食品中重金属检测及样品前处理方法研究进展

宋逍冲, 庞金玲, 黄晓佳*

(厦门大学环境与生态学院, 滨海湿地生态系统教育部重点实验室, 厦门 361005)

摘 要: 重金属污染主要指由汞、镉、铅、铬等生物毒性显著的元素引起的污染,随食品进入人体后会导致 多种疾病。随着人们对食品安全的要求不断提高,食品中重金属污染问题受到更多的关注,各类食品中重金属 含量和形态的检测需求日益增加,发展便捷高效的重金属检测方法十分必要。本文综述了近年来受到广泛应 用的食品中重金属检测技术及样品前处理方法,重点介绍了检测技术中原子吸收光谱法、原子荧光光谱法、 电感耦合等离子体原子发射光谱法、电感耦合等离子体质谱法和高效液相色谱法的方法原理、应用实例和优 缺点。同时,对样品前处理方法中常用的消解技术和重金属富集技术进行了概述,并对目前的研究热点和未来 的发展方向进行了总结和展望,以期为各类食品中重金属检测技术的选择提供参考。

关键词: 食品; 重金属; 样品前处理; 消解; 富集

Research progress on the detection of heavy metals and sample preparation methods in food samples

SONG Xiao-Chong, PANG Jin-Ling, HUANG Xiao-Jia*

(Key Laboratory of the Ministry of Education for Costal and Wetland Ecosystem, College of the Environmental and Ecology, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

ABSTRACT: Heavy metal pollution mainly refers to the pollution caused by mercury, cadmium, lead, chromium and other biologically toxic elements, which can cause various diseases when food enters the human body. With the continuous improvement of people's requirements for food safety, the problem of heavy metal pollution in food has received more and more attention, and The demand for detection of heavy metal content and form in various types of food is increasing. It is necessary to develop convenient and efficient heavy metal detection methods. This paper reviewed the detection techniques and sample preparation methods of heavy metals in food that have been widely used in recent years, and focused on method principles, application examples, advantages and disadvantages of the detection techniques including atomic absorption spectroscopy, atomic fluorescence spectroscopy, inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, inductively coupled plasma mass spectrometry and high performance liquid chromatography. Meanwhite, this paper reviewed the digestion technology and heavy metal enrichment technology commonly used in sample preparation methods summarized and prospected the current research hotspots and future development directions. To provide a reference for the selection of heavy metal detection technology in various foods and inspire the development of food sample pretreatment methods.

KEY WORDS: food; heavy metal; sample pretreatment; digestion; enrichment

基金项目: 国家自然科学基金项目(21976149, 21777133)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (21976149, 21777133)

^{*}通讯作者:黄晓佳,教授,主要研究方向为样品前处理。E-mail: hxj@xmu.edu.cn

^{*}Corresponding author: HUANG Xiao-Jia, Professor, College of the Environment & Ecology, Xiamen University, Xiang'an South Road, Xiamen 361102, China. E-mail: hxj@xmu.edu.cn

1 引 言

随着社会经济的飞速发展和人民生活水平的日益提高,食品安全问题受到了更多的关注并成为当前社会的热点问题。重金属污染是影响食品安全的一个突出问题,因为重金属元素可以通过空气、土壤、水体等途径赋存于动植物体内,并在食物链传递中不断富集进入各类食品中,最终对人体健康造成严重的危害^[1]。

食品中的重金属污染主要是指由汞、镉、铅、铬等生物毒性显著的重金属元素引起的污染^[2]。在日本发生的水 俣病和痛痛病就是由于食品受到汞和镉的污染而导致的疾病。铅的过度摄入会影响儿童神经系统发育,损害儿童智商^[3]。铬的形态会影响其毒性,其中三价铬是人体必需的 微量元素,而六价铬则属于吸入性的有毒物质,摄入受铬 污染的食物则会引起胃部不适、溃疡、抽搐、肾脏和肝脏 损害等问题^[4]。为此,我国食品药品监督管理总局和国际 食品法典委员会(codex alimentarius commission, CAC)均对 各种食品中重金属含量做出了严格限定,比如我国食品安 全国家标准规定肉制品中的铅含量不得超过 0.5 mg/kg^[5]。 为了保证食品安全,发展准确高效检测食品中重金属含量 的方法至关重要。本文对目前食品中常见的重金属检测方 法及样品前处理技术进行了概述,以期对食品中重金属检 测和样品前处理的发展提供参考。

2 食品中重金属检测方法

2.1 原子吸收光谱法

原子吸收光谱法(atomic absorption spectrometry, AAS) 是基于气态的基态原子对特征波长光的吸收,根据吸光度 和待测元素浓度的关系做标准曲线,从而进行定量分析的 方法。AAS 法主要包括火焰原子吸收光谱法(flame atomic absorption spectrometry, FAAS)、石墨炉原子光谱吸收法 (graphite furnace atomic absorption spectrometry, GFAAS)、 氢化物原子吸收光谱法(hydride generation atomic absorption spectrometry, HGAAS)和冷原子吸收光谱法(cold vapor atomic absorption spectrometry, CVAAS),其中 CVAAS 法仅适用于汞元素的检测^[6]。原子吸收光谱法选择 性高、分析精度好、分析速度快,是国家标准中多种金属 元素常用的测定方法。

陈江等^[7]建立了一种直接测定酱油中铅的 GFAAS 法, 该方法以硝酸钯为基体改进剂,消除了酱油中高盐基体的 干扰,省去了消解和萃取的样品前处理步骤,得到的检出 限为 0.03 mg/L,加标回收率为 94%~104%,具有良好的准 确度和精确度,为酱油样品中铅的快速测定提供了参考。 Hamida 等^[8]利用 AAS 法对沙丁鱼肌肉中的微量重金属元 素进行了测定,其中 FAAS 法用于定量分析锌和铜, GFAAS 法用于定量分析铅和镉,实验结果表明所测沙丁 鱼肌肉中的重金属含量明显低于可食用鱼类的规定限值。 Silva等^[9]在监测亚马逊河流域的商业鱼类体内不同部位的 汞含量时采用了 CVAAS 法,分别对鱼样品的肌肉、肝脏 和鳃中的汞浓度进行了评估,研究结果对渔业生产和人类 汞污染的风险提供了新的思路和方向。蒋小良等^[10]采用 HGAAS 法测定了大米中的铅含量,结果表明在 0~40 µg/L 范围内线性良好,检测灵敏度高,该方法适合对大米样品 中的铅进行批量测定。

虽然 AAS 法被广泛应用于食品中多种重金属元素的 测定,但是该方法仍存在一些缺点,如不能同时测定多种 元素、在测定某些特殊元素时灵敏度不够以及只能测定元 素总量而无法进行形态分析。将 AAS 法与其他检测手段联 用,如高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)、气相色谱法(gas chromatography, GC)、电感耦合等离子体发射-质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)及毛细管电泳法等,可 进一步扩大食品中重金属检测的应用领域^[11]。

2.2 原子荧光光谱法

原子荧光光谱法(atomic fluorescence spectrometry, AFS)是介于原子发射光谱和原子吸收光谱之间的光谱分 析技术^[12],其原理是通过测量基态原子被特定辐射激发至 高能态后产生的特征波长的荧光强度,以此来定量分析待 测元素的含量。AFS 灵敏度高、测量线性范围宽,被广泛 地应用于超痕量金属元素的测定。

张艳等^[13]曾采用微波消解法对样品进行预处理,然 后以氢化物发生 AFS 法测定了食用玫瑰中砷、铅、汞 3 种 重金属元素的含量,3 种重金属的检出限分别为 0.0053、 0.0227 和 0.0079 μg/L,并且方法的精密度和准确度均能满 足食用玫瑰中砷、铅、汞元素的检测要求。汞在虾、蟹类 海鲜中残留含量较高^[14],因此,梅婵等^[15]建立了一种利用 AFS 法测定小龙虾中汞浓度的分析方法,测得结果低于国 家规定的水产品中汞的含量,加标回收率平均值为 98.8%, 该方法重现性好,灵敏度高,为测定水产品中汞元素提供 了可行的方法。韩萍等^[16]采用微波消解-双道 AFS 法对蔬 菜中的汞进行定量分析,检出限为 0.005 mg/kg,结果令人 满意,可用于蔬菜中的汞在实验室中的常规检测。

AFS 法的检测灵敏度高于 AAS 法,且能够同时测定 多种元素,是国标中测定食品中砷、汞等元素的首选方法。 但是 AFS 仅适用于能够产生荧光的十几种元素^[17],应用范 围有限,且对于复杂基体样品的测定,AFS 易受到干扰而 影响检测结果的准确性。

2.3 电感耦合等离子体原子发射光谱法

电感耦合等离子体原子发射光谱法 (inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, ICP-AES)是

以 ICP 作为激发光源,将样品气溶胶分解成激发态的离子 和原子状态,利用其回到基态时发射出的特征谱线进行元 素的定量分析。

Veronica 等^[18]利用 ICP-AES 测定了金矿区附近生长 的水果、蔬菜和农作物中铅、镉、锌、镍的浓度,结果显 示这些食品中的重金属含量远高于限定值, 表明食品中的 重金属含量受到采矿活动的影响。岳晓君等^[19]采用石墨消 解前处理技术,结合 ICP-AES 对黄桃罐头和甜面酱中铁、 锰、铜、锌、铝的含量进行了测定,回收率在 86.2%~105%, 精密度为 2.58%~8.92%, 该方法简便快捷, 测定结果准确。 吴婕等^[20]以龟苓膏为实验材料,将龟苓膏干灰化处理后, 利用 ICP-AES 测定了样品中镉、铬和锌的含量,方法的加 标回收率为93.9%~105.1%,相对标准偏差为0.85%~3.03%. 准确度和精确度高,能满足龟苓膏中镉、铬和锌的测定。 陆渤翰等^[21]建立了测定面制品中铝、镉、铅的树脂富集 -ICP-AES 法,该研究使用酸消解法处理样品,以 D113 型 树脂为吸附剂,并对富集条件进行了优化,利用 ICP-AES 法对 3 种金属元素进行测定,检出限分别为 0.0032、 0.0009、0.0074 mg/L, 方法灵敏度高, 检测速度快, 为面制 品中金属元素的测定提供了一定的参考。

ICP-AES 被广泛应用于地质、环境、冶金领域,具有 灵敏度高,精密度好,可以同时测定多种元素的优点。但 仍存在一些不足,包括设备昂贵、运行费用高,以及光谱 干扰信号会影响实验的准确度。

2.4 电感耦合等离子体质谱法

ICP-MS 是以离子体为离子源,样品在被电离和激发 后在质谱仪中按照质荷比分离,根据质谱结果对元素的种 类和含量进行定性和定量分析的方法。ICP-MS 法可以对 除汞以外的大多数重金属元素进行测定^[13],该方法没有光 谱和基底的干扰^[22],准确度高、检出限低,且能够在短时 间内完成上百种元素的测定,是痕量超痕量元素分析的首 选方法。

目前使用有较多研究利用 ICP-MS 对食品中重金属 进行检测。如欧朝接等^[23]建立了同时测定稻谷中铬、镍、 铜、砷、镉、铅元素含量的微波消解-ICP-MS 法,各元素 测定结果的相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)在 0.2%~0.61%之间,加标回收率为 92.8%~108%, 测定结果与标准值一致,适合用于稻谷中重金属元素的 批量检测。明剑辉等^[24]采用微波消解-ICP-MS 法测定了 水产品中的铝、砷、铜、镉、铬、铅、镍元素,测定结果在 参考值范围内,各金属元素的检出限为 0.0001~0.0374 µg/L, 该方法具有操作简便、检测速度快、灵敏度和精密度高的 优点。Cui 等^[25]利用 ICP-MS 法对植物性食品中的多种元 素(钾、钙、镁、铁、锌、铜、砷、铅和铬等)进行了检测, 各元素的回收率在 93%~106%之间,精密度在 0.3%~8.6% 之间,该研究实现了对样品中主要元素和痕量元素的同 时进行分析。

ICP-MS 不仅可以实现对多种金属元素同时进行准确 快速的分析,而且还能够得到各元素在食物中的存在状态, 有效地识别有毒重金属的元素形态^[22],已广泛应用于批量 食品中金属元素的检测。ICP-MS 的不足之处在于其设备 昂贵,仪器运行和围护成本较高,在实际应用中受到一些 限制。

2.5 高效液相色谱法

HPLC 结合紫外检测器(ultraviolet, UV)是一种高效的 重金属检测方法,由于重金属离子本身并不具有紫外吸收, 因此需要在检测前对其进行衍生化^[26],即重金属与显色剂 发生络合反应,生成有色分子团,利用紫外吸收强度大小 与金属离子浓度成正比的关系进行测定。络合剂的选择是 影响检测结果的重要因素,目前常用的络合剂包括吡咯烷 二硫代氨基甲酸酯(pyrrolidine dithiocarbamate, PDC)、4-(2-吡啶偶氮)间苯二酚(4-(2-pyridylazo) resorcinol, PAR)、1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚(1-(2-pyridylazo)-2-naphthol, PAN)、二乙 基二硫代氨基甲酸钠 (sodium diethyldithiocarbamate, DDTC)、二乙基二硫代磷酸铵 (ammonium diethyldithiophosphate, DDTP)和双硫腙。

Dong 等^[27]建立了一种对海洋产品中的痕量汞进行形态分析的 HPLC-UV 方法,研究采用 PDC 作为络合剂,对 汞离子、甲基汞、乙基汞和苯基汞进行了有效的鉴别和测定,检出限为 10~25 ng/g,该方法高效经济、灵敏度高,能够满足海洋产品中不同形态汞的测定。Xing 等^[28]以 PAR 为络合剂,利用 HPLC-UV 对市售两种品牌矿泉水中 的多种重金属离子(铅、铜、锌、镍、钴、锰)同时进行检 测,在 1~1000 ng/mL 范围内线性良好,为饮料中重金属 的检测提供了可行的方法。为了避免复杂的柱前衍生过 程,卢玉曦等^[29]开发了在线衍生 HPLC-UV 同时测定酱 油中铅和镍含量的方法,实验以 DDTC 为络合剂,甲醇-水-络合剂(63.5: 35: 1.5, V:V:V)为流动相进行检测,铅和 镍在 0.5~50 μg/mL 范围内线性良好,样品加标回收率为 88.1%~91.8%,该方法操作简单、准确度好,可应用于酱 油中重金属离子的测定。

与其他检测方法相比, HPLC-UV 在检测时需要对金 属离子进行衍生化,因此在实验过程上略显复杂,该方法 的优点在于设备简单、成本低、灵敏度高。

3 重金属检测的样品前处理方法

食品中重金属元素分析过程包括样品前处理和仪器 检测分析两部分,其中样品前处理的时间约占整个分析过 程的 2/3,是样品分析过程中的重要环节。食品基质复杂且 重金属含量较低,在检测前需要进行样品净化和富集的前 处理过程,其中样品净化常用的是消解法,包括干灰化 法、湿消解法和微波消解法;目标物富集的常用方法是萃 取法,目前应用较多的萃取法主要为浊点萃取、液相微萃 取、固相萃取和固相微萃取。

3.1 样品消解技术

3.1.1 干灰化法

干灰化法^[30,31]通过马弗炉高温灼烧破坏分解样品中 的有机物,剩余灰分即为无机盐,用酸溶解后可作为待测 溶液用于后续测定。此方法可用于分析铜、铁、锰、锌、 铬等多数金属元素的含量,能够处理较大样品量,操作比 较简单。缺点是不适用于汞、铅、镉等易挥发损失的元素, 且所需灰化时间长,高温会造成坩埚损失而引入杂质。

陈新焕等^[32]采用干灰化法处理茶叶样品,结合 FAAS 法测定茶叶中的铅含量,并对灰化时间、灰化温度等条件 进行了优化,测得硝酸和盐酸为溶解介质的绿茶样品回收 率分别为 101.2%和 98.8%。该方法充分考虑到铅在灰化时 易损失,通过优化灰化温度和时间,确保测定结果的准确 性,为干灰化法在测定食品中易挥发元素的消解过程提供 了有用的参考。

3.1.2 湿消解法

湿消解法^[33]是指用强酸或强氧化剂溶液将样品中的 有机物质完全分解氧化,使待测组分转化为可测定的形态, 常用的强酸和氧化剂包括浓硝酸、浓硫酸、高锰酸钾等,日 常测定中经常选择 2 种或 2 种以上强酸和氧化剂联合使用 的酸体系,以实现快速平稳消解样品。湿消解法具有设备 简单、应用范围广、可大批量处理样品的优点,但使用强 酸和氧化剂容易产生危险且污染环境,消解过程耗时长。

唐光花等^[34]利用浓硝酸对菜籽油样品进行消解处理, 以 FAAS 法测定菜籽油中 6 种重金属元素的含量,湿消解 法测得各元素的加标回收率在 99.9%~108%之间,干灰化 法测得的加标回收率为 81.9%~107%,湿法消解明显优于 干灰化法。黄滟斌^[35]采用硝酸-高氯酸的混合酸体系湿消解 法检测大米样品中的铅元素,同时与干灰化法和微波消解 法对测定的影响进行了对比,湿消解法能够处理的样品量 最大,且经济成本低,从实验简便的角度考虑,湿消解法 要优于其他消解法。

3.1.3 微波消解法

微波消解法是利用微波加热密闭容器中的消解液和 样品使待测组分快速加热并分解的样品前处理方法。郭楠 楠等^[36]研究了不同样品前处理技术对香菇中重金属元素 含量测定的影响,实验分别采用了微波消解法、湿消解法、 高压消解法和干灰化法对干香菇样品进行消解处理,然后 使用 GFAAS 法测定样品中铬、铅、镉金属元素的含量,使 用微波消解后测得的 3 种元素的回收率均优于其它消解法 得到的回收率,该方法适用于香菇及同类食用菌的样品前 处理。汪桃花等^[37]采用微波消解法处理紫菜样品,结合 GFAAS 法检测了紫菜中的镉元素含量,实验结果表明,相 对标准偏差为1.13%,加标回收率为95.0%~107%,该方法 酸溶剂使用量少,简单快速,测定结果准确。

微波消解法处理样品分解速度快,处理效率高,由于 容器的密闭性强,挥发性重金属元素损失小,且试剂消耗 少、污染小、空白值低,该方法在样品消解技术领域得到 了快速发展,已广泛应用于食品的前处理过程。微波消解 法的缺点在于所需成本高、处理量小、对待测样品的均匀 性要求较高。

3.2 样品分离富集技术

3.2.1 浊点萃取

浊点萃取(cloud point extraction, CPE)是一种基于表 面活性剂的溶解性和浊点现象实现目标物分离和富集的新 型液相萃取技术^[38],具有绿色、安全、适用性广的优势。 浊点萃取法先使用配体与金属离子生成疏水性络合物,然 后利用表面活性剂富集所生成的重金属络合物来实现重金 属的分离与富集,并且 CPE 法也可使重金属与复杂的样品 提取液分离,降低了样品基体的干扰。Miura^[39]最早将其用 于金属离子的测定,影响 CPE 效率的原因一般包括表面活 性剂的性质、络合剂的选择、平衡温度和平衡时间等。

马慧雪[40]采用双浊点萃取法富集果蔬中的铜、铬、镍、 铅、钴、镉 6 种重金属元素,并结合 ICP-AES 进行测定,实 验考察了4种络合剂对萃取率的影响,最终选择了双硫腙 作为6种重金属元素的共同络合剂。在优化条件下,铜、 铅、钴 3 种元素的富集倍数为 20 倍左右, 加标回收率在 80%以上, 而对铬、镉、镍的富集倍数为 10~13 倍, 加标回 收率仅在 50%左右,该研究实现了同时对果蔬中多种重金 属进行分离富集。杨方文等^[41]建立了一种以 TritonX-114 为表面活性剂、DDTC 为络合剂的 CPE-FAAS 法检测荔枝 和桂圆肉中铜含量的方法。在最优条件下, 测得铜的检出 限为 0.8 µg/L, 该方法的灵敏度是传统的 FAAS 法检测的 28 倍,相对标准偏差为 2.8%,方法准确度高、检出限低, 可为果肉中铜的测定提供一定的参考。虽然目前 CPE 应用 较多, 但由于 CPE 是基于金属络合物的疏水作用, 因此任 何疏水性的物质都可能被表面活性剂相萃取,从而对目标 物的检测造成干扰。

3.2.2 液相微萃取

液相微萃取(liquid phase microextration, LPME)是一 种采用微量萃取剂将复杂样品中的目标分析物分离并富集 的一种样品前处理技术,该技术是在液相萃取的基础上提 出的^[42,43],克服了传统液相萃取有机溶剂消耗大、过程繁 琐的弊端,富集时只需要微升级的有机萃取溶剂^[44],具有 成本低、环境友好、富集倍数高等优点。根据萃取模式和 装置的区别,LPME 可分为单滴微萃取、中空纤维膜液相微 萃取和分散液微萃取等方法,已在食品^[45,46]、环境^[47]污染 物测定的样品前处理领域得到广泛应用。 Fasihi 等^[48]以氯化胆碱-苯酚作为萃取溶剂, PAN 为络 合剂与三价铬形成金属络合物,通过对络合剂用量、萃取 剂体积、萃取时间等条件进行优化,利用 LPME 结合 FAAS 法对铬进行形态分析,并成功应用于蘑菇和大豆样品中铬 的测定,加标回收率在 92%~98.5%之间。该方法分析时间 短、操作简便、绿色环保,在食品铬的分析和测定中占有 一定优势。利健文等^[49]采用超声辅助离子液体分散液液微 萃取结合 GFAAS 法对大米和白兰地样品中的铅、镉浓度 进行了测定,实验中选择 1-丁基 3-甲基咪唑六氟磷酸盐为 萃取剂,DDTP 为络合剂,测得 2 种元素的回收率在 95.2%~102%,相对标准偏差小于 4.0%,并将该方法成功 应用于洋葱、土豆、小麦、面粉等食品中铅、镉的测定。 但是由于液相微萃取存在微滴不稳定的缺点,因此重现性 不好,对操作的要求也比较高,并且该方法的萃取效率也 不够理想,因此在实际应用中仍有很大改进空间。

3.2.3 固相萃取

固相萃取(solid phase extraction, SPE)的基本原理是通 过吸附剂与样品溶液的接触吸附目标物,再使用溶剂洗脱, 即可将目标物分离富集在洗脱液中。吸附材料是 SPE 的核 心,常用的吸附剂包括螯合树脂、活性炭、印迹材料和纳 米材料等^[50],通过将硫基、氨基、羧基等特定的功能基团 修饰到吸附材料上,可以实现对各类样品中金属离子的分 离富集。

马兴等^[51]开发了一种 SPE 结合 GFAAS 法测定腌制品 中铅的方法,实验采用螯合树脂作为吸附剂对样品溶液进 行固相萃取,检出限为0.01 mg/kg,相对标准偏差为2.6%。 该方法大大降低了腌制品中高盐分基体的干扰,准确度 高、重现性好,实现了对腌制品中铅离子有效的分离富集。 同样是为了使含盐样品中高盐基体与目标物分离, 炼晓璐 等^[52]通过亚氨基二乙酸型固相萃取柱结合石墨炉原子吸 收分光光度计测定方便面调料中的铅,结果表明在 0~ 50 µg/L 范围内线性关系良好, 回收率为 90.9%~97.8%, 该 方法能够准确、快速地测定方便面调料中的铅。纳米材料由 于其较大的比表面积和表面活性被广泛应用于固相萃取中, 王露等^[53]自制了四氧化三锰纳米粒子作为萃取剂,分离富 集了土豆和生菜样品中的铅和铜,用于后续的 ICP-MS 测 定,铅和铜的检出限分别为 4 ng/L 和 8 ng/L,方法稳定性 好、检出限低,适用于蔬菜样品中铅和铜的测定。固态样品 在进行固相萃取前,均需先制备成液态,且一般需要过滤后 才能进行固相萃取,这个过程会造成目标物的损失。

3.2.4 固相微萃取

固相微萃取(solid phase micro-extraction, SPME)是在 SPE 的基础上发展而来的新型样品前处理技术,集萃取、 富集、解析于一体,并具有简单、快速、环境友好、易于 与分析仪器在线联用等优点。近年来发展的 SPME 模式包 括纤维式固相微萃取^[54]、管内固相微萃取^[55]、磁分散固相 微萃取^[56]、针尖微萃取^[57]。该技术自商品化以来取得了快速的发展,广泛地应用于环境、食品和医学分析等领域。

由于商品化的 SPME 萃取头往往价格比较昂贵,并且 使用寿命也有限,因此目前出现了诸多可用于重金属检测 的新型 SPME 涂层材料。Lin 等^[58]以多孔碳为吸附剂,通 过纤维固相微萃取富集大米样品中的汞元素,结合 GC-介 质阻挡放电-光学发射光谱法进行汞形态的分析。实验制得 的 SPME 纤维可以同时对汞离子、甲基汞和乙基汞进行有 效的富集,测得 3 种汞的检出限分别为 0.5、0.75 和 1.0 µg/kg, 加标回收率为 90%~105%, 该方法具有稳定可 靠、检出限低、效率高等优点。本研究小组采用共沉淀 法制备得到Fe₃O₄磁性材料,然后利用烯丙基硫脲和乙二 醇二甲基丙烯酸酯进行表面修饰,聚合得到含有硫脲和 氨基官能团的磁性纳米材料,可与重金属发生络合作用, 从而实现对重金属的萃取^[59]。使用石墨炉 AAS 对解吸液 中的重金属进行检测,研究结果表明,所建方法在豆类 中的检测限为 1.08~1.51 µg/kg, 加标回收率为 82.2%~ 118%、重复性良好。

目前可以利用管内固相微萃取可与仪器联用的优势, 实现多种重金属离子的同时在线自动化富集与检测。本研 究小组开发了一种利用磁增强管内固相微萃取技术富集金 属络合物的方法,采用 HPLC 结合二极管阵列检测器 (diode array detector, DAD)对海鲜样品中的铜、钴、汞进行 了检测^[60](见图 1),并且磁增强技术与管内固相微萃取技 术相结合可进一步提高目标物的富集效率,所开发方法中 目标物的检出限在 2.2~16 μg/kg 之间,远低于我国规定的 限量标准,说明该方法可以满足分析的要求。

本文归纳了目前重金属检测中常用的样品前处理方 法,同时对各自优缺点也进行总结,见表1。

4 结 论

重金属污染严重危害人体健康,食品中重金属检测 技术的发展和检测体系的完善日益受到人们的关注,本文 综述了目前应用较为广泛的重金属检测方法及样品前处理 技术。重金属检测设备和方法都在不断更新以满足更多的 需求,如从 AAS 法的单元素分析到 AFS 法的多元素同时 分析,再到 ICP-MS 法的元素形态分析,检测技术已经比 较成熟,未来会向更加快捷、灵敏和现场检测的方向发展。 样品前处理中的消解方法也发展较为成熟,其中微波消解 法因处理样品速度快、效率高、损失小、污染少的特点在 食品前处理领域占有明显优势;重金属的分离富集技术是 重金属检测中至关重要的一环,目前还处于不断地探索和 发展中,高效和高选择性吸附材料的制备和发展可与分析 仪器联用,实现不同种类和不同形态元素的同时在线自动 化萃取技术是今后研究的热点。



图 1 磁增强管内固相微萃取技术与 HPLC-DAD 联用同时在线检测铜、钴、汞

Fig.1 Simultaneous on-line determination of Cu²⁺, Co²⁺ and Hg²⁺ by magnetic enhanced in-tube solid-phase microextraction and HPLC-DAD

Table 1 Advantages and disadvantages of sample pretreatment methods in heavy metal detection			
样品前处理	方法	优点	缺点
消解技术	干灰化法	可处理样品量大,操作简单	不适用于易挥发的元素,耗时长,易引入 杂质
	湿消解法	设备简单,应用范围广,可大批量处理样品	需使用强酸和氧化剂, 较危险且污染环 境, 耗时长
	微波消解法	速度快,效率高,可用于挥发性重金属,且试剂消耗少, 污染小,空白值低	成本高,处理量小,对待测样品的均匀性 要求较高
萃取技术	浊点萃取	绿色,安全,适用性广,样品基体干扰小	选择性差
	液相微萃取	成本低,环境友好,富集倍数高	重现性不好, 萃取效率低, 操作要求高
	固相萃取	吸附材料多样, 操作简便, 富集倍数高, 环境友好	固态样品需制成液体,步骤繁琐,且会造 成目标物损失
	固相微萃取	简单, 快速, 环境友好, 易于与分析仪器联用	价格昂贵,使用寿命短

表 1 重金属检测中样品前处理方法的优缺点

参考文献

- 刘静,李树先,朱江,等. 浅谈几种重金属元素对人体的危害及其预防 措施[J]. 中国资源综合利用, 2018, 36(3): 182–184.
 Liu J, Li SX, Zhu J, *et al.* Discussion on the harm to human body by several kinds of heavy metal elements and preventive measures [J]. Chin Resour Compr Util, 2018, 36(3): 182–184.
 邹敏,段建坤,周毅,等. 食品中重金属检测及样品前处理方法综述
- [J] 印代食品, 2019, (6): 167–171.
 Zou M, Duan JK, Zhou Y, *et al.* Review of detection of heavy metal and sample pretreatment methods in food [J]. Mod Food, 2019, (6): 167–171.
- [3] 杨婷,张夏兰,丁晓雯.元素形态对食品安全影响的研究进展[J].食品与发酵工业,2018,44(10):295-303.

Yang T, Zhang XL, Ding XW. Advances studies of element formation impact on food safety [J]. Food Ferment Ind, 2018, 44(10): 295–303.

- [4] Agency for toxic substances and disease registry. Toxicological profile for chromium [R]. Atlanta, GA, U.S.: Dept of Health and Human Services, Public Health Service, 2000.
- [5] 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 standard–Limits for contaminants in food [S].
- [6] 刘为恺. 原子吸收光谱法在食品重金属检测中的应用[J]. 化工设计通讯, 2019, 45(12): 84, 131.

Liu WK. Application of atomic absorption spectrometry in food heavy metal detection [J]. Chem Eng Des Commun, 2019, 45(12): 84, 131.

- [7] 陈江, 孟卫锋, 任宽, 等. 石墨炉原子吸收光谱法直接测定酱油中的铅
 [J]. 现代食品, 2020, (1): 159–162.
 Chen J, Meng WF, Ren K, *et al.* Direct determination of lead in soy sauce by GFAAS [J]. Mod Food, 2020, (1): 159–162.
- [8] Hamida S, Hamida L, Ladjel AF, et al. Determination of cadmium, copper,

lead, and zinc in pilchard sardines from the bay of boumerdés by atomic absorption spectrometry [J]. Anal Lett, 2018, 51(16): 2499-2506.

- [9] Silva SF, Oliveira, DC, Pereira, JPG, et al. Seasonal variation of mercury in commercial fishes of the Amazon Triple Frontier, Western Amazon Basin [J]. Ecol Indic, 2019, 106: 105549.
- [10] 蒋小良, 胡佳文, 吴茵琪, 等. 微波消解-氢化物发生原子吸收光谱法 测定大米中铅[J]. 中国无机分析化学, 2014, 4(1): 1-4. Jiang XL, Hu JW, Wu YQ, *et al.* Determination of lead in rice by hydride generation-atomic absorption spectrometry with microwave digestion [J]. Chin J Inorg Anal Chem, 2014, 4(1): 1-4.
- [11] Lan AL, Trinh AD, Nguyen DT, et al. Speciation of arsenic in environmental samples of the Nha Trang Harbor, Vietnam, using HPLC coupled HG–AAS [J]. Bull Environ Contam Toxicol, 2011, 86(4): 415–418.
- [12] 赵意娜,孙飞燕. 食品中重金属元素检测方法研究进展[J]. 现代农业 科技, 2018, (1): 239–240.
 Zhao YN, Sun FY. Review on detection methods of heavy metal in food [J]. Mod Agric Sci Technol, 2018, (1): 239–240.
- [13] 张艳,王琦,陈也然,等. 微波消解--原子荧光光谱法测定云南食用玫瑰中重金属元素[J]. 食品研究与开发, 2019, 40(23): 185-190.
 Zhang Y, Wang Q, Chen YR, *et al.* Determination of heavy metal elements in Yunnan edible roses by microwave digestion-atomic fluorescence spectrometry [J]. Food Res Dev, 2019, 40(23): 185-190.
- [14] 杨美兰,林燕棠.大亚湾海洋生物重金属分析与评价[J]. 海洋环境科 学, 1990, (3): 41-47.
 Yang ML, Lin YT. Analysis and evaluation of heavy metals in marine organisms in Daya Bay [J]. Mar Environ Sci, 1990, (3): 41-47.
- [15] 梅婵,董耀,彭雪琦. 微波消解-原子荧光光谱法测定龙虾中的汞[J].
 现代食品,2019,(23):158-159,163.

Mei C, Dong Y, Peng XQ. Determination of mercury in crayfish by microwave digestion atomic fluorescence spectrometry [J]. Mod Food, 2019, (23): 158–159, 163.

[16] 韩萍. 微波消解--双道原子荧光光谱法测定蔬菜中的汞[J]. 南方农业,
 2018, 12(29): 120-121.

Han P. Determination of mercury in vegetables by microwave digestion-double-channel atomic fluorescence spectrometry [J]. S Chin Agric, 2018, 12(29): 120-121.

 [17] 王书言, 檀尊社, 张伟, 等. 浅谈农产品中重金属检测技术发展[J]. 河 南农业, 2009, (7): 39-40.
 Wang SY, Tan ZS, Zhang W, *et al.* Discussion on the development of

heavy metal detection technology in agricultural products [J]. Henan Agric, 2009, (7): 39–40.

- [18] Veronica N, Geoffrey K. Health risk implications of lead, cadmium, zinc, and nickel for consumers of food items in Migori Gold mines, Kenya [J]. J Geochem Explor, 2020, 209: 106430.
- [19] 岳晓君,王毅,刘子璇. 石墨消解—电感耦合等离子体发射光谱法测 定食品中多元素[J]. 微量元素与健康研究, 2019, 36(2): 56–59.
 Yue XJ, Wang Y, Liu ZX. Graphite digestion–Inductively coupled plasma emission spectrometry for the determination of multi–elements in food [J].
 Stud Trace Elem Health, 2019, 36(2): 56–59.
- [20] 吴婕,李镇坤,朱海军,等. 电感耦合等离子体-原子发射光谱法测定 龟苓膏中镉、铬和锌的含量[J]. 现代食品, 2016, (20): 122-125.
 Wu J, Li ZK, Zhu HJ, *et al.* Determination of Cd, Cr and Zn in tortoise

herb Jelly by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry [J]. Mod Food, 2016, (20): 122–125.

- [21] 陆渤翰, 李庆乐, 朱薪宇, 等. D113 树脂富集-电感耦合等离子体原子 发射光谱法测定面制品中铝、镉、铅[J]. 化工时刊, 2019, 33(5): 10–13.
 Lu BH, Li QY, Zhu XY, *et al.* Determination of Al, Cd and Pb in flour products by ICP-OES with D113 resin enrichment [J]. Chem Ind Times, 2019, 33(5): 10–13.
- [22] 宋鉴达,朱传翔,杜金凤,等. 电感耦合等离子体技术在食品检验检测中的应用研究[J]. 现代食品, 2019, (21): 184–186.
 Song JD, Zhu CX, Du JF, *et al.* Study on the application of inductively coupled plasma technology in food inspection [J]. Mod Food, 2019, (21): 184–186.
- [23] 欧朝接,吴琼婧,韦东,等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS)法测定稻谷中铬、镍、铜、砷、镉、铅的含量[J]. 中国无机 分析化学, 2019, 9(2): 5-8.
 Ou CJ, Wu QJ, Wei D, *et al.* Determination of chromium, nickel, copper,

arsenic, cadmium and Lead in rice by ICP–MS with microwave digestion [J]. Chin J Inorg Anal Chem, 2019, 9(2): 5–8.

[24] 明剑辉,李致明, 欧映红,等. 电感耦合等离子体质谱同时检测水产品 中多种金属元素含量方法研究[J]. 实用医技杂志, 2019, 26(11): 1417-1418.

Ming JH, Li ZM, Ou YH, *et al.* Research on simultaneous detection of various metal elements in aquatic products by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. J Pract Med Technol, 2019, 26(11): 1417–1418.

- [25] Cui H, Guo W, Jin LL, et al. Elemental screening of plant-based foods by slurry nebulization ICP-MS [J]. J Anal At Spectrom, 2020, 35(3): 592–599.
- [26] 黄安香, 姬宁, 杨震, 等. 食品中重金属的检测技术应用进展[J]. 应用 化工, 2016, 45(9): 1777-1780.

Huang AX, Ji N, Yang X, *et al.* Application progress detection method analysis of the heavy metal in the foodstuff [J]. Appl Chem Ind, 2016, 45(9): 1777–1780.

- [27] Dong LM, Yan XP, Li Y, et al. On-line coupling of flow injection displacement sorption preconcentration to high-performance liquid chromatography for speciation analysis of mercury in seafood [J]. J Chromatogr A, 2004, 1036: 119–125.
- [28] Xing GW, Sardara MR, Lin BX, et al. Analysis of trace metals in water samples using NOBIAS chelate resins by HPLC and ICP–MS [J]. Talanta, 2019, 204: 50–56.
- [29] 卢玉曦, 张立红, 唐丽丽, 等. 在线衍生高效液相色谱法测定酱油中 Pb²⁺和 Ni²⁺的含量[J]. 分析测试学报, 2017, 36(3): 418–421.
 Lu YX, Zhang LH, Tang LL, *et al.* Determination of Pb²⁺ and Ni²⁺ in Soy Sauce by Online Derivation with High Performance Liquid Chromatography [J]. J Instrum Anal, 2017, 36(3): 418–421.
- [30] Ramautar R, Somsen GW, De Jong GJ. Recent developments in coupled SPE-CE [J]. Electrophoporesis, 2010, 31: 44–54.
- [31] 安身景,刘虹,刘晓东,等.双环己酮草酰二腙光度法测定合金中高含量铜[J]. 冶金分析, 2013, 33(1): 50–53.
 An SJ, Liu H, Liu XD, *et al.* Determination of high content copper in alloys by bis–cycloheanone oxalydihydrazone spectrophotometric method [J]. Metall Anal, 2013, 33(1): 50–53.
- [32] 陈新焕,肖家勇,易征璇,等.干灰化法前处理测定茶叶中铅的影响因素[J].光谱实验室,2012,29(5):2685-2688.

Chen XH, Xiao JY, Yi ZX, *et al.* Effect factors of determination of lead in tea with dry ashing method [J]. Chin J Spectrosc Lab, 2012, 29(5): 2685–2688.

- [33] Wu XZ, Luo LL, Chen ZY, et al. Syntheses, characterization and adsorption properties for Pb²⁺ of silica–gel functionalized by dendrimer–like polyamidoamine and 5–sulfosalicylic acid [J]. Appl Surf Sci, 2016, 364: 86–95.
- [34] 唐光花,李娥,刘崇梅,等.两种前处理方法测定菜籽油中6种金属元素含量的比较[J].大理学院学报,2015,14(4):60-62.
 Tang GH, Li E, Liu CM, *et al.* Comparison of two pretreatment methods for determination of the content of 6 metal elements in rapeseed oil [J]. J Dali Univ, 2015, 14(4): 60-62.
- [35] 黄滟斌. 大米镉检测中消解方法的选择[J]. 现代食品, 2017, (1): 126–128.
 Huang JB. Selection of digestion method for cadmium detection in rice [J]. Mod Food, 2017, (1): 126–128.
- [36] 郭楠楠,陈金真.不同前处理技术对测定香菇中重金属含量的影响[J]. 食品科技, 2017, 42(12): 303–307.
 Guo NN, Chen JZ. Effect on determination of heavy metal content in dried lentinus edodes of different pretreatment methods [J]. Food Sci Technol, 2017, 42(12): 303–307.
- [37] 汪桃花,代真真,崔健,等. 微波消解-石墨炉原子吸收法测试紫菜中 铅含量方法的优化[J]. 化工管理, 2018, (29): 228-229.
 Wang TH, Dai ZZ, Cui J, *et al.* Optimization of measurement of lead in laver by microwave digestion-GFASS [J]. Chem Enterp Manag, 2018, (29): 228-229.
- [38] 杨艳红,姜兆兴,赵敏. 浊点萃取技术-原子光谱法在食品中金属元素 检测中的应用[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(5): 1331–1339.
 Yang YH, Jiang ZX, Zhao M. Application of cloud point extraction-flame atomic absorption spectroscopy on determination of metal elements in food [J]. J Food Saf Qual, 2014, 5(5): 1331–1339.
- [39] Miura J, Ishii H, Wantanabe H. Extraction and separation of nickel chelate of 1–(2–thiazolylazo)–2–naphthol in nonionic surfactant solution [J]. Bunseki Kagaku, 1976, 25(11): 808–809.
- [40] 马慧雪. 果蔬中六种重金属检测方法的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2013.

Ma HX. Determination methods of six heavy metals in fruits and vegetables [D]. Changsha: Central South University, 2013.

- [41] 杨方文,王洪波,张波. 浊点萃取--火焰原子吸收光谱法测定荔枝和桂圆肉中痕量铜[J]. 化学研究与应用, 2011, 23(7): 951-954.
 Yang FW, Wang HB, Zhang B. Determiantion of trace copper(II) in itchi and longan by cloub point extraction-flame atomic absorption spectrometry [J]. Chem Res Appl, 2011, 23(7): 951-954.
- [42] Jeannot MA, Cantwell FF. Solvent microextraction into a single drop [J]. Anal Chem, 1996, 68(13): 2236–2240.
- [43] Liu HH, Dasgupta PK. Analytical chemistry in a drop. Solvent extraction in a microdrop [J]. Anal Chem, 1996, 68(11): 1817–1821.
- [44] Hashemi P, Rahimi A. A highly sensitive method for the determination of mercury using vapor generation gold wire microextraction and electrothermal atomic absorption spectrometry [J]. Spectrochim Acta, Part B, 2007, 62(4): 423–428.
- [45] Asensio-Ramos M, Ravelo-Perez Lidia M, Gonzalez-Curbelo MA, et al. Liquid phase microextraction applications in food analysis [J]. J

Chromatogr A, 2011, 1218(42): 7415-7437.

- [46] Abdulra'uf LB, Sirhan AY, Tan, GH. Recent developments and applications of liquid phase microextraction in fruits and vegetables analysis [J]. J Sep Sci, 2012, 35(24): 3540–3553.
- [47] Lee JY, Lee HK, Rasmussen KE, et al. Environmental and bioanalytical applications of hollow fiber membrane liquid–phase microextraction: A review [J]. Anal Chim Acta, 2008, 624(2): 253–268.
- [48] Fasihi M, Rajabi M, Barfi B, et al. Deep eutectic-based vortex-assisted/ ultrasound-assisted liquid-phase microextractions of chromium species [J]. J Iran Chem Soc, 2020, 17(7): 1705–1713.
- [49] 利健文,韦寿莲,刘永. 超声辅助离子液体分散液相微萃取石墨炉原子吸收光谱法测定食品中铅镉[J].中国食品添加剂,2018,(4): 196-200.

Li JW, Wei SL, Liu Y. The determination of cadmium and lead in food by ultrasound assisted ionic liquid–dispersive liquid phase microextraction combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. China Food Addit, 2018, (4): 196–200.

- [50] 石小飞,让蔚清. 固相萃取技术分离富集食品和环境水中铅的应用进展[J]. 理化检验(化学分册), 2013, 49(5): 622–627. Shi XF, Rang WQ. Recent progress of appplication of solid–phase extraction to separation and enrichment of lead in food and environmental water [J]. Phys Test Chem Anal, Part B, 2013, 49(5): 622–627.
- [51] 马兴,肖亚兵,赵婷,等.固相萃取-原子吸收法测定腌制品中的铅[J]. 食品研究与开发, 2018, 39(7): 149–153.
 Ma X, Xiao YB, Zhao T, *et al.* Determination of Pb in pickled products by AAS with solid-phase extraction [J]. Food Res Dev, 2018, 39(7): 149–153.
- [52] 炼晓璐, 柴刚,魏洪敏. 微波消解--固相萃取--原子吸收法测定方便面 调料中的铅[J]. 粮食科技与经济, 2018, 43(4): 39-41.
 Lian XL, Chai G, Wei HM. Determination of lead in instant noodle seasoning by microwave digestion-solid phase extraction-atomic absorption spectrometry [J]. Grain Sci Technol Econ, 2018, 43(4): 39-41.
- [53] 王露,徐瑞,王芹,等.自制四氧化三锰纳米粒子固相萃取-电感耦合等离子体质谱法测定蔬菜中铅和铜[J].理化检验(化学分册), 2018, 54(8):892-895.

Wang L, Xu R, Wang Q, *et al.* ICP–MS determination of lead and copper in vegetables with solid phase extraction of self made nanosized Mn₃O₄ [J]. Phys Test Chem Anal, Part B, 2018, 54(8): 892–895.

- [54] Arther C, Pawliszyn J. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers [J]. Anal Chem, 1990, 62(19): 2145–2148.
- [55] Mullett WM, Martin P, Pawliszyn J. In–Tube Molecularly Imprinted Polymer Solid–Phase Microextraction for the Selective Determination of Propranolol [J]. Anal Chem, 2001, 73(11): 2383–2389.
- [56] Eskandari H, Naderi–Darehshori A. Preparation of magnetite/poly (styrene–divinylbenzene) nanoparticles for selective enrichment– determination of fenitrothion in environmental and biological samples [J]. Anal Chim Acta, 2012, 743: 137–144.
- [57] Du T, Cheng J, Wu M, et al. An in situ immobilized pipette tip solid phase microextraction method based on molecularly imprinted polymer monolith for the selective determination of difenoconazole in tap water and grape juice [J]. J Chromatogr B, 2014, 951–952(1): 104–109.
- [58] Lin Y, Yang Y, Li Y, et al. Ultrasensitive speciation analysis of mercury in

rice by headspace solid phase microextraction using porous carbons and gas chromatography–dielectric barrier discharge optical emission spectrometry [J]. Environ Sci Technol, 2016, 50(5): 2468–2476.

- [59] Huang YF, Peng JH, Huang XJ. One-pot preparation of magnetic carbon adsorbent derived from pomelo peel for magnetic solid-phase extraction of pollutants in environmental waters [J]. Microchimica Acta, 2019, 186: 51–58.
- [60] Mei M, Pang JL, Huang XJ, et al. Magnetism-reinforced in-tube solid phase microextraction for the online determination of trace heavy metal ions in complex samples [J]. Anal Chim Acta, 2019, 1090: 82–90.

(责任编辑: 王 欣)





宋逍冲,硕士研究生,主要研究方向 为样品预处理。 E-mail: 1043324148@qq.com

黄晓佳,教授,主要研究方向为样品 预处理。 E-mail: hxj@xmu.edu.cn

修改声明

2020年11卷9期,页码为2739-2743,题目为辣椒制品中罗丹明B胶体金免疫层析法的建立,基金项目: 十三五"国家重点研发计划专项资助"(2018YFC1603402) Fund: Supported by the China National Key R & D Program during the 13th Five-year Plan Period (2018YFC1603402),应作者要求将基金项目改成:基金项目: 十 三五"国家重点研发计划专项资助"(2018YFC1603401-02) Fund: Supported by the China National Key R & D Program during the 13th Five-year Plan Period (2018YFC1603401-02),特此声明。