

瞿翠兰,张 兵,钟仕花,等. 电感耦合等离子体质谱法测定水产品中 17 种重金属[J]. 江苏农业科学,2020,48(13):216-220.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2020.13.044

电感耦合等离子体质谱法测定水产品中 17 种重金属

瞿翠兰,张 兵,钟仕花,张 微,黄 浩

(深圳市农产品质量安全检验检测中心/广东省市场监督管理局食用农产品监管重点实验室,广东深圳 518000)

摘要:应用微波消解技术,采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS),建立水产品中 17 种元素的检测方法。对微波消解参数、赶酸条件及 ICP-MS 相关检测参数进行优化。样品经浓硝酸酸化,微波消解仪消解,赶酸器赶酸,ICP-MS 进行定量分析。结果表明,17 种重金属在各自浓度范围内线性关系均 >0.999 ,平均回收率为 $79.2\% \sim 97.4\%$ 。相对标准偏差为 $0.01975\% \sim 12.5\%$,计算得出钠、镁、钾、钙、铝、铁、铬、镍、砷、硒、镉、铅、锰、铜、锌、镉、汞方法检出限分别为 22.30、6.43、42.90、79.10、4.11、3.29、0.032 0、0.038 3、0.262 0、0.665、0.027 2、0.089 8、0.237、0.653、1.260、5.120、0.018 8 $\mu\text{g/kg}$ 。并对作为重金属检测过程中重要质控手段的生物物质控样扇贝进行检测,结果表明,除只给出参考标准值的铅和镉,其他 15 种重金属元素检测值均在标准认定值范围内,说明了方法的可行性及样品测定值的准确性。该方法用于水产品中多元素同时检测具有准确、快速、简便、灵敏度高等优点,为水产品中多元素检测提供了新的方法。

关键词:水产品;多元素;电感耦合等离子体

中图分类号: TS254.7 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2020)13-0216-04

严格来讲重金属是指化学上密度 $>4.5 \text{ g/cm}^3$ 的金属,包括金、银、铜、铅、镉、锌、镍和汞等 45 种金属^[1]。砷严格来讲属于理化性质介于重金属和非金属之间的半金属元素,但由于其对人体产生危害,从对人体健康角度进行研究时,常把砷作为重金属进行研究^[2]。就本研究而言,将所研究的 17 种重金属元素分为 4 类:一为人体必需微量元素,包括锌、硒、铜、铬及铁;二为人体可能必需的元素,包括锰、镍;三为人体所需常量元素,包括钠、钾、镁、钙;四为具有潜在毒性,但在低剂量时,可能具有人体必需功能的元素,包括铅、镉、汞、砷、铝及锡^[3]。

具有潜在危害的重金属在不断地累积污染中开始事故频发,近年来,多地儿童血铅超标事件频发,如江西吉安、陕西凤翔、湖南武冈、云南昆明均有报道过^[4]。重金属污染使土壤生态、河流水体遭到破坏,继而通过食物链转移危害人体健康^[5],特别是作为主要膳食消费的水产品的污染引起高度关注。

但有些重金属也是人体活动所需要的,人体中的微量元素溶融在人体血液中,如果缺少某些微量元素,人就会得病、甚至死亡。正常人每天都要摄取各

种有益于身体的微量元素,如铁在人体中的功能主要是参与血红蛋白的形成,促进造血;铜的主要功能是参与造血过程、增强抗病能力、参与色素的形成^[6]。

重金属的污染及重金属元素对人体健康的影响越来越引起人们重视,其检测手段主要有分光光度法、原子吸收法、原子荧光法、电感耦合等相关离子体质谱法。但分光光度法准确度相对不高,原子吸收法有严重的背景吸收影响^[7],有的元素“记忆效应”精密度差,曲线具有时效性;原子荧光法可测的元素种类非常有限。尤其是水产品中的总砷多以有机砷形态存在,若用原子荧光检测,砷的前处理方式需要采用湿法消解^[8],操作繁琐、费时费力。而 ICP-MS 不仅可以多种元素同时测定,前处理方式简单,且灵敏度高、精密度好,正逐渐成为多元素分析的主要手段。本研究以罗非鱼及扇贝生物物质控样为试验对象,采用微波消解技术,以 ICP-MS 为分析手段,同时测定水产品中 17 种重金属元素。该方法简便快捷,为水产品中多元素测定提供了新的途径。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

7800-电感耦合等离子质谱仪-ICP-MS(美国 Aglient 公司);milli-Q 超纯水器(美国 miliipore 公司);MARS6-微波消解仪(美国 CEM 公司);赶

收稿日期:2019-06-17

作者简介:瞿翠兰(1991—),女,湖北荆州人,硕士,主要研究方向为农产品质量安全。E-mail:cuilanqu@foxmail.com。

酸器(微波消解仪附件)。

电子级浓硝酸(苏州晶瑞化学股份有限公司);试验所用铅、镉、汞、砷、铬标准溶液产自中国计量科学研究院。钠、镁、铝、铁、钙、钾、锌、铜、镍、硒、锑、锰标准物质均产自国家钢铁材料测试中心。扇贝生物质控样(编号:GSB-15)。

1.2 标准溶液配制

1.2.1 储备液配制 从铝、铁、锌、铜、镍、硒、锑、锰、铅、镉、汞、铬 12 种元素母液中精确移取 1 mL,用 5% HNO₃ 定容至 10 mL,配成 100 mg/L 的标准储备液;从砷母液中精确移取 1 mL,用 5% HNO₃ 定容至

10 mL,配成 10 mg/L 的标准储备液,于 -18 ℃ 保存。

1.2.2 中间液配制 从铝、铁、锌、铜、镍、硒、锑、锰、铅、镉、铬 11 种元素储备液中精确移取 1 mL,采用 5% HNO₃ 定容至 10 mL,配成 10 mg/L 中间液;从砷储备液中精确移取 1 mL,采用 5% HNO₃ 定容至 10 mL,配成 1 mg/L 的标准储备液,从汞储备液中精确移取 100 μL,采用 5% HNO₃ 定容至 10 mL,配成 100 μg/L 的标准储备液,于 4 ℃ 保存。

1.2.3 混合标准曲线的制备 由表 1 可知,17 种元素依次计算加标浓度及体积,每个系列采用 5% HNO₃ 定容配制成 5 个系列标准曲线。

表 1 ICP-MS 方法中混合元素的标准溶液系列质量及制备

元素	单位	标准系列质量浓度[加标浓度(mg/L),体积(μL)]				
		系列 1	系列 2	系列 3	系列 4	系列 5
Na	mg/L	0.4(1 000,20)	2.0(1 000,20)	4.0(1 000,20)	12(1 000,20)	20(1 000,20)
Mg	mg/L	0.4(1 000,20)	2.0(1 000,20)	4.0(1 000,20)	12(1 000,20)	20(1 000,20)
K	mg/L	0.4(1 000,20)	2.0(1 000,20)	4.0(1 000,20)	12(1 000,20)	20(1 000,20)
Ca	mg/L	0.4(1 000,20)	2.0(1 000,20)	4.0(1 000,20)	12(1 000,20)	20(1 000,20)
Al	mg/L	0.1(100,50)	0.5(1 000,25)	2.0(1 000,100)	3.0(1 000,150)	5.0(1 000,250)
Fe	mg/L	0.1(100,50)	0.5(1 000,25)	2.0(1 000,100)	3.0(1 000,150)	5.0(1 000,250)
Sb	μg/L	10(10,50)	50(100,25)	100(100,50)	300(100,150)	500(100,250)
Cu	μg/L	10(10,50)	50(100,25)	100(100,50)	300(100,150)	500(100,250)
Zn	μg/L	10(10,50)	50(100,25)	100(100,50)	300(100,150)	500(100,250)
Mn	μg/L	10(10,50)	50(100,25)	100(100,50)	300(100,150)	500(100,250)
Cr	μg/L	1.0(1,50)	5.0(10,25)	10(10,50)	30(10,150)	50(10,250)
Ni	μg/L	1.0(1,50)	5.0(10,25)	10(10,50)	30(10,150)	50(10,250)
As	μg/L	1.0(1,50)	5.0(10,25)	10(10,50)	30(10,150)	50(10,250)
Se	μg/L	1.0(1,50)	5.0(10,25)	10(10,50)	30(10,150)	50(10,250)
Cd	μg/L	1.0(1,50)	5.0(10,25)	10(10,50)	30(10,150)	50(10,250)
Pb	μg/L	1.0(1,50)	5.0(10,25)	10(10,50)	30(10,150)	50(10,250)
Hg	μg/L	0.1(0.1,50)	0.5(1,25)	1.0(1,50)	1.5(1,75)	2.0(1,100)

1.3 样品前处理方法

准确称取样品 1.00 g 于 50 mL 微波消解内罐中,加入 5 mL HNO₃,放置过夜,旋紧盖罐,按照微波消解仪标准步骤进行消解,消解参考条件见表 2。冷却后取出,缓慢打开罐盖排气,采用 1 mL 纯水冲洗内盖,将消解罐放在赶酸器于 150 ℃ 加热 20 min,采用纯水定容(称量法)至 25 mL,混匀备用,同时做空白试验。

表 2 微波消解仪条件

消解方式	步骤	控制温度(℃)	升温时间(min)	恒温时间(min)
微波消解	1	120	5	10
	2	150	5	10
	3	190	5	20

1.4 电感耦合等离子体质谱仪条件

电感耦合等离子体质谱仪条件见表 3。
电感耦合等离子体质谱仪元素分析模式见表 4。

表 3 电感耦合等离子体质谱仪条件

参数名称	参数	参数名称	参数
RF 功率	1 550 W	雾化器	同心雾化器
等离子体气流量	15 L/min	采样锥	镍锥
载气流量	0.8 L/min	采样深度	8 mm
辅助气流量	0.8 L/min	采集模式	质谱
氦气流量	5 min/L	检测方式	自动
雾化室温度	2 ℃	每峰测定点数	1
样品提升速率	0.5 r/s	重复次数	3

表 4 电感耦合等离子体质谱仪元素分析模式

序号	元素名称	元素符号	m/z	序号	元素名称	元素符号	m/z
1	钠	Na	23	10	铜	Cu	63
2	镁	Mg	24	11	锌	Zn	66
3	铝	Al	27	12	硒	Se	78
4	钾	K	39	13	锰	Mn	55
5	钙	Ca	43	14	镍	Ni	60
6	铁	Fe	56	15	汞	Hg	201
7	铅	Pb	208	16	砷	AS	75
8	镉	Cd	111	17	锑	Sb	121
9	铬	Cr	52				

2 结果与分析

2.1 赶酸条件的优化

采样单一量控制法,设置 150 ℃ 下不同赶酸时间对回收率的影响,分别测定赶酸时间为 0、30、60、90、100 min 下 17 种元素的回收率。结果表明,赶酸温度为 150 ℃,赶酸时间为 30 min 时,17 种元素的添加回收率最优。

2.2 线性关系、检出限与加标回收率

用体积分数为 5% 的 HNO₃ 为基质配制标准曲

线,采用外标法定量,以待测物的 CPS 值为纵坐标 (Y,CPS),对应待测物的质量浓度 (X,μg/L) 或 (X,mg/L) 进行线性拟合。结果表明,17 种重金属均呈较好的线性关系,线性方程和相关系数见表 5 至表 10。

对空白罗非鱼样品进行加标试验,加标量见表 5 至表 10,每个浓度设置 6 个平行,分别计算回收率和相对标准偏差 (RSD),并且根据 GB/T 27404—2008《实验室质量控制规范 食品理化检测》要求走 11 次空白^[9]。计算出方法检出限 (检出限),结果表 5 至表 10 表明,17 种组分在各自浓度范围内线性关系均大于 0.999,平均回收率为 79.2% ~ 97.4%。相对标准偏差为 0.019 75% ~ 12.5%,计算得出钠、镁、钾、钙、铝、铁、铬、镍、砷、硒、镉、铅、锰、铜、锌、锑、汞方法检出限分别为 22.30、6.43、42.90、79.10、4.11、3.29、0.032 0、0.038 3、0.262 0、0.665、0.027 2、0.089 8、0.237、0.653、1.260、5.120、0.018 8 μg/kg。该方法具有良好准确度和精密度,可以满足水产品中 17 种重金属元素检测要求。

表 5 罗非鱼中钠、镁、钾、钙的线性关系、检出限、回收率和精密度

元素名称	线性方程	相关系数	回收率 (RSD, %, n = 6)			检出限 (μg/kg)
			5 mg/kg	12 mg/kg	50 mg/kg	
Na	y = 1 924 030x + 52 011.063 3	0.999 8	88.4(2.02)	89.5(1.05)	82.9(1.38)	22.30
Mg	y = 924 239.773 8x + 3 916.193 3	0.999 7	89.0(1.44)	92.1(0.949)	84.6(1.30)	6.43
K	y = 877 052.114 60x + 56 995.706 7	0.999 8	87.1(1.41)	92.4(1.23)	83.3(1.40)	42.90
Ca	y = 2 617.608 3x + 203.336 7	0.999 7	86.6(3.52)	87.8(1.63)	83.4(2.88)	79.10

注:括号内的数值表示相应添加浓度对应的精密度。表 5 至表 10 同。

表 6 罗非鱼中铝、铁的线性关系、检出限、回收率和精密度

元素名称	线性方程	相关系数	回收率 (RSD, %, n = 6)			检出限 (μg/kg)
			1.2 mg/kg	3.0 mg/kg	25 mg/kg	
Al	y = 319 579.256 5x + 1 107.833 3	0.999 2	92.2(1.78)	87.2(1.42)	81.3(1.42)	4.11
Fe	y = 16 256 069.530 8x + 43 152.756 7	0.999 5	91.9(1.69)	86.6(0.986)	81.4(0.919)	3.29

表 7 罗非鱼中铬、镍、砷、镉、铅的线性关系、检出限、回收率和精密度

元素名称	线性方程	相关系数	回收率 (RSD, %, n = 6)			检出限 (μg/kg)
			12 μg/kg	30 μg/kg	120 μg/kg	
Cr	y = 20 444.882 8x + 1 031.166 7	1.000 0	86.2(1.59)	83.6(0.601)	83.9(1.30)	0.032 0
Ni	y = 9 365.217 3x + 402.333 3	0.999 6	92.1(1.59)	81.7(0.810)	88.5(1.12)	0.038 3
As	y = 2 811.346 8x + 553.346 7	0.999 9	80.3(4.57)	86.3(2.57)	84.5(1.37)	0.262 0
Cd	y = 6 790.768 5x + 76.670 0	0.999 9	80.3(2.58)	87.0(12.5)	85.8(1.76)	0.027 2
Pb	y = 63 899.764 8x + 6 034.863 3	1.000 0	87.5(2.41)	84.3(2.19)	82.0(1.23)	0.089 8

表 8 罗非鱼中硒的线性关系、检出限、回收率和精密度

元素名称	线性方程	相关系数	回收率(<i>RSD</i> , %, <i>n</i> = 6)			检出限 ($\mu\text{g/kg}$)
			20 $\mu\text{g/kg}$	30 $\mu\text{g/kg}$	120 $\mu\text{g/kg}$	
Se	$y = 175.400\ 2x + 38.520\ 0$	0.999 9	81.4(0.627)	89.3(2.19)	85.7(0.928)	0.665

表 9 罗非鱼中锰、铜、锌、锑的线性关系、检出限、回收率和精密度

元素名称	线性方程	相关系数	回收率(<i>RSD</i> , %, <i>n</i> = 6)			检出限 ($\mu\text{g/kg}$)
			0.12 mg/kg	0.3 $\mu\text{g/kg}$	1.2 $\mu\text{g/kg}$	
Mn	$y = 9\ 688.878\ 2x + 2\ 684.747\ 6$	0.999 7	91.4(1.79)	86.4(0.934)	88.5(1.19)	0.237
Cu	$y = 25\ 906.065\ 9x + 3\ 755.046\ 7$	0.999 7	91.4(1.49)	88.2(0.788)	87.7(0.706)	0.653
Zn	$y = 4\ 180.232\ 4x + 5\ 264.406\ 7$	0.999 7	90.7(1.47)	87.3(0.646)	82.8(1.21)	1.260
Sb	$y = 9\ 352.792\ 5x + 51\ 082.683\ 3$	0.999 7	97.4(2.67)	85.7(0.746)	88.2(1.51)	5.120

表 10 罗非鱼中汞的线性关系、检出限、回收率和精密度

元素名称	线性方程	相关系数	回收率(<i>RSD</i> , %, <i>n</i> = 6)			检出限 ($\mu\text{g/kg}$)
			0.6 mg/kg	3.0 mg/kg	12 mg/kg	
Hg	$y = 5\ 848.168\ 8x + 42.220\ 0$	0.999 6	95.2(5.60)	85.7(5.65)	79.2(2.25)	0.018 8

2.3 扇贝标准物质测定值

从国家标准物质中心购买已知重金属含量的扇贝标准物质(编号:GSB-15),标准物质用于控制仪器的稳定性和检测的准确性。作为重金属检测过程质量控制的重要手段之一,本研究在测定样品中跟踪测定了2个扇贝标准物质中17种重金属的含量,以验证方法的可行性及结果的准确性,结果(表11)表明,除了只给出参考标准值的铅和锑,其他15种重金属元素检测值均在标准认定值的范围内,说明了方法的可行性及样品测定值的准确性。

2.4 实际样品的分析

本研究对水产品进行检测,包括鱼类、虾类、贝类。参照GB 2762—2017《食品安全国家标准 视频中污染物限量》中水产品中重金属限量标准,其中有1份镉阳性样,12份总砷阳性样,因而重金属污染治理应该引起有关部门关注;除此之外,铝、锑等非人体必需微量元素均有检出,但在GB 2762—2017中均未限定其限量值。从总的趋势上看,无论是必需元素还是非必需元素,贝类中重金属含量平均值远高于鱼类和虾类,意味着同一个样品在其必需元素高的同时,非必需元素含量可能也高。将微量元素分为必需与非必需、有毒或无害,只有相对的意义,因为即使同一种微量元素,低浓度时是有益的,高浓度时则可能是有害的。同时,也不意味着以任何浓度使用该元素均是安全的。因此,今后应对微量元素的生物学作用及其安全浓度进行更

表 11 扇贝标准物质测定值

序号	元素名称	标准值 (10^{-6})	测定值 (mg/kg)
1	Na *	0.46 ± 0.04	0.41
2	Mg *	0.174 ± 0.006	0.18
3	Al *	0.015 6 ± 0.002 7	0.016
4	K *	1.15 ± 0.06	1.11
5	Ca *	0.075 ± 0.009	0.076
6	Fe	41 ± 5	0.40
7	Pb	(0.12)	—
8	Cd	1.06 ± 0.1	0.97
9	Cr	0.28 ± 0.07	0.22
10	Cu	0.014 ± 0.001	0.015
11	Zn	75 ± 3	76
12	Se	1.5 ± 0.3	1.4
13	Mn	19.2 ± 1.2	19.3
14	Ni	0.29 ± 0.08	0.27
15	Hg **	40 ± 7	36
16	As	3.6 ± 0.6	3.7
17	Sb	(0.014)	ND

注: * 含量单位为 10^{-2} , ** 含量为 10^{-9} , “±”后的数据为不确定度,括号之内的数值为参考值,“—”代表此处空白,“ND”表示未检出。

深的探讨,以防止盲目摄入过多的必需微量元素或从膳食中去除某种可能必需的“有毒”元素。

3 结论

本研究采用微波消解技术,优化赶酸时间及温

戴竹青,孙思燕,江 宁,等. 不同干燥处理对荷叶离褶伞品质的影响[J]. 江苏农业科学,2020,48(13):220-224.

doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2020.13.045

不同干燥处理对荷叶离褶伞品质的影响

戴竹青¹,孙思燕¹,江 宁¹,刘春泉¹,宋江峰¹,李大婧¹,肖亚冬¹,张钟元¹,解科成²

(1. 江苏省农业科学院农产品加工研究所,江苏南京 210014; 2. 江苏省句容市农业农村局,江苏句容 212400)

摘要:研究热风(AD)、真空(VD)、真空冷冻(FD)、微波联合真空冷冻(MD+FD)、热风联合真空冷冻(AD+FD)、微波联合热风(MD+AD)6种干燥处理对荷叶离褶伞干制品营养成分与品质的影响。不同干燥处理中,MD+FD处理后蛋白含量与总酚含量最高,分别为 (17.36 ± 0.62) mg/g 和 (7.59 ± 0.22) mg/g,显著高于其他干燥处理组($P < 0.05$)。FD、MD+FD 和 AD+FD 等3种处理样品总色差 ΔE 较小,能较好保持产品色泽。对样品的复水性及质构特性评价表明,MD+FD组具有较高的复水比,呈现适中的硬度、较好的弹性,内聚性低,咀嚼性良好。进一步通过微观结构观察,MD+FD组样品呈现均匀的蜂窝结构。因此,MD+FD干燥处理产品能均衡地保留荷叶离褶伞营养成分、色泽,并具有较好的质构特性。

关键词:荷叶离褶伞;干燥;营养成分;色泽;质构

中图分类号: TS205.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2020)13-0220-05

荷叶离褶伞(*Lyophyllum decastes*)别称鹿茸菇,属于担子纲伞菌目口蘑科离褶伞属,主要分布在我国中南部等地^[1]。荷叶离褶伞中蛋白质、多糖、生物碱、多酚等生物活性物质含量丰富,脂肪含量低,具增强机体免疫调节、缓解慢性疾病等营养及药用

价值^[2-3]。此外,其独特的风味和特有的口感具有广阔的市场前景。新鲜采摘的荷叶离褶伞因缺乏角质层保护,易受到微生物破坏而降低其市场价值^[4]。干燥处理可防止腐败微生物的生长,抑制酶的活性,并减慢许多水分介导的反应^[5],将荷叶离褶伞制成干品可延长产品货架期,提高附加值,助力产业提质升级。

传统的食用菌干制方式为日晒,但该方式受场地、天气、虫害影响较大,同时存在干燥周期长、卫生条件差等缺陷^[6]。通过单一或联合干燥手段进行干制逐步替代了日晒的方式。研究发现,不同干燥手段对干制产品色泽、质构、营养特性等具有较

收稿日期:2020-05-20

基金项目:国家重点研发计划(编号:2018YFD0400200);江苏省农业科技自主创新资金[编号:CX(18)3037]。

作者简介:戴竹青(1990—),女,江苏南京人,博士,助理研究员,研究方向为农产品加工与综合利用。E-mail:bamboodzq@163.com。

通信作者:宋江峰,博士,副研究员,研究方向为农产品加工与综合利用。E-mail:songjiangfeng102@163.com。

度,以电感耦合等离子体质谱仪为方法建立了水产品中17种重金属的检测方法。通过加标回收及生物物质控样进行方法学评价,结果表明,17种重金属元素加标回收率及生物物质控样检测结果均在范围内,且线性关系、准确度和精密度良好。本方法适用于水产品中多元素检测,具有准确、快速、简便、灵敏度高等优点。

参考文献:

- [1]王 旭. 广东省蔬菜重金属风险评估研究[D]. 武汉:华中农业大学,2016:4-6.
- [2]王 豫. 浅谈食品中重金属对人体的危害及预防[J]. 青海农技推广,2010(4):8-10.

- [3]黄作明,黄 珣. 微量元素与人体健康[J]. 微量元素与健康研究,2010,27(6):58-62.
- [4]李旻明,颜崇淮. 铅中毒对儿童神经心理发育的影响[J]. 中国妇幼保健,2018,33(24):6073-6077.
- [5]刘佳麟,张家铜. 土壤重金属污染的现状及其治理[J]. 山东工业技术,2019(7):229.
- [6]毕慧玲,刘锦宏. 微量元素锌、硒、铅及生殖激素与生殖健康的关系[J]. 中国卫生标准管理,2019(8):29-31.
- [7]高彦敏,田丽彬. 重金属原子吸收分析中的干扰及消除[J]. 食品科技,2018(17):58-60.
- [8]王 璐,尚宏鑫,杨婷婷. 不同消解方式对原子荧光法测定水产品中总砷的影响[J]. 中国水产,2018(4):98-100.
- [9]实验室质量控制规范 食品理化检测:GB/T 27404—2008[S]. 北京:中国标准出版社,2008.