

微波消解-电感耦合等离子体质谱法快速测定 方便面中的重金属

王绍青¹, 高洁², 周宇¹, 徐雯雯¹, 朱莉萍^{2*}

(1. 济宁医学院公共卫生学院, 济宁 272067; 2. 济宁出入境检验检疫局, 济宁 272000)

摘要: **目的** 建立微波消解前处理-电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)快速检测方便面中铬(Cr)、砷(As)、镉(Cd)等重金属的含量。**方法** 方便面样品经最佳微波消解程序处理后, 采用 ICP-MS 测定 Cr、As、Cd 元素的含量; 同时与 GB 5009-2014 进行对比验证方法的可行性, 并对市售方便面中铬、砷、镉的含量进行检测。**结果** 对空白样品进行 1、5 和 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 3 个水平加标, 平均回收率为 96.1%~104.7%, 相对标准偏差小于 5.52%。Cr、As 和 Cd 元素在 0~50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 浓度范围内线性关系良好, 相关系数 r 均大于 0.99。本方法测得不同品牌方便面铬浓度在 34.78~131.67 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间, 总砷的浓度在 8.33~21.76 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间, 镉的浓度在 11.42~21.52 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间, 均未超出国家标准限量。**结论** 该方法快速准确, 适用于方便面中重金属含量的测定。

关键词: 方便面; 电感耦合等离子体质谱法; 铬; 砷; 镉

Rapid detection of heavy metals in instant noodles by microwave digestion-inductively coupled plasma-mass spectrometry

WANG Shao-Qing¹, GAO Jie², ZHOU Yu¹, XU Wen-Wen¹, ZHU Li-Ping^{2*}

(1. School of Public Health, Jining Medical University, Jining 272067, China; 2. Jining Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Jining 272000, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for determination of heavy metals including Cr, As and Cd in instant noodles by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) with microwave digestion pretreatment. **Methods** Instant noodle samples were digested by microwave and then detected by ICP-MS for measurement of the content of Cr, As and Cd. At the same time, the method was compared with GB 5009-2014 to verify the feasibility and the content of heavy metals (Cr, As, Cd) in instant noodles sold in Jining city was detected. **Results** The recoveries spiked at 3 levels of 1, 5 and 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ were 96.1%~104.7% with RSDs less than 5.52%. Cr, As, and Cd had good linear relationships in 0~50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ with coefficient correlations larger than 0.99. The content of Cr in instant noodle were in the range of 34.78~131.67 $\mu\text{g}/\text{kg}$, the content of As were in the range of 8.33~21.76 $\mu\text{g}/\text{kg}$ and the content of Cd were in the range of 11.42~21.52 $\mu\text{g}/\text{kg}$, all of them did not exceed the national standards. **Conclusion** The method is rapid and precise, which is suitable for determination of heavy metals in instant noodles.

KEY WORDS: instant noodles; inductively coupled plasma mass spectrometry; Cr; As; Cd

*通讯作者: 朱莉萍, 工程师, 主要研究方向为食品安全。E-mail: gufeng1979@163.com

*Corresponding author: ZHU Li-Ping, Engineer, Jining Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, No.62 Guanghe Road, Jining 272025, China. E-mail: gufeng1979@163.com

1 引言

随着现代工农业的发展,重金属污染正在扮演农产品质量安全的“隐形杀手”,“砷毒”、“镉米”等重金属污染事件成为食品安全问题的标志性事件^[1]。重金属污染因具有半衰期长、毒性强、易蓄积及人体难以代谢等特点而危害人类健康^[2],对生活环境和农产品安全产生严重破坏。环境中残留的重金属经过食物链进入人体后也会产生慢性损伤^[3,4]。

方便面作为一种速食食品,食用方便快捷、口感独特,在现实生活中食用量较大,食用频率较高,深受广大青年人的青睐。而几大品牌方便面调味包中被曝检出重金属超标问题,引起大家对方便面中有害成分的广泛关注^[5-8]。方便面面饼的原料为小麦,有研究发现,利用被重金属污染的水源灌溉农作物会导致重金属在农产品中大量蓄积,增加对人类的健康风险^[9,10],因此不只是方便面调料包,面饼中的重金属测定也具有重要意义,而能够同时检测方便面中面饼和调味料的方法就更具有现实应用性。

目前测定食品中重金属的方法有很多,包括化学法、物理学检测法和生物检测法等^[11],但最常用的是火焰原子吸收法、石墨炉原子吸收法和电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)等^[12,13]。ICP-MS 具有其独特的优势,该方法可以在样品量较大、检测元素较多的情况下同时测出多种元素的含量,同时保持较高灵敏度、准确性和稳定性^[14,15]。微波消解作为一种新型样品消解技术,具有安全、普适性好、对环境污染小以及元素损失小等优点^[16]。

本方法将微波消解前处理与 ICP-MS 检测相结合,同时利用 ICP-MS 对样品中的多种重金属进行同时检测,并与 GB 5009.11-2014《食品中总砷及无机砷的测定》^[17]、GB 5009.15-2014《食品中镉的测定》^[18]及 GB 5009.123-2014《食品中铬的测定》^[19]进行对比,验证方法可行性和准确性,以期建立方便面样品中多种重金属的简便、准确、快速检测方法。

2 材料与方

2.1 材料

选取山东省济宁地区某大型超市销售的6种不同品牌方便面,分别为A牌小鸡炒面、B牌干脆面、C牌棒骨浓汤面、D牌柠檬牛排面、E牌香辣猪骨面及F牌葱油排骨面,产品在检测时均在保质期内。

2.2 仪器与试剂

7700X 液相色谱-电感耦合等离子体质谱仪(美国安捷伦公司);CPA225D 分析天平(德国 Sartorius AG 公司);MARS.6 微波消解炉(配套高压消解罐,美国培安公司);

DV-4000 精确控温电热消解皿(美国 ANNAN 公司);DST-1000 酸蒸馏纯化系统(美国 SAVILLEX 公司);613-UF-70 超纯水系统(德国赛多利斯公司)。

70%硝酸(优级纯,天津风船化学试剂科技有限公司);水为纯化后的超纯水,电阻率为 18.2 MΩ·cm。

混合标准品,元素铬(Cr)、砷(As)、镉(Cd)浓度均为 10 μg/mL,购自美国安捷伦科技有限公司。

2.3 实验方法

2.3.1 试样前处理

将方便面捏碎,调料洒在面饼上,搅碎混匀,用分析天平准确称取约 1 g 样品(精确至 0.01 g)置于聚四氟乙烯消化罐中,加入 8 mL 纯化后的硝酸,浸泡 1 h,盖上密封盖,放入微波消解炉中消解,消解结束后冷却,160 °C 赶酸,20 min 后将消化液转移至 25 ml 容量瓶中,用超纯水冲洗消化罐内壁 3 次,并定容至 25 mL,混匀待测,同时做试剂空白。

2.3.2 标准品及标准系列的配制

3种元素 Cr、As 和 Cd 标准系列的配制:用纯化后的 2%硝酸将 10 μg/mL 的标准品使用液稀释成浓度梯度为 0、2、5、10、20 和 50 μg/kg 的标准系列溶液。

2.3.3 仪器条件

微波消解程序为 5 min 升温至 120 °C(保持 1 min),3 min 升温至 155 °C(保持 5 min),5 min 升温至 180 °C(保持 10 min)。

2.3.4 加标样品的配制

在称量好的样品中加入 3 个不同浓度水平的 Cr、As 和 Cd 标准溶液,每个浓度下的样品平行处理 6 份,最后通过增量法计算方法回收率,同时设置样品空白。上机检测时将用于稀释的一级水设置为基质空白。

3 结果与分析

3.1 微波消解条件的确定

国标是针对不同类样品建立的通用处理方法,为保证处理效果,通常步骤较繁琐,针对方便面样品,样品基质较简单,开发较简单的微波消解处理程序。

3.1.1 消解温度选择

对样品加标后进行微波消解处理,结果见表 1。由表 1 可知,经 120 °C-155 °C-180 °C 的消解处理可以达到最佳的处理效果。

3.1.2 最高消解温度保持时间的选择

在 120 °C-155 °C-180 °C 的消解温度条件下,改变在 180 °C 时的保持时间。由表 2 可知,180 °C 消解温度保持 10 min 时,消解效果较好。

最终确定消解程序为 5 min 升温至 120 °C(保持 1 min),3 min 升温至 155 °C(保持 5 min),5 min 升温至 180 °C(保持 10 min),在保证处理效果的同时,简化处理步骤,节约处理时间。

表1 微波消解程序的选择
Table 1 Selection of microwave digestion procedure

程序	温度 1(°C)/ 保持时间(min)	升温时间 (min)	温度 2(°C)	升温时间 (min)	温度 3(°C)/ 保持时间(min)	R(Cr)/%	R(Se)/%	R(Cd)/%
1	100/5	3	130	5	160/10	71	63	70
2	120/5	3	140	5	150/10	83	76	87
3	120/5	3	155	5	180/10	94	98	102
4	120/5	3	160	5	200/10	93	99	98

注：R 表示回收率。Note: R stands for recovery.

表2 最终温度保持时间的选择
Table 2 Selection of holding time of final temperature

程序	180 °C 时保持时间/(min)	R(Cr)/%	R(Se)/%	R(Cd)/%
1	3	62	60	71
2	5	76	72	80
3	10	96	97	105

3.2 标准曲线、方法检出限和精密度

根据选定的线性范围, 铬、砷、镉 3 种元素的浓度梯度都为 2、5、10、20 和 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 标准曲线绘制结果见图 1~3。结果表明, 铬、砷、镉 3 种重金属的浓度与比率呈现良好的线性关系, 相关系数 r 均大于 0.99。

准确称取同一样品 6 份进行平行测试, 计算相对标准偏差在 0.79%~2.45%之间, 说明该方法精密度较高。对空白溶液进行连续 11 次平行测定, 以 3 倍标准偏差所对应的浓度值作为检出限, 结果见表 3。

3.3 样品的测定

对 6 种品牌方便面中 Cr、As、Cd 含量的检测结果见图 4。由图 4 可知, 6 种方便面含铬量较高, 镉、砷含量相对较低, 不同品牌 3 种重金属含量均有差异。GB 2762-2012

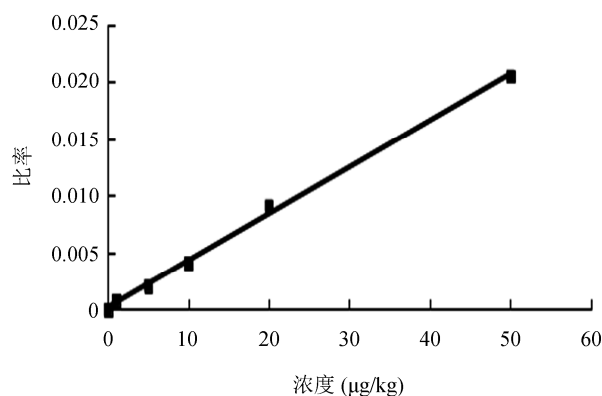


图2 As 的标准曲线
Fig. 2 The standard curve of As

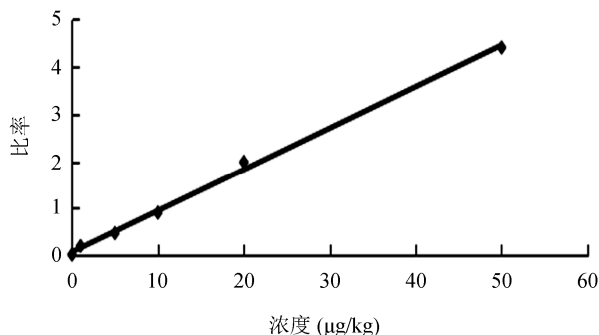


图1 Cr 的标准曲线
Fig. 1 The standard curve of Cr

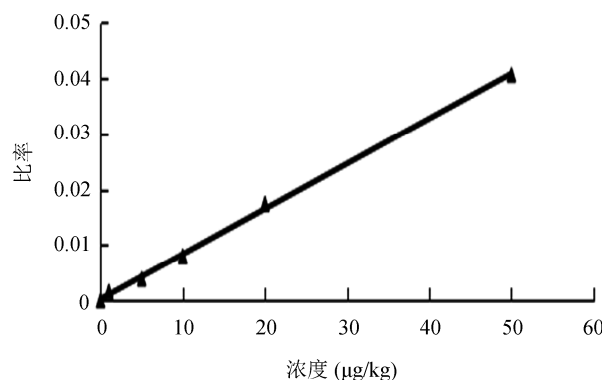


图3 Cd 的标准曲线
Fig. 3 The standard curve of Cd

表 3 标准曲线、精密度和检出限(n=6)
Table 3 Standard curves, RSDs and limits of detection (n=6)

元素	线性范围(μg/mL)	线性回归方程	相关系数	RSD(%)	方法检出限(mg/kg)
铬 Cr	0~50	$Y = 0.0876X + 0.0759$	0.9986	2.45	0.01
砷 As	0~50	$Y = 0.0004X + 0.0002$	0.9989	0.79	0.02
镉 Cd	0~50	$Y = 0.0008X + 0.0003$	0.9993	1.28	0.01

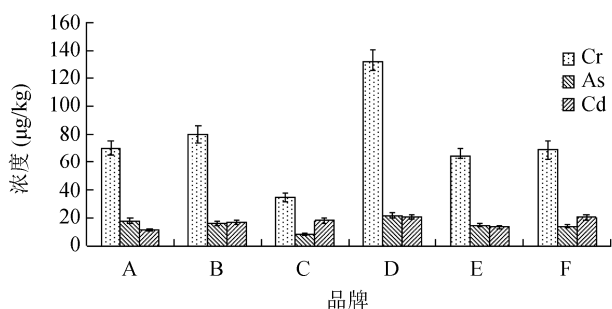


图 4 6 种品牌方便面的 Cr、As、Cd 含量

Fig. 4 Cr, As, and Cd content of 6 brands of instant noodles

《食物中污染物限量卫生标准》^[20]中规定镉的限量(0.1 mg/kg)、砷的限量(0.5 mg/kg)及铬的限量(1.0 mg/kg)要求,由此可见,6 种方便面中的 3 种重金属元素含量均没有超过国家限量标准。

3.4 优化后方法与国标法分别检测样品中 Cr, As, Cd 含量对比

采用优化后的本方法与国标方法同时检测 C 品牌方便面中铬、镉、砷含量,取平均值,结果见表 4,可见

两种方法测得的数据接近,说明微波消解-ICP-MS 方法准确可靠。

表 4 优化方法与国标方法测得 C 品牌方便面重金属含量比较
Table 4 Comparison of heavy metal contents of C brand instant noodles by optimized method and national standard method

元素	优化方法测定值(μg/kg)	国标方法测定值(μg/kg)
Cr	34.78	32.69
As	8.33	9.15
Cd	18.14	18.48

3.5 样品加标回收率

本实验对 C 品牌样品做加标回收试验,加入 3 个不同浓度水平的 Cr、As 和 Cd 标准溶液,每个浓度下的样品平行处理 6 份,方法回收率结果见表 2。由表 2 可知,本次实验的加标回收率为 96.1%~104.7%,相对标准偏差小于 5.52%,说明微波消解-电感耦合等离子体质谱法测量方便面中重金属的方法可行,准确度高,所得数据真实可信。

表 5 C 品牌样品加标回收率(n=6)
Table 5 Recoveries of C brand sample (n=6)

元素	样品空白(μg/kg)	添加水平(μg/kg)	优化后		国标法	
			平均回收率 (%)	RSD(%)	平均回收率(%)	RSD(%)
Cr	0	1	96.1	2.52	94.7	2.10
	0	5	98.9	2.70	96.0	1.56
	0	10	99.3	1.16	99.7	0.66
	0	5	104.7	2.58	89.6	2.02
As	0	10	102.5	2.81	88.2	2.83
	0	20	98.7	2.33	94.3	1.69
	0	10	97.6	2.50	100.3	2.56
Cd	0	20	98.2	0.76	92.4	2.77
	0	50	97.2	1.20	97.7	1.87

4 结 论

本研究建立了对方便面面饼和调味料同时进行微波消解的前处理方法,处理步骤简便易行,样品能够消解完全,回收率较高,处理后使用 ICP-MS 进行检测,实现了多种重金属的同时检测,基质干扰小、精确度高,检测速度快,适合于日常实验室对方便面中重金属含量的检测。采用该方法测量山东省济宁地区市售 6 种不同品牌方便面面饼中重金属 Cr、As、Cd 的含量,符合 GB17400-2015《食品安全国家标准 方便面》^[21]、GB2762-2012《食物中污染物限量卫生标准》^[20]中镉、砷、铬的限量要求。

参考文献

- [1] 李玲,谭力,段丽萍,等. 食品重金属污染来源的研究进展[J]. 食品与发酵工业,2016,42(4):238-243
Li L, Tan L, Duan LP, et al. Progress of the sources of heavy metal pollution in food [J]. Food Ferment Ind, 2016, 42(4): 238-243.
- [2] Zhang ZW, Watanabe T, Shimbo S, et al. Lead and cadmium contents in cereals and pulses in north-eastern China [J]. Sci Total Environ, 1998, 220(2-3): 137-145.
- [3] Liu XM, Song QJ, Tang Y, et al. Human health risk assessment of heavy metals in soil-vegetable system: A multi-medium analysis [J]. Sci Total Environ, 2013, 463-464c(5): 530-540.
- [4] Nesterkova V, Vorobeichik L, R eznicenkol S. The effect of heavy metals on the soil-earthworm-Europeana mole food chain under the conditions of environmental pollution caused by the emissions of a copper smelting plant [J]. Contemp Probl Ecol, 2014, 7(5): 587-596.
- [5] 符靛. ICP-OES 法测定方便面中微量元素的研究[J]. 食品工业, 2013, 34(1): 193-195.
Fu L. Determination of trace elements in instant noodles by inductively coupled plasma optical emission spectrometry [J]. Food Ind, 2013, 34(1): 193-195.
- [6] 徐红颖,包玉龙. 方便面调味料中重金属元素铅、砷检测[J]. 中国调味品, 2013, 39(11): 130-132.
Xu HY, Bao YL. Determination of heavy metal elements lead and arsenic in instant noodles seasoning [J]. China Condiment, 2013, 39(11): 130-132.
- [7] 余姗姗,李家振,饶恒军,等. 方便面中有害物质的检测与分析[J]. 食品安全导刊, 2015, 6: 108-112
YU SS, LI JX, RAO HJ, et al. Detection and analysis of harmful substances of instant noodles [J]. China Food Saf, 2015, 6: 108-112
- [8] 段晋峰,张旭龙,史瑞芬,等. 高效液相色谱法测定方便面中丙烯酰胺[J]. 分析实验室, 2010, 29(11): 41-44.
Duan JF, Zhang XL, Shi RF, et al. The determination of acrylamide in fried instant noodles with high performance liquid chromatographic method [J]. Chin J Anal Lab, 2010, 29(11): 41-44.
- [9] Kapungwe EM. Heavy metal contaminated food crops irrigated with wastewater in Peri urban areas, Zambia [J]. Open J Metal, 2013, 3(2): 77-88.
- [10] Hu XF, Jiang Y, Shu Y, et al. Effects of mining wastewater discharges on heavy metal pollution and soil enzyme activity of the paddy fields [J]. J Geochemical Explor, 2014, 147(B): 139-150
- [11] 孔涛,郝雪琴,赵振升,等. 重金属残留分析技术研究进展[J]. 中国畜牧兽医, 2011, 38(11): 109-112.
Kong T, Hao XQ, Zhao ZS, et al. Progress on analysis of heavy metal residues [J]. China Anim Husb Vet Med, 2011, 38(11): 109-112.
- [12] 杨凡,孟庆雄,彭珍华,等. 电感耦合等离子质谱联用技术应用进展[J]. 现代仪器, 2012, 18(5): 1-4.
Yang F, Meng QX, Peng ZH, et al. Progress in application of inductively coupled plasma mass spectrometry hyphenated technique [J]. Mod Instrum, 2012, 18(5): 1-4.
- [13] 吴娆,张良晓,李培武,等. 粮食中重金属检测技术研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(8): 2358-2363.
Wu R, Zhang LX, Li PW, et al. Research progress on analytical methods for heavy metals in grains [J]. J Food Saf Qual, 2014, 5(8): 2358-2363.
- [14] 覃东立. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法同时测定水产品中 28 种微量元素[J]. 食品工业科技, 2014, 35(18): 67-79.
Qin DL. Simultaneous determination of 28 trace elements in aquatic products by microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry method [J]. Sci Technol Food Ind, 2014, 35(18): 67-79.
- [15] 王勇. 电感耦合等离子质谱法(ICP-MS)法测定茵栀黄注射液中有毒元素铅、砷、镉、汞、铜的含量[J]. 中国野生植物资源, 2012, 31(3): 26-28.
Wang Y. Determination of harmful elements Pb, As, Cd, Hg, Cu in Yinzhihuang injection by inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. Chin Wild Plant Resour, 2012, 31(3): 26-28.
- [16] 刘华. 微波消解技术在分析食品中微量元素方面的应用[J]. 中国卫生检验杂志, 2001, 11(4): 406-408.
Liu H. The technical application of the method breaking down the food sample in the special microwave oven for analyzing micro-element [J]. Chin J Health Lab Technol, 2001, 11(4): 406-408.
- [17] GB 5009.11-2014 食品中总砷及无机砷的测定[S].
GB5009.11-2014 Determination of total arsenic and inorganic arsenic in food [S].
- [18] GB 5009.15-2014 食品中镉的测定[S].
GB5009.15-2014 Determination of cadmium in food [S].
- [19] GB 5009.123-2014 食品中铬的测定[S].
GB5009.123-2014 Determination of chromium in food [S].
- [20] GB/T 2762-2012 食物中污染物限量卫生标准[S].
GB/T 2762-2012 Tolerance limit of contamination in food [S].
- [21] GB17400-2015 食品安全国家标准 方便面[S].
GB17400-2015 National food safety standard--instant noodles [S].

(责任编辑:姚菲)

作者简介



王绍青, 助教, 主要研究方向为食品质量与安全。

E-mail: 413048107@qq.com



朱莉萍, 工程师, 主要研究方向为食品安全。

E-mail: gufeng1979@163.com