

龙须菜中硼的化学形态分析

龚芳芳, 李勇勇, 王 晔, 陈淑敏, 张玉琦, 刘英丹, 孟天宇, 娄永江*

(宁波大学 食品与药学院, 浙江 宁波 315832)

摘要: 为探究硼对大型海藻龙须菜食用安全性的影响, 本文以福建沿海龙须菜为原料, 采用超声辅助连续浸提和电感耦合等离子体发射谱(ICP-OES)相结合的方法, 探究龙须菜中硼的分布及存在形态, 并对浸提条件进行优化. 优化浸提参数如下: 将龙须菜粉碎至 20~30 目, 采用 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl、 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA、 $0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 以及 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸羟胺, 按固液比 1:50 超声辅助浸提 45 min, 各组分得率较高, 龙须菜中的总硼量高达 $(125.00 \pm 4.10) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. 结果同时表明, 龙须菜中约有 20.91% 的硼以水溶态形式存在, 约有 55.23% 的硼以半束缚态形式存在, 束缚态硼占总硼 23.86%. 实验结果可为龙须菜的食用安全性和硼标准制定提供科学依据.

关键词: 龙须菜; 硼形态; 连续浸提; ICP-OES

中图分类号: TS201.6

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2021) 01-0015-06

龙须菜(*Gracilaria lemaneiformis*)隶属红藻门(Rhodophyta), 主要产于我国山东、福建、海南等省的沿海地区^[1]. 龙须菜富含蛋白质、多糖、膳食纤维等多种营养成分, 随着人们对龙须菜营养成分的认识, 其食用范围越来越广. 广东省南澳岛养殖面积已扩大至2 000多公顷, 年产值8 000万元以上^[2]. 但随着工业迅速发展, 海洋环境污染日益严重. 近年来, 环境监测和食品分析发现龙须菜中硼元素含量本底值过高^[2]. 海藻适应能力强, 对海水中的硼有一定富集能力, 其浓缩系数约为 2~20^[3]. 目前有关食品中硼的检测方法主要是依据 GB/T 21918-2008《食品中硼酸的测定》将硼间接转换成硼酸和硼砂来计算, 这样会使龙须菜中其他形态的硼误被当作硼酸或硼砂形式检测出来, 从而导致其严重超标. 因此, 针对龙须菜中硼形态的分析研究对科学评价其食用安全性至关重要.

近年来, 关于龙须菜中硼的分布及形态分析研究尚未报道^[4]. 本文采用超声波辅助连续浸提与 ICP-OES 结合方法对龙须菜中各形态硼含量进行分析, 并将其形态分为水溶态、半束缚态(醇溶态、盐溶态、EDTA 螯合态)和束缚态(盐酸溶解态、盐

酸羟胺溶解态、残渣态), 以期龙须菜的食用安全性及标准制定提供参考.

1 材料与方法

1.1 原料与试剂

龙须菜: 采自福建省福州市马尾区; 硼标准溶液: 优级纯, 美国 PE 公司; 氯化钠(NaCl)、水(H_2O)、盐酸(HCl)、乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)、EDTA、盐酸羟胺(分析纯): 国药集团化学试剂有限公司; 实验过程中所有用水均为超纯水.

1.2 仪器与设备

电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES): 美国 PE 公司; YB-1000A 型高速多功能粉碎机: 南京国威干燥设备有限公司; 3H16RH 型离心机: 湖南赫西仪器设备有限公司; MARS 高通量微波消解仪: 美国 CEM 公司.

1.3 实验方法

1.3.1 样品处理

新鲜龙须菜经清澈海水清洗, 去除泥沙、杂物, 再经纯水迅速漂洗 4~5 s, 105°C 烘干至恒重. 粉碎后过 20~30 目筛, 装袋密封后备用.

收稿日期: 2019-08-24.

宁波大学学报(理工版)网址: <http://journalg.nbu.edu.cn/>

基金项目: 国家自然科学基金(31701516); 科技部成果转化重点项目(GA701001).

第一作者: 龚芳芳(1993-), 女, 安徽亳州人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 水产品加工与贮藏. E-mail: 1571794547@qq.com

*通信作者: 娄永江(1965-), 男, 浙江嵊州人, 教授, 主要研究方向: 水产品加工与贮藏. E-mail: louyongjiang@nbu.edu.cn

1.3.2 硼的测定

精确称取 0.2 g 样品于消解罐中,同时加入 5 mL 浓硝酸进行微波消解。微波消解工作条件:功率 800 W,程序升温时间 6 min,达到 120 °C 保持 8 min,再次升温至 175 °C,保持 15 min。微波消解完成后,超纯水定容至 25 mL,再经 0.22 μm 滤膜过滤,电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定硼。工作参数:功率 1400 W,载气流速 13 L $\cdot\text{min}^{-1}$,辅助气流速 0.8 L $\cdot\text{min}^{-1}$,雾化器流速 0.8 L $\cdot\text{min}^{-1}$,泵速 35 r $\cdot\text{min}^{-1}$ 。平行实验 6 组,并做空白对照。

1.3.3 连续浸提流程

如图 1 所示,选取水、乙醇、盐酸(0.8 mol $\cdot\text{L}^{-1}$)、氯化钠(0.2 mol $\cdot\text{L}^{-1}$)、EDTA(0.2 mol $\cdot\text{L}^{-1}$)、盐酸羟胺(0.4 mol $\cdot\text{L}^{-1}$)作为浸提溶剂。具体实验步骤如下:称取 1 g 左右样品于 100 mL 烧杯中,加入 40 mL 纯水在 25 °C 条件下浸提 45 min,功率 200 W。真空抽滤后,5000 r $\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 10 min。取上清液 5 mL,加 5 mL 浓硝酸进行微波消解,消解步骤同 1.3.2。平行试验 6 组,同时做空白对照。水浸提取出水溶态硼,残渣部分置于 105 °C 烘箱,烘干至恒重。再用乙醇(分析纯)浸提,上清液旋蒸除醇后,残留有机质为醇溶态硼。然后依序采用氯化钠、EDTA、盐酸、盐酸羟胺浸提液连续浸提,步骤与纯水浸提相同。依次获得盐溶态硼、EDTA 螯合态硼、盐酸溶解态硼、盐酸羟胺溶解态硼。

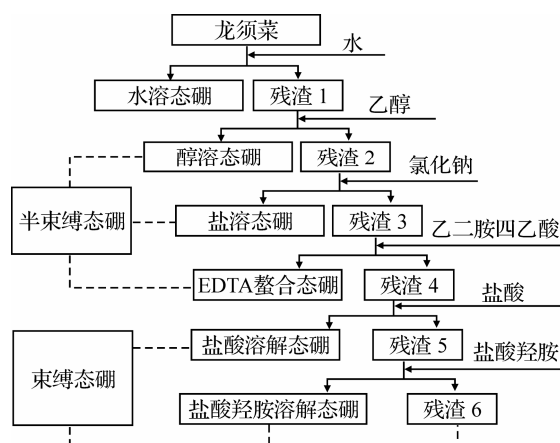


图1 连续浸提流程

1.3.4 单因素的选择

将龙须菜粉碎至 10~90 目,盐酸、氯化钠、盐酸羟胺浸提液浓度分别为 0.1、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2 mol $\cdot\text{L}^{-1}$ 。EDTA 浸提液浓度分别为 0.01、

0.05、0.10、0.15、0.20、0.25 mol $\cdot\text{L}^{-1}$ 。6 种浸提液与样品的固液比为 1:20~1:65。实验步骤参照 1.3.3,平行试验 6 组,并做空白对照。

1.3.5 数据处理

数据采用 Excel 2013、Origin 9.0 和 SAS 8.5 软件进行处理,单因素方差分析采用 Duncan 法进行多重比较分析。

2 结果与分析

2.1 粒度大小对硼浸出量的影响

龙须菜体细胞包括髓部细胞、表皮细胞和皮层细胞等三类多核细胞,其中髓部细胞最大,直径可达 150 μm ,皮层细胞为 30~40 μm ,表皮细胞仅 10 μm 左右^[5]。故龙须菜粒度大小可作为影响硼浸出量的重要参考因素之一。由图 2 可见,在大于龙须菜髓部直径的粉碎度下,龙须菜中硼的提取率呈先上升后下降趋势,可见比表面积的增大一方面有利于龙须菜中硼的浸出,而另一方面也为龙须菜新暴露端面组织对硼的吸附提供了有利条件。张阳等^[6]研究也表明,通过粉碎藻体增大藻类比表面积的方式可增大其对重金属的吸附量,进而加快其吸附速率。因此,在分析龙须菜中硼形态分布时,有必要选择合适的粉碎度。

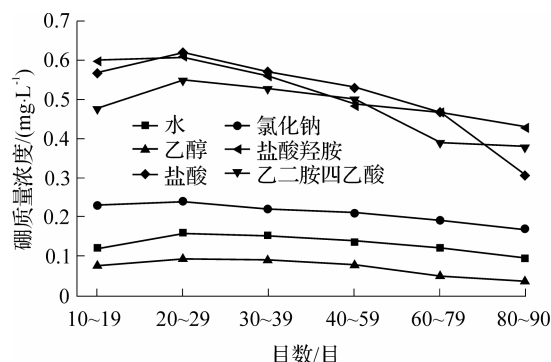


图2 目数对硼浸出量的影响

2.2 浸提液浓度对龙须菜硼浸出量的影响

研究表明,植物中的硼与甘露醇、甘露聚糖、多聚糖醛酸等其他多糖形成硼糖复合体,成为细胞壁的结构元素^[7]。细胞壁是油菜体内硼的主要结合位点,而植物中硼大部分集中在细胞壁上^[8-10]。石磊等^[11]研究证明,植物中硼很可能与膜上的糖蛋白与糖脂相结合来维持细胞结构和功能的完整性。杜昌文等^[12]将植物体内的硼分为水溶态硼、半

束缚态硼和束缚态硼等3种形态。水浸提出来的硼为水溶态硼,采用氯化钠浸提,能完全破坏细胞膜,从而将细胞质中的硼游离出来。盐酸则能破坏细胞壁,并将细胞壁中的硼溶出。梁彦秋等^[13]在探讨玉米中硼的形态分布时,采用水、醋酸、EDTA对其浸提,并将硼分为水溶性硼、醋酸溶解态硼及EDTA螯合态硼。但上述研究并没有考虑硼也能与植物中的不饱和脂肪酸结合。龙须菜虽然脂肪含量低,但富含各种不饱和脂肪酸^[14]。乙醇浸提液可浸提出单糖及多不饱和脂肪酸,进而浸提出小分子可溶性有机硼。赵刚等^[15]发现盐酸羟胺可将银杏叶不易解析的高价态硼还原成易溶出低价态硼。故本文另增乙醇、盐酸羟胺作为浸提液,旨在充分浸提出龙须菜中活性有机硼及大分子络合态硼。

为探究氯化钠、盐酸、EDTA、盐酸羟胺4种浸提液浓度对龙须菜硼浸出量影响,对各浸提液设置不同浓度梯度予以研究。由图3可见,硼浸出量随盐酸和EDTA浓度的增大而增大,达到最高值时趋于稳定。当硼在细胞质中被某种物质(载体)束缚住贮存,且载体物质越多,其利用游离态硼的能力就越强^[16]。硼浸出量随氯化钠浓度的升高而升高,到达一定浓度时,曲线呈下降趋势。原因可能是低浓度盐不能完全破坏细胞膜,而当盐浓度过高时会促使细胞质中蛋白质变性,从而形成一层致密的膜将硼包裹,使其不易释放。硼浸提量随盐酸羟胺浓度的增大而增大,到达最高值后,随浓度的增大,硼浸出量逐渐减小。原因可能是低浓度的盐酸羟胺还原不完全,而浓度过高会使硼离子还原成元素态硼,从而导致硼浸出量减少^[17]。

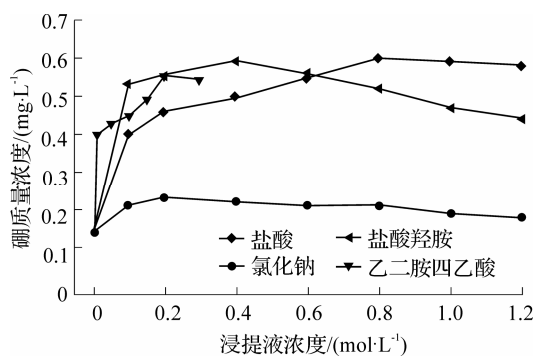


图3 浸提液浓度对硼浸出量的影响

2.3 固液比对龙须菜中硼浸出量的影响

硼浸提液在浸提龙须菜中的硼时,使其优化

固液比基本在1:50左右(图4)。在一定固液比范围内,超声波辅助提取可破坏硼梯度层,同时其机械效应和空化效应促使液体有效流动,提取率上升。龙须菜因吸水能力强,故需较大固液比对其浸提。

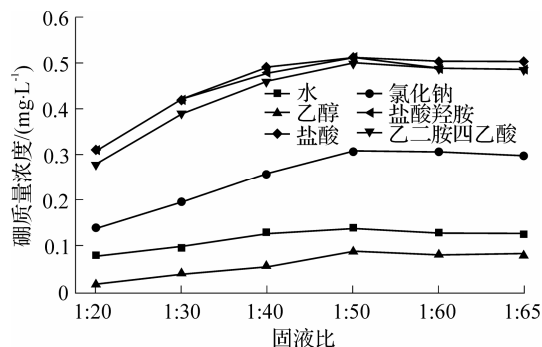


图4 料液比对硼浸出量的影响

2.4 龙须菜中不同形态硼的分布

水浸提出水溶态硼。乙醇可溶解出小分子可溶性有机态硼,即醇溶态硼。氯化钠可破坏细胞膜,促使细胞质中硼(盐溶态硼)溶出。EDTA作为螯合剂可将硼离子解离,并以螯合态的形式存在。但氯化钠因不能破坏细胞壁,故需采用高浓度盐酸将其破壁,以致壁内硼(盐酸溶解态硼)游离,并最终析出。龙须菜中稳定的高价态硼可被盐酸羟胺还原成易溶解的低价态硼。各浸提液浸提结果见表1。

表1 不同形态的硼浸提结果(以干基计)

硼形态	化学形态	硼/(mg·kg ⁻¹)	百分比/%
水溶态	H ₃ BO ₃ 、H ₄ BO ₄	26.08±0.86	20.91±0.49
醇溶态	B _{SS} 、B _{DOM}	2.68±0.35	2.15±0.05
盐溶态	B _{UOS1} 、B _{UOS2}	20.17±0.62	16.18±0.38
EDTA螯合态	NaB(OH) ₄ ⁰ 、 MgB(OH) ₄ ⁺ 、 CaB(OH) ₄ ⁺	46.07±1.64	36.95±0.87
盐酸溶解态	B _{Ap} 、B _{Sf}	16.04±0.57	12.86±0.31
盐酸羟胺溶解态	B _{Hvs}	12.13±0.34	9.73±0.23
残渣	B _{isf}	1.22±0.01	0.98±0.02

注: B_{SS}、B_{DOM}为可溶性糖硼化合物、可溶性有机物硼化合物; B_{UOS1}、B_{UOS2}为不稳定有机态硼化合物; B_{Ap}、B_{Sf}为藻胶多糖硼化合物、可溶性纤维硼化合物; B_{Hvs}、B_{isf}分别为高价态硼、不溶性纤维硼化合物。

3 讨论

3.1 龙须菜中硼的形态分析

本文结果显示,龙须菜中硼总含量为(125.00±

4.10) $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。可见,连续浸提结果与总硼测定结果基本一致,其提取率高达 99.76%。此外还进一步证明,采用超声波辅助连续浸提方法可将龙须菜中各个形态的硼有效的提取。

由表 1 数据可见,龙须菜中硼含量较高。而硼是海洋中浮游植物、生物生长所必须的微量元素,且海洋中藻类是已知富集硼的有机体,每年均有 $4.4 \times 10^{10} \text{ kg}$ 硼被海洋有机体摄取^[3]。调查发现,海洋藻类中硼含量龙须菜干样($152.324 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)>干海带($78.628 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)>海洋杂草($18.983 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)>紫菜($4.541 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)。藻类物种差异性也使其自身对硼元素的富集和异化作用千差万别,致使不同海洋藻类中硼元素含量水平不平衡。Narvekar 等^[19]研究了印度西岸 Purna 和 Auranga 河口(Gujarat)海水中硼的行为,发现在低氯度时,硼有高迁出。龙须菜因生长在氯浓度较低的近海水域,致使海水中无机态硼大量迁入龙须菜中^[20]。外界无机养料通过植物根系的表皮、皮层进入木质部,再运输到其他各组织^[21]。近年来,有研究发现硼在一些植物的韧皮部中具有双向运输功能^[22]。在某些植物中,硼也可以自由移动。龙须菜吸附的硼通过韧皮部运输到细胞各部位,并为其细胞器的组建及植物生长提供充足的硼源。相关调查也表明,硼是在不同类型植物韧皮部中移动性差异最明显的元素^[23]。即使同一片叶内也存在着硼含量变化梯度,如胡桃叶基部、叶柄硼含量仅为叶尖的 14%和 2%^[22]。综上可知,硼在植物体内移动性的不同,其硼含量差异显著。

3.2 龙须菜对各形态硼的富集作用

水溶态硼占总硼量的 20.91%(表 1)。水溶态硼存于植物体内的水分空间,参与食物链的循环^[13]。赵刚等^[15]研究发现,银杏叶中的水溶态硼多以 H_3BO_3 和 H_4BO_4^- 形态存在。而海水中的无机态硼包括 H_3BO_3 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 形态^[3],可见龙须菜中的硼是在海水中逐渐累积而得^[2],而被富集的水溶性硼常以 H_3BO_3 、 H_4BO_4^- 形式存在。

乙醇可将单糖、二糖以及一些可溶于乙醇的小分子有机物浸出^[24]。当硼与单糖结合,而这种单糖多为顺式邻羟基糖、如甘露糖、山梨糖、半乳糖等形式时,可形成甘露糖- β -甘露糖、山梨糖- β -山梨糖等。硼酸的 4 个羟基与单糖的邻羟基脱水共价结合,

形成网状复合物,而这种单糖硼复合物很可能是形成硼-多糖复合物的前体物质^[12]。龙须菜中醇溶态硼析出率为 2.15%,其内含的甘露糖、葡萄糖和半乳糖等单糖^[25],可与硼-羟基结合形成单糖-硼复合物(B_{SS})。同时,硼也可与一些小分子有机物结合形成有机络合物(B_{DOM})。

细胞膜本身的渗透性使得硼可以透过半透膜进入到细胞质中与某种载体结合^[11],而氯化钠浸提液则可破坏细胞膜,并将细胞内硼洗提。研究表明,细胞质可作为硼库为细胞壁的形成提供丰富硼源,硼含量充足时,细胞质中的硼含量要远超细胞膜外的硼含量^[12]。龙须菜细胞质中硼含量占总硼量的 16.18%(表 1),因其细胞质中富含各种营养成分及多种酶,游离态硼进入到龙须菜细胞质中,会被细胞质中的某些小分子物质固定,并以有机络合物(B_{UOS1} 、 B_{UOS2})的形式储存。

EDTA 螯合态硼在所有形态的硼中占主导地位,约为 36.95%(表 1)。研究发现土壤中存在一些被 Ca、Mg 和 Fe 等元素固定的硼^[16]。陈国华等^[3]对海水中的硼形态进行分析,发现海水中主要阳离子 Na^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 能与硼形成离子对或无机络合物。当 Na、Ca 和 Mg 作为龙须菜中常量元素会与硼离子螯合,会以 $\text{NaB}(\text{OH})_4^0$ 、 $\text{MgB}(\text{OH})_4^+$ 、 $\text{CaB}(\text{OH})_4^+$ 形式存在。EDTA 是多齿配体,可与金属离子配合生成具有多个五元环的螯合物^[26]。当用 EDTA 浸提时,它可以替代硼与这些阳离子形成更稳定的螯合物,从而将硼释放出来^[16]。韩飞等^[2]将乙二胺四乙酸二钠作为龙须菜脱硼试剂,证明可以将龙须菜中硼元素螯合或萃取出来。

盐酸可破坏细胞壁,促使壁内硼的溶出。藻类细胞壁上富含多糖、蛋白质、磷脂等多聚复合体可为金属离子、阳离子等提供许多官能团^[27],存在于细胞壁多糖中的不溶性硼与多糖结合在一起,形成硼-多糖复合物^[12,28]。Ghosh 等^[29]测得印度东海岸的 Hugli 河中海水中硼有机络合物含量占总硼含量的 10.6%~32.9%,他们认为海水中显著的硼酸离子以顺式多羟基有机络合物形式存在,由硅藻分泌物产生的碳水化合物和甘露糖醇可与无机硼结合形成有机硼络合物^[3]。龙须菜吸附的无机态硼在其生长过程中会与其细胞壁上的果胶多糖及膳食纤维类物质结合转化成有机态硼,约占总硼量的

12.86%(表1),并以藻胶-硼复合物(B_{AP})及纤维-硼复合物(B_{SF})形式存在。

植物中稳定的高价态硼被盐酸羟胺还原为低价态硼易于析出^[15]。Matoh等^[30]酶解小红萝卜细胞壁,发现硼糖复合物(BPC)中存在高价态硼。龙须菜经盐酸羟胺浸提,硼浸出量约占总硼的9.73%(表1)。因此,龙须菜中可能含有部分不易溶解且不易被人体吸收利用的高价态硼(B_{HVS})。残渣硼占总硼量的0.98%,含量很低,多以不溶性纤维硼复合物(B_{isf})形式存在,难以分离。

3.3 龙须菜中硼的食用安全性评估

过量摄入硼酸对人体有害^[31]。鉴于硼毒危害,许多国家、科研机构相继提出人体摄入硼的相关标准。我国GB 5749-2006《生活饮用水卫生标准》中规定饮用水中硼的限值为 $0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[32]。世界卫生组织建议成年人硼摄入量为 $1\sim 13\text{ mg}\cdot\text{d}^{-1}$ ^[33]。欧盟食品科学委员会制定成人对于硼每日耐受量(TDI)为 $0.1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,并由此确定饮用水中硼的限值为 $0.3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[34]。研究发现,人体对空气尘颗粒物中以硼复合物形态存在的硼吸收率仅8.12%,而以硼酸或者硼砂形态存在的硼吸收率约为74.2%,由此推断空气尘颗粒物中以束缚态存在的硼不易进入人体血液,被人体吸收,而以游离态存在的硼较易被人体吸收利用^[35]。本文将龙须菜中的硼分为7种形态,分别为水溶态、半束缚态(醇溶态、盐溶态、EDTA螯合态)和束缚态(盐酸溶解态、盐酸羟胺溶解态、残渣态),其中仅水溶态硼完全是以硼酸形态存在,其他形态硼或以半束缚态形式存在,或以不易被人体吸收利用的束缚态形式存在。龙须菜中水溶态硼浓度约 $(0.15\pm 0.02)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,小于饮用水中硼的限值 $0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。可见人体对半束缚态的吸收率远低于水溶态硼。

4 结论

采用超声波辅助连续浸提和电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)相结合的方法,对龙须菜中硼含量及分布进行研究,并对其浸提条件进行优化。结果表明龙须菜中总硼量为 $(125.00\pm 4.10)\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,其中约20.91%的硼以水溶性状态存在,55.23%的硼以半束缚态形式存在,23.86%的硼以不易被人体消化吸收的结合态存在。硼形态不同,其生理活性

差异显著。鉴于本研究对龙须菜中硼的定量及分布的探讨,从龙须菜食用安全角度出发,建议应根据不同形态硼建立其相应标准。

参考文献:

- [1] 卢任杰,韩飞,赵质创,等.龙须菜中硼元素监测及其溯源研究[J].中国测试,2013,39(S2):123-124.
- [2] 韩飞,姚庆伟,杜虹,等.龙须菜中硼元素本底值及除硼技术研究[J].食品工业,2016(8):81-84.
- [3] 陈国华,王渊.海洋中硼的研究[J].青岛海洋大学学报(自然科学版),1999(S1):41-48.
- [4] 黄丽,李金林,郭雪梅,等.大豆中硼形态研究及豆制品中硼形态调查[J].广东化工,2016,43(19):51-52.
- [5] 王钟霞.龙须菜原生质体制备、融合和再生及孢子融合的研究[D].青岛:中国海洋大学,2011.
- [6] 张阳,耿存珍.天然藻类吸附重金属的研究[J].环境保护科学,2012,38(6):27-32.
- [7] 张莹,王龙乐,钟名其,等.硼胁迫对龙须菜生长及其生理特征的影响[J].南方水产科学,2014,10(4):9-15.
- [8] Blevins D G, Lukaszewski K M. Boron in plant structure and function[J]. Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology, 2003, 49:481-500.
- [9] Dannel F, Pfeffer H, Römheld V. Compartmentation of boron in roots and leaves of sunflower as affected by boron supply[J]. Journal of Plant Physiology, 1998, 153(5/6):615-622.
- [10] 杨玉华,杜昌文,吴礼树,等.不同硼效率甘蓝型油菜品种细胞壁中硼的分配[J].植物生理与分子生物学学报,2002,28(5):339-343.
- [11] 石磊,杨玉华,徐芳森,等.硼对作物细胞膜功能影响的研究进展[J].华中农业大学学报,2002,21(4):395-400.
- [12] 杜昌文,王运华,徐芳森,等.不同硼效率甘蓝型油菜品种中硼的形态及其相互关系[J].植物营养与肥料学报,2002,8(1):105-109.
- [13] 梁彦秋,张静.硼在玉米中的分布特征及化学形态的研究[J].辽宁化工,2004,33(9):509-511.
- [14] 王晓明,张雪晴,林汉森.龙须菜的加工及有效成分的研究[J].科技资讯,2014,12(20):209-210.
- [15] 赵刚,顾佳丽.银杏叶中硼的形态分析[J].辽宁化工,2008,37(11):728-729;732.
- [16] 顾佳丽,邓桂春,张俊,等.硼泥中硼的形态分析[J].冶金分析,2007,27(10):65-68.
- [17] 瞿建国,徐伯兴,龚书椿.连续浸提技术测定土壤和沉积物中硼的形态[J].环境化学,1997(3):277-283.
- [18] 韩飞,姚庆伟,赵质创,等.广东省南澳岛水产品中硼元素本底值测定研究[J].化学分析计量,2013,16(4):

- 24-26.
- [19] Narvekar P V, Zingde M D, Dalal V N K. Behaviour of boron, calcium and magnesium in a polluted estuary[J]. Estuarine Coastal & Shelf Science, 1983, 16(1):9-16.
- [20] 张爱滨, 陈国华, 姜晓波, 等. 胶州湾海水中硼的研究[J]. 青岛海洋大学学报(自然科学版), 1999(S1):72-76.
- [21] 刘鹏, 吴建之, 杨玉爱. 土壤中的硼及其植物效应的研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2000, 19(2):119-122.
- [22] 耿明建, 吴礼树, 刘武定. 植物硼的长距离运输[J]. 华中农业大学学报, 2002, 21(5):487-493.
- [23] Brown P H, Shelp B J. Boron mobility in plants[J]. Plant & Soil, 1997, 193(1/2):85-101.
- [24] 邓桂春, 侯松岷, 铁梅, 等. 富硒蝇虫草试样中硒的形态分析[J]. 分析科学学报, 2006, 22(1):21-24.
- [25] 任颖朗. 龙须菜多糖结构表征及拮抗光老化免疫抑制研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2017.
- [26] 程艳, 高静, 徐红纳, 等. 螯合剂 EDTA 简介[J]. 化学教育, 2009, 30(5):4-6.
- [27] 陆开形, 唐建军, 蒋德安. 藻类富集重金属的特点及其应用展望[J]. 应用生态学报, 2006, 17(1):118-122.
- [28] Hu H, Penn S G, Lebrilla C B, et al. Isolation and characterization of soluble boron complexes in higher plants: The mechanism of phloem mobility of boron[J]. Plant Physiology, 1997, 113(2):649-655.
- [29] Matoh T, Ishigaki K, Ohno K, et al. Isolation and characterization of a boron-polysaccharide complex from radish (*Raphanus sativus*) roots[J]. Plant & Cell Physiology, 1993, 34(4):639-642.
- [30] Ghosh S K, Saha A, Jana T K. Chemical composition and solubility of biogenous calcium carbonate in the estuarine waters of the Hugli river, India[J]. Indian Journal of Marine Sciences, 1995, 24(3):128-132.
- [31] Culver B D, Hubbard S A. Inorganic boron health effects in humans: An aid to risk assessment and clinical judgment[J]. Journal of Trace Elements in Experimental Medicine, 1996, 9(4):175-184.
- [32] GB 5749-2006. 生活饮用水卫生标准[S].
- [33] Anon. Scientific Opinion on the re-evaluation of boric acid (E 284) and sodium tetraborate (borax) (E 285) as food additives[J]. EFSA Journal, 2013, 11(10):3047-3098.
- [34] Meacham S, Karakas S, Wallace A, et al. Boron in human health: evidence for dietary recommendations and public policies[J]. Open Mineral Processing Journal, 2010, 3(1): 36-53.
- [35] 邢小茹, 吴国平, 胡伟, 等. 人体对空气颗粒物中硼吸收率的初步分析[J]. 安全与环境学报, 2007, 7(6):26-30.

Speciation analysis of boron in *Gracilariopsis lemaneiformis*

GONG Fangfang, LI Yongyong, WANG Ye, CHEN Shumin, ZHANG Yuqi,
LIU Yingdan, MENG Tianyu, LOU Yongjiang*

(College of Food and Pharmaceutical Sciences, Ningbo University, Ningbo 315832, China)

Abstract: In order to investigate the effect of boron on food safety of *Gracilariopsis lemaneiformis*, the *Gracilariopsis lemaneiformis* from Fujian were chosen as the raw material. Continuous leaching and inductively coupled plasma emission spectroscopy (ICP-OES) were applied to examine the *Gracilariopsis lemaneiformis* in Fujian. The distribution and speciation of boron was investigated and the extraction conditions were optimized. The optimized extraction parameters were as follows: crushing the asparagus to 20~30 mesh, using $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl, $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA, $0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl, and $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ hydroxylamine hydrochloride, leaching for 45 min in 1:50 solid-liquid ratio, the yield of each component was higher. The total boron content in *Gracilariopsis lemaneiformis* was $(125.00 \pm 4.10) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. The results showed that about 20.91% of the boron in the *Gracilariopsis lemaneiformis* had a water-soluble form, about 55.23% of the boron existed in a semi-bound state, and about 23.86% of the boron existed in a bound state. The experimental results can provide a scientific basis for the food safety of *Gracilariopsis lemaneiformis* and the setting of aluminum standards.

Key words: *Gracilariopsis lemaneiformis*; boron form; continuous leaching; ICP-OES

(责任编辑 章践立)