

# 湿法消解-电感耦合等离子体质谱法同时测定 水生蔬菜中 5 种元素

周敏楠\*

(常熟市疾病预防控制中心, 常熟 215500)

**摘要:** **目的** 建立湿法消解-电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)测定 8 种水生蔬菜中 5 种元素的方法。**方法** 样品在混合酸(硝酸:高氯酸=4:1, V:V)介质中消解, 消解后, 将消化液用水转移至 25 mL 容量瓶, 并用 ICP-MS 同时测定水生蔬菜中总 As、Cd、Cr、Ni 和 Pb 这 5 种元素的含量。**结果** 5 种元素的标准曲线线性范围可达 0~200  $\mu\text{g/L}$ , 相关系数为 0.9992~0.9998, 检出限为 0.009~0.025  $\mu\text{g/L}$ , 定量限为 0.030~0.083  $\mu\text{g/L}$ , 回收率为 89.4%~112.6%, RSD( $n=11$ )为 1.20%~1.86%。80 份水生蔬菜样品中 5 种元素的含量均低于国家标准规定的食品中污染物限量。水生蔬菜不同种类间, 5 种元素的含量有显著差异。**结论** 湿法消解-ICP-MS 方法直观、快速、准确、可靠, 适于水生蔬菜中多元素同时测定。**关键词:** 湿法消解; 电感耦合等离子体质谱法; 元素; 水生蔬菜

## Simultaneous determination of five elements in aquatic vegetables by wet digestion- inductively coupled plasma mass spectrometry

ZHOU Min-Nan\*

(Changshu Municipal Center for Disease Control and Prevention, Changshu 215500, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish a method for simultaneous determination of 5 elements in eight aquatic vegetables by wet digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). **Methods** Samples were digested in a wet digestion system with mixed acid (nitric acid:perchloric acid=4:1, V:V), the digestion solution was transferred to a 25 mL volumetric flask with water after digestion. and contents of total As, Cd, Cr, Ni and Pb in the digestion solutions were determined simultaneously by ICP-MS. **Results** The linear range of the standard curve of the 5 elements were 0~200  $\mu\text{g/L}$ , the correlation coefficient were 0.9992~0.9998, the detection limit were 0.009~0.025  $\mu\text{g/L}$ , the limit of quantification were 0.030~0.083  $\mu\text{g/L}$ , the recoveries were 89.4%~112.6%, RSD ( $n=11$ ) were 1.20%~1.86%. The contents of 5 elements in 80 samples of aquatic vegetables were all lower than the limits of pollutants in food stipulated by national standards. There were significant differences in the contents of 5 elements among different aquatic vegetables. **Conclusion** The method of wet digestion/ICP-MS is visual, rapid, accurate and reliable. It is suitable for the simultaneous determination of multiple elements in aquatic vegetables.

**KEY WORDS:** wet digestion; inductively coupled plasma mass spectrometry; element; aquatic vegetables

\*通讯作者: 周敏楠, 主管技师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: zmn82@163.com

\*Corresponding author: ZHOU Min-Nan, Chief Technician, Changshu Municipal Center for Disease Control and prevention, No.6, Fuyang Road, Changshu 215500, China. E-mail: zmn82@163.com

## 1 引言

水生蔬菜是指生长在淡水中, 其产品可供作蔬菜食用的维管束植物<sup>[1]</sup>, 主要原产中国, 在中国栽培时间久, 品种多, 产品丰富<sup>[2]</sup>。我国水生蔬菜的大部分种类分布在长江流域以南<sup>[3]</sup>。苏南地区俗称“水八仙”的传统食物, 包括茭白、莲藕、水芹、芡实、茨菰、荸荠、莼菜、菱, 8 种水生蔬菜<sup>[4]</sup>。

随着工业废水的排放、农药的使用、矿山的开采, 以及金属的冶炼等人为活动, 环境中金属与非金属元素含量日益升高<sup>[5]</sup>, 包括砷(As)、镉(Cd)、铬(Cr)、镍(Ni)、铅(Pb)等元素通过地表径流、雨水淋溶和废水直排等方式进入到水体中或沉积到水域底部<sup>[6]</sup>, 造成我国各大江河湖库普遍受到不同程度的污染<sup>[7]</sup>。水生蔬菜对水质中的这些元素有富集作用<sup>[8,9]</sup>, 在受污染地区或面临这些元素安全风险<sup>[10]</sup>。这些元素可通过食物链<sup>[11]</sup>等途径在人体内富集, 在人体内能和蛋白质及各种酶结合, 使它们失去活性; 也可能在人体皮肤、循环系统、神经系统、泌尿生殖系统、消化系统、呼吸系统和免疫系统的器官内富集, 造成人体急、慢性中毒<sup>[12,13]</sup>。

水生蔬菜是苏南地区经常吃的食物, 严格监控水生蔬菜食品安全很重要。鉴于蔬菜中 As、Cr、Cd 等元素的分析结果对该类食品的品质控制起着关键性的作用<sup>[14]</sup>, 由于近年来水生蔬菜中元素超标的事件时有发生<sup>[15]</sup>, 因此, 有必要对水生蔬菜中的元素进行检测。

食品中元素检测常用的前处理有湿法消解法、干灰化法、微波消解法、压力罐消解法等。其中, 湿法消解法是通过在样品中加入酸及氧化物, 在加热条件下破坏样品中的有机物与还原性物质, 将元素氧化成单一的高价态, 从而达到仪器测试要求的一种前处理方法<sup>[16]</sup>。它操作简单, 易于判断消解是否完全, 被广泛应用于植物性食品中多种元素的分析<sup>[17,18]</sup>。

元素的测定方法也有多种, 常用的有比色法, 但因其灵敏度低, 不适合用于元素的痕量分析; 石墨炉原子吸收光谱法(测定 Cd、Cr、Ni、Pb)与氢化物原子荧光光谱法(测定总 As)是目前进行单一元素痕量分析最常用的方法, 它们都具有灵敏度高、精密度好、选择性好等优点, 但缺点是不能同时对样品进行多元素分析。因此当样品中的待测元素多于 3 个, 且样品量多于 40 份时, 通常会采用灵敏度高、分析迅速、线性范围宽、可同时进行多种元素检测的电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)<sup>[19]</sup>。本研究通过湿法消解/ICP-MS 法, 对 8 种各 10 份的水生蔬菜中的总 As、Cd、Cr、Ni 和 Pb 这 5 种元素进行同时测定, 以期研究元素污染对水生蔬菜影响, 及为保障公众食品安全提供简便、快速、准确的检测手段。

## 2 材料与方法

### 2.1 仪器

X Series2 电感耦合等离子体质谱仪、Scientific Cimarec 电加热板(美国热电公司); CP224S 电子天平(德国赛多利斯公司)。

### 2.2 试剂及配制

多元素混合标准溶液(IV-ICPMS-71A, As, Cd, Cr, Ni, Pb: 10  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ), 使用前用 1%硝酸溶液稀释为 As、Cd、Cr、Ni、Pb 多元素混合标准使用液(1): 1000  $\mu\text{g}/\text{L}$ 、(2): 500  $\mu\text{g}/\text{L}$ 、硝酸(20130110, 优级纯, 昆山金城试剂有限公司), 并稀释至 1%; 高氯酸(20031203, 分析纯, 菱湖升生化有限公司), 临用前量取 1 份高氯酸缓慢倒入 4 份硝酸中, 配制混合酸(硝酸:高氯酸=4:1, V:V); 内标溶液(ICP-MS-200.8-IS-1, 100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , 上海安谱实验科技股份有限公司), 使用前用 1%硝酸溶液稀释至 0.1  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ; 质谱调谐液(IV-STOCK-12, 10.00  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , 美国 Inorganic Ventures 公司), 使用前用 1%硝酸溶液稀释至 1.0  $\mu\text{g}/\text{L}$ 。实验用水皆为市售娃哈哈纯净水(批号: 20190615, 以下简称水)。

质控样品为芹菜成分分析标准物质 GBW10048(GSB-26)(地球物理地球化学勘查研究所)。

### 2.3 样品收集

茭白、莲藕、水芹、芡实、茨菰、荸荠、莼菜、菱各 10 份市售新鲜水生蔬菜样品均收集于 2019 年 9 月 16 日~9 月 17 日, 同一品种水生蔬菜收集于不同售卖点, 单份样品收集 500 g。样品于当天上午送到实验室后立即进行取样, 将茭白去外叶, 将莲藕、荸荠、茨菰去皮, 将芡实、菱去壳, 将水芹、莼菜去根, 留可食部位, 然后用剪刀与菜刀将所有可食部位剪碎、剁碎, 均匀后, 以此作为该水生蔬菜的样品进行称取。取样后剩余样品保存于 4  $^{\circ}\text{C}$  冰箱备用。

### 2.4 湿法消解介质

随机选择莲藕、水芹、茭白、茨菰、芡实中 5 份水生蔬菜样品, 每份分别精确称取 1.0000 g 的 2 份样品于锥形瓶中, 加玻珠, 同时分别加 15 mL 纯硝酸或硝酸:高氯酸=4:1(V:V)的混合酸, 于室温放置 16 h 后于可调温电加热板上进行消解。电加热板消解的温度参考 GB 5009.12-2017《食品安全国家标准 食品中铅的测定》<sup>[20]</sup>中石墨炉原子吸收光谱法中湿法消解, 调整消解温度为 120  $^{\circ}\text{C}/0.5$  h; 升至 180  $^{\circ}\text{C}/1$  h; 升至 220  $^{\circ}\text{C}$  消解至冒白烟, 消化液呈无色透明或略带黄色。其间若消化液呈棕褐色, 分次补加 5 mL 纯硝酸或硝酸:高氯酸=4:1(V:V)的混合酸。记录在 2 种介质中样品消解至完全所消耗的酸体积与在可调温电加热板上消解至完全所消耗的时间(以 5 min 为计量单位, 不足 5 min 计 5 min)。

以纯硝酸为介质时, 莲藕、水芹、茭白、茨菰、芡实

的消耗的酸体积与时间分别为: 25 mL、230 min; 20 mL、180 min; 20 mL、200 min; 25 mL、205 min; 25 mL、215 min。以硝酸:高氯酸=4:1(V:V)的混合酸为介质时, 这 5 份样品消耗的酸体积与时间分别为: 15 mL、155 min; 15 mL、120 min; 15 mL、120 min; 15 mL、135 min; 15 mL、150 min。明显, 采用混合酸(硝酸:高氯酸=4:1, V:V)消解的样品, 至消解完全, 用时短, 酸量消耗少。故本实验采用混合酸(硝酸:高氯酸=4:1, V:V)这一介质对所有样品进行前处理。

## 2.5 样品前处理

参考 GB 5009.12-2017<sup>[20]</sup>中石墨炉原子吸收光谱法湿法消解的方法对 8 种各 10 份水生蔬菜样品进行前处理。

称取 0.9~1.1 g(精确至 0.0001 g)样品于锥形瓶中, 加玻珠, 加 15 mL 混合酸(硝酸:高氯酸=4:1, V:V), 于室温放置 40 h 后于可调温电热板上加热消解(加热条件: 120 °C/0.5 h; 升至 180 °C/1 h; 升至 220 °C)。若消化液呈棕褐色, 再加少量混合酸(硝酸:高氯酸=4:1, V:V), 消解至冒白烟, 消化液呈无色透明或略带黄色。冷却, 加 10 mL 水, 再在 200 °C 煮沸至冒白烟, 使消化液挥发至 1 mL 左右。取下锥形瓶, 冷却后用水定容至 25 mL, 混匀备用。同时做试剂空白实验。

## 2.6 仪器检测

### 2.6.1 标准曲线的配制

取 100 mL 容量瓶 7 支, 依次准确加入 As、Cd、Cr、Ni、Pb 多元素混合标准使用液(1)(1000 µg/L)0、0.50、1.00、2.00、5.00、10.00、20.00 mL, 用 1%硝酸溶液配制 As、Cd、Cr、Ni、Pb 浓度分别为 0、5.00、10.00、20.00、50.00、100.00、200.00 µg/L 的标准系列溶液。

### 2.6.2 ICP-MS 条件及测定方式

当仪器真空度达要求后, 用质谱调谐液调整仪器灵敏度、氧化物、双电荷、分辨率等各项指标<sup>[21]</sup>, 并对仪器工作条件进行优化, 参考 GB 5009.268-2016《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》<sup>[22]</sup>中 ICP-MS 的方法与 ICP-MS 测定植物性食品中元素的相关文献<sup>[23]</sup>调节仪器参数如表 1。

表 1 仪器参数  
Table 1 Instrument parameters

参数名称	参数	参数名称	参数
冷却气流速	12.5 L/min	辅助气流速	0.7 L/min
蠕动泵速	30 r/min	采样锥孔径	1.1 mm
截取锥孔径	0.8 mm	雾化器流速	1.02 mL
雾化器温度	3 °C	离子透镜	12.5 V
四级杆偏压	3.0 V	六级杆偏压	-1.0 V
ICP 功率	1350 W	水平位置	110 mm
垂直位置	330 mm	采样深度	150 mm

当仪器各项指标达到测定要求, 编辑测定方法, 选择各测定元素, 选择分析模式为普通。

仪器通过两个通道分别自动将标准系列溶液与内标注入, 后进行相关数据处理, 绘制标准曲线, 计算回归方程。当回归方程的相关系数达 0.999, 于相同条件下, 仪器继续通过两个通道分别自动将试剂空白、样品溶液与内标注入, 用标准曲线法定量分析, 并计算出样品中所测元素的浓度。

### 2.6.3 内标元素的选择

利用文献中提到的选择内标元素的  $m/z$  应尽可能接近待测元素的  $m/z$ ; 与选择各元素同位素丰度最高的  $m/z$  进行测定, 可最大程度提高检测灵敏度的这两个原则<sup>[24]</sup>, 并参照该文献, 选择各测定元素相应的内标元素如表 2。

表 2 测定元素与内标元素选择  
Table 2 Selection of determination elements and internal standard elements

测定元素	$m/z$	内标元素	$m/z$
总 As	75	Y	89
Cd	111	In	114
Cr	52	Sc	45
Ni	60	Sc	45
Pb	208	Bi	209

### 2.6.4 质控样品的前处理与测定

称取质控样品约 0.4 g(精确至 0.0001 g)于锥形瓶中, 加玻璃珠, 加 15 mL 混合酸(硝酸:高氯酸=4:1, V:V), 于室温放置 40 h 后参照水生蔬菜的样品前处理进行消解。待消解完全, 消化液冷却后, 用水定容至 25 mL, 混匀备用。质控样品仅称取 1 份, 前处理后与 80 份水生蔬菜样品的测定同时进行。在仪器测定过程中, 每测定 20 份水生蔬菜样品, 后面测定 1 次质控样品。80 份水生蔬菜样品, 总共测定 4 次质控样品, 即  $n=4$ 。

## 3 结果与分析

### 3.1 线性关系与检出限

依照标准曲线法测定 5 种元素, 质谱响应值( $Y$ )与等待溶液浓度( $C$ )均成正比, 且各元素相关系数( $r$ )均  $>0.999$ 。同时平行测定 20 次试剂空白溶液, 把 3 倍空白值的标准偏差相对应的浓度作为检出限<sup>[25]</sup>; 把 10 倍空白值的标准偏差相对应的浓度作为定量限<sup>[26]</sup>。线性关系与检出限结果见表 3。

表 3 线性关系与检出限  
Table 3 Linear relationship and detection limit

元素	线性范围/( $\mu\text{g/L}$ )	线性方程	相关系数	检出限/( $\mu\text{g/L}$ )	定量限/( $\mu\text{g/L}$ )
总 As	0~200	$Y=346795.8517C+5.6489$	0.9992	0.019	0.063
Cd	0~200	$Y=226.6695C+0.0401$	0.9998	0.010	0.033
Cr	0~200	$Y=203.3358C+0.0312$	0.9994	0.022	0.073
Ni	0~200	$Y=2600.3719C+0.02273$	0.9996	0.025	0.083
Pb	0~200	$Y=176.668C+0.0044$	0.9997	0.009	0.030

### 3.2 质控样品的测定结果

80 份水生蔬菜样品, 总共测定 4 次质控样品(芹菜成分分析标准物质), 即  $n=4$ 。ICP-MS 测定质控样品中 5 种元素的结果如表 4。

表 4 芹菜成分分析标准物质中 5 种元素测定结果( $n=4$ )  
Table 4 Determination results of five elements in celery reference materials ( $n=4$ )

元素	测定平均值 /( $\text{mg/kg}$ )	RSD /%	参考值 /( $\text{mg/kg}$ )	准确度 /%
总 As	0.40	5.0	0.39 $\pm$ 0.08	102.6
Cd	0.094	2.1	0.092 $\pm$ 0.006	102.2
Cr	1.30	3.8	1.35 $\pm$ 0.22	96.3
Ni	1.7	5.5	1.8 $\pm$ 0.4	94.4
Pb	2.6	3.8	2.7 $\pm$ 0.7	96.3

从表 4 中可以看出, 质控样品中 5 种元素的测定平均值均符合芹菜成分分析标准物质中各元素的参考值范围, 准确度为 94.4%~102.6%。且 4 次测定质控样品, 5 种元素 RSD 为 2.1%~5.5%, 均 $<10\%$ , 有效地对整个实验进行了质量控制。

### 3.3 加标回收实验

选择 1 份芹菜样品, 取 3 个样品于 3 个锥形瓶中。这 3

个样品的取样质量一样, 均为 1.0000 g(精确至 0.0001 g)。其中一个样品不加 As、Cd、Cr、Ni、Pb 多元素混合标准使用液(2)(500  $\mu\text{g/L}$ ); 另外 2 个样品分别加入 As、Cd、Cr、Ni、Pb 多元素混合标准使用液(2)(500  $\mu\text{g/L}$ )1.0、2.0 mL, 制成 2 个不同浓度的加标回收样品。然后分别在 3 个样品中加玻璃珠, 加 15 mL 混合酸(硝酸:高氯酸=4:1, V:V), 于室温放置 40 h 后参照水生蔬菜的样品前处理进行消解。待消解完全, 消化液冷却后, 用水定容至 25 mL, 混匀后用 ICP-MS 测定, 并分别计算加标回收率。2 个加标回收样品的加标量分别是 0.5、1.0  $\mu\text{g}$ 。消解后, 将消化液用水定容至 25 mL, 2 个分析液中的加标浓度分别为 20、40  $\mu\text{g/L}$ 。

由表 5 可以看出, 样品中 5 种元素的回收率为 89.4%~112.6%, 符合 GB/T 27404-2008《实验室质量控制规范 食品理化检测的要求》<sup>[27]</sup>。

### 3.4 精密度实验

选择 1 份水芹样品, 称取约 2.0 g(精确至 0.0001 g)样品(湿样)于锥形瓶中, 加玻璃珠, 加 15 mL 混合酸(硝酸+高氯酸=4+1, V/V), 于室温放置 40 h 后参照水生蔬菜的样品前处理进行消解。待消解完全, 消化液冷却后, 用水定容至 50 mL, 混匀后将此分析液用 ICP-MS 重复测定 11 次, 用这 11 次的测定值分别计算总 As、Cd、Cr、Ni 和 Pb 这 5 种元素的测定算术平均值与标准差, 并以 RSD(标准差/算术平均值\*100%)来分别表示分析测试结果的精密度。结果在表 6。

表 5 5 种元素的加标回收率  
Table 5 Recoveries of five elements

元素	本底值/( $\mu\text{g/L}$ )	加标量/( $\mu\text{g/L}$ )	测定值/( $\mu\text{g/L}$ )	回收率/%	加标量/( $\mu\text{g/L}$ )	测定值/( $\mu\text{g/L}$ )	回收率/%
总 As	1.602	20	22.502	104.5	40	43.962	105.9
Cd	2.325	20	24.105	108.9	40	47.365	112.6
Cr	10.809	20	29.309	92.5	40	46.569	89.4
Ni	12.052	20	30.772	93.6	40	49.052	92.5
Pb	2.486	20	20.586	90.5	40	39.886	93.5

表 6 5 种元素的精密度( $n=11$ )  
Table 6 Precision of five elements ( $n=11$ )

元素	算术平均值/( $\mu\text{g/L}$ )	标准差/( $\mu\text{g/L}$ )	RSD/%
总 As	1.962	0.0337	1.72
Cd	3.474	0.0417	1.20
Cr	8.990	0.139	1.55
Ni	12.691	0.236	1.86
Pb	2.943	0.0371	1.26

从表 6 中可知, 5 种元素的 RSD 为 1.20%~1.86%, 精密度较好。

### 3.5 8 种水生蔬菜样品测定结果及平行实验

市售新鲜茭白、莲藕、水芹、芡实、茨菰、荸荠、茼菜、菱 8 种水生蔬菜各 10 份, 测定结果如表 7。

GB 2762-2017《食品安全国家标准食品中污染物限量》对蔬菜中的 As、Cd、Cr、Pb 都规定了限量指标<sup>[28]</sup>。其中, 总砷限量(以 As 计)为 0.5 mg/kg; 镉限量(以 Cd 计)为 0.1 mg/kg; 铬限量(以 Cr 计)为 0.5 mg/kg; 铅限量(以 Pb 计)为 0.1 mg/kg。由表 7 可知, 8 种水生蔬菜样品中总 As、Cd、Cr、Pb 这 4 种元素的含量均低于国家标准规定的食品中污染物限量。而

Ni 虽是机体必需的微量元素, GB 2762-2017 对蔬菜中的 Ni 也没有规定限量指标, 但过量接触它和它的化合物对人体有害, 因此控制食品中的镍含量对人体健康十分必要, 膳食镍摄入量一般在 70~260  $\mu\text{g/d}$  范围<sup>[29]</sup>。

选择已测定结果的 8 种水生蔬菜中各 1 份作平行实验。重新称取样品 0.9~1.1 g(精确至 0.0001 g), 加玻璃珠, 加 15 mL 混合酸(硝酸:高氯酸=4:1, V:V), 于室温放置 40 h 后参照水生蔬菜的样品前处理进行消解。待消解完全, 消化液冷却后, 用水定容至 25 mL, 混匀后用 ICP-MS 测定, 计算该方法的精密度, 结果见表 8。

从表 8 中可见, 8 份水生蔬菜样品的两次独立测定结果的绝对差值/算术平均值为 1.1%~5.5%。平行实验的精密度符合 GB 5009.268-2016<sup>[22]</sup>中电感耦合等离子体质谱法中, 在重复性条件下, 当结果小于或等于 1 mg/kg 且大于 0.1 mg/kg 时, 获得的 2 独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 15%; 小于或等于 0.1 mg/kg 时不得超过 20%的规定。由此我们也可以看出, 采用湿法消解/ICP-MS 同时测定水生蔬菜中总 As、Cd、Cr、Ni 和 Pb 这 5 种元素, 从前处理到仪器测定, 方法比较稳定。

### 3.6 不同种类水生蔬菜间结果的比较

按水生蔬菜的种类, 分别计算这 8 种水生蔬菜中 5 种元素的含量, 以平均值 $\pm$ 标准差表示, 见表 9。

表 7 8 种水生蔬菜样品中 5 种元素的含量  
Table 7 Contents of five elements in eight kinds of aquatic vegetables

元素	结果/(mg/kg)							
	茭白	莲藕	水芹	芡实	茨菰	荸荠	茼菜	菱
总 As	0.015~0.032	0.019~0.034	0.028~0.056	0.018~0.042	0.035~0.051	0.021~0.039	0.031~0.049	0.022~0.033
Cd	0.019~0.032	0.022~0.049	0.045~0.094	0.021~0.033	0.018~0.069	0.031~0.049	0.035~0.068	0.028~0.044
Cr	0.092~0.12	0.081~0.18	0.10~0.36	0.049~0.10	0.082~0.17	0.093~0.25	0.074~0.39	0.19~0.26
Ni	0.052~0.24	0.065~0.19	0.086~0.40	0.066~0.25	0.10~0.26	0.098~0.21	0.11~0.31	0.084~0.15
Pb	0.015~0.032	0.025~0.041	0.029~0.089	0.039~0.058	0.021~0.076	0.021~0.051	0.031~0.072	0.015~0.055

表 8 8 份水生蔬菜样品平行实验精密度  
Table 8 Precision of parallel test for eight aquatic vegetable samples

元素	两次独立测定结果的绝对差值/算术平均值/%							
	茭白	莲藕	水芹	芡实	茨菰	荸荠	茼菜	菱
总 As	2.1	3.2	1.1	2.8	2.8	1.2	3.2	2.6
Cd	3.5	4.2	2.8	2.6	2.8	3.4	2.2	1.9
Cr	4.9	5.5	5.1	3.5	5.1	4.5	2.8	5.2
Ni	3.5	2.8	1.9	5.1	2.1	3.9	4.2	4.9
Pb	3.8	3.5	4.1	3.8	5.3	4.6	3.8	4.2

从表 9 中可看出, 8 种水生蔬菜中总 As 含量从高到低依次为茨菰、水芹、莼菜、荸荠、芡实、菱、莲藕、茭白; Cd 含量从高到低依次为水芹、莼菜、茨菰、荸荠、菱、莲藕、芡实、茭白; Cr 含量从高到低依次为水芹、莼菜、菱、荸荠、莲藕、茨菰、茭白、芡实; Ni 含量从高到低依次为

水芹、莼菜、茨菰、芡实、荸荠、茭白、莲藕、菱; Pb 含量从高到低依次为水芹、莼菜、茨菰、芡实、荸荠、菱、莲藕、茭白。

采用 Microsoft Excel 2003 软件对表 9 数据进行无重复双因素方差分析, 得到表 10 的数据。

表 9 8 种水生蔬菜中 5 种元素的含量( $n=10$ )  
Table 9 Contents of five elements in eight kinds of aquatic vegetables ( $n=10$ )

	总 As/(mg/kg)	Cd/(mg/kg)	Cr/(mg/kg)	Ni/(mg/kg)	Pb/(mg/kg)
茭白	0.024±0.006	0.025±0.005	0.11±0.01	0.15±0.09	0.024±0.007
莲藕	0.025±0.005	0.035±0.010	0.14±0.03	0.14±0.08	0.032±0.006
水芹	0.042±0.010	0.069±0.009	0.24±0.09	0.25±0.11	0.068±0.016
芡实	0.028±0.007	0.026±0.010	0.078±0.019	0.17±0.08	0.049±0.013
茨菰	0.043±0.006	0.046±0.019	0.13±0.03	0.18±0.04	0.050±0.014
荸荠	0.029±0.007	0.040±0.009	0.17±0.03	0.16±0.05	0.036±0.010
莼菜	0.041±0.006	0.049±0.010	0.23±0.10	0.21±0.08	0.052±0.009
菱	0.027±0.005	0.036±0.007	0.22±0.04	0.12±0.07	0.035±0.012

表 10 无重复双因素方差分析  
Table 10 Non-repeated two factor analysis of variance

差异源	SS	df	MS	F	P-value	F crit
行	0.019045	7	0.002721	3.540974	0.007536	2.35926
列	0.162584	4	0.040646	52.90073	1.1837E-12	2.714076
误差	0.021514	28	0.000768			
总计	0.203142	39				

根据《现代医学统计学》<sup>[30]</sup>, 当  $P < 0.05$ , 或  $F \geq F_{crit}$  时, 表明不同类别间有显著差异。从表 10 中可知, 茭白、莲藕、水芹、芡实、茨菰、荸荠、莼菜、菱这 8 种水生蔬菜不同种类间, 总 As、Cd、Cr、Ni、Pb 这 5 种元素的含量有显著差异。我们通过样品种类之间比较, 发现这个结果与已有文献中结果吻合<sup>[31,32]</sup>, 从而也从另一个方面证明这个方法的可靠性。

#### 4 讨论与分析

8 种各 10 份市售新鲜水生蔬菜样品均在 2 个工作日的上午收集完毕, 样品送到实验室后立即进行取样, 这样既排除了因温、湿度变化引起样品中水分含量变化的可能, 又避免了因样品在实验室长久放置而可能遭受元素污染的风险。当天完成样品的取样、加酸一般是在 16 时, 于室温放置 40 h, 正好是在第 3 d 8 时开始加热消解, 这样就给第 2 d 的取样留出了时间, 也可让样品在室温下先进行一些消解。

前处理是食品样品检测的不可或缺的步骤。对于植物性食品, 我们目前采用的前处理主要为湿法消解与微波消解。微波消解消解迅速, 但消解程序结束反应罐冷却后, 需要将其置于配套的加热器上再加热, GB 5009.268-2016<sup>[22]</sup>中推荐 100 °C 加热 30 min, 我们曾测定在此条件下(假设消解用 10 mL 硝酸)反应罐中消化液(即剩余液)的体积约为 9.5 mL, 因无法判断消化液中酸的浓度, 便不敢将其用水定容后注入仪器, 因为高浓度的酸容易腐蚀仪器的进样管道, 减短其寿命。我们选择用湿法消解, 因湿法消解后锥形瓶中消化液的体积可控制为 1 mL 左右, 用水定容到 25 mL 后, 此时样品分析液中的酸浓度不会超过 4%。

测定食品中总 As、Cd、Cr、Ni 和 Pb 这 5 种元素的方法有多种。1918 年, 美国国家标准局制成了第一台紫外可见分光光度计, 从此这种仪器就被应用于食品中元素的检测<sup>[33]</sup>。双硫脲比色法测定 Pb 自 1933 年被应用于分析工作中已有 80 多年<sup>[34]</sup>, 它与测定 As 的银盐法至今仍是国标

方法, 但因其灵敏度低, 不适合对食品中痕量元素进行分析, 我们现在很少用; 1960 年, 澳大利亚设计和制造了最简单的原子吸收分光光度计, 此仪器一出现就立即得到广大化学分析工作者的欢迎<sup>[35]</sup>, 石墨炉原子吸收光谱法因灵敏度高、精密度好、选择性好, 已成为测定镉、铬、镍、铅的国标方法; 氢化物原子荧光光谱法是上世纪 60 年代发展起来的一种痕量元素分析方法, 它灵敏度高、准确度高、操作简便<sup>[36]</sup>, 可用于测定总砷。可无论是比色法、石墨炉原子吸收光谱法还是氢化物原子荧光光谱法, 同一时间都只能用其对单一元素进行测定, 且 2 者前处理所使用的试剂不同, 例如原子荧光分光光度计测定总砷, 前处理得用硫酸, 而原子吸收分光光度计本身又不能使用硫酸, 样品得分别前处理; 还有, 石墨炉原子吸收光谱法测定每种元素的线性范围不同, 例如我们用 AA-240 原子吸收分光光度计(安捷伦公司)测定 Pb 的线性范围为 4~40  $\mu\text{g/L}$ , 而测定 Cd 的线性范围为 0.4~4  $\mu\text{g/L}$ , 这样的差异势必造成 Pb 与 Cd 在取样量及分析液定容体积的不一致。

针对这些问题, 我们采用目前元素分析中被广泛使用的 ICP-MS 来同时测定食品样品中多种元素。实验证明: ICP-MS 灵敏度高, 总 As、Cd、Cr、Ni、Pb 这 5 种元素检出限为 0.009~0.025  $\mu\text{g/L}$ , 定量限为 0.030~0.083  $\mu\text{g/L}$ ; 标准曲线线性好, 相关系数达 0.9992~0.9998; 线性范围宽, 5 种元素标准曲线线性范围均可达 0~200  $\mu\text{g/L}$ , 不同元素的取样量及分析液定容体积可一致; 准确度高, 5 种元素的回收率为 89.4%~112.6%, 质控样品中 5 种元素的测定平均值均符合芹菜成分分析标准物质中各元素的参考值范围, 准确度为 94.4%~102.6%; 仪器精密度好, 5 种元素的 RSD( $n=11$ )为 1.20%~1.86%; 最主要的是用 ICP-MS 分析各元素, 它们的前处理所用试剂及操作可做到统一, 省时省力; 而且 ICP-MS 分析迅速, 可在同一时间对样品中多种元素进行分析, 在 80 份水生蔬菜样品前处理完成后, 用 ICP-MS 对这些样品中总 As、Cd、Cr、Ni、Pb 这 5 种元素的分析, 一个工作日内便可全部完成, 这是以往用同一时间只能进行单一元素分析的石墨炉原子吸收光谱法与氢化物原子荧光光谱法所不能比的。当然从经济成本上考虑, 当样品量不多, 或者当样品中待测元素单一时, 我们还是推荐使用原子吸收分光光度计与原子荧光分光光度计对其进行测定。毕竟, 氩气消耗量大, 使用经济成本高是 ICP-MS 现阶段无法解决的问题。

综上, 本研究采用湿法消解/ICP-MS 同时测定水生蔬菜中总 As、Cd、Cr、Ni、Pb 这 5 种元素, 研究表明, 该方法、快速、准确、可靠, 适于水生蔬菜中多元素同时测定。

## 参考文献

[1] 柯卫东, 黄新芳, 李建洪, 等. 我国水生蔬菜科研与生产发展概况[J]. 长江蔬菜, 2015, (14): 44-48.

- Ke WD, Huang XF, Li JH, *et al.* Research and production of aquatic vegetables in China [J]. *J Changjiang Veg*, 2015, (14): 44-48.
- [2] 赵有为. 中国水生蔬菜[M]. 北京: 中国农业出版社, 1999.
- Zhao YW. China's aquatic vegetables [M]. Beijing: China Agriculture Press, 1999.
- [3] 叶静渊. 我国水生蔬菜的栽培起源与分布[J]. 长江蔬菜, 2001, B08: 4-12.
- Ye JY. Origin and distribution of aquatic vegetables in China [J]. *J Changjiang Veg*, 2001, B08: 4-12.
- [4] 叶正亭. 江南"水八仙"[J]. 江苏地方志, 2012, (5): 44-46.
- Ye ZT. Eight aquatic vegetables in jiangnan [J]. *Jiangsu Loc Chron*, 2012, (5): 44-46.
- [5] Sekhar KC, Chary NS. Fractionation studies and bioaccumulation of sedimentbound heavy metals in Kolleru lake by edible fish [J]. *Environ Int*, 2003, 29: 1001-1008.
- [6] 王海东, 方凤满, 谢宏芳. 中国水体重金属污染研究现状与展望[J]. 广东微量元素科学, 2010, 17(1): 14-18.
- Wang HD, Fang FM, Xie HF. Research situation and outlook on heavy metal pollution in water environment of China [J]. *Guangdong Trace Elements Sci*, 2010, 17(1): 14-18.
- [7] 周怀东, 彭文启. 水环境与水环境修复[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- Zhou HD, Peng WQ. Water environment and water environment restoration [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [8] 王方圆, 谢晓君, 龙珠, 等. 砷和汞在水生蔬菜及其生长环境中的迁移富集[J]. 浙江师范大学学报(自然科学版), 2017, 40(2): 214-220.
- Wang FY, Xie XJ, Long Z, *et al.* Study on migration and enrichment of arsenic and mercury in two aquatic vegetables and their surroundings [J]. *J Zhejiang Univ (Nat Sci Ed)*, 2017, 40(2): 214-220.
- [9] 黄永杰, 刘登义, 王友保, 等. 八种水生植物对重金属富集能力的比较研究[J]. 生态学杂志, 2006, 25(5): 541-545.
- Huang YJ, Liu DY, Wang YB, *et al.* Heavy metals accumulation by hydrophytes [J]. *Chin J Ecol*, 2006, 25(5): 541-545.
- [10] 龙珠, 徐金玲, 王方圆, 等. 浙中地区水生蔬菜及其生长环境重金属风险评价[J]. 浙江农业科学, 2016, 57(10): 1580-1585.
- Long Z, Xu JL, Wang FY, *et al.* Risk assessment of heavy metals in aquatic vegetables and their growing environment in central Zhejiang province [J]. *Zhejiang Agric Sci*, 2016, 57(10): 1580-1585.
- [11] Ping Z, Hui LZ, Wen SS. Biotransfer of heavy metals along a soil-plant-insect-chicken food chain: field study [J]. *J Environ Sci*, 2009, 21(6): 849-853.
- [12] 孙冬梅. 浅谈食品中重金属的危害及应对措施[J]. 食品安全导刊, 2015, 15: 37-37.
- Sun DM. Harm of heavy metals in food and countermeasures [J]. *China Food Saf Magaz*, 2015, 15: 37-37.
- [13] 郑克纯, 宋志忠. 镍与人体健康关系的研究进展[J]. 现代预防医学, 2009, 36(3): 430-431.
- Zheng KC, Song ZG. Research progress on the relationship between nickel and human health [J]. *Mod Pre Med*, 2009, 36(3): 430-431.
- [14] 孙秀敏, 雷敏, 李璐, 等. 微波消解-ICP-MS法同时测定土壤中 8 种重(类)金属元素[J]. 分析试验室, 2014, 33(10): 1177-1180.
- Sun XM, Lei M, Li L, *et al.* Simultaneous determination of eight heavy metals elements in soil by microwave digestion-inductively coupled

- plasma mass spectrometry [J]. *Chin J Anal Lab*, 2014, 33(10): 1177–1180.
- [15] 韩永红, 李伟昊. 应用 ICP-MS 测定蔬菜中重金属的分布[J]. *医学动物防制*, 2015, 31(4): 440–442.  
Han YH, Li WH. Application of ICP-MS to determine heavy metals distribution in vegetables [J]. *J Med Pest Con*, 2015, 31(4): 440–442.
- [16] 林继元, 边亚娟. 食品理化检验技术[M]. 北京: 中国林业出版社, 2011.  
Lin JY, Bian YJ. *Food physical and chemical inspection technology* [M]. Beijing: China Forestry Publishing House, 2011.
- [17] 杜蕾, 郎红, 邵辉, 等. 湿法消解-石墨炉原子吸收光谱法测定茶叶中铅方法的优化[J]. *食品安全质量检测学报*, 2018, 9(14): 271–276.  
Du L, Lang H, Shao H, *et al.* Optimization of the method for determination of lead in tea by wet digestion-graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2018, 9(14): 271–276.
- [18] 陈岩, 赵晓丽, 杨慧, 等. 湿法消解 ICP-MS 法测定紫菜和海带中 15 种元素[J]. *分析实验室*, 2015, (7): 65–68.  
Chen Y, Zhao XL, Yang H, *et al.* Determination of 15 trace and hazardous elements in edible Laver and kelp by inductively coupled plasma mass spectrometry with wet digestion [J]. *Chin J Anal Lab*, 2015, (7): 65–68.
- [19] 刘丽萍, 张妮娜, 张岚, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定矿泉水中 23 种元素[J]. *质谱学报*, 2005, 26(1): 27–31.  
Liu LP, Zhang NN, Zhang L, *et al.* Determination of 23 elements in drinking natural mineral water by inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. *J Chin Mass Spectrom Soc*, 2005, 26(1): 27–31.
- [20] GB 5009. 12–2017 食品安全国家标准 食品中铅的测定[S].  
GB 5009. 12–2017 National food safety standards–Determination of lead in food [S].
- [21] GB 5009. 11–2014 食品安全国家标准 食品中总砷及无机砷的测定[S].  
GB 5009. 11–2014 National food safety standards–Determination of total arsenic and abio-arsenic in foods [S].
- [22] GB 5009. 268–2016 食品安全国家标准食品中多元素的测定[S].  
GB 5009. 268–2016 National food safety standards–Determination of multiple elements in food [S].
- [23] 应波, 刘丽萍, 刘建荣, 等. 微波消解 ICP-MS 测定粮食、蔬菜中 8 种元素[J]. *卫生研究*, 2007, (4): 98–100.  
Ying B, Liu LP, Liu JR, *et al.* Determination of eight elements in grain and vegetable by microwave digestion-ICP-MS [J]. *J Hyg Res*, 2007, (4): 98–100.
- [24] Bonnefoy C, Menudier A, Moesch C, *et al.* Validation of the determination of lead in whole blood by ICP-MS [J]. *J Anal Atom Spectrom*, 2002, 17(9): 1161–1165.
- [25] GB/T 5009.1–2003 食品卫生检验方法 理化部分 总则[S].  
GB/T 5009.1–2003 Methods of food hygienic analysis-Physical and chemical section-General principles [S].
- [26] 谢云欣, 李东雷, 左宇昕. ICP-MS 检测饮用水中汞的方法研究[J]. *生命科学仪器*, 2009, 7(12): 19–21.  
Xie YX, Li DL, Zuo YX. Determination of mercury in drinking water by ICP-MS [J]. *Life Sci Ins*, 2009, 7(12): 19–21.
- [27] GB/T 27404–2008 实验室质量控制规范 食品理化检测[S].  
GB/T 27404–2008 Criterion on quality control of laboratories–Chemical testing of food [S].
- [28] GB 2762–2017 食品安全国家标准食品中污染物限量[S].  
GB 2762–2017 National food safety standard–Limit of pollutants in food [S].
- [29] 张琦玥, 聂洪港. 食品安全与元素周期表[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(5): 1254–1260.  
Zhang QY, Nie HG. Food safety and periodic table of elements [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10(5): 1254–1260.
- [30] 方积乾. 现代医学统计学[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2002.  
Fang JQ. *Advanced medical statistics* [M]. Beijing: People Health Publishing House, 2002.
- [31] 张惠贤, 姚晶晶, 王明锐, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定水生蔬菜中八种重金属元素[J]. *湖北农业科学*, 2019, (24): 209–212.  
Zhang HX, Yao JJ, Wang MR, *et al.* Application of microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry for simultaneous determination of eight heavy metals in aquatic vegetable [J]. *Hubei Agr Sci*, 2019, (24): 209–212.
- [32] 纪春艳, 傅春玲, 卞华慧, 等. 苏州水生蔬菜中铁、锌、硒、镉、铅、砷含量变化研究[J]. *食品科技*, 2011, 36(3): 262–264.  
Ji CY, Fu CL, Bian HH, *et al.* Determination of Fe, Zn, Se and Cr, Pb, As content in the aquatic vegetable in Suzhou [J]. *Food Sci Technol*, 2011, 36(3): 262–264.
- [33] 吴文铭. 紫外可见分光光度计及其应用[J]. *生命科学仪器*, 2009, (4): 63–65.  
Wu WM. Application of UV-vis recording spectro photometer [J]. *Life Sci Ins*, 2009, (4): 63–65.
- [34] 王竹天. 食品卫生检验方法 (理化部分)注解[M]. 北京: 中国标准出版社, 2013.  
Wang ZT. *Methods of food hygienic analysis-Physical and chemical section-comment(the first volume)* [M]. Beijing: China Standards Press, 2013.
- [35] 沈泽清. 国内外原子吸收分光光度计的发展历史及其趋势[J]. *仪器仪表与分析监测*, 1987, (3): 58, 62–67.  
Shen ZQ. Development history and trend of atomic absorption spectrophotometer at home and abroad [J]. *Ins Anal Mon*, 1987, (3): 58, 62–67.
- [36] ISO 1993(E). Guide to the expression of uncertainty in measurement [S].

(责任编辑: 王 欣)

### 作者简介



周敏楠, 主管技师, 主要研究方向为食品安全检验。

E-mail: zmn82@163.com