

# 微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定 海参中铝的残留量

姜 于, 刘 艳\*, 吴 赞, 蔡义珊, 姜雪成, 刘紫譞, 范筱京

(北京市理化分析测试中心, 北京市食品安全分析测试工程技术研究中心, 北京 100089)

**摘要:** **目的** 建立微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱测定海参中铝含量的方法, 并对北京市场中海参中铝含量进行初步调查。**方法** 抽取市场上 37 个海参样品, 经 5 mL 硝酸微波消解后, 采用电感耦合等离子体原子发射光谱法进行测定。**结果** 该方法检出限为 5.0 mg/kg, 加标回收率为 95%~105%。通过单因素方差分析, 本方法的测定结果与国标方法测定所得的数据结果无显著差异。测定的 37 个样本中均检出铝, 其中最低含量为 29.2 mg/kg, 最高含量为 304 mg/kg, 100 mg/kg 以上的样本占 62.2%。**结论** 本方法具有准确度高、精密度好、操作简单、分析速度较快等特点。从市场抽样检测结果来看, 海参中铝安全应该引起一定的重视, 建议生产企业进一步改进生产工艺, 确保海参质量安全。

**关键词:** 海参; 铝; 微波消解; 电感耦合等离子体原子发射光谱

## Determination of aluminum in sea cucumber by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry-microwave digestion for sample preparation

JIANG Yu, LIU Yan\*, WU Zan, CAI Yi-Shan, JIANG Xue-Cheng, LIU Zi-Xuan, FAN Xiao-Jing

(Beijing Engineering Research Center of Food Safety Analysis, Beijing Centre for Physical and Chemical Analysis, Beijing 100089, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish a method for the determination of aluminum in sea cucumber by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES)-microwave digestion for sample preparation, which was applied to detect the sea cucumber in Beijing market. **Methods** The content of aluminum of 37 market sold sea cucumbers were determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after digestion with 5 mL HNO<sub>3</sub>. **Results** The detection limit of the method was 5.0 mg/kg, with the recoveries varied from 95%~105%. Compared with the national standard method, the results were not significantly difference by using the single factor analysis of variance. Aluminum of 37 samples were detected, of which the content was in the range of 29.2~304 mg/kg. The ratio of samples was accounted for 62.2%, which the aluminum concentration was over 100 mg/kg. **Conclusion** This method has the advantages of high accuracy, good precision, simple operation, and rapid analysis. From the market sampling results, the safety of aluminum in the sea cucumber should be paid more attention by a certain importance. It is recommended to enterprise to further improve the production process to ensure sea cucumber quality and safety.

**KEY WORDS:** sea cucumber; aluminum; microwave digestion; inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

\*通讯作者: 刘艳, 博士, 副研究员, 主要研究方向为食品安全检测技术。E-mail: xgly36@163.com

\*Corresponding author: LIU Yan, Associate Research, Beijing Centre of Physical and Chemical Analysis, No. 27, West 3rd Ring Rd North, Beijing 100089, China. E-mail: xgly36@163.com

## 1 引言

长期以来,铝一直被看做是一种无毒无害无副作用的安全元素<sup>[1]</sup>,而越来越多的研究表明,食用铝含量过高的食品,可干扰脑的记忆功能,抑制骨骼生成,引起贫血,并且对生殖系统、胚胎生长发育都有毒性作用<sup>[2]</sup>。随着分析技术的发展成熟,临床上又发现铝与早老性痴呆(阿尔茨海默病)、关岛帕金森氏痴呆综合症、透析性脑病等神经系统疾病、骨软化症及细胞性贫血等有关<sup>[3-6]</sup>。由于海参生产企业常采用过量明矾(硫酸铝钾及硫酸铝铵)来沉淀海参中的藻类泥沙,在后续工序中又没有冲洗干净,从而导致海参产品中铝残留<sup>[7]</sup>。因此,有必要对海参中铝含量水平进行摸底调查。

目前对于食品中铝的测定方法主要有3类,分别为分光光度法、石墨炉原子吸收法和电感耦合等离子体原子发射光谱法<sup>[8-10]</sup>。虽然分光光度法操作简单、成本较低,但是检测过程容易受到一些理化因素影响,如溶液pH、显色温度、显色时间等,而且该方法需要配制多种试剂,比较耗费时间<sup>[11]</sup>。原子吸收光谱法发展迅速,虽已在各领域普遍使用,但未有该方法的相关国家标准公布,主要是由于铝属于高温元素,如果利用火焰法测定时需要使用能够产生高温的笑气-乙炔,操作较复杂且具有一定危险性;而石墨炉法同样需要较高的灰化(约1500℃)及原子化(约2300℃)温度<sup>[12]</sup>,在高温下铝和碳会发生反应生成碳化铝,通常需要对石墨管进行涂钨处理,因此,其广泛应用受到一定的限制。电感耦合等离子体原子发射光谱法可以同时、快速分析食品中多元素,检测限低,逐渐成为研究的热点;现有的国家标准方法为GB/T 23374-2009《食品中铝的测定电感耦合等离子体质谱法》<sup>[13]</sup>。电感耦合等离子体质谱法具有灵敏度高,检出限低等特点,但是由于仪器条件较苛刻,限制了该方法的推广。因此,需要开发灵敏、准确、快速,且普适性较强的海参中铝的测定方法。

本文建立了微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定海参中铝的方法,并对其进行了方法学考察。同时,将该方法与国标方法进行比对验证,并应用于北京市场上抽取的海参样品中铝含量的检测。

## 2 材料与方法

### 2.1 样品来源

海参样品是从北京市各农贸市场、超市、药店、专卖店等流通领域购买的干态海参。

### 2.2 仪器及试剂

美国 Thermo iCAP6300 电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES);美国 Thermo X series 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS);美国 CEM MARS5 微波消解仪;德国 FRITSCH 可变速高速旋转粉碎机;硝酸(优级纯,德国 Merck 公司);铝标准储备溶液(1000 μg/mL,钢铁研究总院);钪标准储备溶液(1000 μg/mL,钢铁研究总院);载气(99.9999%,高纯氩气)。

实验中所有器皿均经 10%硝酸溶液浸泡过夜,再用蒸馏水、去离子水冲净后晾干备用。实验中所用水为电阻值大于 18.2 MΩ 的去离子水。

### 2.3 仪器工作条件

#### 2.3.1 ICP-AES 工作条件

波长 369.1 nm;辅助气流量 0.5 L/min;泵速 50 r/min;功率 1150 W;观测高度 15.0 mm。

#### 2.3.2 ICP-MS 工作条件

泵速: 50 r/min; RF 功率: 1400 Watt; 等离子体气流量: 15 L/min; 辅助气流量: 0.96 L/min; 雾化气流量: 0.80 L/min; 雾化室温度: 3 ℃; 分析元素质量数: <sup>27</sup>Al; 内标元素: <sup>45</sup>Sc

### 2.4 样品处理

取海参样品若干,用粉碎机进行粗粉后,使用高速旋转粉碎机进一步将样品粉碎均匀,封袋备用。准确称取 0.5 g(精确至 0.0001 g)样品于消解罐内,加入 5 mL 硝酸,将消解罐置于微波消解装置内,微波消解程序如下: 1600 W 下 5 min 升温至 80 ℃,保持 5 min; 4 min 升温至 120 ℃,保持 5 min; 4 min 升温至 160 ℃,保持 3 min; 2 min 升温至 180 ℃,保持 10 min。消解完毕待消解液冷却后,以去离子水转移定容至 50 mL 容量瓶中。同时做加标回收样和试剂空白。

### 2.5 标准溶液的配制

#### 2.5.1 铝标准使用液的配制

移取 10.0 mL 1000 mg/L 的铝标准储备溶液,以

体积分数 1%的硝酸溶液定容至 100 mL, 得到 100 mg/L 的铝标准使用液。

### 2.5.2 铝工作曲线的制备

移取 100 mg/L 的铝标准使用液 0.0、1.0、5.0、10.0 mL 于 100 mL 容量瓶中, 以 1%硝酸溶液定容至刻度, 摇匀, 得 0.0、1.0、5.0、10.0 mg/L 的工作曲线溶液。移取 10.0 mg/L 的铝工作曲线溶液 2.0、5.0 mL 于 100 mL 容量瓶中, 以 1%硝酸溶液定容至刻度, 摇匀, 得 0.2 mg/L、0.5 mg/L 的工作曲线溶液。

移取 1.00 mg/L 的铝工作曲线溶液 0.0、1.0、2.0、4.0、8.0、10.0 mL 于 100 mL 容量瓶中, 以 1%硝酸溶液定容至刻度, 摇匀, 得 0.0、10.0、20.0、40.0、80.0、100.0  $\mu\text{g/L}$  的工作曲线溶液。

## 2.6 测定

取上述溶液, 按照设定的仪器参数, 进行工作曲线系列及空白液、试样液、加标液的测定。由标准曲线得出样品溶液中铝的浓度, 测定次数为 3 次。

## 3 结果与讨论

### 3.1 线性范围

铝在质量浓度为 0~10.0 mg/L 的范围内呈线性, 回归方程  $Y=893.4X+27.34$ , 相关系数  $R^2=0.9998$ 。标准曲线如图 1 所示。

### 3.2 方法检出限

用空白标准溶液进行 11 次铝强度值的连续测定, 其标准偏差为 13.16, 根据 3 倍标准偏差与对应的铝工作曲线斜率求出该方法的仪器检出限为 0.050 mg/L, 方法检出限为 5.0 mg/kg。

### 3.3 精密度实验

分别配置低、中、高 3 个质量浓度的铝标准溶液, 每个浓度测定 6 次。计算相对标准偏差均 0.59%, 结果如表 1 所示, 表明该方法的精密度高, 重复性好。

### 3.4 加标回收率实验

为验证方法可靠性, 对海参样品进行加标回收测定, 并按照样品中铝含量的 80%、100%和 120%进行加标实验, 结果如表 2 所示。实验结果表明, ICP-AES 法测定海参中的铝的加标回收率均在 95%~105%之间, 符合加标回收率实验要求。

### 3.5 ICP-AES 和 ICP-MS 方法比对

首先应用国家标准 GB/T 23374-2009 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法对海参样品进行测定, 所得结果数据与 ICP-AES 法测得数据进行对比, 结果见表 3、4。

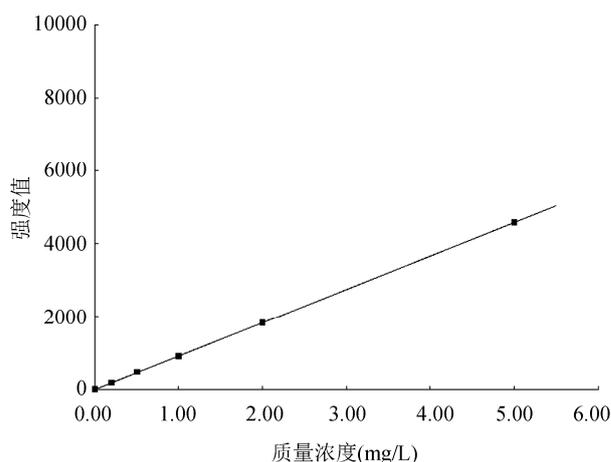


图 1 铝标准曲线

Fig. 1 Standard curve of Al

表 1 精密度实验结果  
Table 1 Precision test results

质量浓度(mg/L)	强度值						RSD%
	1	2	3	4	5	6	
0.2	179.1	178.2	179.5	177.2	176.8	177.9	0.59
1.0	905.1	901.7	902.7	906.0	905.4	901.8	0.21
10.0	8903	8897	8936	8901	8949	8907	0.24

表 2 回收率实验结果  
Table 2 The recoveries results

	测定值/(mg/kg)	加入量/(mg/kg)	测定总量/(mg/kg)	回收率/%
样品 1	33.5	25	58.1	98.4
		35	69.4	102.6
		40	72.1	96.5
样品 2	81.4	65	145	97.8
		80	161	99.5
		95	1789	101.7
样品 3	125	100	223	98.0
		125	251	100.8
		150	273	98.7

表 3 ICP-AES 法与 ICP-MS 法结果比较( $n=3$ )  
Table 3 Comparison of the results from ICP-AES and ICP-MS ( $n=3$ )

	ICP-AES 结果(mg/kg)			ICP-MS 结果(mg/kg)		
	测定值	平均值	RSD%	测定值	平均值	RSD%
样品 1	33.7	33.5	1.70	34.8	35.2	1.15
	32.9			35.6		
	34.0			35.1		
样品 2	81.3	81.4	0.93	80.2	80.1	1.38
	80.7			78.9		
	82.2			81.1		
样品 3	127	125	1.66	118	120	1.28
	123			120		
	126			121		

表 4 2 种方法的单因素分析结果  
Table 4 The single factor analysis of 2 kinds of methods

组	观测数	求和	平均	方差		
列 1	9	720.8	80.08889	1582.381		
列 2	9	704.7	78.3	1341.483		
方差分析						
差异源	SS	df	MS	$F$	$P$	F crit
组间	14.40056	1	14.40056	0.00985	0.922173	4.493998
组内	23390.91	16	1461.932			
总计	23405.31	17				

采用单因素方差分析,  $F$  值为 0.00985, 小于 1。显示两个方法数据无明显差异。

根据表 3 得出, 2 种方法对样品 1 独立测定结果的绝对差值为算数平均值的 4.95%, 样品 2 为 1.61%, 样品 3 为 4.08%, 均小于 5%。通过单因素方差分析, ICP-AES 的测定结果与 ICP-MS 的结果数据无明显差异。ICP-AES 与 ICP-MS 相比较具有操作简单、较易建立分析方法、成本低等优点, 比 ICP-MS 法更易推

广。本文所采用的微波消解前处理技术, 减少了酸的使用种类以及酸的用量, 将整个前处理过程控制在密闭的环境中, 不但降低了样品被污染的风险, 也减少了前处理过程对环境和人体的危害。

### 3.6 实际样品测定

对从北京市各农贸市场、超市、药店、专卖店等购买的共 37 个海参样品进行铝含量的检测, 结果见表 5。

表 5 市售海参样品检测结果( $n=3$ )  
Table 5 Test results of sea cucumber sold in market ( $n=3$ )

序号	名称	产地	铝含量/(mg/kg)	RSD(%)
1	梅花参	辽宁	51.3	0.49
2	淡干刺参	辽宁	60.3	1.31
3	海刺参	辽宁	154	0.96
4	淡干海参	关东	79.1	1.80
5	淡干海参	关东	150	1.15
6	干海参	福建	29.2	1.22
7	干海参	福建	81.4	0.93
8	干海参	山东	234	0.59
9	干海参	-	122	1.01
10	干海参	-	146	0.78
11	冻干即食海参	大连	33.5	1.70
12	干海参(大)	大连	60.7	1.54
13	干海参	大连	70.8	1.87
14	盐干海参	大连	72.2	1.02
15	干海参	大连	73.0	0.94
16	干海参	大连	76.8	1.25
17	淡干海刺参	大连	97.6	1.50
18	淡干海参	大连	97.6	1.76
19	淡干海参	大连	97.9	0.99
20	干海参	大连	116	1.34
21	干海参(一级)	大连	125	1.66
22	干海参	大连	131	0.85
23	干海参(小)	大连	131	0.52
24	干海参	大连	137	1.17
25	干海参	大连	140	1.40
26	干海参	大连	176	1.01
27	淡干海参尊享	大连	180	1.28
28	淡干海参	大连	185	1.05
29	淡干海参	大连	188	0.97
30	干海参	大连	189	0.64
31	一级淡干海参	大连	194	0.66
32	干海参	大连	198	1.03
33	淡干海参	大连	201	0.75
34	淡干海参	大连	213	0.82
35	淡干海刺参	大连	248	1.27
36	干海参(一级)	大连	281	0.91
37	淡干即食海参	大连	304	0.63

在全部 37 个样品中均检出含铝, 海参中的铝含量在 29.2~304 mg/kg, 其中 100 mg/kg 以下的样品占总数的 37.8%, 100 mg/kg 以上的样品占 62.2%。

#### 4 结 论

建立的微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱测定海参中铝含量的方法, 具有准确度、精密度高、检出限低、测定快速等优点, 能够满足海参中铝测定要求。从实际样品的检出结果可以看出, 目前市售海参有铝残留。GB 2760-2011 中规定水产品中铝的残留量不能超过 100 mg/kg<sup>[14]</sup>, 2015 年 5 月 24 日实施的 GB 2760-2014 中取消该项的限量, 仅对海蜇产品中铝的残留限量有规定, 为 500 mg/kg<sup>[15]</sup>。但由于铝的危害性不容忽视, 且有不法商贩利用明矾等添加剂膨化海参, 使其增重好看, 因此, 对海参中铝进行风险监测十分必要。建议相关生产企业进一步改进海参生产工艺, 确保海参质量安全。

#### 参考文献

- [1] 张笑一, 潘渝生. 重金属制毒的化学机理[J]. 环境科学研究, 1997, 10(2): 45-49.  
Zhang XY, Pan YS. Chemical mechanism of the toxicity of heavy metals [J]. Res J Environ Sci, 1997, 10(2): 45-49.
- [2] 庞洁. 铝对人体的毒性及相关食品安全问题研究进展[J]. 内科, 2011, 6(5): 470-473.  
Pang J. Progress in study on aluminum toxicity to the human body and the related food safety [J]. Inter Med, 2011, 6(5):470-473.
- [3] 陈建军, 杨双喜, 杨庆荣, 等. 铝对人类健康的影响及相关食品安全问题研究进展[J]. 中国卫生检验杂志, 2007, 17(7): 1326-1329.  
Chen JJ, Yang SX, Yang QR, et al. Research progress on the effects of aluminum on human health and related food safety [J]. Chin J Health Lab Tech, 2007, 17(7): 1326-1329.
- [4] 赵瑞芹. 铝超标危害健康[J]. 糖尿病新世界, 2006, 1: 9.  
Zhao RQ. Aluminum exceeded health hazards [J]. Diabetes New World, 2006, 1: 9.
- [5] 申冬杰. 铝与人体健康[J]. 广东微量元素科学, 2003, 10(11): 13-17.  
Shen DJ. Aluminum and health [J]. Guangdong Trace Element Sci, 2003, 10(11): 13-17.
- [6] 陈建文, 李慧, 王红玲. 日照市 2011~2012 年市售食品中铝含量的调查分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2013, 4(2): 540-543.
- [7] 王立娜, 王建丽, 郝苗, 等. 应用微波消解-ICP-MS 法测定海参制品中铝含量[J]. 农业机械, 2012, (4): 139-140.  
Wang LN, Wang JL, Hao M. et al. Determination of aluminum in sea cucumber by microwave digestion-ICP-MS [J]. Farm Mach, 2012, (4): 139-140.
- [8] 李颖畅, 包桂林, 吕艳芳. 海蜇制品中铝的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 30(4): 563-565.  
Li YC, Bao GL, Lv YF. Research progress of aluminum in jellyfish products [J]. J Food Saf Qual, 2014, 30(4): 563-565.
- [9] 张慧敏, 刘桂华, 罗若荣, 等. 食品中铝含量测定方法的研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(10): 3223-3229.  
Zhang HM, Liu GH, Luo RR, et al. Research of determination methods of food aluminum content [J]. J Food Saf Qual, 2014, 5(10): 3223-3229.
- [10] 白艳艳, 谷伟丽, 马元庆, 等. 海蜇中铝测定前处理方法及检测方法比较[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(4): 1197-1203.  
Bai YY, Gu WL, Ma YQ, et al. Comparison of different preparation and determination methods of aluminum in jellyfish products [J]. J Food Saf Qual, 2014, 5(4): 1197-1203.
- [11] GB/T 5009.182-2003 面制食品中铝的测定[S].  
GB/T 5009.182-2003 Determination of aluminum in flour products [S].
- [12] 张志胜, 高峰, 阎军, 等. 石墨炉原子吸收光谱法测定水产加工品中铝[J]. 分析实验室, 2007, 29(12): 290-293.  
Zhang ZS, Gao F, Yan J, et al. Study method of determination of aluminum in aquatic products by Graphite furnace atomicabsorption spectrometry [J]. Chin J Anal Lab, 2007, 29(12): 290-293.
- [13] GB/T 23374-2009 食品中铝的测定-电感耦合等离子体质谱法[S].  
GB/T 23374-2009 Determination of aluminium in foods by inductively coupled plasma mass spectrometry [S].
- [14] GB 2760-2011 食品安全国家标准食品添加剂使用标准[S].  
GB 2760-2011 National food safety standard standard for the use of food additives [S].
- [15] GB 2760-2014 食品安全国家标准食品添加剂使用标准[S].  
GB 2760-2014 National food safety standard standard for the use of food additives [S].

(责任编辑: 李振飞)

### 作者简介



姜 于, 硕士, 工程师, 主要研究方向为原子光谱技术。  
E-mail: 13810691043@139.com



刘 艳, 博士, 副研究员, 主要研究方向为食品安全检测技术。  
E-mail: xgly36@163.com