成分及其含量和有关工艺参数进行检测。

在食品科学研究中,食品分析是不可缺少的手段,不管是理论性研究还是应用性研究,几乎都离不开食品分析。在开发新的食品资源,试制新产品、新设备,改革生产工艺,改进产品包装等方面的研究中,常需选定适当的项目进行分析,再将分析结果进行综合分析,得出结论。

一、食品中的微量元素

人和生物不断从自己生存的环境中获得生长、发育和繁殖所需要的能量和物质。宇宙间的一切物质包括生物体及人都是由化学元素组成的,体内的化学物质分常量元素和微量元素两类,常量元素如碳、氢、氧、氮、磷、硫和钙、镁、钾、钠、氯等占体重的 99.95%,其中前 6 种是组成蛋白质、脂肪、碳水化合物和核酸的主要成分,也是构成生物体的最基本元素。其他几种为构成骨骼、肌肉、神经、血液、腺体和各种体液、分泌液以及毛发、指甲等的必需成分,既是

身体的建筑材料,又能调节生理机能。

微量元素指人体内含量少于体重万分之一的元素,其中必需微量元素是生物体不可缺少的元素,如铁、铜、锌、钴、铬、锰、硒等,以上诸元素在体内不能产生与合成,需由食物来提供。如果膳食调配不当、偏食或患某些疾病时,就容易造成缺乏。从实用营养学的观点出发,比较容易缺乏的元素是钙和铁,在特殊地理环境或其他特殊条件下也可能造成碘、锌、硒的缺乏。一些元素也可因摄入过量而发生中毒。随着科学的进展,人们的认识不断扩大,微量元素的数目还会增加。1973年世界卫生组织(WHO)公布了14种人体必需微量元素(essential microelement),包括铁(Fe)、铜(Cu)、锰(Mn)、锌(Zn)、钴(Co)、钼(Mo)、铬(Cr)、镍(Ni)、钒(V)、氟(F)、硒(Se)、碘(I)、硅(Si)、锡(Sn)等。

微量元素在人体内含量虽然极微小,但具有强大的生物学作用,它们参与酶、激素、维生素和核酸的代谢过程,其生理功能主要表现为协助输送宏量元素;作为酶的组成成分或激活剂;在激素和维生素中起独特作用;影响核酸代谢等。

大多数微量元素(锌除外)都广泛分布于各种食品中,可以由平衡和多样化膳食中得到充分补充。但对长期依靠静脉营养的病人、婴儿以及老年人或由于地区的土质及水质造成的地区性缺乏时就需另外适当补充。

因此,对食品中微量元素的成分进行分析,是食品分析的重要内容。

二、微量元素与人体健康

人体不能合成和分解元素,体内所有元素都只能由机体与环境进行交换。对食品中的元素尤其是微量元素进行分析,对确定必需元素的含量状况,判断毒性元素在体内的蓄积和环境质量,探讨病因、估计病情、治疗疾病等,都是有益的和必要的。一般情况

下,机体对微量元素摄入不足,吸收障碍,排泄过量,就会使机体微量元素降低;相反,环境明显污染,摄入过量,吸收良好,排泄受阻,就会使体内微量元素增加。

(微量元素在疾病发生发展中具有重要的意义,一方面对组织结构起基质作用,是一种稳定剂,如血红蛋白中的铁,结缔组织中的硅,甲状腺素中的碘,维生素 B₁₂ 中的钴等;另一方面是影响酶系统。微量元素在酶系统中作用的方式可分为直接辅酶作用;在辅酶中起催化作用;与蛋白之间形成具有一定稳定性的化合物。O'Dell 和 Vallee 等认为作用的方式主要有两种,即金属稳定酶和金属复合酶。金属酶即蛋白带 1 个或若干个化学计算比率固定结合的金属离子;金属复合酶结合的金属离子是不固定的。酶的活性取决于金属离子是否存在。由此可见,如果体内某些微量金属不足或过量必然影响健康,导致疾病的发生与发展。

微量元素对代谢的影响也是疾病发生与发展的原因。Leach 证实,锰对酸性黏多糖的合成起重要作用,而黏多糖对结缔组织的稳定性是不可缺少的。此外,已经证实,大多数微量元素的吸收过程、运载机制、排泄方式及蓄积状况对疾病发生也有重要影响。

现代研究表明,许多疾病与微量元素(microelement)的代谢密切相关。例如人体缺硒时,可引起营养障碍性病变或心肌变性,主要表现为体液免疫功能降低,淋巴细胞对有丝分裂原的刺激反应下降,中性粒细胞的吞噬功能降低,因而,对传染病的易感性增加。硒除对体液免疫有影响外,还可增加细胞免疫功能。我国学者证实,硒有增强淋巴细胞抑制肝癌的功能。大量的临床研究与动物实验资料表明,高血压(hypertension)的发病与体内微量元素的改变密切相关,高血压患者血清镉、铅含量增高,血清钴、钛含量降低。

微量元素在生物循环过程中也具有重要作用。Mertz 等调查发现,美国大部分居民处于潜伏性微量元素缺乏状态,尤其是在负

荷情况下,这种缺乏更明显,引起意料不到的症状,如缺锌综合征。

现代医学研究证实,心血管疾病、肿瘤与体内微量元素平衡失调有重要关系。因此,根据平衡保健理论,建立微量元素在人与生物圈中良性循环系统,维持人体各种必需微量元素的平衡,在人体、水、土壤及农作物等一系列调查分析的基础上,采取一切有效措施,充分发挥各种微量元素对植物、动物和人体中的有益作用,使失衡者恢复平衡,维护人体健康,减少疾病,或提高治愈率,对提高人们的健康水平有重要意义。

如铁是构成血红蛋白、肌红蛋白的必要成分,也是许多酶的生物活性部分。铁是血红蛋白和肌红蛋白中氧的携带者,每个单位的血红素都有一个铁原子。没有铁就不能合成血红蛋白,氧就无法输送,组织细胞就不能进行新陈代谢,生命就无法存活。人缺铁时,血红蛋白减少,面色苍白,极易疲劳。同时,缺铁时肌肉中某些酶水平降低,而使细胞利用氧产生能量的能力下降。缺铁亦可引起腹泻。据估计,世界上约有 15%~20% 的人存在缺铁现象,尤以妊娠期、哺乳期妇女和发育期青少年多见。

锌参与核酸及蛋白质代谢,在合成纤维细胞的增殖及胶原合成过程中锌也起重要作用。同时锌也是许多酶的重要组成成分或必须有锌参与才能被激活。到目前为止,经过鉴定含锌金属的酶已有 80 多种。成年人体内含锌 2~3g,大部分分布于骨骼中。组织中虽然也含有较多的锌,但交换有限,需经常依靠外源性锌供应,以满足体内代谢的需要。体内含锌最高的组织是眼的色素细胞层和前列腺,其次是骨骼、肌肉和头发。缺锌和缺铁、缺维生素一样常见,生长发育期的儿童缺锌表现为发育停滞,食欲减退,味觉丧失;青春期女性可出现无月经;妊娠期缺锌可致畸胎;成人缺锌则主要表现为食欲减退,味觉丧失;外科手术病人缺锌则伤口愈合延迟。但锌摄入过多可出现恶心、呕吐、腹泻等消化道症状。动物性食品是锌的可靠来源,其次是豆类和小麦,锌的需要量与人体

生长、组织修补和排泄状况有关。1973 年世界卫生组织推荐的标准是成年男女每人每日 2.2mg, 孕妇 2.5~3.0mg, 哺乳期妇女 5.5mg。

钴是人和动物的必需微量元素, 是维生素 B₁₂ 和一些酶的重要组成成分, 参与核酸、胆碱、蛋氨酸的合成及脂肪代谢, 对肝脏和神经系统的功能也起重要作用。钴用于治疗感染性贫血和肾脏疾病, 可获得一定疗效。人体本身不能把钴直接合成维生素 B₁₂, 反刍动物通过反刍胃中的细菌可利用钴合成维生素 B₁₂, 并吸收。钴在血中的含量极微, 目前尚无正常指标作为标准。)

三、样 品 处 理

(一) 样品的采集、制备及保存

1. 样品的采集

采样是食品分析工作非常重要的环节, 同一种类的食品成品或原料, 由于品种、产地、成熟期、加工或保藏条件不同, 其成分及其含量会有相当大的差异。同一分析对象, 不同部位的成分和含量也可能有较大差异。从大量的、成分不均匀的、所含成分不一致的被检物质中采集能代表全部被检物质的分析样品, 必须掌握科学的采样技术, 在防止成分逸散和被污染的情况下, 均衡地、不加选择地采集有代表性的样品, 否则, 即使以后的样品处理、检测等一系列环节非常精密、准确, 其检测的结果亦毫无价值, 以致得出错误的结论。

采样一般分三步, 依次获得检样、原始样品和平均样品。由分析对象大批物料的各个部分采集的少量物料称为检样; 许多份检样综合在一起称为原始样品; 原始样品经过技术处理, 再抽取其中的一部分供分析检验的样品称为平均样品。

样品的采集有随机抽样和代表性取样两种方法。随机抽样, 即按照随机原则, 从大批物料中抽取部分样品, 操作时, 应使所有物料的各个部分都有被抽到的机会。代表性取样, 是用系统抽样

法进行采样,即已经了解样品随空间(位置)和时间而变化的规律,按此规律进行采样,以便采集的样品能代表其相应部分的组成和质量。如分层取样,随生产过程的各环节采样,定期抽取货架上陈列不同时间的食品采样等。

随机采样可以避免人为的倾向性,但是,在有些情况下,对于难以混匀的食品(如黏稠液体、蔬菜等)的采样,仅仅用随机取样法是不行的,必须结合代表性取样,从有代表性的各个部分分别取样。因此,采样通常采用随机抽样和代表性取样相接合的方式。

具体的取样方法,因分析对象的性质有异。

(1)样品制备。按采样规程采取的样品往往数量过多,颗粒太大,组成不均匀。因此,为了确保分析结果的正确性,必须对样品进行粉碎、混匀、缩分,这项工作即为样品制备。样品制备的目的是要保证样品十分均匀,使在分析时取任何部分都能代表全部样品的成分。

样品的制备方法因产品类型不同而异。对于液体、浆体或悬浮液体,一般将样品摇匀,充分搅拌,常用的搅拌工具是玻璃搅拌棒。还有带变速器的电动搅拌器,可以任意调节搅拌速度。对于互不相容的液体(如油与水的混合物)应首先使不相容的成分分离,再分别进行采样。对于固体样品,应用切细、粉碎、捣碎、研磨等方法将样品制成均匀可检状态。水分含量少,硬度较大的固体(如谷类)可用粉碎法;水分含量较高,质地软的样品(如果、蔬)可用匀浆法;韧性较强的样品(如肉类)可用研磨法。常用的工具有粉碎机、组织捣碎机、研钵等。对于罐头类,水果罐头在捣碎前须清除果核;肉禽罐头应预先清除骨头;鱼类罐头要将调味品(葱、辣椒等)分出后再捣碎。常用捣碎工具有高速组织捣碎机等。

在样品制备过程,应注意防止易挥发性成分的逸散和避免样品组成和理化性质发生变化。做微生物检验的样品,必须根据微生物的要求,按照无菌操作规程制备。

(2)样品保存。采取的样品,为了防止其水分或挥发性成分散失以及其他待测成分含量的变化(如光解、高温分解、发酵等),应在短时间内进行分析。如果不能立即分析,则应妥善保存。

制备好的样品应放在密封洁净的容器内,置于阴暗处保存。易腐败变质的样品应保存在 $0^{\circ}\text{C} \sim 5^{\circ}\text{C}$ 的冰箱内,但保存时间也不宜过长。有些成分,如胡萝卜素、黄曲霉素 B_1 、维生素 B_1 ,容易发生光解,以这些成分为分析项目的样品,必须在避光条件下保存。特殊情况下,样品中可加入适量的不影响分析结果的防腐剂,或将样品置于冷冻干燥器内进行升华干燥来保存。此外,样品保存环境要清洁干燥,存放的样品要按日期、批号、编号摆放,以便查找。

(二)样品的预处理

食品的成分复杂,既含有大分子的有机化合物,如蛋白质、糖、脂肪、维生素及因污染引入的有机农药等,也含有各种无机元素,如钾、钠、钙、铁等。这些组分往往以复杂的结合态或络合态形式存在。当应用某种化学方法或物理方法对其中某种组分的含量进行测定时,其他组分的存在,常给测定带来干扰。因此,为了保证分析工作的顺利进行,得到准确的分析结果,必须在测定前排除干扰成分;此外,有些被测组分在食品中含量极低,如污染物、农药、黄曲霉素等,要准确的测出它们的含量,必须在测量前,对样品进行浓缩。以上这些操作过程统称为样品预处理,它是食品分析过程中的一个重要环节,直接关系到检验的成败。

常用的样品预处理方法有以下几种,应用时应根据食品的种类、分析对象、被测组分的理化性质及所选用的分析方法决定选用哪种预处理方法。总的原则是:①消除干扰因素;②完整保留被测组分;③被测组分浓缩,以获得可靠的分析结果。

食品中的无机元素,常与蛋白质等有机物质结合,成为难溶、难离解的化合物,从而失去其原来的特性。欲测定这些无机成分的含量,需要在测定前破坏有机结合体,释放出被测组分。通常采

用高温,或高温加强氧化条件,使有机物分解,成气态逸散,而被测的组分保留下来。根据具体操作条件的不同,又可分为干法和湿法两大类。

1. 干法灰化

将一定量的样品置于坩埚中加热,使其中的有机物脱水、炭化、分解、氧化,再置高温电炉中(一般为 $500^{\circ}\text{C} \sim 550^{\circ}\text{C}$)灼烧灰化,直至残灰为白色或灰色为止,所得的残渣即为无机成分,可供测定用。此法基本不加或加入很少的试剂,故空白值低;因多数食品经灼烧后体积很小,因而能处理较多的样品,可富集被测组分,降低检测下限;有机物分解彻底,操作简单,不需工作者经常看管。但此法需时间长,因温度高易造成某些易挥发元素的损失。坩埚对被测组分有吸留作用,致使测定结果和回收率降低。

2. 湿式消化法

用硝酸、硫酸、高氯酸等与试样一起置于烧瓶中,在一定温度下进行煮解,其中硝酸能破坏大部分有机物。在煮解的过程中,硝酸逐渐挥发,硫酸则产生浓厚的 SO_3 白烟并在烧瓶内回流,直至溶液变得透明为止。在消化过程中,酸将有机物氧化为二氧化碳、水及其他挥发性产物,留下无机的酸或盐。高氯酸在脱水和加热时,是一种强氧化剂,能破坏微量的有机物。但应注意,不能将高氯酸直接加入到试样中,而应先加入过量的硝酸或硫酸,这样可以防止因高氯酸引起的爆炸。对于容易形成挥发性的样品(如汞、砷等),一般应采取蒸馏法分解。这样既可以防止挥发损失和产生有害物质,又能使分解和分离同时进行。

湿式消化法的特点是速度快,缺点是因加入试剂而引入杂质,因此应尽可能使用高纯度的试剂。

常用的消化法主要有以下几种:

(1)硝酸-硫酸消化法。适用于含铅、砷、铜、锌等样品的分析。具体做时要做一试剂空白。

(2)硫酸-双氧水消化法。适用于含铁或含脂肪高的食品的破坏方法,如糕点、罐头、肉制品、乳制品等。

(3)硫酸-高氯酸破坏法。适用于含锡、含铁有机物的破坏。

(4)硝酸-高氯酸破坏法。适用于含硒有机物的破坏。

四、测定方法

在食品分析方法中,由于分析目的不同,或由于被测组分和干扰成分的性质以及它们在食品中存在的数量的差异,所选择的分析方法也各不相同。食品中微量元素的分析采用的方法主要有化学分析法和仪器分析法,其中仪器法分析法是目前微量元素分析的主要手段。

1. 化学分析法

所谓化学分析法是以物质的化学反应为基础,使被测成分在溶液中与试剂作用,由生成物的量或消耗试剂的量来确定组分和含量的方法。

化学分析法包括定性分析和定量分析两部分。定性分析是测定样品中有无某种成分存在;定量分析是测定样品中某些化合物或混合物成分的含量,或者是测定已知某物质的绝对量。这些方法历史悠久,是分析化学的基础,所以又称为经典化学分析法。

对食品分析来说,由于大多数食品的来源及主要成分都是已知的,一般不做定性分析。因此,最经常的工作是定量分析。化学定量分析法包括重量法和容量法,常规法都是重量法。如测定食品中磷元素的喹钼柠酮重量法,测定钡的重量分析法,测定镁的磷酸镁铵重量法等。容量法又包括酸碱滴定法、氧化还原滴定法、络合滴定法和沉淀滴定法四种。如测定钙的 EDTA 滴定法,测定镁的 EDTA 滴定法等。

化学分析法是食品分析的基础。即使是现代的仪器分析,也都是用化学方法对样品进行预处理及制备标准样品,而仪器分析

的原理大多数也是建立在化学分析的基础上的。因此,化学分析法是食品分析最基本的、最重要的分析方法。食品中大多数成分的分析都可以靠化学分析方法来完成。

2. 仪器分析法

以被测物质的某种物理性质为基础的分析方法称为物理分析法。物理分析法是通过测定密度、黏度、折光率、旋光率等物质特有的物理性质来求出被测组分含量的方法。这类方法不需要进行化学反应,可以直接进行鉴定或测定。但物质的某些物理性质往往要通过化学反应才能显示出来,这种性质我们称之为物理化学性质。以被测物质的物理化学性质为基础的分析方法称为物理化学分析法。物理化学分析法是通过测量物质的光学性质、电化学性质等物理化学性质来求出被测组分含量的方法。这两类方法都需要特殊的仪器,所以又称为仪器分析法。仪器分析主要有光学分析法、电化学分析法、色谱分析法、荧光分析法、质谱分析法和放射化学分析法等,种类很多,而且新的方法正在不断地出现。

光学分析法又分为紫外-可见分光光度法、原子吸收分光光度法等。如测定磷的磷钼酸胺分光光度法、测定硒的石墨炉原子吸收光谱法、测定砷的氢化物-原子吸收光谱法、测定钾的火焰发射光谱法、测定汞的冷原子吸收光谱法等。电化学分析法又分为电导分析法、电位分析(离子选择电极)法、极谱分析法等。如测定镁、钴、铬的示波极谱法、测定氟的氟离子选择电极法等,这些方法解决了一些食品的前处理和干扰问题。色谱法是近年来迅速发展起来的一种分析技术,它极大的丰富了食品分析的内容,解决了许多用常规化学分析法不能解决的微量成分分析的难题,为食品分析技术开辟了新途径。色谱法包含许多分支,食品分析中常用的是薄层分析法、气相色谱和高效液相色谱法。如柱前衍生-高效液相色谱法测定钼等。此外还有测定汞、锶的氢化物-原子荧光光谱法等仪器分析方法。