

亚临界水萃取技术检测茶叶中铅、铬、镉、砷4种重金属元素残留量

史思¹, 伊雄海^{2*}, 樊祥², 赵善贞², 邓晓军², 陈舜胜¹, 朱坚²

(1. 上海海洋大学, 上海 201306; 2. 上海出入境检验检疫局, 上海 200135)

摘要: **目的** 建立以亚临界水萃取(subcritical water extraction, SCWE)及电感耦合等离子体质谱(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)检测茶叶中铅(Pb)、铬(Cr)、镉(Cd)、砷(As) 4种重金属元素残留量的方法。**方法** 待测茶叶样品在 5 MPa、150 °C 的亚临界条件下经提取 15 min 后, 用 ICP-MS 测定。**结果** 各目标物在 1~50 mg/kg 范围内线性关系良好, 相关系数均大于 0.999。对茶叶基质进行 1.0、5.0 和 10.0 mg/kg 三个水平的加标回收实验, 4种重金属元素的回收率为 70.19%~113.25%, 相对标准偏差 RSD<8.2%。**结论** 本方法的灵敏度、准确度和精密度均符合重金属元素残留测定的技术要求, 适用于茶叶中重金属元素残留的检测。

关键词: 亚临界水萃取; 电感耦合等离子体质谱; 重金属元素; 茶叶

Determination of lead, chromium, cadmium, arsenic in tea by subcritical water extraction technique

SHI Si¹, YI Xiong-Hai^{2*}, FAN Xiang², ZHAO Shan-Zhen², DENG Xiao-Jun²,
CHEN Shun-Sheng¹, ZHU Jian²

(1. Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China; 2. Shanghai Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Shanghai 200135, China)

ABSTRACT: Objective To develop an inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) method with subcritical water extraction (SCWE) for the determination of heavy metals residues in tea, such as Pb, Cr, Cd and As. **Methods** Under the extraction pressure of 5 MPa, the test tea sample was extracted with subcritical water at the temperature of 150 °C for 15 minutes and then was determined by ICP-MS. **Results** The calibration curves showed a good linearity in the range of 1~50 mg/kg with $r \geq 0.999$. The recoveries of 4 harmful elements spiked in the tea at three levels of 1.0, 5.0, 10.0 mg/kg were from 70.19% to 113.25% with the relative standard deviations (RSD) lower than 8.2%. **Conclusion** The sensitivity, accuracy and precision of the method could meet the technical standard of heavy metals residues determination. The method can be applied to the determination of heavy metals residues in tea.

KEY WORDS: subcritical water extraction; inductively coupled plasma mass spectrometry; heavy metal elements; tea

基金项目: 质检公益行业科研专项(201010073-04)、质检公益行业科研专项(201110019-04)

Fund: Scientific Research Projects by Quality Inspection Service Industry ((201010073-04) and Scientific Research Projects by Quality Inspection Service Industry (201110019-04)

*通讯作者: 伊雄海, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全。E-mail: yixh@shciq.gov.cn

*Corresponding author: YI Xiong-Hai, Senior Engineer, Shanghai Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, No.1208, Minsheng Road, Pudong District, Shanghai 200135, China. E-mail: yixh@shciq.gov.cn

茶叶是我国传统的出口商品,出口量约占茶叶国际贸易量的 20%。我国的茶叶现已出口到世界 100 多个国家和地区^[1]。然而近年来国外技术壁垒日益苛刻,阻碍了我国茶叶的正常出口。

欧盟于 2008~2010 年通报的单项涉及铅、砷等,累计 23 个批次,可见欧盟非常关注重金属残留等质量安全问题^[1]。联合国粮食与农业组织(FAO)和世界卫生组织(WHO)均制定了食品、蔬菜及茶叶中重金属的每日允许摄入量^[2]。相比之下,目前我国正在实施的关于茶叶中重金属限量的标准要严格一些,如我国 GB 2762-2012 规定茶叶中铅的最大残留限量(MRL)为 5 mg/kg,特别注明苦丁茶中 Pb 的 MRL 为 2 mg/kg^[3],而欧盟(英国)规定为 5 mg/kg,澳大利亚、加拿大和印度均规定为 10 mg/kg^[4]。此外,我国农业部在强制性标准 NY 659-2003 《茶叶中铬、镉、汞、砷及氟化物限量》中规定铬不得超过 5 mg/kg,镉不得超过 1 mg/kg,砷不得超过 2 mg/kg^[5]。这在很大程度上对茶叶中重金属元素残留的检测提出了更高的要求。

在茶叶生长和生产加工过程中,铅、铬、镉、砷等重金属元素均有可能对茶叶构成污染。通过调查可知,茶叶中的重金属元素污染途径主要来自于受污染的土壤、大气、水、施肥不当以及加工过程中的不合理操作^[6]。不同有害元素对人体的危害不同,Pb 和 Cd 的暴露可增加肿瘤发生率和死亡率^[7],Cr 主要影响人体内糖和脂肪的代谢。

目前国内外对茶叶样品中重金属元素的提取方式主要有微波消解法、超声波提取法、湿法消化法、马弗炉干法灰化、高压消解器消化法。其中微波消解法存在的缺点是:处理样品少,不能满足大批量、多重重复实验的要求;湿法消化法在消化过程中产生大量的有害气体,危险性较大,且试剂用量也较多,空白值偏高;干法灰化的周期长、耗电多,被测成分易挥发损失,坩埚材料对被测成分也有吸留作用,致使回收率降低;高压罐消解耗时较长,酸用量大、空白值高、污染严重、操作费时费力,待测元素易损失^[8]。

本文所用的提取溶剂为无公害的水,但是其极性大,无法溶解大部分中、小极性的物质。与普通水相比,亚临界水萃取是通过改变温度和压力,使水的极性在较大范围内变化,从而使其能在一个较宽的范围对中等极性乃至非极性的组分具有良好的溶解性。由于常温常压下水是极性很大的溶剂($\epsilon=80$),它

能很好地溶解极性有机化合物,但对中极性和非极性有机化合物的溶解度非常小,而处于亚临界状态,其介电常数降至 15~55,和甲醇、乙腈等常用有机溶剂相似,使水的极性接近于样品中的待测组分,从而能被亚临界水萃取^[9]。目前国内外有关亚临界水的报道主要集中在将其用作水解反应的溶剂、有机污染物^[10]等方面。而有关亚临界水在茶叶检测中的应用主要集中在萃取农药残留(如灭多菌^[11]、有机氯和拟除虫菊酯类^[12]等),鲜有对重金属元素进行萃取的报道。

本文建立了亚临界水萃取(SCWE)及电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法在茶叶中铅(Pb)、铬(Cr)、镉(Cd)、砷(As) 4 种重金属元素检测中应用的研究,克服了传统萃取法强酸毒性大、操作时间长、对人体和环境造成污染等缺点,具有较高的灵敏度和良好的稳定性。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

4 种重金属元素标准品标准储备液和工作液的配制:准确吸取适量的 Pb、Cr、Cd、As 标准品,配制浓度为 1000 mg/L 的混合标准储备液;再用 2% 硝酸水溶液稀释成浓度为 100 mg/L 的混合标准工作液。以上溶液均置于 4 °C 冰箱中保存。

内标储备液和工作液的配制:准确吸取 Se 标准品,配制浓度为 1000 mg/L 的标准储备液;用 2% 硝酸水溶液稀释成浓度为 100 mg/L 的标准工作液。以上溶液均置于 4 °C 冰箱中保存。

1.2 仪器与设备

电感耦合等离子体质谱(Elan DRC-e 型,PerkinElmer); ASE 200 加速溶剂萃取仪(美国戴安公司); XW-80A 涡旋混合器(上海医科大学仪器厂); Allegia X-22R 高速冷冻离心机(Beckman 公司); Milli-Q 超纯水一体机(Millipore 公司); 海砂(分析纯,上海国药集团); 铅、铬、镉、砷、硒 5 种重金属元素标准品(纯度均大于 99%,德国 Dr. Ehrenstorfer 公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 样品前处理

称取 6.0 g 茶叶及约 25.0 g 海砂,置于 50 mL 离心管中,加入 Se 标准工作液 90 μ L,于涡旋混合

器上混合均匀, 装入 33 mL 萃取池中, 并将萃取池放置于加速溶剂萃取仪中, 在 150 ℃、5 MPa 的条件下以水为萃取溶剂, 萃取 15 min, 收集萃取液约 25 mL。吸取 1 mL 萃取液, 用 2% 硝酸水溶液定容至 10 mL, 脱脂棉过滤 2 次, 供 ICP-MS 测定。

1.3.2 ICP-MS 测定

用 10 g/L 锂(Li)、钇(Y)、铈(Ce)、钛(Ti)、钴(Co) 质谱调谐溶液优化仪器工作条件, 使仪器灵敏度、氧化物、双电荷、分辨率等各项指标达到具体测定要求。优化后的仪器工作条件为: 射频功率 1350 W; 采样深度 7.2 mm; 载气流速 1.0 L/min; 样品提升速率 0.50 r/s; 驻留时间 20 s, 稳定时间 45 s; 重复采集数据 3 次; 积分时间 1 s。

2 结果与分析

2.1 前处理方法的选择

传统的重金属元素消解方法有干法灰化和湿法消化, 但是两者对测试样品的局限性强, 且存在元素易挥发损失、操作时间较长等问题, 会对样品的准确测定带来误差。而亚临界水也称为高温水, 是指在一定压力下, 将水加热到 100 ℃ 以上、临界温度以下的高温, 水体仍然保持在液体状态。由于常温常压下水是极性很大的溶剂($\epsilon=80$), 它能很好地溶解极性有机化合物^[13], 但对中极性和非极性有机化合物的溶

解度非常小。然而, 水在亚临界状态下的极性下降。表 1 列出了几种有机溶剂在常温常压下的介电常数和 水在不同温度下的介电常数, 从表 1 可以看出水在 250 ℃ 时介电常数为 27, 介于常温常压下乙醇($\epsilon=24$)和甲醇($\epsilon=33$)之间, 这表明亚临界水应对中极性和非极性有机物具有一定的溶解能力^[14]。而且亚临界水萃取是采用纯水作萃取剂, 不用或很少用有机溶剂, 它对环境没有污染或污染很少, 符合“绿色化学”的要求。因此, 本实验的样品前处理采用了亚临界水萃取技术, 并得到了令人满意的萃取结果。

2.2 萃取条件的优化

2.2.1 萃取温度的优化

温度是亚临界水萃取中最主要的影响因素。仅仅调整亚临界水的温度, 就可选择性地萃取无机或有机物质、极性或非极性有机物质^[15]。采用茶叶中添加 5 mg/kg 浓度标准品的方法在萃取压力为 5 MPa、萃取时间为 15 min 条件下进行萃取时, 分别比较了 100、150、200 ℃ 3 个不同萃取温度下, 亚临界水对 Cr、As、Cd 和 Pb 4 种重金属元素萃取的回收率。结果如图 1 所示, 在 150 ℃ 时的回收率优于 100 ℃ 和 200 ℃ 时的回收率。这可能是由于 100 ℃ 时水的极性较大, 无法完全溶解并萃取重金属元素; 而在 200 ℃ 高温下可导致部分易挥发重金属元素的损失, 从而导致回收率的下降。

表 1 水和有机溶剂的介电常数(ϵ)
Table 1 Dielectric constant (ϵ) of water and organic solvents

溶剂	介电常数 ϵ (常温常压)	温度	水的介电常数 ($P=5$ MPa)
正己烷	1.89	50 ℃	71
环己烷	2.02	100 ℃	56
苯	2.27	150 ℃	45
二氯甲烷	8.93	200 ℃	35
甲基乙基酮	18.51	250 ℃	27
丙酮	20.7	300 ℃	22
乙醇	24	400 ℃	8
甲醇	33		
乙腈	37.5	亚临界水($T_c>374$ ℃, $P_c>22.1$ MPa)	5~15
水	80		

表 2 茶叶中 4 种重金属元素在不同萃取温度下的精密度($n=6$)
Table 2 Precisions of 4 heavy metals in tea at different extraction temperatures($n=6$)

元素	标准偏差(%)		
	100	150	200
Cr	2.42	1.84	2.97
As	3.95	4.08	3.06
Cd	3.29	2.95	2.99
Pb	4.28	2.76	3.79

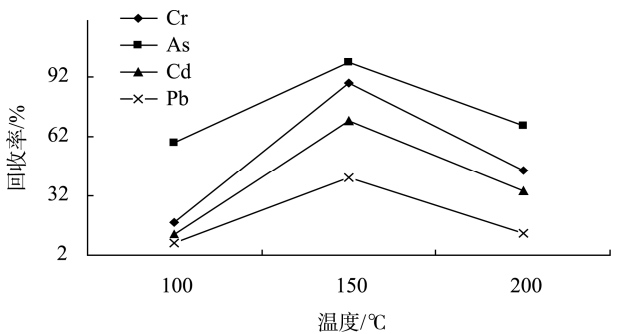


图 1 Cr、As、Cd 和 Pb 在不同萃取温度下的回收率($n=6$)
Fig. 1 Recovery of Cr, As, Cd and Pb at different extraction temperatures ($n=6$)

2.2.2 萃取时间的优化

萃取时间也是重要的因素之一,亚临界水萃取的时间短,一般在 1 h 以内。采用茶叶添加 5 mg/kg 浓度标准品的方法在萃取温度 150 °C、萃取压力 5 MPa 条件下萃取时,分别比较了萃取时间为 15、30、60 min 时亚临界水对 Cr、As、Cd、Pb 4 种重金属元素萃取的回收率。由图 2 可见,萃取时间为 15 min 时的回收率优于 30 min 和 60 min 时的回收率。邵秀梅等^[16]认为采用亚临界水萃取目标组分时,当这些组分萃取完全后,如果再延长萃取时间,有时会导致回收率降低,部分萃取出来的物质重新分配回样品,因此确定萃取时间为 15 min。

2.2.3 萃取压力的优化

不同萃取压力在亚临界水萃取过程中的萃取效率差异不大,可能是由于在某一温度范围内水的低压缩性,压力对介电常数影响较小。采用茶叶中添加 5 mg/kg 浓度标准品的方法在萃取温度为 150 °C、萃取时间为 15 min 萃取时,分别比较了在 3、5 和 7 MPa 的萃取压力下亚临界水对 Cr、As、Cd、Pb 4 种

重金属元素萃取的回收率。结果如图 3 所示,每个重金属元素在不同萃取压力下的萃取效率差异不大。这和 Ayalal 等^[17]采用亚临界水提取香精油时,得到压力对萃取效率影响不大的研究结果相同。因此选择 5 MPa 作为实验中亚临界水的萃取压力。

表 3 茶叶中 4 种重金属元素在不同萃取时间下的精密度($n=6$)
Table 3 Precisions of 4 heavy metals in tea at different extraction time ($n=6$)

元素	标准偏差(%)		
	15 min	30 min	60 min
Cr	1.85	2.78	3.19
As	2.73	3.99	2.76
Cd	2.18	3.47	2.19
Pb	2.98	2.79	3.11

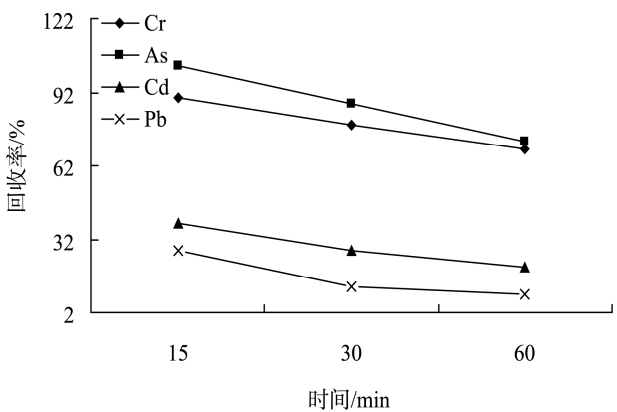


图 2 Cr、As、Cd 和 Pb 在不同萃取时间下的回收率($n=6$)
Fig. 2 Recovery of Cr, As, Cd and Pb at different extraction time ($n=6$)

表 4 茶叶中 4 种重金属元素在不同萃取压力下的精密度($n=6$)
Table 4 Precisions of 4 heavy metals in tea at different extraction pressures ($n=6$)

元素	标准偏差(%)		
	3 MPa	5 MPa	7 MPa
Cr	2.17	1.78	2.77
As	3.42	2.97	2.19
Cd	3.01	3.48	2.71
Pb	2.19	3.54	2.46

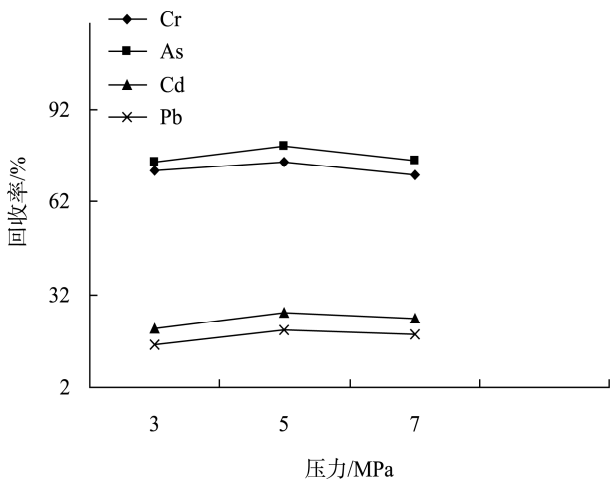


图 3 Cr、As、Cd 和 Pb 在不同萃取压力下的回收率($n=6$)
Fig. 3 Recovery of Cr, As, Cd and Pb at different extraction pressures ($n=6$)

2.3 样品的测定

按上述实验方法, 对茶叶样品中 Pb、Cr、Cd、As 4 种待测重金属元素的含量进行测定, 结果如表 5 所示。

2.4 定量方法的选择

在茶叶中分别添加 1.0、5.0 和 10.0 mg/kg 三个水平的 Pb、Cr、Cd、As 4 种待测重金属元素, 然

后按照 1.3 节的方法进行萃取处理。实验发现, Cr 和 As 应用外标法来定量即可得到较好的结果, 可能由于 Cr 和 As 比较稳定, 且有较好的提取效率。而 Pb 和 Cd 经过以 Se 为内标校正定量所得到的回收率要远好于外标定量的回收率(表 6), 这是由于在亚临界水萃取的过程中, Pb 和 Cd 可能会随着萃取完毕后水温的下降致使其在水中的溶解度下降而析出, 导致回收率的降低致使定量结果出现偏差。因此 Cr 和 As 采用外标法来定量, 而 Pb 和 Cd 则采用内标法作为定量方法。

2.5 线性范围和灵敏度

在 1.3 节实验条件下, 分别配制 1~50 mg/kg 标准溶液进行测试, 绘制标准工作曲线。Pb、Cr、Cd、As 4 种有害元素的线性回归方程、相关系数(R^2)见表 4。本文采用与前处理一致的 2% 硝酸水溶液试剂空白进行测定, 通过 3 倍的空白标准偏差计算检出限(LOD), 结果见表 7。

表 5 茶中 4 种重金属元素含量的测定结果($n=6$)
Table 5 Determination results of 4 heavy metals contents in tea ($n=6$)

元素	Pb	Cr	Cd	As
平均含量(mg/kg)	0.56	0.17	0.04	0.21
标准偏差(%)	3.29	4.34	2.93	2.81

表 6 采用外标法和内标法得到 Cd、Pb 的回收率($n=6$)
Table 6 Recoveries of Cd, Pb by external and internal standard methods ($n=6$)

元素	外标法		内标法	
	平均回收率(%)	标准偏差(%)	平均回收率(%)	标准偏差(%)
Cr	80.62	4.01	—	—
As	87.24	5.26	—	—
Cd	10.95	3.95	84.76	4.76
Pb	20.27	5.32	79.21	5.91

表 7 4 种重金属元素的线性回归方程及相关系数(R^2)
Table 7 Regression equations and correlation coefficient (R^2) of 4 heavy metals

元素	线性回归方程	相关系数(R^2)	LOD (mg/L)
Pb	$Y=43110X+63210$	0.9999	0.0142
Cr	$Y=172X+170100$	0.9998	0.0051
Cd	$Y=47940X-40990$	0.9997	0.0008
As	$Y=2341X+500100$	0.9997	0.0121

表 8 茶叶中 4 种重金属元素的加标回收率和精密度($n=8$)
Table 8 Recoveries and precisions of 4 heavy metals in tea ($n=8$)

元素	添加浓度 1.0 (mg/kg)		添加浓度 5.0 (mg/kg)		添加浓度 10.0 (mg/kg)	
	回收率(%)	标准偏差(%)	回收率(%)	标准偏差(%)	回收率(%)	标准偏差(%)
Pb	70.19~80.03	4.8	75.58~79.34	3.2	72.92~85.73	4.2
Cr	70.63~90.02	7.8	72.84~95.59	6.1	84.27~102.62	8.2
Cd	72.15~84.64	2.8	70.37~90.47	2.6	81.39~93.74	1.4
As	72.13~99.36	4.1	70.77~92.36	7.2	83.33~113.25	5.2

表 9 不同方法下茶叶中 4 种重金属元素的测定结果($n=6$)
Table 9 Detection results of 4 heavy metals by different methods in tea ($n=6$)

元素	亚临界水萃取技术		国标法	
	平均测定结果(mg/kg)	标准偏差(%)	平均测定结果(mg/kg)	标准偏差(%)
Pb	0.42	6.36	0.53	6.11
Cr	0.16	5.59	0.20	6.31
Cd	0.03	1.21	0.02	2.81
As	0.21	5.23	0.19	4.07

2.6 方法精密度和加标回收实验

称取 6.0 g 茶叶样品, 分别添加 1.0、5.0 和 10.0 mg/kg 3 个水平的标准品, 每个添加水平进行 8 次重复试验, 结果见表 8。结果表明, Pb、Cr、Cd、As 4 种重金属元素的回收率范围为 70.19%~113.25%, 相对标准偏差(RSD)范围为 1.4%~8.2%, 符合茶叶中重金属元素残留的检测要求。

2.7 实际茶叶样品分析

分别采用本方法及国标法(GB/T 5009.12^[18]、GB/T 5009.123^[19]、GB/T 5009.15^[20]、GB/T 5009.11^[21])对我国进出口茶叶中 Pb、Cr、Cd、As 4 种重金属元素残留量进行检测, 定量结果进行统计学处理, 经 t 检验, Pb、Cr、Cd、As 的 $P>0.5$, 即两种方法的测定结果差异无显著性。结果见表 9。

3 结 论

建立了亚临界水萃取及 ICP-MS 同时测定茶叶中铅、铬、镉、砷 4 种重金属元素残留量的检测方法。本方法的提取效率接近相关的国标标准, 并测定出茶叶中的重金属元素含量与国标法测得值相符。且相对于国标法需要 3 h 以上的前处理时间, 本方法在

1 h 内即可完成样品的前处理。经实验验证, 本方法具有操作简便、省时及准确性、精确性良好等特点, 适用于多种重金属元素的同时检测。同时避免了使用大量强酸, 且毒性小、灵敏度高、稳定性好, 重金属元素的检测符合方法学上的要求。

参考文献

[1] 罗丽, 郭亚玲, 蔡宣红. 国内外茶叶安全卫生标准与现状分析[J]. 福建茶叶, 2011, 33(6): 33–36.
Luo L, Guo YL, Cai XH. Safety and health standards in tea at home and abroad and current situation analysis [J]. Tea Fujian, 2011, 33(6): 33–36.

[2] 李敏, 刘渝, 周睿, 等. 国内外有关中药中重金属和砷盐的限量标准及分析[J]. 时珍国医国药, 2007, 18(11): 2589–2860.
Li M, Liu Y, Zhou R, *et al.* Analysis on limit standards for heavy metals and arsenic salts in traditional chinese medicine both at home and abroad [J]. Lishizhen Med Med Res, 2007, 18(11): 2589–2860.

[3] GB 2762–2012 食品安全国家标准 食品中污染物限量[S].
GB 2762–2012 National food safety standards food contaminants limes [S].

[4] 陈红梅, 张滨. ICP-MS 法测定茶叶中铅、铬、镉、砷、铜等重金属元素[J]. 食品安全质量检测报, 2011, 2(4): 193–197.
Chen HM, Zhang B. Determination of lead, chromium, cadmium,

- arsenic, copper and other heavy metals in tea by ICP-MS [J]. J Food Safety Qual, 2011, 2(4): 193–197.
- [5] NY 659-2003 茶叶中铬、镉、汞、砷及氟化物限量农业行业标准[S].
NY 659-2003 Tea chromium, cadmium, mercury, arsenic and fluoride limit agricultural industry standards [S].
- [6] 王振川. 茶叶污染问题与控制技术途径[J]. 茶叶科学技术, 2007, (2): 33–35.
Wang ZC. Pollution issue and method of controlling techniques of tea [J]. Tea Sci Technol, 2007, (2): 33–35.
- [7] 傅冬和, 薛志慧, 姚亚丽, 等. 茶叶中重金属及其检测方法研究概述[J]. 茶叶通讯, 2012, (3): 27–30.
Fu DH, Xue ZH, Yao YL, *et al.* Review on the heavy metals and its detection methods in Tea [J]. Tea Commun, 2012, (3): 27–30.
- [8] 傅明, 陈新焕, 袁智能, 等. 微波消解 ICP-AES 法测定茶叶中铅、砷、铜、铁、锌、硒等 12 种元素的含量[J]. 食品科学, 2001, 22: 168–169.
Fu M, Chen XH, Yuan ZN, *et al.* Determination of Arsenic, Lead, Iron, Copper, Selenium all together 12 elements in tea by ICP-AES with microwave clear up system [J]. Food Sci, 2001, 22: 168–169.
- [9] Curren MSS, King JK. Ethanol-modified subcritical water extraction combined with solid-phase microextraction for determining atrazine in beef kidney [J]. J Agric Food Chem, 2001, 49: 2175–2180.
- [10] Curren MSS, King JK. New sample preparation technique for the determination of avoparcin in pressurized hot water extracts from kidney samples [J]. J Chromatogr A, 2002, 954: 41–49.
- [11] 王琳玲, 王耀, 杨海, 等. 亚临界水萃取-酶抑制法快速检测蔬菜中的灭多威农药[J]. 分析科学学报, 2009, 25(1): 90–92.
Wang LL, Wang Y, Yang H, *et al.* A rapid method based on subcritical water extraction and acetylcholinesterase inhibition assay for the determination of methomyl pesticide in vegetables [J]. J Anal Sci, 2009, 25(1): 90–92.
- [12] 潘煜辰, 伊雄海, 邓晓军, 等. 亚临界水萃取及气相色谱-串联质谱法检测红茶中多种农药残留[J]. 色谱, 2012, (11): 1159–1165.
Pan YC, Yi XH, Deng XJ, *et al.* Determination of multi-pesticides in black tea by subcritical water extraction and gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin Chromatogr, 2012, (11): 1159–1165.
- [13] 吴仁铭. 亚临界水萃取在分析化学中的应用[J]. 化学进展, 2002, 14(1): 32–36.
Wu RM. Application of subcritical water extraction in analytical chemistry [J]. Progr Chem, 2002, 14(1): 32–36.
- [14] McGowin AE, Adorn KK, Obuafio AK. Screening of compost for PAHs and pesticides using static subcritical water extraction [J]. Chemosphere, 2001, 45(6): 857–864.
- [15] Li B, Yang Y, Gan Y, *et al.* On-line coupling of subcritical water extraction with high-performance liquid chromatography via solid-phase trapping [J]. J Chromatogr A, 2000, 873: 175–184.
- [16] 邵秀梅, 王琳玲. 亚临界水萃取技术应用于环境样品预处理的研究[J]. 理化检验-化学分册, 2005, 41: 614–617.
Shao XM, Wang LL. Subcritical water extraction and its application to environmental sample preparation [J]. PTCA (Part B: Chem. Anal), 2005, 41: 614–617.
- [17] Ayala RS, de Castro L. Continuous subcritical water extraction as a useful tool for isolation of edible essential oils [J]. Food Chem, 2001, 5(1): 109–114.
- [18] GB/T 5009.12-2010 食品中铅的测定[S].
GB/T 5009.12-2010 Determination of lead in foods [S].
- [19] GB/T 5009.123-2003 食品中铬的测定[S].
GB/T 5009.123-2003 Determination of chromium in foods [S].
- [20] GB/T 5009.15-2003 食品中镉的测定[S].
GB/T 5009.15-2003 Determination of cadmium in foods [S].
- [21] GB/T 5009.11-2003 食品中总砷及无机砷的测定[S].
GB/T 5009.11-2003 Determination of total arsenic and inorganic arsenic in foods [S].

(责任编辑: 张宏梁)

作者简介



史 思, 硕士研究生, 主要研究方向为食品科学与工程。
E-mail: shi.si@hotmail.com



伊雄海, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全。
E-mail: yixh@shciq.gov.cn