

昆明市售坚果中5种有害元素的监测

李文廷¹, 尚城², 李洁¹, 申颖¹, 陈俊秀¹, 杨学芳^{3*}, 李旭^{1*}

(1. 昆明市疾病预防控制中心, 昆明 650228; 2. 昆明医科大学公共卫生学院, 昆明 650500;
3. 昆明医科大学科技成果孵化中心, 昆明 650500)

摘要: **目的** 了解昆明市售坚果中铅、砷、汞、铬、镉5种有害元素的污染情况。**方法** 昆明市14个区县采集共140份坚果, 采用浓硝酸为消解液, 石墨消解仪对样品进行前处理消解, 电感耦合等离子体质谱同时测定坚果中的5种有害元素的含量, 内标法定量。**结果** 样品中汞、镉、砷、铅及铬的检出率依次为35%、45%、65%、100%和100%。从坚果类别分析, 检出率为葵花籽(81.2%)>花生(80%)>松子(77.5%)>南瓜子(67.5%)>西瓜子(61.3%)>开心果(60%)=葡萄干(60%)>杏仁(58.7%)>核桃(48.3%), 从有害元素含量分析, 检测含量为铬(0.961 mg/kg)>砷(0.057 mg/kg)>铅(0.053 mg/kg)>镉(0.047 mg/kg)>汞(0.009 mg/kg)。2份样品中铅元素含量超过标准限值, 超标率为1.4%。**结论** 样品有害元素的含量较低, 但检出率较高, 相关部门应加强对坚果在贮存、加工、包装过程中的监督管理, 保障消费者的食品安全和健康。

关键词: 坚果; 有害元素; 食品安全; 电感耦合等离子体质谱法

Monitoring of five kinds of harmful elements in nuts sold in Kunming

LI Wen-Ting¹, SHANG Cheng², LI Jie¹, SHEN Ying¹, CHEN Jun-Xiu¹, YANG Xue-Fang^{3*}, LI Xu^{1*}

(1. Kunming Center For Disease Control and Prevention, Kunming 650228, China; 2. School of Public Health, Kunming Medical University, Kunming 650500, China; 3. Incubation Center for Scientific and Technological Achievements, Kunming Medical University, Kunming 650500, China)

ABSTRACT: Objective To understand the pollution of 5 harmful elements of lead, arsenic, mercury, chromium and cadmium in nuts sold in Kunming. **Methods** A total of 140 nuts were collected from 14 districts and counties in Kunming. Concentrated nitric acid was used as the digesting solution. The samples were pretreated and digested by graphite digester. The contents of five harmful elements in nuts were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry, and quantified by internal standard method. **Results** The detection rates of mercury, cadmium, arsenic, lead and chromium were 35%, 45%, 65%, 100% and 100% respectively. From the analysis of nut categories, the detection rate was ranked as sunflower seeds (81.2%)> peanuts (80%)> pine nuts (77.5%)> pumpkin seeds

基金项目: 昆明市卫生科技人才培养项目暨“十百千”工程培养计划(2018-sw(后备)-20)、昆明市卫生计生科研项目(2017-12-06-003)、昆明市卫生科研课题(2020-12-06-001)

Fund: Supported by the Kunming Health Science and Technology Talents Training Project (2018- sw(reserve)-20)、the Kunming Health and Family Planning Research Project (2017-12-06-003) and the Kunming Health Research Project (2020-12-06-001)

***通讯作者:** 杨学芳, 硕士, 助理实验师, 主要研究方向为分子生物学与病理学。E-mail: 413248144@qq.com

李旭, 硕士, 副主任医师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: 87150479@qq.com

***Corresponding author:** YANG Xue-Fang, Master, Assistant Experimenter, Kunming Medical University, Kunming 650500, China. E-mail: 413248144@qq.com

LI Xu, Master, Associate Professor, Kunming Center for Disease Control and Prevention, Kunming 650228, China. E-mail: 87150479@qq.com

(67.5%)> watermelon seeds (61.3%)> pistachios (60%)=raisins (60%)> almonds (58.7%)> walnuts (48.3%). From the analysis of harmful element content, the detection content was ranked as chromium (0.961 mg/kg)> arsenic (0.057 mg/kg)> lead (0.053 mg/kg)> cadmium (0.047 mg/kg)> mercury (0.009 mg/kg). The lead content in 2 samples exceeded the standard limit, and the exceeding rate was 1.4%. **Conclusion** The content of harmful elements in the sample is low, but the detection rate is high. Relevant departments should strengthen the supervision and management of nuts during storage, processing, and packaging process to ensure the food safety and health of consumers.

KEY WORDS: nuts; harmful elements; food safety; inductively coupled plasma mass spectrometry

1 引言

坚果是闭果的一个分类, 果皮坚硬, 内含 1 粒或多粒种子。坚果是养生之宝、美颜之果、长寿之果、抗癌之果, 对人体健康好处很多, 能降低心脏性猝死率, 清除自由基, 补脑益智, 改善血糖和胰岛素的平衡, 以及改善和提高视力, 越来越深受消费者的欢迎^[1-4]。但部分金属如铅、砷、汞、镉、铬对人体的危害大, 不能被生物降解, 能使蛋白质和酶丧失活性, 也可以累积在人体的器官中, 造成慢性中毒和急性中毒^[5-8]。铅在体内对脑组织、造血系统和肾的损害较为明显, 也是一种潜在致癌物; 砷会引起皮肤病变、神经、消化和心血管系统障碍, 破坏人体细胞的代谢系统; 汞可以损害细胞内酶系统和蛋白质的巯基, 引起中毒反应; 镉对体内巯基酶有较强的抑制作用, 主要损害肾、骨骼和消化系统; 铬能引起肾脏、肝脏、神经系统和血液的广泛病变, 导致死亡^[9-11]。因此, 对坚果中的 Pb、As、Hg、Cd、Cr 残留量进行监测, 对坚果食用安全性及保障消费者的生命健康具有着重要意义。此外重金属元素的含量对食物产品质量的评估影响很大, 控制食品污染是食品质量安全保障的重要环节。

本研究采用石墨湿法消解对样品进行前处理, 电感耦合等离子体质谱法同时检测昆明市 14 个区县中市售 140 份坚果的 5 种有害金属元素^[12-16], 并对其重金属含量进行分析, 为坚果的质量安全评价和保障消费者利益提供科学依据。

2 材料与方 法

2.1 样品来源

样品均由云南省昆明市 14 个市辖区疾病预防控制中心随机选取坚果种类, 于当地农贸市场或超市采集并提供, 每个中心提供 10 份样品, 每份样品量均大于 1.0 kg, 样品种类包含杏仁、西瓜子、葡萄干、南瓜子、葵花籽、花生、松子、开心果、核桃、巴坦木和夏威夷果, 共计 140 份。

2.2 仪器与试剂

NexLON350X 电感耦合等离子体质谱仪(美国 Perkin Elmer 公司); ED36 石墨炉消解仪(北京莱伯泰科仪器有限

公司); XS205DU 分析天平(瑞士 Mettler Toledo 公司); Ariumopro DI 纯水处理终端机(威立雅水处理技术(上海)有限公司)

硝酸(优级纯, 四川西陇化工股份有限公司); 金属混合标准溶液(1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 美国 PE 公司)。

2.3 实验方法

按照 2019 年国家食品污染和有害因素风险监测工作手册进行实验分析。取坚果样品可食部分进行研磨粉碎, 采取浓硝酸-石墨消解仪进行湿法消解, 电感耦合等离子体质谱仪进行 5 种有害元素铅、砷、汞、铬、镉的测定, 选择内标元素锗(Ge)、铟(In)、铋(Bi)进行内标法定量, 并利用加标回收实验进行质量控制。按照 GB 2762-2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》^[17]进行评价。

3 结果与分析

3.1 质量控制

按照标准 GB/T 5009.1—2003《食品卫生检验方法 理化部分 总则》^[18]中的规定计算本方法的检出限, 以试剂空白响应值 10 倍标准偏差计算本方法的定量限, 得出本方法各重金属元素的检出限、定量限。按照标准规定的添加回收率测定要求^[19], 本实验选择葵花籽为实验样品, 每个元素分别添加 3 个浓度梯度水平, 每个梯度水平样做 3 个重复, 扣除样本的本底后测定本方法的添加回收率。由表 1 可见 Pd 回收率为 94.4%~96.2%, As 回收率为 93.2%~94.4%, Hg 回收率为 86.4%~89.7%, Cd 回收率为 100.8%~101.4%, Cr 回收率为 80.6%~89.0%, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)小于 4%, 均符合实验室检测方法确认技术回收率要求^[19]。

3.2 实际样品检测

分别对 140 份坚果样品中铅、砷、汞、镉、铬 5 种金属元素含量进行测定, 选择锗(Ge)为铬和砷的内标元素, 选择铟(In)为镉的内标元素, 选择铋(Bi)为汞和铅的内标元素, 进行内标法定量, 计算坚果样品检测结果。

3.2.1 不同地区潜在风险

通过每个区县 10 份坚果样品的监测, 5 种有害元素的污染情况如表 2 所示。铅和铬两种元素在所有区县坚果样

品均全部检出, 砷的检出率均在 80%以上, 镉的均值为 37.1%, 汞的检出率均值为 15.6%, 有 5 个区县坚果中汞均为未检出。

3.2.2 不同类型坚果风险状况

根据坚果类型进行统计分析, 按照样品及检测项目总量计算, 检出率分别为葵花籽为 81.2%, 花生为 80%, 松子为 77.5%, 南瓜子为 67.5%, 西瓜子为 61.3%, 葡萄干为 60%, 开心果为 60%, 杏仁的检出率为 58.7%, 核桃为 48.3%。在采集的监测坚果种类中葵花籽检出率相对最高, 核桃检出率相对最低, 开心果、南瓜子及葵花籽有害元素的种类数量检出最多。采集的坚果监测结果中, 铬含量最高为西瓜子, 最低为花生; 砷含量最高为西瓜子, 最低为

杏仁; 镉含量最高为松子, 核桃、葡萄干、杏仁及西瓜子均未检出; 汞含量最高为松子, 花生和葡萄干均未检出; 铅含量最高为西瓜子, 最低为松子。具体检测数值见表 3。

3.2.3 整体潜在风险状况

从采集的 140 份样品监测结果整体分析, 5 种有害元素的检出情况见表 4 所示, 其检测含量大小排序为 $Cr > As > Pb > Cd > Hg$, 检出率的大小排序为 $Cr(100\%) = Pb(100\%) > As(65\%) > Cd(45\%) > Hg(35\%)$, 整体检出率较高, 但含量较低。按照 GB 2762-2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》的限量要求, 两份样品中铅的含量超过标准限值 ($\leq 0.2 \text{ mg/kg}$), 分别为葡萄干 (0.2244 mg/kg) 和西瓜子 (1.0746 mg/kg), 不合格率为 1.4%。

表 1 5 种有害元素的回收率($n=6$)
Table 1 Recovery rates of 5 kinds of harmful elements ($n=6$)

名称	检出限 (mg/kg)	定量限 (mg/kg)	1		2		3	
			回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
Pb	0.004	0.014	96.2	3.12	95.6	2.67	94.4	2.64
As	0.002	0.007	94.4	1.09	94.4	1.28	93.2	1.36
Hg	0.003	0.01	86.4	3.65	89.7	2.96	89.1	3.41
Cd	0.002	0.007	100.95	2.89	101.4	3.45	100.8	2.96
Cr	0.002	0.007	80.6	2.08	87.1	1.61	89.0	1.43

表 2 不同地区 5 种有害元素污染状况
Table 2 Pollution status of 5 kinds of harmful elements in different regions

名称	Cr(mg/kg, %)	As(mg/kg, %)	Cd/(mg/kg, %)	Hg(mg/kg, %)	Pb(mg/kg, %)
嵩明	1.0869/100	0.0195/90	0.0408/30	0.0052/20	0.0377/100
石林	1.0647/100	0.2137/100	0.0354/40	0.0005/10	0.0459/100
五华	1.0170/100	0.0323/90	0.0966/40	0.0056/10	0.0443/100
禄劝	1.0710/100	0.0198/80	0.0282/40	-	0.0525/100
富民	1.0129/100	0.0131/80	0.0105/20	0.0098/10	0.0500/100
东川	1.0012/100	0.0252/90	0.0237/50	0.0061/10	0.1704/100
盘龙	1.0844/100	0.0442/90	0.0380/30	-	0.0440/100
安宁	0.8721/100	0.0224/90	0.1175/50	0.0085/10	0.0340/100
寻甸	0.8807/100	0.1768/90	0.0331/30	-	0.0525/100
官渡	0.8298/100	0.0190/80	0.0124/30	-	0.0429/100
西山	0.8608/100	0.0267/100	0.1091/40	0.0164/10	0.0449/100
晋宁	0.8898/100	0.1499/90	0.0168/30	-	0.0421/100
呈贡	0.8845/100	0.0148/100	0.0453/40	0.0062/10	0.0339/100
宜良	0.8973/100	0.0244/100	0.0566/50	0.0683/40	0.0514/100

注: 列表数据表示含义为“平均含量(mg/kg)/检出率(%)”, “-”为未检出。

表 3 不同类型坚果 5 种有害元素污染状况
Table 3 Pollution status of 5 kinds of harmful elements of different types of nuts

名称	数量(份)	Cr/(mg/kg, %)	As/(mg/kg, %)	Cd/(mg/kg, %)	Hg/(mg/kg, %)	Pb/(mg/kg, %)
松子	16	0.8355/100	0.0321/75	0.1979/87.5	0.0482/25	0.0308/100
核桃	14	0.9256/100	0.0082/64.3	-	0.0020/14.3	0.0432/100
花生	16	0.8322/100	0.0142/100	0.1395/100	-	0.0320/100
开心果	14	0.9021/100	0.0339/100	0.0005/21.4	0.0060/7.1	0.0346/100
葵花籽	16	0.9154/100	0.0067/93.8	0.0730/100	0.0074/12.5	0.0419/100
南瓜子	16	0.9412/100	0.0187/100	0.0040/25	0.0123/12.5	0.0525/100
葡萄干	15	0.8483/100	0.0297/100	-	-	0.0764/100
西瓜子	15	1.4844/100	0.3843/100	-	0.0004/6.7	0.1437/100
杏仁	15	0.9588/100	0.0046/86.7	-	0.0042/6.7	0.0322/100

注: 表格数据为检测均值/检出率,“-”为未检出。

表 4 140 份坚果样品 5 种有害元素含量
Table 4 Contents of 5 harmful elements in 140 nut samples

名称	Cr	As	Cd	Hg	Pb
含量范围/(mg/kg)	0.6604~2.0307	0.0003~2.0390	0.0004~0.7994	0.0055~0.5126	0.0150~1.0746
含量均值/(mg/kg)	0.961	0.057	0.047	0.009	0.053
检出率/%	100.0	90.7	37.9	9.3	100.0
超标率/%	-	-	-	-	1.4

注:“-”表示标准未规定限值而未进行计算。

4 结论与讨论

采用石墨消解-电感耦合等离子体质谱法检测昆明市售坚果中重金属含量,该方法减少了酸的使用量,提高了检测效率,且方法较为准确可靠,适用于坚果中重金属的检测。从采集到的种类及加工程度的坚果监测结果分析,样品的后期加工对坚果中有害元素的含量有一定的影响,监测样品中核桃为未加工的样品,其检出率及检测值均较低,西瓜子、开心果及南瓜子为后期的加工,检出率及检出含量均较高,另外生长环境也可能有所影响,花生的果实生长于土壤里,其检出率及检出含量也相对较高。但未能采集到从采摘-加工-售卖同一坚果的系列样品,所以对坚果的污染状况不能得到系统性的评价,仅能对采集所售卖的坚果样品进行分析。所采集的 14 个区县的 140 份坚果样品中铅、砷、汞、镉、铬 5 种重金属含量仅有 2 份铅元素超出国家标准限值,其余含量相对较低,故日常食用坚果不易发生重金属中毒,可正常食用。但由于重金属元素易产生蓄积作用,长期大量摄入,可能会对消费者的健康造成不良影响,故建议消费者合理调整饮食结构,形成良

好的饮食习惯,相关政府部门应加强监测的频率和力度,严格控制不合格产品进入市场,确保我市坚果炒货食品的质量安全,保障广大消费群体的利益。

参考文献

- [1] 宋敏,李蓓. 电感耦合等离子体质谱法在食品中重金属检测中的应用[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(5): 1045-1049.
Song M, Li B. Application of inductively coupled plasma mass spectrometry in food detection of heavy metal [J]. J Food Saf Qual, 2018, 9(5): 1045-1049.
- [2] 张利锋,张欣焯,张洁,等. 郑州市售坚果中有害元素含量的分析[J]. 中国卫生检验杂志, 2015, 25(20): 3556-3558.
Zhang LF, Zhang XY, Zhang J, et al. Analysis of harmful elements content in market-sale nuts from Zhengzhou [J]. Chin J Health Lab Technol, 2015, 25(20): 3556-3558.
- [3] 李清清,赵艳菊,施敬文. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定坚果中钒、钴、钼含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, (4): 374-378.
Li QQ, Zhao YJ, Shi JW. Determination of vanadium, cobalt and molybdenum in nuts by microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2017, (4): 374-378.
- [4] 刘杰英,胥艳,杜鹏程,等. 低温预消化-微波消解-石墨炉原子吸收光

- 谱法测定坚果中的铅[J]. 中国卫生检验杂志, 2016, 26(14): 2027-2029.
- Liu JY, Xu YY, Du PC, *et al.* Determination of lead in nuts by low temperature predigested -microwave digestion-graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2016, 26(14): 2027-2029.
- [5] 何艳红, 吴庆洁, 邓吉圣, 等. ICP-MS 法测定坚果中铅、砷的含量[J]. 广州化工, 2018, 45(365): 177-178.
- He Yh, Wu QJ, Deng JS, *et al.* Residues determination of seven heavy metal elements in disposable cups by microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Guangzhou Chem Ind*, 2018, 45(365): 177-178.
- [6] 魏国涛, 王亦军, 高翠丽, 等. 微波消解-FAAS 法测定五种坚果中微量元素的研究[J]. 广东微量元素科学, 2012, 19(11): 16-21.
- Wei GT, Wang YJ, Gao CL, *et al.* Determination of trace elements in five nuts by microwave digestion-FAAS method [J]. *Guangdong J Trace Elem*, 2012, 19(11): 16-21.
- [7] 秦庆芳. 微波消解-ICP-MS 法测定葵花籽壳、仁中 Mg、Al 含量[J]. 食品与生物技术学报, 2015, 34(10): 1114-1119.
- Qin QF. Determination of Mg and Al in sunflower seed shell and nuts by microwave digestion-ICP-MS [J]. *J Food Sci Biotechnol*, 2015, 34(10): 1114-1119.
- [8] 聂西度, 符靛. 电感耦合等离子体质谱法测定坚果中微量元素[J]. 食品科学, 2013, 34(10): 227-230.
- Nie XD, Fu L. Determination of trace elements in nuts by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Food Sci*, 2013, 34(10): 227-230.
- [9] 唐永, 梁慧, 姚晓青, 等. 四种坚果中有益元素的微波消解-FAAS 法的测定[J]. 广东石油化工学院学报, 2016, 26(1): 31-34.
- Tang Y, Liang H, Yao XQ, *et al.* Determination of beneficial elements in four nuts by microwave digestion-FAAS method [J]. *J Guangdong Univ Petrol Chem Technol*, 2016, 26(1): 31-34.
- [10] 王迁. 原子吸收光谱法测定洛南核桃中的微量元素[J]. 食品工业, 2018, 39(11): 312-314.
- Wang Q. Determination of trace elements in Luonan walnut by flame atomic absorption spectrometry [J]. *Food Ind*, 2018, 39(11): 312-314.
- [11] 周钦方, 戴婕妤. 坚果质量安全研究现状[J]. 安徽农业科学, 2015, 43(35): 134-135.
- Zhou QF, Dai JY. The current research on nuts quality and safety [J]. *J Anhui Agric Sci*, 2015, 43(35): 134-135.
- [12] 赵云强, 付凤富, 杨明伟, 等. 毛细管电泳-电感耦合等离子体质谱法测定藻类中 6 种不同形态的砷化合物[J]. 色谱, 2011, 29(2): 111-114.
- Zhao YQ, Fu FF, Yang MW, *et al.* Determination of six arsenic compounds in algae by capillary electrophoresis inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2011, 29(2): 111-114.
- [13] 郑泽民. ICP-OES 法测定南瓜中的微量元素含量[J]. 化工管理, 2016, (3): 104.
- Zheng ZM. Determination of trace elements in pumpkin by ICP-OES [J]. *Chem Ind Manage*, 2016, (3): 104.
- [14] 刘宏伟, 朱乾华, 谢华林. 南瓜子中微量元素的组成研究[J]. 食品科
- 技, 2012, (11): 67-69.
- Liu HW, Zhu QH, Xie HL. Study on the composition of trace elements in pumpkin seeds [J]. *Food Sci Technol*, 2012, (11): 67-69.
- [15] 申颖, 李洁, 农蕊瑜, 等. 石墨湿法消解-电感耦合等离子体质谱法检测云南夕阳葵花子中 6 种微量元素的含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(22): 7546-7551.
- Shen Y, Li J, Nong RY, *et al.* Determination of 6 trace elements in Xiyang sunflower seeds of Yunnan province by graphite wet digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10(22): 7546-7551.
- [16] 李洁, 申颖, 农蕊瑜, 等. 石墨湿法消解-电感耦合等离子体质谱法测定云南水产品鱼类中的铅、铬、镉含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(22): 7540-7545.
- Li J, Shen Y, Nong RY, *et al.* Determination of lead, chromium and cadmium in fish of Yunnan aquatic products by graphite wet digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10(22): 7540-7545.
- [17] 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 standards-Limits of contaminant in food [S].
- [18] GB/T 5009.1-2003 食品卫生检验方法 理化部分 总则[S].
- GB/T 5009.1-2003 Methods of food hygienic analysis-Physical and chemical section-General principles [S].
- [19] GB/T 27404-2008 实验室质量控制规范 食品理化检测[S].
- GB/T 27404-2008 Criterion on quality control of laboratories-Chemical testing of food [S].

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介



李文廷, 硕士, 主管技师, 主要研究方向为食品和水质的质量与安全。

E-mail: lwt0883@qq.com



杨学芳, 硕士, 助理实验师, 主要研究方向为分子生物学与病理学。

E-mail: 413248144@qq.com

李旭, 硕士, 副主任医师, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: 87150479@qq.com