

# 电感耦合等离子体质谱法检测小浆果中 6种重金属含量

胡 姝<sup>1</sup>, 于 丽<sup>1</sup>, 杨 沫<sup>1</sup>, 张 敏<sup>2</sup>, 李金洋<sup>2</sup>, 薛志平<sup>2</sup>, 付海滨<sup>1\*</sup>

(1. 沈阳海关技术中心, 沈阳 110016; 2. 沈阳农业大学工程学院, 沈阳 110866)

**摘要:** **目的** 建立电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)测定小浆果中6种重金属的分析方法。**方法** 样品经微波消解, 以锗(<sup>72</sup>Ge)、铟(<sup>115</sup>In)、铋(<sup>209</sup>Bi)为内标, 采用ICP-MS法同时测定上述6种元素的含量。**结果** 各测定元素标准曲线的相关系数 $r \geq 0.9990$ , 回收率为80.6%~97.3%, 相对标准偏差为1.1%~5.5%。**结论** 该方法简便、快速、准确, 可用于小浆果中这6种重金属的含量测定。

**关键词:** 微波消解; 电感耦合等离子体质谱法; 小浆果; 重金属

## Determination of 6 heavy metals content in small berry by inductively coupled plasma-mass spectrometry

HU Shu<sup>1</sup>, YU Li<sup>1</sup>, YANG Mo<sup>1</sup>, ZHANG Min<sup>2</sup>, LI Jin-Yang<sup>2</sup>, XUE Zhi-Ping<sup>2</sup>, FU Hai-Bin<sup>1\*</sup>

(1. Technology Center of Shenyang Customs, Shenyang 110016, China; 2. College of Engineering, Shenyang Agricultural University, Shenyang 110866, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish a method of the determination of six kinds of heavy metals in small berry by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). **Methods** The samples were dissolved by microwave digestion. Germanium (<sup>72</sup>Ge), indium (<sup>115</sup>In) and bismuth (<sup>209</sup>Bi) were used as internal standards. The contents of the above six elements were determined by ICP-MS. **Results** The correlation coefficients of the standard curve of each measured element were  $r \geq 0.9990$ . The recoveries were 80.6%–97.3%, and RSDs were 1.1%–5.5%. **Conclusion** This method is simple, rapid and accurate, which can be used for the determination of these heavy metals in small berry.

**KEY WORDS:** microwave digestion; inductively coupled plasma-mass spectrometry; small berry; heavy metal

## 0 引言

小浆果泛指果实较小、多汁的一类果树树种, 主要包括树莓、蓝莓、黑加仑、软枣猕猴桃、无梗五加等<sup>[1-2]</sup>, 小浆果被誉为“第三代黄金水果”, 占据了世界水果市场的高端, 小浆果类水果多数含有丰富的营养物质和大量的氨基

酸、维生素、微量元素及生理活性物质, 具有良好的保健功能, 特别是在抗癌、抗衰老、提高免疫力、抑制心脑血管类疾病、消除泌尿系统炎症和保护视力等方面效果明显<sup>[3-5]</sup>。我国小浆果资源丰富, 分布较广, 产量高, 推广种植面积逐年递增<sup>[6-7]</sup>。小浆果作为食品消费的重要组成部分, 其质量问题已受到世界各国的普遍关注。近年来, 由

基金项目: 海关总署2020年科研计划项目(2020HK169)

Fund: Supported by Scientific Research Program of the General Administration of Customs in 2020 (2020HK169)

\*通信作者: 付海滨, 博士, 研究员, 主要研究方向为进出境动植物及其产品的检验检疫和农产品检测。E-mail: fhbcq@126.com

\*Corresponding author: FU Hai-Bin, Ph.D., Professor, Technology Center of Shenyang Customs, Shenyang 110016, China. E-mail: fhbcq@126.com

于环境污染、农药化肥的不合理使用等原因导致水果中重金属残留超标的现象时有发生,我国颁布了包括水果在内的食物中砷(As)、铅(Pb)、镉(Cd)、铬(Cr)、汞(Hg)、铜(Cu)等重金属的限量标准<sup>[8-9]</sup>。因此,需要加强对小浆果中重金属残留量的检测监控。

目前,水果中重金属元素检测的方法主要有分光光度法、原子吸收光谱法、原子荧光光谱法等<sup>[10-13]</sup>,这些方法基本能满足食品中重金属元素的检测,但不能实现多元素的同时测定,而且检测周期较长。电感耦合等离子体质谱技术(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS),具有检出限低、精密度高、线性范围宽、可多元素同时分析等特点,在重金属元素检测中应用越来越广泛<sup>[14-16]</sup>。为此本研究建立树莓、蓝莓、黑加仑、软枣猕猴桃、无梗五加等小浆果中砷(As)、铅(Pb)、镉(Cd)、铬(Cr)、汞(Hg)、铜(Cu)6种元素含量同时检测的微波消解-电感耦合等离子体质谱碰撞池技术,并优化该技术,以期为我国小浆果的质量安全检测监控提供技术支持。

## 1 材料与方 法

### 1.1 仪器与试剂

PE NexION 300X 电感耦合等离子体质谱仪(美国珀金埃尔默公司);CEM Mars 5 微波消解仪(美国 CEM 公司);Milli-Q 超纯水制备器(美国 Millipore 公司)。试验用水为一级水;硝酸、双氧水(优级纯,国药集团化学试剂有限公司);砷、铅、镉、铬、汞、铜标准溶液(1000 μg/mL,中国计量科学研究院);内标:<sup>115</sup>In、<sup>209</sup>Bi、<sup>72</sup>Ge(100 μg/mL,国家标准物质研究中心);调谐液:Li、Mg、Y、Ce、Tl、Co(C=1 μg/L,美国 PE 公司)。

样品来源:5 种小浆果树莓、蓝莓、黑加仑、软枣猕猴桃和无梗五加来源于辽宁省内小浆果种植基地。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 样品前处理

准确称取预先粉碎、混匀的样品 0.5 g(精确至 0.001 g)于微波消解罐中,加入 6 mL 硝酸,预消解 2 h,再加入 2 mL 双氧水,进行微波消解,工作条件见表 1,消解完毕后,冷却后卸罐,用超纯水清洗罐体,至少 3 次,将洗出液定容至 25 mL,同时做试剂空白。

表 1 微波消解工作条件  
Table 1 Working conditions of microwave digestion

步骤	功率 /W	温度 /°C	升温时间 /min	保持时间 /min
第 1 步	600	110	5	5
第 2 步	1200	140	5	10
第 3 步	1200	180	5	10

#### 1.2.2 ICP-MS 工作条件

RF 功率 1500 W;冷却氩气流量 18 L/min;辅助氩气流量 0.8 L/min;蠕动泵转速 24 r/min;积分时间 3 s;积分次数 3;冲洗时间 35 s。测定时选取的同位素为 <sup>75</sup>As、<sup>208</sup>Pb、<sup>114</sup>Cd、<sup>52</sup>Cr、<sup>202</sup>Hg、<sup>63</sup>Cu。

## 2 结果与分析

### 2.1 ICP-MS 工作条件的选择

使用 Li、Mg、Y、Ce、Tl、Co(C=1 μg/L)调谐液调谐仪器,采用在线加入内标溶液 <sup>72</sup>Ge、<sup>115</sup>In、<sup>209</sup>Bi(C=1.0 mg/L)调节分析仪器的使用过程中的非谱线干扰和随时间产生的变化,运用氦气碰撞模式消除多原子分子干扰。测定时选取的同位素为 <sup>75</sup>As、<sup>208</sup>Pb、<sup>114</sup>Cd、<sup>52</sup>Cr、<sup>202</sup>Hg、<sup>63</sup>Cu。

### 2.2 内标的选择及标准曲线的配制

取砷、铅、镉、铬、汞、铜几种标准溶液,配制成混标。各元素选择合适的内标溶液<sup>[14-16]</sup>。具体见表 2。

表 2 元素曲线范围及内标选择

Table 2 Element curve range and internal standard selection

待测元素	曲线范围/(μg/L)	内标元素
砷(As)	0~100	<sup>72</sup> Ge
铅(Pb)	0~100	<sup>209</sup> Bi
镉(Cd)	0~100	<sup>115</sup> In
铬(Cr)	0~100	<sup>72</sup> Ge
汞(Hg)	0~100	<sup>209</sup> Bi
铜(Cu)	0~1000	<sup>72</sup> Ge

### 2.3 线性关系及检出限

将砷、铅、镉、铬、汞标准品母液分别稀释成浓度为 1.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100.0 μg/L 的系列标准溶液,将铜标准品母液稀释成浓度为 10、50、100、200、500、1000 μg/L 的系列标准溶液,相关系数均能达到 0.9990 以上,线性较好。取 11 次平行测定试剂空白溶液的结果及 3 次平行测定一定浓度各元素标准溶液的结果,按下式计算方法检出限。结果见表 3。

$$\text{检出限}(\mu\text{g/L}) = [3\delta / (S - B)] \times C$$

式中:δ 为试剂空白的标准偏差;S 为一定浓度各元素标准溶液的信号强度;C 为各元素标准溶液的浓度;B 为试剂空白的信号强度。

### 2.4 回收率及精密度实验

按照上述条件选取树莓进行添加回收实验,测定回收率和精密度。

在已知树莓样品中添加砷(As)、铅(Pb)、镉(Cd)、铬

(Cr)、汞(Hg)、铜(Cu)混合标准溶液, 每种元素添加 2 个水平, 经 6 次平行实验, 确定添加回收后基质中各元素的平均含量, 计算各测定元素的回收率及精密度, 结果详见表 4。方法平均回收率为 80.6%~97.3%, 相对标准偏差为 1.1%~5.5%, 满足检测标准要求。

表 3 ICP-MS 法的线性范围、回归方程、相关系数、检出限  
Table 3 Linear range, regression equation, correlation coefficient and limit of detection of ICP-MS

元素	质量数	线性范围 ( $\mu\text{g/L}$ )	回归方程	相关系数	检出限 ( $\text{mg/L}$ )
As	75	0~100	$Y=0.0427X+0.00025$	0.9992	0.01
Pb	208	0~100	$Y=0.0326X+0.00032$	0.9991	0.01
Cd	114	0~100	$Y=0.0221X-0.00015$	0.9995	0.01
Cr	52	0~100	$Y=0.0719X-0.00135$	0.9994	0.01
Hg	202	0~100	$Y=0.0625X+0.00185$	0.9990	0.01
Cu	63	0~1000	$Y=0.9641X+0.00142$	0.9999	0.10

表 4 样品回收率和精密度实验结果( $n=6$ )  
Table 4 Sample recoveries and precision test results ( $n=6$ )

元素	添加水平 1 ( $\text{mg/kg}$ )	平均回收率		RSD	
		/%	/%	/%	/%
As	0.01	83.4	2.5	0.05	88.9
Pb	0.01	82.5	4.2	0.05	86.4
Cd	0.01	90.3	3.8	0.05	92.2
Cr	0.01	94.3	2.9	0.05	95.2
Hg	0.01	80.6	5.5	0.05	83.0
Cu	0.1	95.1	1.9	0.5	97.3

上表结果可以看出, 通过添加回收实验说明本方法有良好的准确性和稳定性。

## 2.5 实际样品测定

在上述仪器条件下, 对 5 种小浆果中 6 种重金属的含量进行测定, 每个样品平行测定 2 次, 结果见表 5。

表 5 5 种小浆果中 6 种重金属的含量( $\text{mg/kg}$ ,  $n=2$ )  
Table 5 Contents of 6 heavy metals in 5 kinds of small berries ( $\text{mg/kg}$ ,  $n=2$ )

元素	树莓	蓝莓	黑加仑	软枣猕猴桃	无梗五加
As	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.025
Pb	0.032	0.013	0.054	< 0.01	0.12
Cd	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
Cr	0.012	0.017	0.032	0.023	0.078
Hg	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
Cu	0.96	1.2	4.7	0.72	2.9

实验结果表明, 树莓、蓝莓、黑加仑、软枣猕猴桃、无梗五加这 5 种小浆果中重金属含量均较低, 符合食品安全国家标准小浆果中污染物限量要求。

## 3 结论

本研究建立了电感耦合等离子体质谱法同时测定树莓、蓝莓、黑加仑、软枣猕猴桃、无梗五加等 5 种小浆果中铅、镉、铬、砷、硒和铜元素的分析方法。通过标准曲线、检出限、加标回收率、精密度对该方法进行研究。结果表明该方法可用于小浆果中 6 种重金属残留量的检测, 且具有操作简单、快速、可同时测定多种元素含量的特点。

## 参考文献

- 李亚东, 唐雪东, 袁菲, 等. 我国小浆果生产现状、问题和发展趋势[J]. 东北农业大学学报, 2011, 42(1): 1-9.  
LI YD, TANG XD, YUAN F, *et al.* Production situation, problems and trends of small fruit in China [J]. J Northeast Agric Univ, 2011, 42(1): 1-9.
- 陶可全, 刘海军. 寒地小浆果产业情况报告[J]. 北方园艺, 2016, (10): 175-177.  
TAO KQ, LIU HJ. Report on the situation of small berry industry in cold region [J]. Northern Hortic, 2016, (10): 175-177.
- 邓贵义. 论小浆果产业的发展[J]. 农业科技通讯, 2014, (4): 219-220.  
DENG GY. On the development of small berry industry [J]. Agric Sci Technol Commun, 2014, (4): 219-220.
- 汪遨, 吕春波, 孙羽. 辽宁丹东地区小浆果特色产业现状及发展思路[J]. 农业工程技术, 2016, (5): 10-11.  
WANG A, LV CB, SUN Y. Current situation and development ideas of small berry characteristic industry in Dandong, Liaoning [J]. Agric Eng Technol, 2016, (5): 10-11.
- 许平飞. 我国树莓研究现状及产业化前景分析[J]. 中国园艺文摘, 2016, (6): 50-52.  
XU PF. Research status and prospect of raspberry industrialization in China [J]. Chin Hortic Abstr, 2016, (6): 50-52.
- 姜河, 修英涛, 蔡骞. 我国树莓发展现状及产业化前景分析[J]. 辽宁农业科学, 2006, (2): 45-48.  
JIANG H, XIU YT, CAI Q. Analysis on development status and industrialization prospect of raspberry in China [J]. Liaoning Agric Sci, 2006, (2): 45-48.
- 刘绍金, 卢炜乐. 我国蓝莓产业现状和发展趋势[J]. 现代园艺, 2018, (11): 18.  
LIU SJ, LU WL. Current situation and development trend of blueberry industry in China [J]. Mod Hortic, 2018, (11): 18.
- 付海滨, 张敏, 刘晓超, 等. 辽宁沈阳出口树莓的病虫害危害分析与防治关键控制点[J]. 中国果树, 2013, (5): 79-81.  
FU HB, ZHANG M, LIU XC, *et al.* Pest and disease hazard analysis and control critical control point of raspberry export in Shenyang, Liaoning [J]. Chin Fruits, 2013, (5): 79-81.
- 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].

- [10] 禹晓梅, 徐红颖, 周小琴, 等. 微波消解—原子吸收法测定水果中重金属含量[J]. 食品研究与开发, 2016, 3(19): 168–171.  
YU XM, XU HY, ZHOU XQ, *et al.* Determination of heavy metal content in fruits by microwave digestion and atomic absorption spectrometry [J]. Food Res Dev, 2016, 3(19): 168–171.
- [11] 刘佩, 郑红, 于文江. 等离子体质谱法测定水果蔬菜中的重金属[J]. 中国果菜, 2019, 39(8): 25–28.  
LIU P, ZHENG H, YU WJ. Determination of heavy metals in fruits and vegetables by plasma mass spectrometry [J]. Chin Fruit Veget, 2019, 39(8): 25–28.
- [12] 张红星, 芮玉奎. 应用 ICP-MS 测定苹果中重金属的分布[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(8): 1632–1633.  
ZHANG HX, RUI YK. Determination of the distribution of heavy metals in Apples by ICP-MS [J]. Spectrosc Spectral Anal, 2007, 27(8): 1632–1633.
- [13] 张文华, 周丽, 苟体忠. 贵州麻江县蓝莓主栽区果实重金属含量及安全性评价[J]. 山东化工, 2019, 48(13): 93–197.  
ZHANG WH, ZL, GOU TZ. Heavy metal content and safety evaluation of blueberry fruits in majiang county, Guizhou [J]. Shandong Chem Ind, 2019, 48(13): 93–197.
- [14] 龙智翔, 罗艳, 谢涛, 等. ICP-MS 法测定亚热带水果中的重金属含量[J]. 化学分析计量, 2013, 22(2): 38–40.  
LONG ZX, LUO Y, XIE T, *et al.* Determination of heavy metals in subtropical fruits by ICP-MS method [J]. Chem Anal Meter, 2013, 22(2): 38–40.
- [15] 黄锐敏, 郑云云, 苏德森, 等. 不同前处理方法对 ICP-MS 法测定热带水果中主要重金属元素的影响[J]. 福建农业科技, 2019, (5): 39–43.  
HUANG RM, ZHENG YY, SU DS, *et al.* Effects of different pretreatment methods on the determination of major heavy metal elements in tropical fruits by ICP-MS method [J]. Fujian Agric Sci Technol, 2019, (5): 39–43.
- [16] 孙琰, 徐健蓉, 游朗, 等. 微波消解 ICP-MS 法测定铁苋菜中 11 种重金属元素[J]. 贵州农业科学, 2019, 47(2): 122–126.  
SUN Y, XU JR, YOU L, *et al.* Detection of 11 Heavy Metals in acahypha australis by microwave digestion-ICP-MS [J]. Guizhou Agric Sci, 2019, 47(2): 122–126.

(责任编辑: 王 欣)

### 作者简介



胡 姝, 兽医师, 主要研究方向为进出口动植物及其产品的检验检疫和实验室农产品检测。

E-mail: damao.hu@163.com



付海滨, 博士, 研究员, 主要研究方向为进出口动植物及其产品的检验检疫和农产品检测。

E-mail: fhbcjq@126.com

## “食品保鲜与贮藏”专题征稿函

随着生活水平的逐渐提高, 人们对食品的质量有了更高的要求。因此, 保鲜技术被广泛应用于食品的加工流通过程中。如何保持食品的新鲜度以及食品在储藏过程中的安全性成为目前研究的重点。

鉴于此, 本刊特别策划了“食品保鲜与贮藏”专题, 由浙江大学 罗自生 教授 担任专题主编, 主要围绕 (1)果蔬、粮食、水产品、禽肉制品等食品保鲜方法、技术; (2)食品在储藏中的生理、生化变化; (3)食品腐败以及控制方法等或您认为有意义的领域展开讨论, 计划在 2021 年 6 月出版。

鉴于您在该领域的成就, 本刊主编国家风险评估 吴永宁 研究员 及浙江大学 罗自生教授 特邀请您为本专题撰写稿件, 以期进一步提升该专题的学术质量和影响力。综述、实验报告、研究论文均可, 请在 2021 年 4 月 19 日前通过网站或 E-mail 投稿。我们将快速处理并优先发表。

感谢您的参与和支持!

投稿方式(注明专题): 食品保鲜与贮藏

网站: www.chinafoodj.com

E-mail: jfoodsq@126.com

《食品安全质量检测学报》编辑部