

分光光度法和电感耦合等离子体质谱法测定粉条中铝含量的结果比较

泮秋立, 孙潇慧, 张廷文, 毕会芳, 厉玉婷, 王 骏*

(山东省食品药品检验研究院, 山东省食品药品安全检测工程技术研究中心, 济南 250101)

摘要: 目的 对比分光光度法和电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)测定粉条中铝含量的结果差异。**方法** 选取5批次市售的粉条样品, 经微波消解进行前处理后, 分别采用分光光度法和 ICP-MS 法检测样品中的铝含量, 从方法的线性范围、检出限、定量限、精密度和回收率几个方面对2种方法进行比较分析。**结果** 2种方法均能有效测定粉条中的铝含量, ICP-MS 法的线性范围、检出限、精密度和回收率均优于分光光度法。**结论** 分光光度法作为国标检测方法, 可满足基层实验室日常检验工作的需要; ICP-MS 法更适用于大批量样品快速检测, 尤其是低含量和含量在最大残留限量值附近的样品检测。实验室可根据设备条件、具体任务量、客户需求等选择合适的检测方法。

关键词: 分光光度法; 电感耦合等离子体质谱法; 粉条; 铝

Comparison of the results of aluminum content in starch noodles by spectrophotometry and inductively coupled plasma mass spectrometry

PAN Qiu-Li, SUN Xiao-Hui, ZHANG Ting-Wen, BI Hui-Fang, LI Yu-Ting, WANG Jun*

(Shandong Research Center of Engineering and Technology for Safety Inspection of Food and Drug, Shandong Institute for Food and Drug Control, Jinan 250101, China)

ABSTRACT: Objective To compare the results of determination of aluminum content in starch noodles by spectrophotometry and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). **Methods** 5 batches of commercial starch noodles samples were selected. After microwave digestion and pretreatment, the aluminum content in the samples were detected by spectrophotometry and ICP-MS. The 2 kinds of methods were compared and analyzed from the aspects of linear range, detection limit, quantitation limit, precision and recovery rate of the methods. **Results** Both methods could be used for the effective determination of aluminum in starch noodles. The linear ranges, limits of detection, precision and recoveries of ICP-MS method were better than those of spectrophotometry. **Conclusion** Spectrophotometry, as a national standard detection method, can meet the needs of daily inspection work in grass-roots laboratories. ICP-MS is more suitable for rapid detection of large quantities of samples, especially those with low content and content near the maximum residue limit. Laboratories can choose appropriate testing methods according to equipment conditions, specific tasks and customer requirements.

KEY WORDS: spectrophotometry; inductively coupled plasma mass spectrometry; starch noodles; aluminium

*通信作者: 王骏, 研究员, 主要研究方向为食品检测、相关标准制定。E-mail: sdzjywj@163.com

*Corresponding author: WANG Jun, Professor, Shandong Institute for Food and Drug Control, No.2749 Xinluo Street, High-tech Zone, Jinan 250101, China. E-mail: sdzjywj@163.com

0 引言

粉条是以薯类、豆类、谷类等植物中的一种或几种制成的食用淀粉为原料,经和浆、成型等工艺加工制成的淀粉制品。粉条历史悠久,且工艺简单,全国各地均有生产,其价格低廉且烹饪过后口感爽滑极富弹性,深受广大群众喜爱。很多企业会在加工过程中添加明矾作为改良剂,明矾水解后变成氢氧化铝,氢氧化铝有很强的絮凝作用,能使粉条变得更有劲道^[1]。近几年抽检数据显示,粉条不合格的突出问题是铝的残留量超标^[2-3],严重阻碍了淀粉制品行业的健康发展。铝虽然是一种低毒元素,但有研究表明,食用铝含量高的食品,会损害人的中枢神经系统、诱发老年痴呆、引起骨质疏松、导致贫血、损害人体健康^[4-9]。现行标准 GB 2760—2014《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》中规定,粉条中铝的最大残留量(以干物质计)为 200 mg/kg。

目前我国食品中铝含量的检测主要依据为 GB 5009.182—2017《食品安全国家标准 食品中铝的测定》,其主要包括 4 种方法:分光光度法、电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)、电感耦合等离子体发射光谱法、石墨炉原子吸收光谱法。很多研究人员均对这 4 种方法有所研究和探讨^[10-15],在实际应用中,石墨炉原子吸收光谱法测定铝时,回收率不稳定,原子吸收光谱法测定铝时要求原子化温度极高,石墨管极易耗损,随测试次数增多,吸光值差值逐渐加大,不适宜测试批量样品^[16-17]。分光光度计相较于大型仪器来说价格低廉,绝大部分实验室都有检测资质。电感耦合等离子体质谱法操作简便,消解后可以直接测定,重复性和稳定性较好。因此,目前实验室常用的检测铝的方法为分光光度法和电感耦合等离子体质谱法^[18-20]。安永鹏等^[21]研究比较了 ICP-MS 和电感耦合等离子体-发射光谱法(inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy, ICP-OES)检测粉条中铝含量差异,有关对比分光光度法和 ICP-MS 测定粉条中铝含量的报道较少,本研究通过对比分光光度法和 ICP-MS 测定粉条中的铝含量,探讨 2 种检测方法的优缺点,以期为提高实验室检测粉条中铝残留量的准确性及批处理效率提供参考。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

MS204TS 电子天平(瑞士 Mettler Toledo 公司); FED240 恒温干燥箱(德国美墨尔特公司); EVO300 PC 紫外-可见分光光度计(美国热电公司); 7900 电感耦合等离子质谱仪(美国 Agilent 公司); Mars5 微波消解仪(美国 CEM 公司)。

5 批次市售粉条。

硝酸、盐酸、氨水、无水乙醇(优级纯)、TritonX-100、抗坏血酸(分析纯)(国药集团化学试剂有限公司); 铬天青 S、溴代十六烷基吡啶、对硝基苯酚(分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司); 乙二胺(分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司); 实验用水为超纯水(美国密理博); 内标溶液: 钪(Sc)溶液(100 mg/L, 美国 Agilent 公司); 使用前用 5% 的硝酸稀释为 0.5 mg/L; 铝(Al)标准溶液(1000 mg/L, 国家有色金属及电子材料分析测试中心); 未标注的试剂均为国药集团化学试剂有限公司生产的优级纯试剂。

1.2 样品前处理

样品均匀粉碎后,取约 30 g 置 85 °C 恒温干燥箱中干燥 4 h,冷却至室温后备用。准确称取 0.2~0.5 g(精确至 0.0001 g)于消解内罐中,加入 10 mL 硝酸,盖上内盖,旋紧外盖,具体消解参数见表 1。等样品消解完全并冷却后取出,缓缓打开罐盖进行排气,然后将消解罐放在控温电热板上于 140 °C 加热 30 min 进行赶酸,冷却后转移至 50 mL 容量瓶中,加水定容,混匀备用,同时做空白实验。

表 1 微波消解参数
Table 1 Microwave digestion procedure

升温时间/min	消解温度/°C	保持时间/min
10	室温~130	5
10	130~190	30

1.3 分光光度法测定样品中的铝

1.3.1 标准溶液配制

准确吸取 1.00 mL 铝标准溶液(1000 mg/L)于 10 mL 容量瓶中,加硝酸溶液(5%)定容至刻度,混匀,制成铝标准中间液(100 mg/L); 然后再准确吸取 1.00 mL 铝标准中间液(100 mg/L),置于 100 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(5%)稀释至刻度,混匀,制备成铝标准使用液。逐级稀释得到铝的质量分别为 0.00、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00 μg 的工作曲线溶液。

1.3.2 样品测定

样品中铝的测定步骤参照 GB 5009.182—2017 第一法。

1.4 ICP-MS 测定样品中的铝

1.4.1 标准曲线溶液配制

准确吸取 10.00 mL 铝标准溶液(1000 mg/L)于 100 mL 容量瓶中,加硝酸溶液(5%)定容至刻度,混匀。逐级稀释得到铝质量浓度为 0.00、0.20、0.40、0.60、0.80、1.00、2.00 mg/L 的工作曲线溶液。

1.4.2 仪器工作条件

分析元素质量数: ²⁷Al; 内标元素: ⁴⁵Sc; 调谐模式:

氦模式; 等离子体流速: 15.0 L/min; 载气流速: 1.17 L/min; 射频功率: 1300 W; 雾化室温度: 2 °C; 积分时间: 0.3 s。

1.4.3 样品测定

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。

2 结果与分析

2.1 标准曲线及线性范围

分光光度法: 以标准系列溶液中铝的质量为横坐标(X , μg), 以相应的吸光度值为(Y)纵坐标, 绘制标准曲线。铝元素的回归方程为 $Y=0.1638X-0.0637$, 相关系数 $r^2=0.9982$, 铝质量在 0.5~5.0 μg 内的线性关系良好。

ICP-MS: 以元素的响应值与内标响应值的比值对浓度回归, 分别以铝的质量浓度(X , mg/L)为横坐标, 以铝的响应值与内标响应值的比值(Y)为纵坐标, 绘制标准曲线。铝元素的回归方程为 $Y=4.1817X+0.0029$, 相关系数 $r^2=0.9998$, 铝质量浓度在 0~2.0 mg/L 内的线性关系良好。

分光光度法标准曲线的定容体积为 25 mL, 线性范围的浓度为 0.02~0.20 mg/L , 因此比较分光光度法和 ICP-MS 工作曲线的相关系数及线性范围, 可以得出, ICP-MS 线性更好, 线性范围更宽。

2.2 方法检出限及定量限

取 11 份微波消解的空白溶液分别用分光光度法和 ICP-MS 进行测定, 计算出该方法对铝的检出限和定量限, 根据检测结果得出, 分光光度法的检出限为 8 mg/kg , 定量限为 25 mg/kg ; ICP-MS 的检出限为 0.01 mg/kg , 定量限为 0.03 mg/kg 。可见 ICP-MS 的检出限和定量限更低, 更适合检测低含量的样品。

2.3 精密度实验

取一个粉条样品, 称取 6 个平行样, 经 1.2 样品前处理后, 采用分光光度法和 ICP-MS 分别对样品溶液进行测定, 计算铝含量的平均值, 同时计算 2 种测量结果的相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)。得出分光光度法的 RSD 为 4.44%, ICP-MS 的 RSD 为 1.40%, 表明 ICP-MS 重复性更好, 检测结果更稳定可靠。

2.4 加标回收实验

准确称取一批次未检出铝的粉条空白样品, 经 1.2 样品前处理后, 分别进行 3 个水平的加标实验, 每个添加浓度做 3 个平行, 采用分光光度法和 ICP-MS 分别进行测定, 计算回收率及相对标准偏差。得出分光光度法的加标回收率在 80.6%~89.0%之间, 相对标准偏差为 4.77%~5.56%; ICP-MS 加标回收率在 98.0%~102%之间, 相对标准偏差为 1.35%~1.45%。2 种方法均取得较好的回收率, 符合实验室

质量控制规范要求, ICP-MS 比分光光度法回收率更好。

2.5 方法间结果对比

经 1.2 样品前处理后, 分别用分光光度法和 ICP-MS 测定 5 批粉条样品中的铝含量, 结果见表 2。可以看出, 2 种方法测定粉条的结果基本一致, 对于粉条中铝残留量结果在限量值(200 mg/kg)附近的样品, 检测结果对判定造成的风险很大, 因此选择回收率和重现性更佳的 ICP-MS 更符合实验要求。

表 2 2 种方法测定粉条中铝含量的结果
Table 2 Determination of aluminum content in starch noodles by 2 kinds of different methods

批号	分光光度法/(mg/kg)	ICP-MS/(mg/kg)
1	109	116
2	168	160
3	206	217
4	28.6	15.7
5	86.3	95.2

3 结论与讨论

本研究对比了分光光度法和电感耦合等离子体质谱法测定粉条中铝含量, ICP-MS 的线性范围、检出限、精密度、回收率均优于分光光度法, 检测低含量和含量在最大残留限量附近的样品时, ICP-MS 更适合。

在日常检验中, 分光光度法和 ICP-MS 均可用于粉条中铝含量的测定, 分光光度计成本较低、操作简单, 但样品前处理烦琐、耗时、耗试剂, 实验结果易受样品基质的干扰, 尤其是消化后带明显颜色的样品、pH 对检验结果的影响也很大, 适用于只配备分光光度计的实验室检测。ICP-MS 线性范围宽、检出限和定量限低、精密度好, 适合大批量样品检测, 尤其是低含量样品的检测, 但仪器价格昂贵, 在基层实验室设备普及率低。因此, 实验室可根据设备条件、具体任务量及客户需求等选择合适的检测方法。

参考文献

- [1] 杨正林, 傅四清. 面食及淀粉类食品中铝含量调查[J]. 中国食品卫生杂志, 2015, (S1): 37-39.
YANG ZL, FU SQ. Investigation on the content of aluminum in pasta and starch [J]. Chin J Food Hyg, 2015, (S1): 37-39.
- [2] 岑琴, 赵卉, 胡梦坤. 食品中铝的风险评估[J]. 农业科技与装备, 2019, (4): 54-55.
CEN Q, ZHAO H, HU MK. Risk assessment of aluminium in food [J]. Agric Sci Technol Equip, 2019, (4): 54-55.
- [3] 邱爽. 铝对人体的毒性及相关食品安全问题研究进展[J]. 食品界,

- 2020, (11): 104–105.
- QIU S. Research progress on toxicity of aluminum to human body and related food safety issues [J]. *Food Ind*, 2020, (11): 104–105.
- [4] 泮秋立, 毕会芳, 孙潇慧, 等. 不同状态下海参中的铝含量测定及安全分析[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(2): 805–809.
- PAN QL, BI HF, SUN XH, *et al.* Determination and safety analysis of aluminum content in sea cucumbers under different conditions [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(2): 805–809.
- [5] 王琳, 赵亚荣, 彭广怀, 等. 不同类型食品铝含量比较及风险评估[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(15): 5246–5251.
- WANG L, ZHAO YR, PENG GH, *et al.* Comparison and risk assessment on aluminum content of different types of food [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(15): 5246–5251.
- [6] WEI X, WEI H, YANG D, *et al.* Effect of aluminum exposure on glucose metabolism and its mechanism in rats [J]. *Biol Trace Elem Res*, 2018, 186(2): 450–456.
- [7] KRAMER MF, HEATH MD. Aluminium in allergen-specific subcutaneous immunotherapy—a german perspective [J]. *Vaccine*, 2014, 32(33): 4140–4148.
- [8] 杨春芳, 伍慧方. 铝的毒性和来源研究进展[J]. *轻工科技*, 2019, 35(1): 104–107.
- YANG CF, WU HF. The research progress of toxicity and source of aluminum [J]. *Light Ind Sci Technol*, 2019, 35(1): 104–107.
- [9] 程代, 李想, 刘敬民, 等. 食源性铝污染及其毒性研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(2): 291–296.
- CHENG D, LI X, LIU JM, *et al.* Research progress on the toxicity of foodborne aluminum contamination [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10(2): 291–296.
- [10] 陈竞秀. 干灰化法-紫外可见分光光度法测定食品中铝的残留量[J]. *福建分析测试*, 2020, 29(2): 34–38.
- CHEN JX. Dry graying method-UV visible specular photometric method to determine the residual amount of aluminum in food [J]. *Fujian Anal Test*, 2020, 29(2): 34–38.
- [11] 罗诚, 申磊, 吴泽君. ICP-MS 法测定市售红薯粉条中铝和钛[J]. *食品工业科技*, 2018, 39(10): 240–245.
- LUO C, SHEN L, WU ZJ. Determination of aluminum and titanium in sweet potato vermicelli by ICP-MS [J]. *Food Ind Technol*, 2018, 39(10): 240–245.
- [12] 张遴, 方悦. 西安市面制品中铝含量监测及研究分析[J]. *食品安全质量检测学报*, 2018, 9(11): 2873–2876.
- ZHANG L, FANG Y. Monitoring and analysis of aluminum content in flour products of Xi'an [J]. *J Food Saf Qual*, 2018, 9(11): 2873–2876.
- [13] 李敏, 王紫纹. ICP-OES 法测定挂面、粉条和膨化食品中的铝[J]. *中国卫生检验杂志*, 2011, (8): 1882–1883.
- LI M, WANG ZW. Determination of aluminum in noodles, vermicelli and puffed food by ICP-OES [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2011, (8): 1882–1883.
- [14] 姜鑫, 刘静, 史延通, 等. 微波消解-原子吸收分光光度法测定保健食品中铝元素含量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(5): 1591–1595.
- JIANG X, LIU J, SHI YT, *et al.* Determination of aluminum in health food by microwave digestion-atomic absorption spectrophotometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(5): 1591–1595.
- [15] 马艳秋, 杨正慧, 韩凤霞, 等. 淀粉制品中铝含量的测定[J]. *粮食流通技术*, 2015, (19): 60–63.
- MA YQ, YANG ZH, HAN FX, *et al.* Aluminium content detecting of starch-based product [J]. *Gra Distrib Technol*, 2015, (19): 60–63.
- [16] 巢文军, 张燕波, 曾俊源. 石墨炉原子吸收光谱法测定水中的铝[J]. *广东化工*, 2020, 47(23): 228–230.
- CHAO WJ, ZHANG YB, ZENG JY. Determination of aluminum in water by graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. *Guangdong Chem Ind*, 2020, 47(23): 228–230.
- [17] 蔡刚. 石墨炉原子吸收法测定食品中的铝[J]. *中国卫生检验杂志*, 2010, 20(11): 2744–2745.
- CAI G. Determination of aluminum in food with graphite tube-graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2010, 20(11): 2744–2745.
- [18] 谭亚男, 马伟, 陆阳. 微波消解-比色法测定食品中的铝[J]. *食品工业*, 2020, 41(1): 281–284.
- TAN YN, MA W, LU Y. Spectrophotometer method for the determination of aluminum in food using microwave digestion [J]. *Food Ind*, 2020, 41(1): 281–284.
- [19] 曹越. 食品中铝元素的测定方法[J]. *食品安全导刊*, 2020, (33): 143.
- CAO Y. Determination of aluminum in food [J]. *Chin Food Saf Magaz*, 2020, (33): 143.
- [20] 武琴园, 吕倩, 董梅, 等. 紫外分光光度法测定粉条中铝含量的两种前处理方法比较[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(14): 4578–4581.
- WU QY, LV Q, DONG M, *et al.* Comparison of 2 pretreatment methods for determination of aluminium in starch noodles by ultraviolet spectrophotometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10(14): 4578–4581.
- [21] 安永鹏, 杨彦丽, 丁珂. ICP-MS 和 ICP-OES 法检测粉条中铝含量的比较研究[J]. *中国食品添加剂*, 2021, (6): 108–113.
- AN YP, YANG YL, DING K. Comparison of ICP-MS and ICP-OES for detection of aluminum in vermicelli [J]. *China Food Addit*, 2021, (6): 108–113.

(责任编辑: 张晓寒 于梦娇)

作者简介



泮秋立, 主要研究方向为食品检测。
E-mail: kekepql2008@163.com

王 骏, 研究员, 主要研究方向为食品检测、相关标准制定。
E-mail: sdzjywj@163.com