

表3 63份蜂蜜样品中10种农药的检测结果

Table 3 The results of 10 pesticides detected in

63 honey samples		
农药	结果范围 (mg/kg)	检出份数
联苯菊酯	未检出	0
溴螨酯	0.0011~0.0048	20
氯氟氰菊酯	0.0032~0.028	3
氯菊酯	未检出	0
氟氯氰菊酯	0.0014~0.003	3
氯氰菊酯	未检出	0
氟胺氰菊酯	0.0010~0.0052	10
氰戊菊酯	0.0036~0.0054	4
溴氰菊酯	未检出	0
氟氯苯氰菊酯	未检出	0

高,线性范围宽。该法适用于蜂蜜中10种拟除虫菊酯类农药残留的同时检测。

## 参考文献

- [1] 卫生部. GB/T 5009.110—2003 植物性食品中氯氰菊酯、氰戊菊酯和溴氰菊酯残留量的测定[S]. 北京:中国标准出版社,2003.
- [2] 金珍,林竹光,陈美瑜,等. 气相色谱-质谱法分析蜂蜜中的多种农药残留[J]. 色谱,2006,24(5):440-446.
- [3] 薛晓锋,赵静,邱静,等. 气相色谱法同时检测蜂蜜中溴螨酯、蝇毒磷、氟胺氰菊酯和氟氯苯氰菊酯残留[J]. 中国养蜂,2005,56(6):10-12.
- [4] 林国斌,于凌志,倪蕾,等. 冻干技术在果蔬中有机关及多种拟除虫菊酯农药残留检测中的应用[J]. 中国卫生检验杂志,2008,18(1):16-18.
- [5] 叶江雷,弓振斌,沈爱斯. 茶叶中9种农药残留的毛细管气相色谱法测定[J]. 分析仪器,2005(2):20-23.
- [6] 杨琳,陈鑫,等. 固相萃取净化-气相色谱法同时测定茶叶中16种有机氯、拟除虫菊酯农药残留[J]. 分析仪器,2007(1):39-42.
- [7] 吴俊,郑翔,让蔚清. QuEChERS方法在食品农药残留检测中的应用前景[J]. 实用预防医学,2010,17(3):619-621.

## 实验技术与方法

# 姜黄素分光光度法测定广州市售食品中硼含量

区子阳,李凯文,赵雅芬,黄洁,吴少彬,叶蔚云  
(广东药学院公共卫生学院,广东 广州 510310)

**摘要:**目的 用姜黄素分光光度法检测广州市售食品中硼含量。方法 食品样品用1% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>调至碱性后灰化,然后在酸性条件下硼转化为硼酸,硼酸与姜黄素生成红色化合物,比色定量。结果 硼含量在0~1 μg/ml范围内有良好的线性关系,相关系数 $r=0.9996$ ,检出限为0.017 μg/ml。相对标准偏差在0.09%~6.11%,加标回收率为88.9%~103.6%。用该法测定广州市售68种食品中硼,豆类硼含量范围2.99~34.73 mg/kg,水果类硼含量范围0.10~4.50 mg/kg,蔬菜类硼含量范围0.09~2.91 mg/kg,其他食品大部分硼含量相对较低,有3个样品硼含量远高于同类食品。结论 姜黄素分光光度法设备易普及,重现性、灵敏度及准确性能满足分析要求,适用于多类食品中硼含量的测定。豆类、水果、蔬菜等硼含量较高,动物性食品以及多数谷类硼含量较低,部分加工食品可能存在违法添加硼砂或硼酸的情况。

**关键词:**硼;食品;姜黄素;分光光度法

中图分类号:O613.81 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2012)02-0119-05

## Determination of boron in foods from Guangzhou by curcumin spectrophotometry

Ou Ziyang, Li Kaiwen, Zhao Yafen, Huang Jie, Wu Shaobin, Ye Weiyun

(College of Public Health, Guangdong College of Pharmacy, Guangdong Guangzhou 510310, China)

**Abstract: Objective** To determine boron in foods from Guangzhou by curcumin spectrophotometry. **Methods** Samples were pretreated by dry ashing after alkalinized with 1% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and then turned into boric acid under acidic condition. A red compound was formed by the reaction of boric acid with curcumin, which was quantified by spectrophotometry. **Results** A

收稿日期:2011-08-16

基金项目:广东省大学生创新实验项目(1057310006);广东省科技计划项目(粤科函社字[2010]1096号);教育部预防医学特色专业建设点基金(高教函[2008]21号)

作者简介:区子阳 女 学士 研究方向为卫生检验

通信作者:叶蔚云 女 教授 研究方向为食品检验、营养与食品卫生学 E-mail:weiyunye@163.com

good linearity was obtained in the range of 0 - 1  $\mu\text{g/ml}$ ,  $r = 0.9996$ , and the detective limit was 0.017  $\mu\text{g/ml}$ . The relative standard deviation was 0.09% - 6.11%, and the mean recovery was 88.9% - 103.6%. Boron contents in 68 kinds of food from Guangzhou were 2.99 - 34.73 mg/kg, in fruits were 0.10 - 4.50 mg/kg and in vegetables were 0.09 - 2.91 mg/kg. Boron contents in most other samples were low except in 3 samples. **Conclusion** The method needs only general equipment, and its repeatability, sensitivity and accuracy could meet the requirements of boron analysis in different kinds of food. The concentration of boron in dried fruits, beans and vegetables was higher, and that in fish, meat, egg and grain was lower. Some foods may be added with borax or boric acid unlawfully.

**Key words:** Boron; food; curcumin; spectrophotometry

膳食是人体硼自然暴露的主要途径,测定食品中的硼含量及评价硼的膳食暴露国外已有报道<sup>[1-4]</sup>。美国国家健康研究所已经将硼列为21世纪环境内分泌干扰物质优先研究的化学品之一<sup>[1]</sup>,在我国尚未见食品中硼含量的详细资料。我国有些商贩在食品中非法添加硼砂或硼酸,有可能导致硼的摄入过量。但由于硼是许多食品中的天然成分,需要对比食品中硼实测值及其本底含量才能推断是否非法添加。所以检测食品中的硼含量是研究人体膳食硼暴露情况的基础,是分析推断食品是否非法添加硼砂或硼酸的重要依据。

硼的检测方法主要有电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)及电感耦合等离子体质谱(ICP-MS),姜黄素分光光度法,亚甲胺H分光光度法等<sup>[5]</sup>。我国国家标准<sup>[6]</sup>方法规定了食品中硼酸的测定,第一法是乙基己二醇-三氯甲烷姜黄素分光光度法;第二法为ICP-AES或ICP-MS。前者操作复杂,实际上测定的是食品中能被酸溶液提取的硼。后者需要昂贵的ICP仪器,不易普及使用,测定的是食品中的总硼,而且它们只适用于部分样品的检测。姜黄素分光光度法是目前检测硼最灵敏的分光光度法<sup>[5]</sup>,为此,我们在参考文献[6-8]的基础上,对姜黄素分光光度法测定食品中硼的样品前处理及条件进行了优化,并应用该方法对广州市售的68种食品中硼含量进行了检测,为硼的膳食暴露评价及食品安全监管提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与试剂

UV-3010紫外分光光度计;722型可见分光光度计;SX<sub>2</sub>-4-10箱式电阻炉;MDS-2003F微波消解仪;Fuhe-600型三用水箱;瓷坩埚;聚乙烯瓶(管),实验前用3%硝酸浸泡过夜,然后用水和蒸馏水冲洗干净后晾干。

硼标准溶液:称取0.5716g无水硼酸( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ),溶于水中,转移至1000ml塑料容量瓶中,加水稀释至刻度,混匀,密封保存于聚乙烯瓶中,防止空气中水分进入,此标准储备液每毫升相当于100  $\mu\text{g}$ 硼。

准确吸取10.0ml硼标准储备溶液于1000ml容量瓶中,用蒸馏水定容至刻度。此标准使用液每毫升相当于1  $\mu\text{g}$ 硼;姜黄素-草酸溶液:称取0.0400g姜黄素和4.0g草酸溶于95%乙醇中,加入3.4ml盐酸,用95%乙醇稀释至100ml,如果有不溶物需过滤,贮存于聚乙烯瓶中,保存于冰箱中,但最长不超过一周;95%乙醇;盐酸;草酸;碳酸钠。

所用试剂除硼酸为优级纯,其他均为分析纯。所配制溶液均保存于聚乙烯塑料瓶中。

### 1.2 样品来源及前处理

样品均为研究人员从广州市大型菜市场及超市购买。水果蔬菜依次用自来水和蒸馏水冲洗,用干净纱布吸干表面的水,剔除不可食部分,切碎,烘干至恒重,研碎置于密封聚乙烯塑料瓶中保存。其他样品研碎置于密封塑料袋中,保存在冰箱中。

称取上述制备好样品3.00~5.00g于瓷坩埚中,加1%碳酸钠溶液至碱性,将瓷坩埚置于可调式电加热板上炭化至无烟,然后于马弗炉中在550℃下灰化约6~8h,冷却。若个别样品灰化不彻底,则取出加水溶解后继续灰化,直至灰化完全,冷却至室温。用10% HCl溶解灰分,调至微酸性,用蒸馏水定容,作为待测样液,同时做样品空白。

### 1.3 测定

分别取硼标准使用液0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 1.00ml于相同类型的瓷蒸发皿上,各补加蒸馏水至1.00ml。分别吸取1ml样品空白液与待测样液于相同类型的瓷蒸发皿上。各加入2.00ml姜黄素-草酸溶液,轻轻旋转蒸发皿使之混合均匀。置蒸发皿于55℃恒温水浴箱上,蒸干后继续维持20min,使反应完全,取出冷却,用95%的乙醇溶解蒸发皿内残留物,并完全移入10ml比色管内,用95%的乙醇溶液定容至10ml,摇匀后于544nm波长用1cm比色皿,以空白为参比,测定吸光度。计算样品中硼含量。

## 2 结果与分析

### 2.1 检测波长的确定

食品在碱性条件下灰化后,在酸性条件下硼以

硼酸的形式存在,硼酸与姜黄素反应生成玫瑰花菁苷络合物,该络合物可溶于乙醇中,为确定该络合物的最大吸收波长,用含  $1.0 \mu\text{g}$  的硼标准溶液按实验方法进行显色,然后进行波长扫描获得吸收光谱,见图 1。在波长  $544 \text{ nm}$  处有最高吸收峰,检测波长选择为  $544 \text{ nm}$ 。

## 2.2 显色剂用量的选择

用含  $1.0 \mu\text{g}$  的硼标准溶液,分别加入  $2.0$ 、 $3.0$ 、 $4.0 \text{ ml}$  姜黄素-草酸溶液,其他按测定方法操作测其吸光度,于不同时间进行了 3 次测定,每次都进行平行测定,结果见表 1。3 组不同姜黄素用量的测定结果方差分析差别无统计学意义。文献[7]报道用  $4 \text{ ml}$  姜黄素-草酸溶液,显色后定容的体积为  $25 \text{ ml}$ ,考虑到本次实验显色后定容的体积为  $10 \text{ ml}$ ,且加入  $2 \text{ ml}$  姜黄素-草酸溶液的吸光度重现性较好,故选择

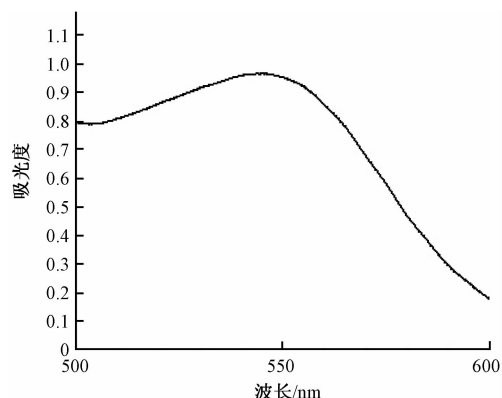


图 1 玫瑰花菁苷络合物的吸收光谱

Figure 1 The absorption spectrum of rosocyanine complex compound

加入  $2 \text{ ml}$  姜黄素-草酸显色液。

表 1 姜黄素用量与吸光度的关系

Table 1 The relationship between absorbance and the volume of curcumin solution

用量(ml)	吸光度						$\bar{x} \pm s$	RSD(%)
	第一次		第二次		第三次			
2	0.810	0.829	0.840	0.837	0.847	0.836	$0.833 \pm 0.0128$	1.54
3	0.800	0.769	0.821	0.799	0.828	0.820	$0.805 \pm 0.0226$	2.81
4	0.781	0.765	0.800	0.785	0.855	0.870	$0.809 \pm 0.0429$	5.31

## 2.3 显色剂酸度的选择

用含  $1.0 \mu\text{g}$  的硼标准溶液,分别加入含酸  $2\%$ 、 $4\%$ 、 $6\%$ 、 $8\%$ 、 $10\%$  的姜黄素-草酸溶液  $2 \text{ ml}$ ,按测定方法操作,测得的吸光度分别为  $0.761$ 、 $0.820$ 、 $0.834$ 、 $0.827$ 、 $0.857$ 。在酸度  $4\% \sim 10\%$  之间吸光度的稳定性较好,故选用  $8\%$  的姜黄素-草酸溶液。

## 2.4 显色时间的确定

用含  $1.0 \mu\text{g}$  硼标准溶液,水浴蒸干后分别在  $55 \text{ }^\circ\text{C}$  反应  $5$ 、 $10$ 、 $15$ 、 $20$ 、 $25$ 、 $30 \text{ min}$ ,其他按测定方法操作,结果见图 2。显色时间为  $20 \sim 25 \text{ min}$  时,吸光度较大且趋于稳定,故本次试验显色时间为  $20 \text{ min}$ 。

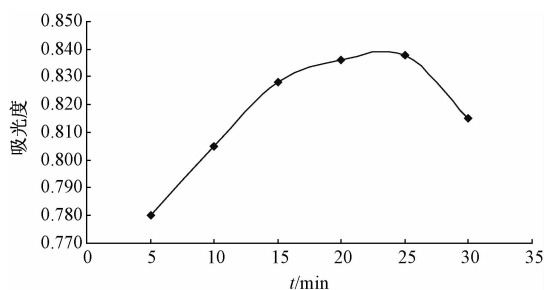


图 2 吸光度-显色反应时间关系

Figure 2 The relationship between absorbance and reaction time

## 2.5 稳定性试验

用  $1.0 \mu\text{g}$  的硼标准溶液按测定方法进行操作,每隔半小时测其吸光度,结果见图 3。可见,络合物

的吸光度在  $3 \text{ h}$  内比较稳定,从  $3.5 \text{ h}$  开始吸光度的稳定度开始略微下降,  $4 \text{ h}$  后吸光度明显下降,故需在  $3 \text{ h}$  内完成吸光度的测定。

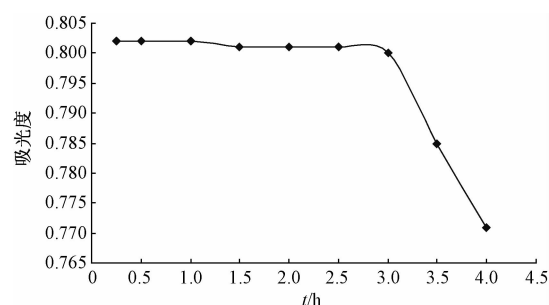


图 3 吸光度-测定时间关系

Figure 3 The relationship between absorbance and detecting time

## 2.6 样品的前处理方法选择

样品无机化处理常用的方法有湿消化、干灰化法和微波消解法。为了防止来源于玻璃器皿中硼的污染,采用湿消化法时必需使用石英烧杯,操作繁琐费时,取样量也比较少;微波消解法使用聚四氟乙烯塑料消化罐,消化温度低,能很好地解决硼的挥发损失及来源于玻璃器皿中硼的污染问题,但需要专用设备,取样量少,仅适宜豆类等含硼量较高的食品;干灰化法避免了样品在加温的情况下与玻璃器皿接触而引入污染,操作比较简单,能批量处理样品,可增加取样量,提高检出率,但高温时容易造成硼的挥发损失,

可能使回收率偏低,可通过加入碱性助灰化剂,如  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$ 、饱和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ <sup>[9]</sup> 避免待测组分在干灰化时以硼酸形式挥发损失。本实验中采用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  助灰化剂,获得满意效果。

## 2.7 线性范围与检出限

按测定方法测定标准系列,以标准系列的硼含量为横坐标,以吸光度为纵坐标绘制标准曲线,硼含量在 0 ~ 1  $\mu\text{g}/\text{ml}$  范围内有良好的线性关系,其线性回归方程为:  $y = 0.8019x + 0.0012$ , 相关系数  $r =$

0.9996, 平行测定 20 份空白,标准偏差为 0.0045, 根据方法检出限 =  $3 \times$  标准偏差/斜率,得出检出限为 0.017  $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。若称取 5 g 样品,干灰化后定容至 25 ml,吸取 1 ml 样液按实验方法操作测定,计算样品的检出限为 0.085  $\text{mg}/\text{kg}$ 。

## 2.8 精密度实验

按测定方法对 13 种食品进行 6 ~ 7 次平行测定,计算方法的精密度,相对标准偏差  $RSD(\%)$  为 0.09% ~ 6.11%,结果见表 2。

表 2 精确度实验结果

Table 2 The result of precision tests

样品	测定值 (mg/kg)						平均值 (mg/kg)	RSD (%)
大豆	22.46	22.52	22.49	22.50	22.53	22.50	22.50	0.09
腐竹	15.24	15.20	15.22	15.32	15.27	15.19	15.24	0.33
葡萄	10.75	10.75	10.66	10.85	11.25	11.28	11.33	2.64
芒果	4.70	4.80	4.80	4.83	4.85	4.92	4.87	1.43
番石榴	4.75	5.00	5.50	4.75	5.00	5.50	5.00	6.11
苹果	9.70	9.65	9.84	9.80	9.77	9.98	9.79	1.18
芥菜	11.04	10.90	11.07	10.98	11.04	11.09	11.02	3.93
苦瓜	14.00	13.50	13.25	14.50	13.50	14.00	13.75	3.04
糯米	0.59	0.61	0.58	0.58	0.60	0.61	0.59	1.69
碱水粽	2.50	2.33	2.17	2.33	2.33	2.50	2.33	4.87
牛肉	0.37	0.37	0.36	0.36	0.37	0.36	0.36	1.48
牛肉丸	1.76	1.78	1.74	1.80	1.72	1.82	1.77	2.11
牛筋丸	1.71	1.69	1.72	1.75	1.67	1.71	1.71	1.59

## 2.9 回收率实验

分别称取已测定硼含量的样品,按加标值接近所取样品中含硼量准确加入适量的硼标准溶液,然后用建立的方法测定。计算回收率,回收率在 88.9% ~ 103.6% 之间,结果见表 3。

表 3 加标回收率实验结果

Table 3 The result of recoveries ( $n = 3$ )

样品	本底值 ( $\mu\text{g}$ )	加标值 ( $\mu\text{g}$ )	平均测得值 ( $\mu\text{g}$ )	平均回收率 (%)
大豆	41.12	40.0	80.86	99.4
腐竹	45.72	40.0	82.98	93.2
葡萄	43.92	40.0	84.22	100.8
芒果	19.50	20.0	38.50	95.0
番石榴	14.83	20.0	33.13	91.5
香蕉	9.30	10.0	19.27	99.7
芥菜	42.05	40.0	83.50	103.6
苦瓜	41.30	40.0	76.86	88.9
糯米	2.95	10.0	12.30	93.5
碱水粽	9.44	10.0	19.40	99.6
牛肉	1.82	10.0	11.54	97.2
牛肉丸	8.89	10.0	18.99	101.0

## 2.10 广州市售食品中硼含量

由于食品中硼含量与其生长环境及加工等有关,同种样品不同来源记为该样品数量,每个样品最少进行 2 次平行测定,相对标准偏差不超过 5.0%,结果以均数表示。水果蔬菜以湿重计,所有样品均以可食部硼含量表示,结果见表 4。

不同食品硼含量差异较大,同种食品因其产地来源不同硼含量也相差较大,这是因为植物性食品中硼含量会随着土壤等环境中硼含量的变化而变化,这与国外研究报道情况相似<sup>[1,3]</sup>。

要判断加工食品中是否违法添加硼砂或硼酸及添加量是多少,仅对该食品中硼进行测定是不能直接做出判断的,因为许多食品本身含有硼,必须通过分析比较食品中本底硼含量及食品加工材料构成比例等进行综合分析才能获得可靠的结果。但目前我国食品中硼含量资料报道极少,本次测定了广州市售常见的 68 种食品中硼含量,从检测结果中可以发现碱水粽、牛肉丸和猪肉丸中各有 1 个样品硼含量分别达到 2.65、58.12、66.92  $\text{mg}/\text{kg}$ ,明显高于其他同类产品及其原材料,经过综合比较分析,该 3 个样品疑有添加硼砂或硼酸的可能。

## 3 结论

获得各种食品中硼含量的资料是进行膳食硼相关研究的基础。优化的姜黄素分光光度法设备易普及,重现性、灵敏度及准确性均能满足分析要求,适宜于多类食品中硼含量的测定。检测结果显示豆类食品硼含量最高,其次是水果、蔬菜类,多数谷类、动物性食品的硼含量较低。判断食品中是否

添加硼砂或硼酸应结合食品本底硼含量综合分析 才能获得正确的结论。

表4 广州市售部分食品中硼含量测定结果

Table 4 Boron contents in some food from Guangzhou(mg/ kg)

食品名称	n	硼含量	食品名称	n	硼含量
粮谷及其制品			豆类及其制品		
大米	2	0.49,0.40	黄豆	4	21.83,21.29,19.56,22.50
糯米	5	0.42,0.63,0.59,0.92	腐竹	4	5.56,7.57,15.24,10.65
小米	1	0.32	豆腐	2	3.08,2.99
燕麦	2	3.13,0.46	豆皮	1	3.12
裹蒸粽	1	0.88	红豆	3	10.74,12.66,9.91
卤肉花生粽	1	0.48	绿豆	3	11.92,11.06,11.03
蜜枣粽	1	0.54	眉豆	1	10.56
豆沙粽	1	0.53	黑豆	1	34.73
金沙粽	1	0.54	水果类		
叉烧粽	1	0.48	木瓜	3	0.98,1.41,1.32
碱水粽	4	0.81,0.70,0.56,2.65	杨桃	3	0.77,0.71,0.45
米粉	1	0.50	香蕉	3	0.60,0.54,1.36
通心粉	1	0.52	番石榴	2	0.61,0.59
河粉	1	0.30	芒果	2	0.82,0.77
面条	1	0.64	菠萝	1	0.56
方便面	1	0.65	橘子	3	1.34,1.05,0.90
拉肠粉	3	0.38,0.65,0.50	西瓜	1	0.66
油条	1	0.61	苹果	1	1.64
小米棒	1	1.48	梨	1	0.10
蔬菜类			葡萄	3	4.50,1.65,3.43
生菜	1	0.53	桃子	2	1.93,2.13
芥菜	1	0.54	动物性食品		
芹菜	1	0.50	牛肉	1	0.36
菜心	1	2.91	牛肉丸	4	0.37,1.77,1.36,58.12
上海青	1	0.70	牛筋丸	2	1.71,1.41,1.46
青瓜	1	0.51	猪肉	1	0.31
紫色茄瓜	1	0.81	猪肉丸	3	0.26,0.65,66.92
苦瓜	1	0.83	包心丸	2	0.14,0.37
云南小瓜	1	0.52	火腿	2	0.75,0.83
丝瓜	1	0.49	鱼肉	1	0.46
冬瓜	1	0.77	鱼肉丸	2	0.56,0.74
水瓜	1	0.85	墨鱼丸	3	0.67,0.83,0.51
胡萝卜	2	0.78,1.73	虾丸	1	2.2
白萝卜	2	0.37,1.62	鸡蛋白	1	0.49
土豆	3	0.09,1.15,0.89	鸡蛋黄	1	0.47

## 参考文献

- [1] 邢小茹,吴国平,徐琳,等. 人体硼暴露及其代谢的研究进展[J]. 安全与环境学报,2006,6(1):131-135.
- [2] RAINEY C, NYQUIST L, CASTERLINE J, et al. Estimation of dietary boron intake in six countries; Egypt, Germany, Great Britain, Kenya, Mexico, and the United States[J]. J Trace Elem Exp Med, 1999, 12:263-270.
- [3] SUNGUR S, OKUR R. Using azomethine-H method determination of boron contents of various foods consumed in Hatay Region in Turkey[J]. Food Chem, 2009, 115:711-714.
- [4] TURCONI G, MINOIA C, RONCHI A, et al. Dietary exposure estimates of twenty-one trace elements from a Total Diet Study carried out in Pavia, Northern Italy[J]. Br J Nutr, 2009, 101: 1200-1208.
- [5] 闫春燕,伊文涛,马培华,等. 微量硼的测定方法研究进展[J]. 理化检验化学分册,2008,44:197-199.
- [6] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 21918—2008 食品中硼酸的测定[S]. 北京:中国标准出版社,2009.
- [7] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 8538—2008 饮用天然矿泉水检验方法[S]. 北京:中国标准出版社,2009.
- [8] 阚斌. 姜黄素光度法测定硼量国际标准的共同试验[J]. 冶金分析,2002,22(2):65-67.
- [9] 曾子君,梁晓敏,王梅,等. 石墨炉原子吸收分光光度法测定黄豆及其制品中的硼[J]. 中国食品卫生杂志,2011,23(2): 144-147.