

氧化铝掺杂碳糊电极对浆果中铅的快速检测及其干扰分析

罗惠莉^{1,2*}, 黄一璐¹, 杨怡萱¹, 杨远¹, 龙雯琪², 周颖³

(1. 湖南农业大学环境与生态学院, 长沙 410128; 2. 国家环境保护重金属污染监测重点实验室,
长沙 410019; 3. 湖南国标检测科技有限公司, 长沙 410005)

摘要: 目的 开发氧化铝掺杂碳糊电极测定浆果中铅(Pb)的电化学快速检测方法。**方法** 以浆果为研究对象, 采用制备的氧化铝掺杂修饰碳糊电极(alumina doped carbon paste electrode, Al₂O₃-CPE), 以方波阳极溶出伏安法(square wave anodic stripping voltammetry, SWASV)检测其中的 Pb(II)。分析电极的检测性能, 优化电解液组成, 确定检测条件。通过比较匀浆/超声提取和湿法消解两种前处理, 确定适宜浆果中 Pb 快速检测的前处理方法; 并对浆果基质中主要干扰因素进行分析。**结果** 采用 $M_{\text{醋酸}}:M_{\text{醋酸钠}}=1.05$ 的电解液, 建立的 SWASV 检测 Pb(II)的线性范围为 0.5~80.0 μg/L, $r^2=0.9976$ 。匀浆/超声提取-SWASV 检测结果可达到湿法消解-电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)的 95.05%~106.11%。K(I)、Ca(II)、Mg(II) 和花青素对 Pb(II)检测影响小; Zn(II)、Fe(II)和 Fe(III)降低了 Pb(II)的检测响应; 而柠檬酸则相反, 呈现增强效应; 样品提取稀释 200 倍后, 各干扰因素对 Pb(II)检测干扰均小于 5%。5 种浆果中均检出 Pb, SWASV 法检测含量为 0.068~0.112 mg/kg, 其中圣女果中 Pb 含量高于其他浆果。**结论** 本研究结果对果蔬中 Pb 的电化学快速检测具有指导意义, 为开发低成本、易操作的植物性食品中重金属快速检测方法提供技术参考。

关键词: 铅; 浆果; 电化学; 快速检测; 干扰

Rapid determination and interference analysis of lead in berries by alumina doped carbon paste electrode

LUO Hui-Li^{1,2*}, HUANG Yi-Lu¹, YANG Yi-Xuan¹, YANG Yuan¹, LONG Wen-Qi², ZHOU Ying³

(1. College of Environment and Ecological, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China;
2. State Environmental Protection Key Laboratory of Monitoring for Heavy Metal Pollutants, Changsha 410019,
China; 3. Hunan National Standard Testing Technology Company, Changsha 410005, China)

ABSTRACT: Objective To develop an electrochemical rapid detection method for the determination of lead (Pb) in berries by alumina doped carbon paste electrodes. **Methods** Berries were taken as research objects, and a prepared alumina doped carbon paste electrode (Al₂O₃-CPE) was used to determine Pb(II) in the samples though square wave anodic stripping voltammetry (SWASV). The detection performance of the electrode was analyzed. Electrolyte composition was optimized to determine the detection conditions. The suitable pre-treatment for rapid

基金项目: 国家环境保护重金属污染监测重点实验室开放基金项目(SKLMHM202112)、国家自然科学基金项目(42107308)

Fund: Supported by the Open Fund Project of State Environmental Protection Key Laboratory of Monitoring for Heavy Metal Pollutants (SKLMHM202112), and the National Natural Science Found of China (42107308)

*通信作者: 罗惠莉, 博士, 副教授, 主要研究方向为环境监测、农业污染防控。E-mail: luohuili@hunau.edu.cn

Corresponding author: LUO HUI-Li, Ph.D, Associate Professor, College of Environment and Ecological of Hunan Agricultural University, No.1, Nongda Road, Furong District, Changsha 410128, China. E-mail: luohuili@hunau.edu.cn

measurement was gained through comparation of homogenate-ultrasonic extraction and wet digestion. And the main interferences of berries matrix were analyzed. **Results** The results showed that when using the electrolyte solution with $M_{\text{acetic acid}}:M_{\text{sodium acetate}}=1.05$, the linear range of the established SWASV for Pb(II) detection was 0.5–80.0 $\mu\text{g/L}$, $r^2=0.9976$. In verification test, detection results of the homogenate-ultrasonic extraction-SWASV reached 95.05%–106.11% of wet digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) detection results. After homogenate-ultrasonic treatment as samples, K(I), Ca(II), Mg(II) and anthocyanins had little influence on Pb(II) detection. Zn(II) and Fe(II) strong inhibited the detection response, and citric acid showed amplification effect oppositely. And the signal deviation could be controlled within 5% when matrix was diluted 200 times in the detection. Pb was detected from all 5 kinds of berries with the content was 0.068–0.112 mg/kg detected by SWASV method. The content of Pb in cherry tomato was higher than other berries. **Conclusion** The results of this study have guiding significance for the electrochemical rapid detection of Pb in fruits and vegetables, and provide technical reference for the development of low-cost and easy to operate methods for the rapid detection of heavy metals in plant-based foods.

KEY WORDS: lead; berry; electrochemistry; rapid detection; interference

0 引言

铅(Pb)是累积性极强的重金属, 蓄积在人体中会严重危害神经、造血系统和消化系统^[1]。Pb含量也是食品质量监管的重要指标。近年来电化学检测技术发展较快, 尤其是阳极溶出伏安法, 基于设备微型便携和易操作性, 已较多应用于水中重金属的现场快速检测^[2–3]。但其在植物及植物性食品重金属检测方面的应用少。一方面, 植物基质相对复杂, 样品往往需经强酸消解处理。如 MODUPE 等^[4]用 65% HNO₃ 和 70% HClO₄ 消化玉米叶和小米叶, 采用线性扫描溶出伏安法检测了其中的 Pb、Cd 和 Cu。但湿法消解耗时长且不利于现场操作。另一方面, 样品中其他重金属(如 Zn, Cu)以及易生物吸收的 K、Ca、Fe 等以离子态与目标离子共存时会干扰目标离子的电化学检测^[5]。如 TAN 等^[6]基于方波阳极溶出伏安法(square wave anodic stripping voltammetry, SWASV)测油菜籽、茶叶中重金属时, 发现 Cu(II)对 Pb(II)的检测影响较大; ROJAS 等^[7]发现 10 倍的 Fe(III)使 Pb(II)的峰电流降低 100%, 而 100 倍的 Ca(II)仅使其降低 5%。而且不同的植物基质造成的检测干扰会存在差异性, 这也影响了电化学检测技术在植物性食品重金属快速检测中的应用。

近年来通过酸提取样品中重金属的研究也有报道, 如田巍等^[8]采用 0.1 mol/L HCl+0.1 mol/L HNO₃+0.2 mol/L HClO₄为提取液提取糙米中的 Cd 和 Pb; 顾佳丽等^[9]用 HNO₃-H₂O₂ ($V:V=2:1$)超声提取了大米等谷物中的 Cd、Cu、Pb 和 Zn。但目前基于酸提取处理果蔬的重金属电化学检

测方法较少见, 同时, 针对果蔬基质干扰的研究也很少。随着农产品质量和农业生态安全监管加强, 对重金属实时检测技术的需求也更为迫切。

用于 Pb(II)电化学检测的工作电极有汞膜修饰丝网印刷电极^[8], 银薄膜增强的氨基化锌电极^[10]和银基汞膜电极^[11]等。这些电极制备复杂, 检测中需要预富集, 限制了其推广应用。而碳糊电极(carbon paste electrode, CPE)因制作简单, 电极表面容易更新^[12]而具有较好的应用性。同时, SWASV 测 Pb(II)的灵敏度约是差分脉冲阳极溶出伏安法(differential pulse anodic stripping voltammetry, DPASV)的 2.5 倍^[13]。因此本研究采用易制备的掺杂修饰 Al₂O₃-CPE 电极建立适于现场快速检测浆果中 Pb 的匀浆/超声提取-SWASV。以圣女果为基质, 分析基质中干扰 Pb(II)检测的主要因素, 并检测常见的 5 种浆果(圣女果、李子、樱桃、蓝莓、葡萄)中的 Pb 含量, 对保障农产品生产和食品安全具有实际应用意义。

1 材料与方法

1.1 材料和试剂

1.1.1 实验材料

从长沙周边市场购买圣女果、李子、樱桃、蓝莓和葡萄 5 种浆果, 标记为 B1~B5。以圣女果(B1 样品)作为添加实验和干扰分析基质样品, 基质样品烘干研磨后过 0.15 mm 筛, 通过 X 射线荧光光谱分析(X-ray fluorescence spectrometry, XRF)检测其中主要金属元素含量, 样品经匀浆处理后测 pH 和电导率, 各指标见表 1。

表 1 圣女果样品中主要金属元素含量和性质
Table 1 Content of main metal elements and properties in cherry tomato samples

指标	金属元素/(mg/kg)					含水率/%	pH	电导率/($\mu\text{s}/\text{cm}$)
	K	Ca	Mg	Fe	Zn			
值	3365.7	762.9	317.4	3.2	35.4	90.59	4.48	3148

1.1.2 试 剂

Pb(II)标准溶液(1% HNO₃, 标准物质)、氯化亚锡(SnCl₂)、铁氰化钾(K₃[Fe(CN)₆])、氯化铁(FeCl₃)、氯化亚铁(FeCl₂)、氯化锌(ZnCl₂)、氯化钾(KCl)、硫酸铜(CuSO₄)、醋酸、醋酸钠、柠檬酸、硝酸(分析纯)、石蜡油(化学纯)(国药集团化学实剂有限公司); 葡萄籽低聚原花青素(纯度95%)、石墨粉(微米级)、氧化铝(Al₂O₃, 微米级)(上海阿拉丁生化科技股份有限公司)。

1.2 仪器与设备

CHI830D 电化学工作站、甘汞电极、铂电极(上海辰华仪器公司); 工作电极(自制 CPE 电极或者 Al₂O₃-CPE 电极)。

Al₂O₃-CPE 电极制备: 石墨粉和 Al₂O₃ 粉按质量比 4:1 混合, 与液体石蜡按照质量比 3:1 混合, 研磨均匀后填入聚四氟乙烯模具内压实, 放入稀盐酸中固化 10 min, 将电极表面抛光后备用。

Niton FXL 950 型 XRF(美国赛默飞世尔科技有限公司); NexION 1000 型电感耦合等离子体质谱仪(美国珀金埃尔默股份有限公司); DDSJ-308A 型电导率仪、PHS-3C 型 pH 计(上海精密仪器有限公司); FJ200-S 型数显高速分散均质机(上海标本模型厂); DB-2 型电热消解板(北京市永光明医疗仪器有限公司); KQ-5200 型超声波仪器(昆山市超声仪器有限公司); FA1004 型电子分析天平 (d=0.1 mg, 上海舜宇恒平仪器有限公司)。

1.3 检测系统优化

1.3.1 电极比较

以 $M_{\text{醋酸}}:M_{\text{醋酸钠}}=6$ (pH=3.6) 为电解液, 比较 Al₂O₃-CPE 电极与 CPE 电极对 Pb(II) 检测的差异。选择对 Pb(II) 检测响应高的电极, 进行电解液组成优化, 以降低检测背景值。

电解液组成优化后, 再次比较 Al₂O₃-CPE 电极和 CPE 电极对 Pb(II) 的检测性能。在 K₃[Fe(CN)₆]-KCl 电解液中进行交流阻抗(electrochemical impedance spectroscopy, EIS) (0.1~100000 Hz) 及循环伏安(cyclic voltammetry, CV) 分析。

1.3.2 电解液优化

采用醋酸 0.1 mol/L (pH=2.5)、1 mol/L (pH=2.5) 和醋酸钠 0.4 mol/L (pH=7) 的溶液, 在醋酸-醋酸钠体系总浓度 0.08~0.45 mol/L 范围内调整两者组成比例。通过检测空白溶液(CK) 和 50 μg/L 的 Pb(II) 标准溶液, 筛选检测背景值低、Pb 检测响应高的电解液组成。

1.4 检测方法及验证

1.4.1 前处理方法比较

参考相关电化学检测研究报道, 采用以下两种方法对 B1 样品进行处理。

参考 XU 等^[14]的湿法消解, 样品烘干磨细过 0.15 mm 筛, 0.5 g(粉末) 样经 10 mL 浓 HNO₃ 与 HClO₄ (V:V=4:1) 加热消解后, 用去离子水定容至 25 mL 待测;

参考 LS/T 6134—2018《粮油检验 粮食中镉的快速测定 稀酸提取-石墨炉原子吸收光谱法》, 5 g 样品匀浆后加入 10 mL 1% HNO₃^[15], 超声提取 3 次(5 min/次), 4000 r/min 离心 3 min, 取上清液待测。

1.4.2 SWASV 检测条件

采用优化后的醋酸-醋酸钠缓冲溶液, 加入待测液后, 选择 SWASV, 设定工作电压-1.2 V 时保持 120 s; 设置方波振幅为 25 mV; 步进电势 5 mV; 频率 25 Hz。然后由-1.2 V 扫描至 0 V。记录溶出峰电流值(I_p), 通过 I_p 值对 Pb(II) 浓度进行定量分析。

1.4.3 添加回收实验

样品切碎后, 向其中添加 Pb(II) 标准溶液, 使样品中 Pb(II) 浓度为 0.2 mg/kg 和 1 mg/kg。添加样分别经匀浆-超声提取和湿法消解处理, 再采用 SWASV 检测。同时做试剂空白对照。

分析匀浆-超声-SWASV 与湿法消解-电感耦合等离子体-质谱法(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS) 检测结果的一致性。

1.5 基质干扰分析

番茄富含 K、Ca、Mg 等元素, 同时又含有较多有机酸^[16], 主要为柠檬酸、果酸、琥珀酸和抗坏血酸等^[17]。其中柠檬酸的含量可达到总酸的 40%~90%^[18]。而蓝莓、樱桃和葡萄中花青素含量丰富^[19~20], 葡萄中花青素含量可达 159.29 mg/kg^[21]。TCHOFFO 等^[22]利用柠檬酸的自由羧酸静电捕获 Pb(II) 来制备修饰电极; DEVNANI 等^[23]通过花青素中含氧官能团形成金属大分子配合物提高电极对 Pb(II) 的检测响应。这些研究反映出有机物可能会提高电极响应^[22~23]。而基质中存在的干扰离子如 Fe(III)、Zn(II) 等, 能够抢夺电极表面靶离子的结合位点^[24~25], 减少目标离子的沉积。

因此, 基于 XRF 检测, 选取含量高的 K、Ca、Mg、Fe、Zn(表 1), 以及柠檬酸(含量取 1.5%^[16]) 和花青素(含量取 1.6%^[21]), 进行干扰分析。

1.6 样品中 Pb 的检测

采用 1.4.1 中匀浆/超声提取, 样品稀释 200 倍后经 SWASV 检测。同时, 样品进行湿法消解后也经 ICP-MS 检测。

1.7 数据处理

使用 Microsoft Excel 2021 和 Origin 2021 进行数据处理和图像分析。

2 结果与分析

2.1 检测系统优化

2.1.1 电极比较优化

基于前期测 Cd 的电解液($M_{\text{醋酸}}:M_{\text{醋酸钠}}=6$, pH=3.6), 比

较 CPE 电极和 Al_2O_3 -CPE 电极测 Pb(II)性能。

发现采用此电解液, Al_2O_3 -CPE 电极对 Pb(II)检测响应比 CPE 电极检测响应高。测 10 $\mu\text{g}/\text{L}$ 和 50 $\mu\text{g}/\text{L}$ Pb(II)的溶出峰电流值(I_p)分别为: 14.49 μA 、26.10 μA (Al_2O_3 -CPE 电极)和 11.48 μA 、24.95 μA (CPE 电极)。但同时 I_{p-CK} 值均较大, 分别为 10.26 μA 和 7.97 μA 。考虑保持高检测响应, 选用 Al_2O_3 -CPE 电极, 以降低检测背景(I_{p-CK} 值)为主要目的进行电解液优化。

2.1.2 电解液调整优化

控制 $M_{\text{醋酸}}:M_{\text{醋酸钠}}$ 在 0.5~7.2, 醋酸浓度 0.045~0.180 mol/L, 醋酸钠浓度 0.091~0.025 mol/L, 电解液 pH 由 5.0 至 3.5, 调整醋酸-醋酸钠组成比例。采用 Al_2O_3 -CPE 电极检测 CK 和 50 $\mu\text{g}/\text{L}$ Pb, 结果见图 1。

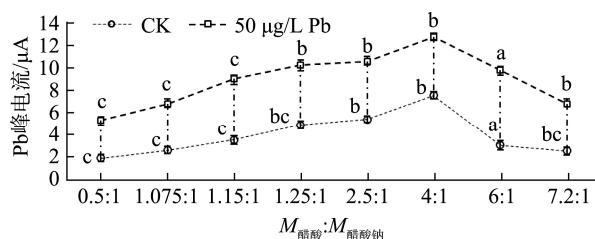


图 1 醋酸-醋酸钠缓冲液组成对 Pb(II)检测的影响

Fig.1 Effects of component of acetic acid-sodium acetate on Pb(II) detection

实验反映出: 醋酸占比高而 I_p 值增大。 $M_{\text{醋酸}}:M_{\text{醋酸钠}}$ 为 4:1 时 I_{p-CK} 和 I_{p-50} 值均最大, 分别为 7.58 μA 和 12.75 μA 。在 1.15:1~4:1 这 4 种比例下, I_{p-CK} 和 I_{p-50} 的差值在 5.14~5.45 μA , 差异不大。

选取 I_{p-CK} 小和 I_{p-50} 值较大的两个比例: 1.15:1 和 6:1, 以图 1 中 0.186 mol/L 醋酸(6:1 时)和 0.093 mol/L 醋酸(1.15:1 时)为基础, 分别取其用量的 0.50、1.00、1.35、2.00 倍进一步实验。结果表明: 醋酸-醋酸钠总量相近时(0.18~0.22 mol/L), 1.15:1 下 Pb(II)检测响应好于 6:1。同时发现, 6:1 时, 因醋酸含量相对高, 溶出伏安基线抬升, 影响 Pb(II)溶出峰形。

因此选取 1.15:1, 将总浓度控制在 0.22~0.30 mol/L(其中醋酸钠浓度为 0.094~0.140 mol/L)进一步优化组成。为在低 I_{p-CK} 同时获得较高的 Pb(II)检测响应, 因此采用相对高的醋酸钠浓度(0.14 mol/L), 保持两者总浓度在 0.30 mol/L 左右(pH 4.0~4.2), 微调组成比例(图 2)。结果表明, 这 3 个调整组中, I_{p-50} 值在 12.13~12.38 μA , 差异不显著($P<0.05$)。但比例为 1.05:1 时的 I_{p-CK} 较低。因此, 选取 $M_{\text{醋酸}}:M_{\text{醋酸钠}}$ 为 1.05、醋酸钠浓度 0.14 mol/L 的缓冲液作为电解液。

2.1.3 Al_2O_3 -CPE 电极检测性能

(1) 对 Pb(II)检测的改善

以 $M_{\text{醋酸}}:M_{\text{醋酸钠}}=1.05$ 、醋酸钠浓度 0.14 mol/L 的缓冲液为电解液, CPE 电极和 Al_2O_3 -CPE 电极检测的 I_{p-CK} 值分

别为 2.031 μA 和 1.937 μA , CPE 电极检测背景仍略高。且 Al_2O_3 -CPE 电极检测低浓度(0.5 $\mu\text{g}/\text{L}$) Pb(II)的溶出伏安线性峰, 峰形更清晰、基线更平稳(图 3)。

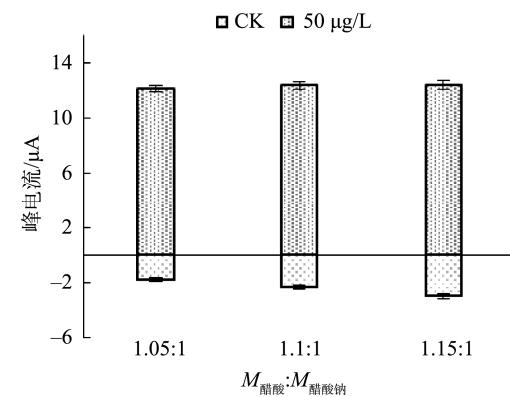


图 2 醋酸/醋酸钠缓冲液组成优化
Fig.2 Optimization of acetate/sodium acetate buffer composition

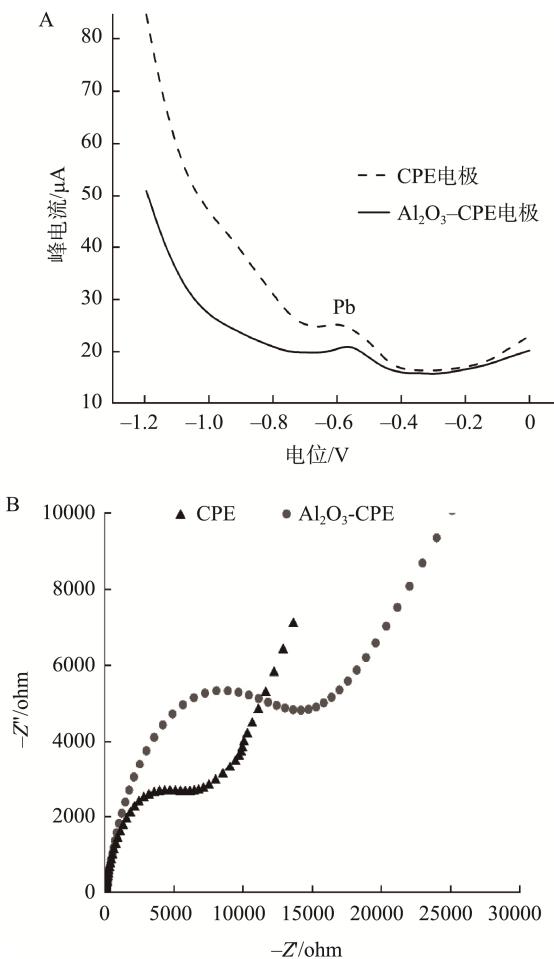


图 3 两种电极伏安线[0.5 $\mu\text{g}/\text{L}$ Pb(II)]和阻抗比较
Fig.3 Comparison of voltammetry line [0.5 $\mu\text{g}/\text{L}$ Pb(II)] and impedance spectra of 2 kinds of electrodes

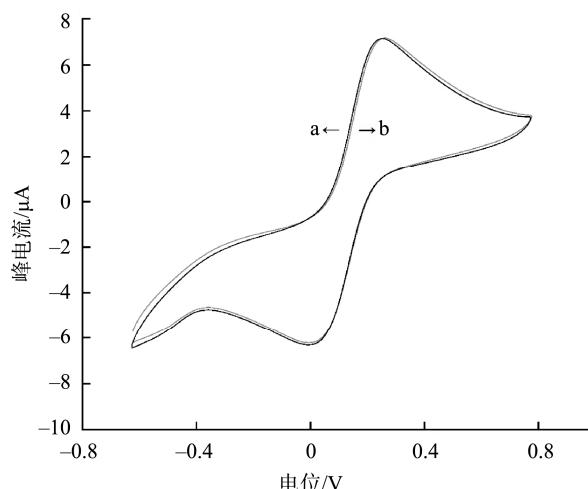
阻抗图中半圆部分反映出高频区 CPE 电极阻抗小于

Al_2O_3 -CPE 电极, 电解液中电子传递到 CPE 电极表面速率相对大^[26]; 因此, CPE 电极检测空白(CK 值)和低浓度 Pb(II)时 I_p 值稍高。但在低频区直线斜率大, 反映出电子在电极内部传导受到的阻碍大^[26], 因此 Al_2O_3 -CPE 电极检测线性范围比 CPE 电极宽, 上限可达到 80 $\mu\text{g/L}$, 高于 CPE 电极的上限(70 $\mu\text{g/L}$)。

基于对低浓度 Pb 的检测和检测范围的比较, Al_2O_3 -CPE 电极优于 CPE 电极。

(2) 电极稳定性

采用 CV 法连续扫描 10 次, 其偏差如图 4 所示。同一电极连续 10 次测定 50 $\mu\text{g/L}$ Pb(II)的相对标准偏差为 3.054%, 采用同样的方法研磨制备 3 只 Al_2O_3 -CPE 电极, 测定 50 $\mu\text{g/L}$ Pb(II)的标准偏差为 4.558%。结果反映出该电极重现性良好、稳定性高, 可多次进行测定。



注: a 为第 1 次; b 为第 10 次。

图 4 Al_2O_3 -CPE 电极循环伏安图谱

Fig.4 Electrode cyclic voltammetry graphs of Al_2O_3 -CPE

2.2 Al_2O_3 -CPE 电极检测 Pb(II)的标准曲线

在 1.4.2 检测条件下 Pb(II)的标准曲线方程及相关系数为: $I_p=0.1959C+2.4548$ (I_p : μA , C : $\mu\text{g/L}$); $r^2=0.9976$, 线性范围为 0.5~80.0 $\mu\text{g/L}$, 检出限(limit of detection, LOD)为 0.5 $\mu\text{g/L}$ 。标准曲线和 Pb(II)溶出伏安线见图 5。

此电极检测 Pb(II)的线性范围比朱小亮等^[11]检测茶叶中 Pb 的线性范围 0~14 $\mu\text{g/L}$ 要宽, LOD 相同。因此采用 Al_2O_3 -CPE 电极在以上检测条件下进行浆果样品的检测。

2.3 前处理方法的准确性验证

以 B1 样品(圣女果)为基质, 按照 1.4.3 进行添加实验。添加样品分别经匀浆/超声提取和湿法消解后, 用 SWASV 和 ICP-MS 检测 Pb(II), 结果(为检测值扣除试剂空白值)列于表 2。

匀浆-SWASV 检测值可达到 ICP-MS 检测的 95.05%~

106.11%; 消解-SWASV 检测值可达到 ICP-MS 检测的 103.55%~108.47%; SWASV 与 ICP-MS 检测一致性高, $r^2=0.9998$ 。通过匀浆/超声提取-SWASV 检测样品中的 Pb(II)的定量限(limit of quantitation, LOQ)为 0.1 mg/kg 。

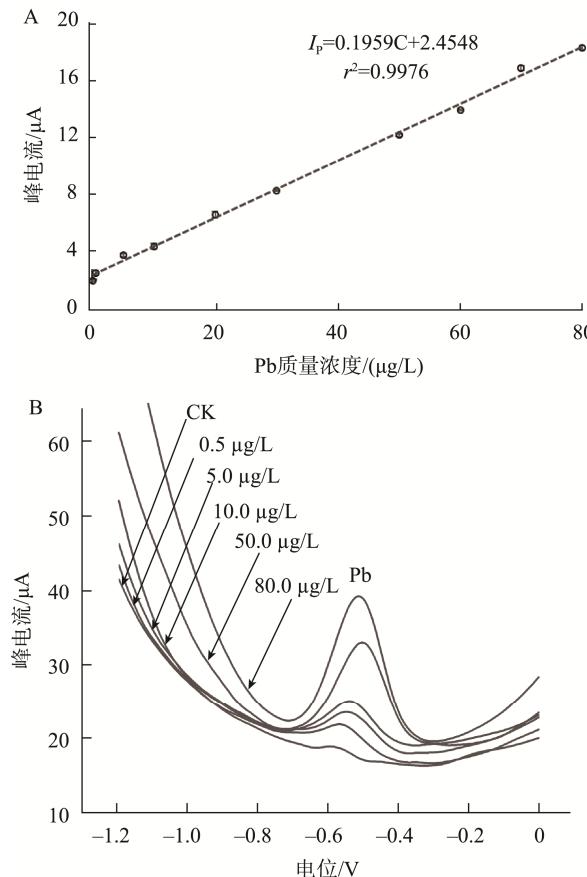


图 5 Pb(II)检测标线和溶出伏安图

Fig.5 Standard curve and voltammogram of Pb(II)

表 2 SWASV 和 ICP-MS 测定 Pb(II)结果

Table 2 Detection results of Pb(II) by SWASV and ICP-MS

添加浓度 (mg/kg)	添加样品检测值/(mg/kg)		
	匀浆-SWASV 检测	消解-SWASV 检测	消解-ICP-MS 检测
0.2	0.181(± 0.012)	0.198(± 0.009)	0.187(± 0.011)
1.0	0.963(± 0.017)	1.070(± 0.013)	1.009(± 0.022)

同时, 匀浆/超声提取耗时短, 约为湿法消解时长的 1/30~1/20; 湿法消解相对复杂, 不利于现场操作。试剂空白检测中, 匀浆-SWASV 检测的空白值低于消解-SWASV 和消解-ICP-MS 的检测空白。可能由于消解使用 HNO_3 浓度高于匀浆/超声提取, 因此消解处理样品后检测的试剂空白相对高。

湿法消解与 ICP-MS 检测的结果比较, 表明本研究建

立的匀浆-超声提取-SWASV 可准确检测浆果中的 Pb。同时其处理耗时少, 操作相对简单, 利于现场实施。

2.4 基质干扰分析

按照 1.5 选取基质中主要元素物质: K、Ca、Mg、Zn 和 Fe, 柠檬酸和花青素, 分析其对 Pb(II)电化学检测的影响。按照样品处理方法, 均进行超声处理后再参照基质稀释倍数, 取 100 倍、150 倍、200 倍进行检测(表 3)。

基质中大量存在的 K、Ca、Mg 对 Pb(II)的电沉积-溶出影响小。稀释 100 倍检测时, Ca(II)的干扰略高于 K(I)和 Mg(II)的干扰, 这与 WU 等^[27]的研究相似。

Zn(II)和 Fe(II)、Fe(III)对 Pb(II)的检测干扰较大, 稀释 100 倍时, I_{p-50} 值均降低 40%以上, 而且 Fe(III)相比 Fe(II)对 Pb(II)的溶出抑制更强^[28]。同时, 高浓度 Zn(II)对 Pb(II)的溶出也有明显抑制^[29]。LOCATELLI 等^[30]的研究发现: Zn(II)、Pb(II)质量浓度在 0.5~30 μg/L 时相互之间并不干扰, 本研究也呈现类似结果, 稀释 200 倍后, Zn(II)和 Fe(II)、Fe(III)对 Pb(II)的干扰降低至 5%以下。

柠檬酸对 CK 基本无影响; 经过酸提取/超声处理后, 稀释 100 倍时柠檬酸对高浓度 Pb(II) (50 μg/L)仍有干扰, 表现为增强 I_{p-50} 值(增加 19.58%); 但稀释 150 倍后, I_{p-50} 值

增加仅为 2.57%。虽然柠檬酸会提高 Pb(II)检测响应, 但经前处理后, 其增强效应减弱。而处理后花青素对 Pb(II)的检测干扰很小(<2%)。

通过以上干扰分析, 表明 Zn(II)、Fe(II)、Fe(III)和柠檬酸对 Pb(II)的检测有一定干扰, 但按照本研究中样品前处理后稀释 200 倍进行检测, 干扰可控制在 5%以内。

2.5 样品检测

样品采用四分法取样, 经匀浆/超声提取后稀释 200 倍, 采用 SWASV 检测, 同批检测试剂空白。各样品经湿法消解后, 也采用 ICP-MS 进行检测, 并同批检测试剂空白。检测结果(结果为检测值扣除试剂空白值得到)列入表 4, 为 3 次检测均值。

经 SWASV 检测的样品中 Pb 含量为 0.068~0.112 mg/kg, 圣女果中 Pb 含量高于其他样品, 样品中 Pb 含量均未超过 GB 2762—2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》规定的值(0.2 mg/kg)。比较两种方法的检测结果, SWASV 检测值可达到 ICP-MS 检测的 77.89%~93.26%。

本次检测的 5 种浆果中圣女果的 Pb 含量高于其他浆果, 表明番茄类确实容易吸收累积 Pb^[31~32], 其种植环境安全和食品安全监管也需引起关注。

表 3 基质物质对 Pb(II)的检测干扰分析

Table 3 Interferences analysis of matrix substance on Pb(II) detection

物质	含量 (mg/kg)	稀释倍数	干扰幅度/%		物质	含量 (mg/kg)	稀释倍数	干扰幅度/%	
			CK	50 μg/L Pb				CK	50 μg/L Pb
K(I)	3365.7	100	+3.98	+0.71	Zn(II)	35.4	100	+24.15	-60.78
		150	+1.54	+2.20				+20.24	-39.48
		200	+0.45	+1.29				+0.02	-0.75
Ca(II)	762.9	100	+4.00	+5.15	Fe(II)	3.2	100	-19.51	-44.98
		150	+3.65	-0.25				-7.94	-7.77
		200	+1.79	+1.79				-9.11	+0.42
Mg(II)	317.4	100	+1.35	-0.26	Fe(III)	3.2	100	-8.41	-40.89
		150	+1.67	+1.07				-9.67	-19.77
		200	-0.59	+1.82				-1.38	-4.40
柠檬酸	1.5%	100	+0.88	+19.58	花青素	1.6	100	+0.52	+1.16
		150	+0.84	+2.57				+1.12	+1.90
		200	-0.67	+0.55				+1.79	+1.11

表 4 浆果样品中 Pb 含量($n=3$, mg/kg)
Table 4 Content of Pb in berries samples ($n=3$, mg/kg)

样品编号	B1	B2	B3	B4	B5
匀浆/超声提取-SWASV 检测	0.112(±0.005)	0.079(±0.009)	0.083(±0.005)	0.074(±0.008)	0.068(±0.004)
湿法消解-ICP-MS 检测	0.126(±0.012)	0.101(±0.010)	0.089(±0.008)	0.095(±0.009)	0.075(±0.003)

3 结 论

(1)采用 Al_2O_3 -CPE 电极测 Pb(II), 选取 $M_{\text{醋酸}:M_{\text{醋酸钠}}}=1.05$ (醋酸钠浓度 0.14 mol/L)作为电解液, 采用 SWASV 对 Pb(II)检测线性范围为 0.5~80.0 $\mu\text{g}/\text{L}$, 标准曲线方程: $I_p=0.1959\text{C}+2.4548$ ($R^2=0.9976$), LOD 为 0.5 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。匀浆/超声提取-SWASV 检测值可达到 ICP-MS 检测的 95.05%~106.11%, 两种方法检测结果一致性高。

(2)干扰分析中, K(I)、Ca(II)、Mg(II)对 SWASV 测 Pb(II)影响小; Zn(II)和 Fe(II)、Fe(III)对 Pb(II)检测有较强的抑制干扰; 柠檬酸对 Pb 检测则有增强效应; 而花青素的干扰影响小。基质超声后稀释 200 倍检测, 上述物质对 Pb 检测干扰均降低至 5%以下。

(3)圣女果、李子、樱桃、蓝莓和葡萄这 5 种浆果样品中均检出 Pb, SWASV 检测的含量为 0.068~0.112 mg/kg, 其中圣女果的 Pb 含量高于其他浆果。SWASV 检测值可达到 ICP-MS 检测的 77.89%~93.26%。

参考文献

- [1] NAG R, CUMMINS E. Human health risk assessment of lead (Pb) through the environmental-food pathway [J]. *Sci Total Environ*, 2022, 810: 151168.
- [2] 段玉林, 张少梅, 温韬, 等. 阳极溶出伏安法测定饮用水中镉、铅、铜、砷[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(12): 4110~4114.
- DUAN YL, ZHANG SM, WEN T, et al. Determination of cadmium, lead, copper and arsenic in drinking water by anodic stripping voltammetry [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(12): 4110~4114.
- [3] 郭翎菲. 基于二氧化钛@金/羧甲基壳聚糖/玻碳电极传感器同时检测饮用水中重金属铅和镉的研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(5): 1531~1537.
- GUO LF. Simultaneous detection of heavy metals lead and cadmium in drinking water based on titanium dioxide@gold nanoparticles/carboxymethyl chitosan/glassy carbon electrode sensor [J]. *J Food Saf Qual*, 2022, 13(5): 1531~1537.
- [4] MODUPE O, WESLEY O, ADERINSOLA AA, et al. Electrochemical determination of the levels of cadmium, copper and lead in polluted soil and plant samples from mining areas in Zamfara State, Nigeria [J]. *J Electrochim Sci En*, 2017, 7(4): 167~179.
- [5] 林婉芳, 翟文颖, 刘有芹. 基于聚酪氨酸/Bi修饰玻碳电极的 Pb^{2+} 传感器研究[J]. 分析测试学报, 2021, 40(3): 383~388.
- LIN WF, ZHAI WY, LIU YQ. Investigation on a Pb^{2+} sensor based on polytyrosine/Bi/GC electrode [J]. *J Instrum Anal*, 2021, 40(3): 383~388.
- [6] TAN Z, WU WQ, FENG CQ, et al. Simultaneous determination of heavy metals by an electrochemical method based on a nanocomposite consisting of fluorinated graphene and gold nanocage [J]. *Microchim Acta*, 2020, 187(7): 414~423.
- [7] ROJAS RC, ALIAGA ME, ARANCIBIA V, et al. Determination of Pb(II) and Cd(II) via anodic stripping voltammetry using an in-situ bismuth film electrode. Increasing the sensitivity of the method by the presence of Alizarin Red S [J]. *Microchem J*, 2020, 159: 105373.
- [8] 田巍, 袁华山, 白福军, 等. 粮食中重金属铅镉电化学快速检测方法研究[J]. 中国粮油学报, 2022. DOI: 10.20048/j.cnki.issn.1003-0174.000075
- TIAN W, YUAN HS, BAI FJ, et al. Study of electrochemical rapid detection method for lead and cadmium in grain [J]. *J Chin Cere Oils Ass*, 2022. DOI: 10.20048/j.cnki.issn.1003-0174.000075
- [9] 顾佳丽, 赵刚, 马占玲. 超声波提取-原子吸收光谱法测定谷物中镉、铜、铅和锌的含量[J]. 食品科学, 2013, 34(8): 168~171.
- GU JL, ZHAO G, MA ZL. Determination of cadmium, copper, lead and zinc in grains by ultrasound-assisted extraction followed by atomic absorption spectrometry [J]. *Food Sci*, 2013, 34(8): 168~171.
- [10] CHEN XG, XIE TT, LU CQ, et al. Highly sensitive detection of lead ions and cadmium ions based on ZIF-8-NH₂ enhanced by carbon nanotubes and bismuth film [J]. *J Environ Chem Eng*, 2023, 11(2): 109515.
- [11] 朱小亮, 吴到懋, 樊冬玲, 等. 微波消解-微分脉冲阳极溶出伏安法测定茶叶中铅[J]. 食品工业, 2020, 41(12): 288~291.
- ZHU XL, WU DM, FAN DL, et al. Determination of lead in tea by microwave digestion-differential pulse anodic stripping voltammetry [J]. *Food Ind*, 2020, 41(12): 288~291.
- [12] ALDRETEA E, LÓPEZA H, LEÓN G, et al. Electroanalytical determination of heavy metals in aqueous solutions by using a carbon paste electrode modified with spent coffee grounds [J]. *J Electroanal Chem*, 2020, 857: 113663.
- [13] KOKKINOS C, ECONOMOU A, RAPTIS I, et al. Lithographically fabricated disposable bismuth-film electrodes for the trace determination of Pb(II) and Cd(II) by anodic stripping voltammetry [J]. *Electrochim Acta*, 2008, 53(16): 5294~5299.
- [14] XU H, ZENG LP, HUANG DK, et al. A Nafion-coated bismuth film electrode for the determination of heavy metals in vegetable using differential pulse anodic stripping voltammetry: An alternative to mercury-based electrodes [J]. *Food Chem*, 2008, 109(4): 834~839.
- [15] 赵广英, 吴艳燕. 电化学方法检测茶叶中痕量铅的前处理方法比较[J]. 食品科技, 2008, (7): 221~224.
- ZHAO GY, WU YY. Comparision of pretreatment procedures to detect lead content of tea by square wave stripping voltammetry [J]. *Food Sci Technol*, 2008, (7): 221~224.
- [16] 刘思恬, 祝秀梅, 张婧, 等. 不同类型番茄果实营养品质分析与综合评价[J]. 江西农业大学学报, 2023, 45(3): 564~574.
- LIU ST, ZHU XM, ZHANG J, et al. Nutritional quality analysis and comprehensive evaluation of different types of tomato fruits [J]. *Acta Agric Univ Jiangxiensis*, 2023, 45(3): 564~574.
- [17] D'EVOLI L, LUCARINI M, PULGAR JS, et al. Phenolic acids content and nutritional quality of conventional, organic and biodynamic cultivations of the tomato CXD271BIO breeding line (*Solanum lycopersicum* L.) [J]. *Food Nutr Sci*, 2016, 7(12): 1112~1121.
- [18] 陈佳倩, 杨嵩涵, 梁欣, 等. 口感番茄与普通番茄果实品质特性分析[J]. 中国蔬菜, 2023, (4): 87~94.

- CHEN JQ, YANG SH, LIANG X, et al. Analysis of fruit quality characters between taste tomato and common tomato [J]. Chin Veg, 2023, (4): 87–94.
- [19] 乌凤章, 张润梅, 尹泽宇, 等. 基于主成分分析的高丛蓝莓品种果实品质综合评价[J]. 农业工程学报, 2022, 38(22): 262–269.
- WU FZ, ZHANG RM, YIN ZY, et al. Comprehensive quality evaluation of highbush blueberry cultivars based on principal component analysis [J]. Trans Chin Soc Agric Eng, 2022, 38(22): 262–269.
- [20] GONALVES AC, CAMPOS G, ALVES G, et al. Physical and phytochemical composition of 23 Portuguese sweet cherries as conditioned by variety (or genotype) [J]. Food Chem, 2020, 335: 127637.
- [21] 江旭升, 李庆宏, 杨勇胜, 等. 贵阳地区 8 个葡萄品种果实品质的综合评价[J]. 中外葡萄与葡萄酒, 2023, (3): 66–72.
- JIANG XS, LI QH, YANG YS, et al. Comprehensive evaluation of fruit quality of eight grape varieties in Guiyang area [J]. Sino-Overseas Grapevine Wine, 2023, (3): 66–72.
- [22] TCHOFFO R, NGASSA GBP, DOUNGMO G, et al. Surface functionalization of natural hydroxyapatite by polymerization of β -cyclodextrin: Application as electrode material for the electrochemical detection of Pb(II) [J]. Environ Sci Pollut R, 2022, 19(1): 222–235.
- [23] DEVNANI H, SATSANGEE SP. Green gold nanoparticle modified anthocyanin-based carbon paste electrode for voltammetric determination of heavy metals [J]. Int J Environ Sci Technol, 2015, 12(4): 1269–1282.
- [24] YANG YX, HUANG YL, LUO HL, et al. Review—ion interference and elimination in electrochemical detection of heavy metals using anodic stripping voltammetry [J]. J Electrochem Soc, 2023, 170: 057507.
- [25] KATARZYNA TR, KATARZYNA D. Simple and sensitive voltammetric procedure for determination of Cd(II) and Pb(II) using bismuth-coated screen-printed carbon electrode prepared with mediator [J]. J Electrochem Soc, 2017, 164(7): H537–H544.
- [26] PARK MS, KANG YM. The effect of morphological modification on the electrochemical properties of SnO₂ nanomaterials [J]. Adv Funct Mater, 2008, 18: 455–461.
- [27] WU WQ, JIA MM, WANG ZZ, et al. Simultaneous voltammetric determination of cadmium(II), lead(II), mercury(II), zinc(II), and copper(II) using a glassy carbon electrode modified with magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles and fluorinated multiwalled carbon nanotubes [J]. Microchim Acta, 2019, 186(2): 97.
- [28] YUKIRD J, KONGSITTIKUL P, QIN J, et al. ZnO@graphene nanocomposite modified electrode for sensitive and simultaneous detection of Cd (II) and Pb (II) [J]. Synthetic Met, 2018, 245: 251–259.
- [29] ZHAO G, LIU G. A portable electrochemical system for the on-site detection of heavy metals in farmland soil based on electrochemical sensors [J]. IEEE Sens J, 2018, 18(14): 5646–5655.
- [30] LOCATELLI C, MELUCCI D. Voltammetric method for ultra-trace determination of total mercury and toxic metals in vegetables. Comparison with spectroscopy [J]. Cent Eur J Chem, 2013, 11(5): 790–800.
- [31] DABIRÉ C, SÉRÉMÉ A, PANANDTIGRI H, et al. Trace metal elements (Pb, Cd and As), ¹⁵N nitrogen and phosphorus isotopes accumulation in three varieties of tomato from conventional and agro-ecological farming systems in Burkina Faso [J]. Food Nutr Sci, 2021, (2): 194–205.
- [32] 杨帆, 王櫻芝, 杨和行, 等. 含铅、镉重金属细颗粒物对几种陆生植物的暴露危害[J]. 生态毒理学报, 2017, 12(6): 179–187.
- YANG F, WANG YZ, YANG HX, et al. Hazard assessment of several terrestrial plants exposed to fine particulate matters containing heavy metals lead and cadmium [J]. Asian J Ecotoxic, 2017, 12(6): 179–187.

(责任编辑: 于梦娇 张晓寒)

作者简介



罗惠莉, 博士, 副教授, 主要研究方向为环境监测、农业污染防控。

E-mail: luohuili@hunau.edu.cn