

蜂蜜中元素含量检测的两种前处理方法比较

李宗芮¹, 徐丽¹, 徐颖², 张帅¹, 宋才湖^{1*}, 卢瑜¹, 傅余强¹, 张文皓¹

(1. 山东出入境检验检疫局检验检疫技术中心, 青岛 266002; 2. 青岛出入境检验检疫局, 青岛 266002)

摘要: **目的** 与传统的微波消解前处理方法比较, 探索较优的前处理方法快速准确地检测蜂蜜中元素的含量。**方法** 在 GB 5009.268-2016《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》的基础上, 基于蜂蜜基质的水溶性, 对其前处理方法进行改进, 优化。采用 5 mL 硝酸浸泡过夜, 直接加二次水定容至 50 mL, 用电感耦合等离子体质谱仪进行检测。**结果** 本方法测定蜂蜜中镁、钾、铜、锰元素含量与传统的微波消解前处理方法检测的含量无显著性差异。**结论** 该方法准确、快速、简便, 适用于大批量蜂蜜中镁、钾、铜、锰以及有毒有害元素含量的测定。

关键词: 蜂蜜; 元素; 电感耦合等离子体质谱法; 前处理方法

Comparison of two pretreatment methods of element content detection in honey

LI Zong-Rui¹, XU Li¹, XU Ying², ZHANG Shuai¹, SONG Cai-Hu^{1*},
LU Yu¹, FU Yu-Qiang¹, ZHANG Wen-Hao¹

(1. Technical Center of Shandong Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Qingdao 266002, China;
2. Qingdao Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Qingdao 266002, China)

ABSTRACT: Objective To compare with traditional microwave digestion method, for exploring the superior pretreatment method and to detect the content of elements in honey quickly and accurately. **Methods** On the basis of GB 5009.268-2016 *National food safety standards-Determination of multiple elements in food*, and the water solubility of the honey matrix, the pretreatment method was improved and optimized. The 5 mL of nitric acid was used for overnight, the secondary water was fixed to 50 mL, and the inductively coupled plasma mass spectrometer was used for testing. **Results** The contents of magnesium, potassium, copper and manganese in honey were measured without significant difference in the contents of the traditional microwave digestion method. **Conclusion** The method is accurate, rapid and simple, which is suitable for determination of the contents of magnesium, potassium, copper, manganese and poisonous harmful elements in bulk honey.

KEY WORDS: honey; elements; inductively coupled plasma-mass spectrometry; pretreatment method

蜂蜜是一种大家都熟悉的药食同源营养丰富的产品。其含有丰富的营养元素、维生素、果糖、葡萄糖等, 深受人们喜爱。蜂蜜对某些慢性病还有一定的疗效^[1]。常服蜂

蜜对于心脏病、高血压、肺病、眼病、肝脏病、痢疾、便秘、贫血、神经系统疾病、胃和十二指肠溃疡病等都有良好的辅助医疗作用^[2]。蜂蜜还含有其他多种人体不可或缺

*通讯作者: 宋才湖, 工程师, 主要研究方向为食品中化学元素的检测。E-mail: lzhappy85@163.com

*Corresponding author: SONG Cai-Hu, Engineer, Technical Center of Shandong Entry-Exit Inspection & Quarantine Bureau, No.70, Qutangxia Road, Shinan District, Qingdao 266002, China. E-mail: lzhappy85@163.com

的微量元素,是天然的美容保健品,备受青睐。近年来蜂蜜的进出口量猛增^[3]。

蜂蜜中的元素检测标准主要有 GB/T 18932.11-2002《蜂蜜中钾、磷、铁、钙、锌、铝、钠、镁、硼、锰、铜、钡、钛、钒、镍、钴、铬含量的测定方法 电感耦合等离子体发射光谱法》^[4]、GB/T 18932.12-2002《蜂蜜中钾、钠、钙、镁、锌、铜、锰、铬、铅、镉含量的测定方法 原子吸收光谱法》^[5]。其中 GB/T 18932.11-2002 已经被 GB 5009.268-2016《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》所替代,目前蜂蜜检测前处理方法有微波消解法、压力罐消解法、干法消解、湿法消解^[6-15],本实验是在 GB 5009.268-2016 微波消解的前处理方法基础上进行探索研究,经查阅文献对蜂蜜中元素检测前处理方法进行改进,优化。并对检测结果进行比较分析。

2 材料与方 法

2.1 仪器与试剂

电感耦合等离子体质谱仪 8800(美国 Agilent 公司); Milli-Q 纯水器(美国 Millipore 公司); 移液器(5000 μL , 瑞士 Brand 公司); 电子天平(千分之一, 德国梅特勒-托利多公司); 50 mL 容量瓶。

硝酸(优级纯, 德国 Merck 公司); 10.0 mg/L 混合标准溶液(含 Al、As、Ba、Cd、Se、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb、Zn、Fe、K、Ca、Na、Mg, 美国 Agilent 公司); 1000 mg/L Hg 标准溶液(国家标准物质中心); 10 mg/L 内标溶液(含 Li、Sc、Ge、Y、In、Tb、Bi, 美国 Agilent 公司); 1.0 ng/mL 仪器调谐溶液(含 Li、Y、Ce、Tl、Co, 美国 Agilent 公司)。

2.2 样品的测定

2.2.1 试剂及标准溶液的配制

混合元素标准中间液: 取混合元素标准储备溶液 10.0 mL 于 100 mL 容量瓶中, 用 5% HNO_3 定容到 100 mL, 即得 1.0 mg/L 的标准溶液。再取 10.0 mL 标准溶液于 100 mL 容量瓶中, 用 5% HNO_3 定容到 100 mL, 即得 100 $\mu\text{g/L}$ 的标准中间液;

Hg 标准中间液(100 $\mu\text{g/L}$): 取 Hg 标准储备溶液用 5% HNO_3 逐级稀释至 100 $\mu\text{g/L}$;

Sn 标准中间液(1.0 mg/L): 取 Sn 标准储备溶液 1.0 mL 于 1000 mL 容量瓶中, 用 5% HNO_3 定容到 1000 mL 现用现配;

内标工作溶液(1 mg/L): 准确移取 10.0 mL 内标溶液于 100 mL 容量瓶中, 用 5% HNO_3 定容到 100 mL, 现用现配。

2.2.2 样品前处理

(1)微波前处理

选取不同种类蜂蜜按照国标方法 GB 5009.268-2016, 准确称取 0.200 g 蜂蜜样品于 50 mL 于微波消解内罐中, 准确加入 5 mL 硝酸, 浸泡过夜旋紧罐盖, 按照微波消解仪标准操作步骤进行消解, 微波消解程序见表 1, 冷却后取出, 缓慢打开罐盖排气, 用少量水冲洗内盖, 将消解罐放在控温电热板上或超声水浴箱中, 于 100 $^{\circ}\text{C}$ 加热 30 min 或超声脱气 2~5 min, 用水定容至 50 mL, 混匀备用, 同时做空白试验。

(2)5 mL 硝酸浸泡直接加水定容

选取不同种类蜂蜜准确称取 0.200 g 蜂蜜样品于 50 mL 容量瓶中, 准确加入 5 mL 硝酸, 摇匀至完全溶解, 浸泡过夜用二次水定容至刻度, 混匀备用, 同时做空白试验。

2.2.3 仪器工作条件

微波消解仪的消解程序, 见表 1。

用调谐液将仪器调制最佳状态, 低中高质量数灵敏度达到要求, 同时氧化物、双电荷干扰分别低于 1.5%和 3.0%, 设备参数和操作状态列于表 2。

2.2.4 样品测定

仪器开机至稳定, 用调谐液调谐仪器至最佳状态, 仪

表 1 微波消解仪的参数
Table 1 Parameters of the microwave digestion meter

步骤	功率(W)	控制温度($^{\circ}\text{C}$)	升温时间(min)	恒温时间(min)
1	1600	120	5	5
2	1600	150	5	10
3	1600	180	5	20

表 2 仪器调谐参数
Table 2 Instrument tuning parameters

工作参数	设定结果	工作参数	设定结果
射频功率(W)	1500	雾化室温度($^{\circ}\text{C}$)	2
采样深度(mm)	7.1	测定模式	He 模式
载气流速(L/min)	0.97	反应气流速(mL/min)	3.5
辅助气流(L/min)	0.20	分析模式	全定量
积分时间(s)	0.3	样品提速(mL/min)	1.0
扫描方式	峰跳扫	扫描次数	3
氧化物 $^{156}\text{CeO}^+ / ^{140}\text{Ce}^+$	0.25%	双电荷 $^{70}\text{Ce}^{2+} / ^{140}\text{Ce}^+$	0.56%

器达到最佳状态后编辑方法, 选取 GB 5009.268-2016 中钠、镁、钾、钙、铬、锰、铁、镍、铜、锌、砷、硒、镉、锡、钡、汞、铅元素进行检测, 选取对应的内标在线引入, 观测内标基线的灵敏度与稳定性, 待稳定后进行 P/A 调谐, 依次绘制标准曲线, 测定空白溶液、样品。

3 结果与分析

3.1 不同前处理方法提取结果

选取 31 种蜂蜜样品, 采用两种不同前处理方法提取, 对提取液进行检测, 检测结果见表 3。

表 3 两种不同前处理方法检测结果比较(mg/kg)
Table 3 Comparison of determination results of two different pretreatment methods (mg/kg)

名称	钠-消解	钠-溶解	镁-消解	镁-溶解	钾-消解	钾-溶解	钙-消解	钙-溶解	铬-消解	铬-溶解
荆条蜂蜜	25.80	17.45	12.41	10.41	280.67	231.81	40.54	95.57	<0.05	<0.05
蓝莓蜂蜜	37.28	30.80	18.05	16.29	268.04	233.01	79.69	107.74	<0.05	<0.05
俄罗斯蜂蜜	6.62	4.63	14.54	13.77	1967.97	1826.34	83.39	99.74	<0.05	<0.05
高度成熟枣花蜜	33.10	34.07	22.59	25.38	554.13	535.91	79.89	162.68	<0.05	<0.05
蜂蜜	113.15	38.24	14.23	11.89	279.56	252.19	54.86	103.65	<0.05	<0.05
苜蓿花蜂蜜	21.81	13.63	23.27	24.91	302.71	307.01	35.76	53.53	<0.05	<0.05
黑森林蜂蜜	178.46	172.47	6.61	5.74	109.51	102.86	42.96	40.34	<0.05	<0.05
三叶草蜂蜜	52.81	54.65	14.88	15.52	535.83	561.99	39.56	77.65	<0.05	<0.05
枣花蜜	29.49	23.28	17.02	14.93	793.96	784.22	81.39	92.75	<0.05	<0.05
安娜堡蜂蜜	19.71	16.05	20.84	19.06	406.74	391.77	64.34	78.68	<0.05	<0.05
树莓蜂蜜	9.14	7.42	16.04	15.10	230.98	219.30	72.47	101.10	<0.05	<0.05
琅尼思天然刺槐蜜	36.31	38.38	10.67	10.24	291.50	293.30	24.06	28.14	<0.05	<0.05
迷迭香蜜	15.10	14.32	9.45	10.51	782.53	834.15	59.66	132.71	<0.05	<0.05
橙花蜜	70.65	75.18	33.04	34.13	516.33	522.94	63.95	54.23	<0.05	<0.05
蜜纽康蜂蜜	59.30	62.65	37.41	42.36	1262.02	1433.88	41.01	48.18	<0.05	<0.05
麦卢卡 MGS5+	75.49	73.16	16.09	17.05	593.03	646.96	37.72	75.87	<0.05	<0.05
麦卢卡 MGS22+	145.60	154.77	19.97	21.77	934.33	1002.77	41.43	114.86	<0.05	<0.05
麦卢卡 MGS10+	120.82	123.38	19.44	21.02	952.69	1039.86	38.25	54.32	<0.05	<0.05
麦卢卡 MGS8+	106.80	110.28	18.51	18.66	1301.49	1310.93	62.08	103.67	<0.05	<0.05
桉树蜂蜜	266.47	285.63	19.98	21.15	1453.88	1560.59	54.55	110.08	<0.05	<0.05
百花蜜	47.97	45.57	30.17	30.75	1729.72	1773.45	74.33	121.60	<0.05	<0.05
天然结晶蜜	36.23	34.81	64.94	67.79	1146.43	1217.70	218.79	193.71	<0.05	<0.05
蜜之语草木蜂蜜	48.01	49.41	25.90	27.37	806.75	874.03	64.98	82.40	<0.05	<0.05
塔瓦瑞蜂蜜	16.61	16.46	17.96	18.48	138.77	138.88	74.30	105.43	<0.05	<0.05
冰川蜂蜜	36.23	34.81	12.68	12.24	1375.47	1399.24	55.80	56.02	<0.05	<0.05
洋槐蜂蜜	48.01	49.41	19.86	21.41	1405.87	1579.16	32.36	42.97	<0.05	<0.05
多花蜜	16.61	16.46	19.09	20.30	377.78	403.75	49.74	104.61	<0.05	<0.05
桶装天然蜜	10.09	10.50	17.82	18.60	508.22	566.98	95.56	94.24	<0.05	<0.05
枣花蜜	80.57	83.25	23.23	24.27	1789.21	1888.97	49.19	70.55	<0.05	<0.05
椴树蜜	17.55	16.53	17.41	17.48	254.35	256.28	58.25	73.83	<0.05	<0.05
乐芷桉树蜜	56.11	60.53	17.95	19.25	188.45	201.80	67.77	91.68	<0.05	<0.05

续表3

名称	锰-消解 (mg/kg)	锰-溶解 (mg/kg)	铁-消解 (mg/kg)	铁-溶解 (mg/kg)	镍-消解 (mg/kg)	镍-溶解 (mg/kg)	铜-消解 (mg/kg)	铜-溶解 (mg/kg)	锌-消解 (mg/kg)	锌-溶解 (mg/kg)	砷-消解 (mg/kg)	砷-溶解 (mg/kg)
荆条蜂蜜	0.12	0.11	6.44	2.13	<0.2	<0.2	0.11	0.11	0.79	0.95	<0.002	<0.002
蓝莓蜂蜜	0.39	0.35	3.93	3.74	<0.2	<0.2	0.09	0.09	1.64	0.73	<0.002	<0.002
俄罗斯蜂蜜	1.39	1.32	2.07	2.24	<0.2	<0.2	0.10	0.10	3.33	1.06	<0.002	<0.002
高度成熟枣花蜜	0.40	0.40	1.29	1.64	<0.2	<0.2	0.18	0.19	1.58	0.97	<0.002	<0.002
蜂蜜	0.38	0.33	28.80	25.94	<0.2	<0.2	0.11	0.13	4.87	0.89	<0.002	<0.002
苜蓿花蜂蜜	0.90	0.89	1.94	2.17	<0.2	<0.2	0.10	0.08	1.98	0.48	<0.002	<0.002
黑森林蜂蜜	0.17	0.08	27.73	3.05	<0.2	<0.2	0.09	0.03	11.29	0.31	<0.002	<0.002
三叶草蜂蜜	0.72	0.76	0.32	1.00	<0.2	<0.2	0.12	0.12	0.63	0.85	<0.002	<0.002
枣花蜜	0.37	0.32	2.14	2.04	<0.2	<0.2	0.48	0.18	9.52	1.46	<0.002	<0.002
安娜堡蜂蜜	0.33	0.31	1.24	0.96	<0.2	<0.2	0.14	0.13	4.88	0.56	<0.002	<0.002
树莓蜂蜜	0.37	0.34	3.61	3.36	<0.2	<0.2	0.08	0.08	9.41	0.77	<0.002	<0.002
琅尼思天然刺槐蜜	0.18	0.21	0.29	1.00	<0.2	<0.2	0.09	0.08	2.95	0.60	<0.002	<0.002
迷迭香蜜	0.44	0.48	0.84	1.23	<0.2	<0.2	0.20	0.35	1.99	0.88	<0.002	<0.002
橙花蜜	1.55	1.62	1.49	1.39	<0.2	<0.2	0.16	0.15	10.42	0.93	<0.002	<0.002
蜜纽康蜂蜜	7.50	8.40	2.55	2.11	<0.2	<0.2	0.54	0.62	2.04	0.50	<0.002	<0.002
麦卢卡 MGS5+	0.43	0.49	2.01	1.29	<0.2	<0.2	0.06	0.05	3.85	0.60	<0.002	<0.002
麦卢卡 MGS22+	1.45	1.60	0.61	1.55	<0.2	<0.2	0.15	0.18	4.08	1.15	<0.002	<0.002
麦卢卡 MGS10+	1.30	1.42	0.73	1.44	<0.2	<0.2	0.30	0.34	2.50	0.94	<0.002	<0.002
麦卢卡 MGS8+	1.51	1.52	4.80	1.77	<0.2	<0.2	0.16	0.18	23.07	0.65	<0.002	<0.002
桉树蜂蜜	4.62	4.89	0.61	0.88	<0.2	<0.2	0.15	0.19	1.92	2.89	<0.002	<0.002
百花蜜	4.36	4.55	0.60	1.52	<0.2	<0.2	0.24	0.27	2.05	0.61	<0.002	<0.002
天然结晶蜜	5.29	5.51	3.36	3.82	<0.2	<0.2	0.07	0.09	0.67	0.58	<0.002	<0.002
蜜之语草木蜂蜜	0.28	0.29	1.68	1.69	<0.2	<0.2	0.27	0.30	1.40	1.05	<0.002	<0.002
塔瓦瑞蜂蜜	0.31	0.32	1.20	1.44	<0.2	<0.2	0.06	0.07	3.88	1.60	<0.002	<0.002
冰川蜂蜜	1.94	1.98	2.85	1.74	<0.2	<0.2	0.16	0.14	0.86	0.40	<0.002	<0.002
洋槐蜂蜜	2.51	2.74	0.62	1.06	<0.2	<0.2	0.21	0.23	0.37	0.56	<0.002	<0.002
多花蜜	0.30	0.31	1.16	1.07	<0.2	<0.2	0.13	0.15	3.44	0.60	<0.002	<0.002
桶装天然蜜	1.45	1.39	1.72	1.74	<0.2	<0.2	0.19	0.17	0.48	0.63	<0.002	<0.002
枣花蜜	1.75	1.84	0.34	0.59	<0.2	<0.2	0.14	0.14	0.38	0.46	<0.002	<0.002
椴树蜜	0.43	0.41	1.28	1.26	<0.2	<0.2	0.12	0.12	0.18	0.34	<0.002	<0.002
乐芷桉树蜜	0.23	0.25	7.62	8.41	<0.2	<0.2	0.05	0.06	2.11	0.58	<0.002	<0.002

续表 3

名称	硒-消解 (mg/kg)	硒-溶解 (mg/kg)	镉-消解 (mg/kg)	镉-溶解 (mg/kg)	锡-消解 (mg/kg)	锡-溶解 (mg/kg)	钡-消解 (mg/kg)	钡-溶解 (mg/kg)	汞-消解 (mg/kg)	汞-溶解 (mg/kg)	铅-消解 (mg/kg)	铅-溶解 (mg/kg)
荆条蜂蜜	<0.05	<0.05	<0.002	<0.002	<0.01	<0.01	<0.05	<0.05	<0.001	<0.001	<0.02	<0.02
蓝莓蜂蜜	<0.05	<0.05	<0.002	<0.002	<0.01	<0.01	<0.05	<0.05	<0.001	<0.001	<0.02	<0.02
俄罗斯蜂蜜	<0.05	<0.05	<0.002	<0.002	<0.01	<0.01	<0.05	<0.05	<0.001	<0.001	<0.02	<0.02
高度成熟枣花蜜	<0.05	<0.05	<0.002	<0.002	<0.01	<0.01	<0.05	<0.05	<0.001	<0.001	<0.02	<0.02
蜂蜜	<0.05	<0.05	<0.002	<0.002	<0.01	<0.01	<0.05	<0.05	<0.001	<0.001	<0.02	<0.02
苜蓿花蜂蜜	<0.05	<0.05	<0.002	<0.002	<0.01	<0.01	<0.05	<0.05	<0.001	<0.001	<0.02	<0.02
黑森林蜂蜜	<0.05	<0.05	<0.002	<0.002	<0.01	<0.01	<0.05	<0.05	<0.001	<0.001	<0.02	<0.02
三叶草蜂蜜	<0.05	<0.05	<0.002	<0.002	<0.01	<0.01	<0.05	<0.05	<0.001	<0.001	<0.02	<0.02
枣花蜜	<0.05	<0.05	<0.002	<0.002	<0.01	<0.01	<0.05	<0.05	<0.001	<0.001	<0.02	<0.02
安娜堡蜂蜜	<0.05	<0.05	<0.002	<0.002	<0.01	<0.01	<0.05	<0.05	<0.001	<0.001	<0.02	<0.02
树莓蜂蜜	<0.05	<0.05	<0.002	<0.002	<0.01	<0.01	<0.05	<0.05	<0.001	<0.001	<0.02	<0.02
琅尼思天然刺槐蜜	<0.05	<0.05	<0.002	<0.002	<0.01	<0.01	<0.05	<0.05	<0.001	<0.001	<0.02	<0.02
迷迭香蜜	<0.05	<0.05	<0.002	<0.002	<0.01	<0.01	<0.05	<0.05	<0.001	<0.001	<0.02	<0.02
橙花蜜	<0.05	<0.05	<0.002	<0.002	<0.01	<0.01	<0.05	<0.05	<0.001	<0.001	<0.02	<0.02
蜜纽康蜂蜜	<0.05	<0.05	<0.002	<0.002	<0.01	<0.01	<0.05	<0.05	<0.001	<0.001	<0.02	<0.02
麦卢卡 MGS5+	<0.05	<0.05	<0.002	<0.002	<0.01	<0.01	<0.05	<0.05	<0.001	<0.001	<0.02	<0.02
麦卢卡 MGS22+	<0.05	<0.05	<0.002	<0.002	<0.01	<0.01	<0.05	<0.05	<0.001	<0.001	<0.02	<0.02
麦卢卡 MGS10+	<0.05	<0.05	<0.002	<0.002	<0.01	<0.01	<0.05	<0.05	<0.001	<0.001	<0.02	<0.02
麦卢卡 MGS8+	<0.05	<0.05	<0.002	<0.002	<0.01	<0.01	<0.05	<0.05	<0.001	<0.001	<0.02	<0.02
桉树蜂蜜	<0.05	<0.05	<0.002	<0.002	<0.01	<0.01	<0.05	<0.05	<0.001	<0.001	<0.02	<0.02
百花蜜	<0.05	<0.05	<0.002	<0.002	<0.01	<0.01	<0.05	<0.05	<0.001	<0.001	<0.02	<0.02
天然结晶蜜	<0.05	<0.05	<0.002	<0.002	<0.01	<0.01	<0.05	<0.05	<0.001	<0.001	<0.02	<0.02
蜜之语草木蜂蜜	<0.05	<0.05	<0.002	<0.002	<0.01	<0.01	<0.05	<0.05	<0.001	<0.001	<0.02	<0.02
塔瓦瑞蜂蜜	<0.05	<0.05	<0.002	<0.002	<0.01	<0.01	<0.05	<0.05	<0.001	<0.001	<0.02	<0.02
冰川蜂蜜	<0.05	<0.05	<0.002	<0.002	<0.01	<0.01	<0.05	<0.05	<0.001	<0.001	<0.02	<0.02
洋槐蜂蜜	<0.05	<0.05	<0.002	<0.002	<0.01	<0.01	<0.05	<0.05	<0.001	<0.001	<0.02	<0.02
多花蜜	<0.05	<0.05	<0.002	<0.002	<0.01	<0.01	<0.05	<0.05	<0.001	<0.001	<0.02	<0.02
桶装天然蜜	<0.05	<0.05	<0.002	<0.002	<0.01	<0.01	<0.05	<0.05	<0.001	<0.001	<0.02	<0.02
枣花蜜	<0.05	<0.05	<0.002	<0.002	<0.01	<0.01	<0.05	<0.05	<0.001	<0.001	<0.02	<0.02
椴树蜜	<0.05	<0.05	<0.002	<0.002	<0.01	<0.01	<0.05	<0.05	<0.001	<0.001	<0.02	<0.02
乐芷桉树蜜	<0.05	<0.05	<0.002	<0.002	<0.01	<0.01	<0.05	<0.05	<0.001	<0.001	<0.02	<0.02

3.2 酸浸泡-水直接定容法和微波消解法的比较

基于 31 种蜂蜜样品检测结果, 依据日常检测项目, 选取麦卢卡蜂蜜为样本进行统计学分析, 分别采用酸浸泡-水直接定容前处理方法和 GB 5009.268-2016《食品安全国

家标准 食品中多元素的测定》中微波消解前处理方法, 依次称取 6 个平行样对钠、镁、钙、锌、钾、铁、铜、锰 8 种元素进行检测, 并对两组检测结果进行 *F* 检验和 *t* 检验^[16], 检验结果见表 4。

表 4 t 检验和 F 检验的结果
Table 4 Results of F -test and t -test

序号	Na	Mg	Ca	Zn	K	Fe	Cu	Mn
1	58.51	17.93	49.23	2.04	1062.93	0.92	0.26	1.27
2	58.32	17.77	46.19	2.05	1072.88	0.88	0.25	1.32
3	57.30	19.15	48.30	2.09	1073.03	0.83	0.25	1.33
4	56.09	18.50	55.50	2.03	1053.73	0.85	0.26	1.35
5	56.84	18.40	53.44	2.19	1063.49	0.77	0.28	1.29
6	56.64	18.97	48.30	2.22	1059.86	0.84	0.26	1.27
平均值	57.28	18.45	50.16	2.10	1064.32	0.85	0.26	1.31
标准偏差	0.96	0.55	3.54	0.08	7.53	0.05	0.01	0.03
F 检验	1.10	1.14	1.86	1.60	0.47	2.32	2.97	0.66
t 检验	7.11	0.16	5.98	11.82	1.99	5.41	1.69	1.98

3.3 两种前处理的结果比较

通过比较国标中微波消解法和酸浸泡-水直接定容法两种前处理方法检测结果, 先通过 F 检验比较两组数据的方差, 以确定它们的精密度是否有显著性差异, 查 F 值检验表得在自由度为 5, 置信度为 95% 时 $F_{0.05}(5,5)=5.05$, 由表 4 看出这几种元素的 F 值均小于 5.05, 因而再进行 t 检验, 查表得在自由度为 6, 置信度为 95% 时 $t_{0.05,6}=2.45$, 由表 4 看出钠、钙、锌、铁元素的 t 值大于 2.45, 镁、钾、铜、锰的 t 值小于 2.45, 因此直接水定容法中钠、钙、锌、铁元素与国标中微波消解的前处理方法存在显著性差异, 镁、钾、铜、锰元素与国标中微波消解的前处理方法无显著性差异^[16]。

4 结论

实验选择 5 mL 硝酸浸泡-水直接定容法和 GB 5009.268-2016《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》微波消解法进行比较, 通过大量样本实验发现两种前处理方法中元素铬、镉、砷、铅、汞、镍、锡、硒、钡均未检出, 对有检出的元素进行统计学分析, 结果钠、钙、锌、铁元素与国标中微波消解的前处理方法存在显著性差异, 镁、钾、铜、锰元素与国标中微波消解的前处理方法无显著性差异。

参考文献

- [1] 蜂蜜[EB/OL]. <https://baike.so.com/doc/5333205-5568639.html>.
Honey[EB/OL]. <https://baike.so.com/doc/5333205-5568639.html>.
- [2] 郭岚, 王蕊. 电感耦合等离子体-原子发射光谱法同时测定不同种类蜂蜜中的 20 种微量元素[J]. 分析科学学报, 2011, 27(4): 530-532.
Guo L, Wang R. Simultaneous determination of 20 trace elements in different kinds of honey by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry [J]. J Anal Sci, 2011, 27(4): 530-532.
- [3] 陈兰珍, 芮玉奎, 赵静. 应用 ICP-MS 测定不同种类蜂蜜中的微量元素和重金属[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(6): 1403-1405.
Chen LZ, Rui YK, Zhao J. Application of ICP-MS to detection of trace elements and heavy metals in different kinds of honey [J]. Spectroscop Spectr Anal, 2008, 28(6): 1403-1405.
- [4] GB/T 18932.11-2002 蜂蜜中钾、磷、铁、钙、锌、铝、钠、镁、硼、锰、铜、钡、钛、钒、镍、钴、铬含量的测定方法 电感耦合等离子体发射光谱法[S].
GB/T18932.11-2002 Method for the determination of potassium, phosphorus, iron, calcium, zinc, aluminum, sodium, magnesium, boron, manganese, copper, barium, titanium, vanadium, nickel, cobalt, chromium contents in honey-inductively coupled plasma atomic emission spectrometric method [S].
- [5] GB/T 18932.12-2002 蜂蜜中钾、钠、钙、镁、锌、铜、锰、铬、铅、镉含量的测定方法 原子吸收光谱法[S].
GB/T18932.12-2002 Method for the determination of potassium, sodium, calcium, magnesium, zine, iron, copper, manganese, chromium, lead, cadmium contents in honey-Atomic absorption spectrometry [S].
- [6] 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].
- [7] 王秀峰, 杨葵华. 不同种类蜂蜜中微量元素的测定[J]. 微量元素与健康研究, 2007, 24(3): 31-32.
Wang XF, Yang KH. Determination of trace elements in different kinds of honey [J]. Study Trace Element Health, 2007, 24(3): 31-32.
- [8] 赵卫星, 姜红波, 温普红. 原子吸收分光光度法测定野蜂蜜中微量元素含量[J]. 化学与生物工程, 2011, 28(2): 86-88.
Zhao WX, Jiang HB, Wen PH. Determination of contents of trace metal elements in wild honey by atomic absorption spectrophotometry [J]. Chem Bioeng, 2011, 28(2): 86-88.
- [9] 谢华林, 聂西度, 梁逸曾. 电感耦合等离子体质谱法测定蜂蜜中的微量元素[J]. 食品科技, 2012, (5): 281-284.
Xie HL, Nie XD, Liang YZ. Determination of trace elements in honey by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Food Sci Technol,

- 2012(5): 281–284.
- [10] 易明. ICP-AES 法同时测定蜂蜜中金属元素含量: 铁、镉、铜、铅、镍、锌、铝[J]. 中国国境卫生检疫杂志, 2001(1): 14–15.
- Yi M. The ICP-AES method also determined the content of metallic elements in honey: iron cadmium lead copper, nickel, zinc, aluminum [J]. Chin J Front Health Quarant, 2001(1): 14–15.
- [11] 陈文, 王湘君, 赵阳. 微波消解-ICP-AES 法测定蜂蜜中重金属元素[J]. 农业科学与技术, 2014, 15(6): 890–894.
- Chen W, Wang XJ, Zhao Y. Determination of heavy metal elements in honey by MWD-ICP-AES [J]. Agric Sci Technol, 2014, 15(6): 890–894.
- [12] 杨理, 闫清华. 微波消解 ICP-AES 检测 8 种蜂蜜中常量、微量元素[J]. 光谱实验室, 2010, (1): 260–263.
- Yang L, Yan QH. Determination of constant and trace elements in eight kinds of honey by ICP-AES with microwave digestion [J]. Chin J Spectrosc Lab, 2010, (1): 260–263.
- [13] 孙建民, 刘博静. 不同产地蜂蜜中若干金属元素含量的分布比较[J]. 河北大学学报(自然科学版), 2010, 30(3): 271–274.
- Sun JM, Liu BJ. Content comparison of some metal elements in honey samples from different regions [J]. J of Hebei Univ (Nat Sci Ed), 2010, 30(3): 271–274.
- [14] 陈辉, 范春林, 常巧英. ICP-MS 测定蜂蜜中多元素结合化学计量学在不同产地荆条蜜溯源中的应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2015, 35(1): 212–216.
- Chen H, Fan CL, Chang QY. Application of ICP-MS method in the determination of mineral elements in vitex honey for the classification of their geographical origins with chemometric approach [J]. Spectrosc Spectr Anal, 2015, 35(1): 212–216.
- [15] Tuzen M, Silici S, Mendil D, *et al.* Trace element levels in honeys from different regions of Turkey [J]. Food Chem, 2007, 103(2): 325–330.
- [16] 耿承延. 分析化学(第四版)[M]. 北京: 高等教育出版社, 2004.
- Geng CY. Analytical chemistry [M]. Beijing: Higher Education Press, 2004.

(责任编辑: 武英华)

作者简介



李宗芮, 工程师, 主要研究方向为食品中添加剂和元素的检测。
E-mail: lizongrui61@163.com



宋才湖, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品中化学元素的检测。
E-mail: lzhappy85@163.com