

residues, in fillet tissue from freshwater fish species [J]. Journal of AOAC International, 2008, 91(4): 884-891.

[12] 陈焕, 黄和, 高平, 等. 高效液相色谱法测定水产品中丁香酚类麻醉剂的残留量 [J]. 食品与发酵工业, 2014, 40(12): 156-160.

[13] Meinertz J R, Greseth S L, Schreier T M, et al. Isoeugenol concentrations in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) skin-on fillet tissue after exposure to AQUI-S™ at different temperatures, durations, and concentrations [J]. Aquaculture, 2006, 254(1/4): 347-354.

[14] 陈焕, 黄和, 高平, 等. 分散固相萃取-气相色谱法同时测定水产品中六种丁香酚类麻醉剂的残留量 [J]. 食品工业科技, 2015, 36(8): 88-92.

[15] Saydmohammed M, Pal A K. Anesthetic effect of eugenol and menthol on handling stress in *Macrobrachium rosenbergii* [J]. Aquaculture, 2009, 298(1/2): 162-167.

[16] 余颖. 气相色谱-质谱法测定鱼肉中丁香酚的残留 [J]. 福州大学学报: 自然科学版, 2015, 43(2): 266-270.

[17] Kildea M A, Allan G L, Kearney R E. Accumulation and clearance of the anaesthetics clove oil and AQUI-S™ from the edible tissue of silver perch (*Bidyanus bidyanus*) [J]. Aquaculture, 2004, 232(1/4): 265-277.

[18] 陈述平, 吴晨. 2014 年全国水产品进出口贸易形势及 2015 年展望 [J]. 科学养鱼, 2015, 31(3): 4-5.

[19] 张金虎, 林荆, 陈志涛. 两种前处理方法应用于气相色谱-质谱联用测定水产品中三氯杀螨醇残留量 [J]. 分析科学学报, 2010, 26(6): 705-708.

[20] 苏建峰, 赵建晖, 熊刚, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法快速测定葱、姜、蒜与辣椒酱中的 66 种有机磷农药残留 [J]. 分析测试学报, 2011, 30(10): 1094-1099.

实验技术与方法

真空赶酸系统在检测食品重金属含量中的应用及探讨

孙强¹, 曾婧², 杨爱莲¹, 余双¹, 黄卫东¹, 杨云芬¹, 吴礼俊¹

(1. 湖北省鄂州市疾病预防控制中心, 湖北 鄂州 436099; 2. 武汉科技大学, 湖北 武汉 430065)

摘要:目的 为提高样品的消化效率, 在测定重金属含量时, 探讨用高效快速的真空赶酸法来替代普通赶酸法的实际效果。方法 取 7 种具有代表性的样品, 每类样品均取 3 份, 用石墨炉原子吸收法测定铅、镉、铜、铬和镍等 5 种元素的含量, 分别用普通赶酸仪和真空赶酸仪赶酸。结果 普通赶酸法和真空赶酸法所测得的结果差异无统计学意义 ($P > 0.05$), 真空赶酸法处理的样品相对标准偏差 (RSD) 在 0.04%~0.95% 之间。结论 较普通赶酸法, 真空赶酸法能够有效的缩短样品消化时间, 精密度和准确度均能达到理想效果, 适用于样品中重金属的检测。

关键词: 真空赶酸仪; 普通赶酸仪; 重金属; 石墨炉原子吸收法; 检测; 食品污染物

中图分类号: R155; O6-33 文献标志码: A 文章编号: 1004-8456(2016)01-0061-04

DOI: 10.13590/j.cjfh.2016.01.014

Application and discussion of the vacuum acid-driven system for heavy metal detection in foods

SUN Qiang, ZENG Jing, YANG Ai-lian, YU Shuang, HUANG Wei-dong, YANG Yun-fen, WU Li-jun
(Ezhou Center for Disease Control and Prevention, Hubei Ezhou 436099, China)

Abstract: Objective To improve the efficiency of digestion of the sample and explore the possibility to replace the traditional acid-driven with efficient vacuum acid-driven method for heavy metal detection. **Methods** 3 samples of 7 typical categories were detected by graphite furnace atomic absorption method for lead, cadmium, copper, chromium and nickel, traditional acid-driven and vacuum acid-driven method were applied. **Results** There was no significant difference between two acid-driven methods, and the RSD of vacuum acid-driven method was 0.04%-0.95%. **Conclusion** Compared with traditional method, the vacuum acid-driven method could effectively reduce the digestion time as well as achieve better precision and accuracy, and it could be used for heavy metals detection.

Key words: Vacuum catch acid-driven; ordinary hurry acid-driven; heavy metals; graphite furnace atomic absorption spectrometry; detection; food contaminant

收稿日期: 2015-06-02

基金项目: 湖北省卫生和计划生育委员会科研项目资助 (WJ2015MB269); 鄂州市自然科学基金项目资助 (2014ED11)

作者简介: 孙强 男 主管技师 研究方向为卫生检验 E-mail: 382697100@qq.com

通信作者: 曾婧 女 副教授 研究方向为食品安全风险评价 E-mail: zengjingwhu@163.com

铅、镉、铜、铬和镍等是食品中存在的主要重金属元素,长期蓄积在人体可能会导致人体呼吸系统、消化系统和神经系统等多种器官和组织的损伤^[1-2]。随着社会的发展,食品安全问题频频出现,最近报导全国约 20% 土壤和约 60% 饮用水受到不同程度的重金属污染^[3]。

目前主要用原子吸收和原子荧光这两种仪器对食品中的重金属元素进行检测,样品前处理以湿法微波消解为主。有研究者利用微波消解技术消解奶粉并利用火焰原子吸收光谱法测定其中的铜和锌的含量,比较了微波消解技术和其他 3 种消解技术,微波消解技术由于密封性好,从而减少了二次污染的可能性,检测结果更加准确^[4-7]。近年来微波消解的方法逐渐成为重金属残留量前处理的常用方法之一,随着科技的进步,微波消解用普通赶酸法赶硝酸耗时长、干扰因素多,赶出的硝酸给会污染环境造成污染,对试验人员的身体健康也造成了一定的损害,普通赶酸方法已不再能满足人们的要求;真空赶酸法能够很好的弥补普通赶酸法的不足,缩短了试验所需的时间,在测定食品中重金属元素含量的结果理想,具有良好的应用前景。

1 材料与amp;方法

1.1 材料

1.1.1 样品

在鄂州市 3 个区采集小白菜、鸡蛋、皮蛋、大米、胖头鱼、金针菇、牛奶等 7 类具有代表性的样品,每类样品采集 3 份测定常见的 5 种重金属参数,分别用普通赶酸仪和真空赶酸仪进行样品前处理。

1.1.2 主要仪器与试剂

石墨原子吸收分光光度计(美国 VARIAN)、MARS-5 微波消解仪(美国 CEM GRABNER)、真空赶酸系统(见图 1)。铅标准溶液(GBW08619)、镍标准溶液(GBW08616)、铬标准溶液[GBW(E)080257]、铜标准溶液(GBW08615)和镉标准溶液[GBW(E)080119]均购自中国计量科学研究院,铅环境标准样品(201218/20)、镉环境标准样品(201420/100)、食品铜环境标准样品(GBW1015)、总铬环境标准样品(201621/80)、镍环境标准样品(201513/40)均购自中国计量科学研究院。

1.2 方法

1.2.1 样品前处理

用天平准确称取 0.500 g 的待测样品于消化管中;加入 8.0 ml 浓硝酸,放置过夜冷消化,然后置于



图 1 真空赶酸系统装置图
Figure 1 Vacuum acid system installation drawing

微波消解仪中消解样品,注意保持转盘的平衡,消解条件设为 1 000 W,10 min 升温至 180 ℃ 保持 30 min;通风降温至 45 ℃,在通风柜中慢慢打开消化管的外盖放气减压;消解完毕后,打开消化管的内盖,放入真空赶酸仪中赶酸,赶酸仪设定条件为 140 ℃ 保持 70 min。另一批样品放入普通赶酸仪中赶酸,普通赶酸仪设定条件为 140 ℃ 保持 240 min;赶酸完毕后,将样品转移至 10.0 ml 比色管中,用去离子水定容至 10.0 ml。吸取适量待测样品,石墨炉原子吸收仪直接测定^[8-9]。

1.2.2 标准溶液的配制

镍:以 HNO₃ (1:99, V/V, 下同)溶液逐级稀释至 40 μg/L 为标准使用液,自动配制法制备标准系列,进样 10 μl,标准使用液及样品均加入 5 μl 钯-磷酸二氢铵 (Pd-NH₄H₂PO₄) 基体改进剂,总体积 20 μl。

铅:以 HNO₃ 溶液逐级稀释至 50 μg/L 为标准使用液,自动配制法制备标准系列,进样 10 μl,标准使用液及样品均加入 5 μl Pd-NH₄H₂PO₄ 基体改进剂,总体积 20 μl。

铬:以 HNO₃ 逐级稀释至 2.00 μg/L 为标准使用液,自动配制法制备标准系列,进样 10 μl,标准使用液及样品均加入 5 μl Pd-NH₄H₂PO₄ 基体改进剂,总体积 20 μl。

铜:以 HNO₃ 逐级稀释成 50 μg/L 的标准使用液,以自动配制法制备标准系列,待测样取 10 μl,标准溶液自动取量,各加入 5 μl NH₄H₂PO₄ 基改剂进样测定。

镉:以 HNO₃ 逐级稀释至 2.00 μg/L 为标准使用液,自动配制法制备标准系列,进样 10 μl,标准使用液及样品均加入 5 μl NH₄H₂PO₄ 基体改进剂,总体积 20 μl。

1.2.3 仪器条件

石墨炉原子吸收仪条件:灯电流 10 mA,狭缝 0.7 nm,进样体积 20 μl,载气为高纯氩气(纯度 ≥ 99.999%),石墨炉升温程序见表 1。

表 1 石墨原子吸收仪设定升温程序

Table 1 Graphite atomic absorption instrument set temperature program													
元素	干燥				灰化				原子化		清除		波长 /nm
	温度/℃	时间/s	温度/℃	时间/s	温度/℃	时间/s	温度/℃	时间/s	温度/℃	时间/s	温度/℃	时间/s	
镍	85	5.0	95	35.0	120	10.0	1 000	27.0	2 700	2.8	2 800	2.0	232.0
铜	85	5.0	95	37.0	120	10.0	850	18.0	2 300	2.8	2 500	2.0	324.8
铅	85	3.0	95	28.0	120	10.0	850	23.0	2 000	2.9	2 100	2.0	283.3
铬	85	5.0	95	33.0	120	10.0	900	27.0	2 700	3.2	2 800	2.0	357.9
镉	85	3.0	95	28.0	120	10.0	650	26.0	1 800	2.8	2 000	2.0	228.8

注:镍、铜、铅、铬、镉的元素符号分别为 Ni、Cu、Pb、Cr、Cd

1.2.4 标准曲线的绘制

仪器自动配制标准系列,以吸光度值为横坐标(减试剂空白),加入标准量(ml)为纵坐标,绘制标准曲线。

1.2.5 计算

样品测定的吸光度值减去样品空白测定的吸光度值后,根据标准曲线计算样品的浓度值。

1.2.6 质量控制

利用基体改进剂和氘灯扣除背景而降低基体干扰;利用平行双样判断其精密度,相对标准偏差(RSD) $<10\%$,利用空白试验消除试剂和去离子水给检测结果带来的影响,用环境标准样品的检测结果要求判断检测结果的可靠性^[8]。

1.3 统计学分析

试验所得数据用统计学软件 SPSS 17.0 记录并分析, $P<0.05$ 为差异有统计学意义。

2 结果

2.1 线性方程

按照 1.2.4 部分测定铅、镉、铜、铬和镍的标准曲线,以相应的金属浓度为横坐标,吸光度为纵坐标绘制标准曲线,并计算相关系数(r)。线性方程分别为:Pb: $y=0.5662x+0.0140,r=0.9986$;Cd: $y=0.0033x+0.0100,r=0.9970$;Cu: $y=0.3205x+0.0357,r=0.9987$;Cr: $y=0.7420x-0.0075,r=0.9967$;Ni: $y=0.1586x+0.0016,r=0.9992$ 。

2.2 检测结果

选取 7 种具有代表性的样品,每类样品均取 3 份测定常见的 5 种重金属含量,分别用普通赶酸仪和真空赶酸仪测定其结果,平行测定 11 次,比较两种赶酸方法的差异。两种前处理方法测定铅、镉、铜、铬和镍含量均差异没有统计学意义($P>0.05$),见表 2。

表 2 两种不同方法检测样品的结果($\bar{x}\pm s,\text{mg/kg}$)

样 品 名称	Pb		Cd		Cu		Cr		Ni	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
皮蛋	0.042 ± 0.003	0.046 ± 0.003	0.003 0 ± 0.000 2	0.003 0 ± 0.000 2	7.545 ± 0.410	7.538 ± 0.400	0.003 0 ± 0.000 2	0.002 0 ± 0.000 1	0.020 ± 0.001	0.020 ± 0.001
	45.08 ± 2.10	45.10 ± 2.20	0.152 ± 0.007	0.155 ± 0.008	103.30 ± 4.96	101.20 ± 4.62	30.19 ± 1.21	30.18 ± 1.52	16.36 ± 0.88	16.21 ± 0.91
小白菜	0.073 ± 0.003	0.071 ± 0.003	0.085 ± 0.004	0.085 ± 0.004	4.70 ± 0.21	4.68 ± 0.23	0.098 0 ± 0.005 1	0.096 ± 0.004	0.280 ± 0.011	0.240 ± 0.013
	0.059 ± 0.002	0.058 ± 0.003	—	—	0.799 ± 0.036	0.786 ± 0.033	0.010 0 ± 0.000 4	0.010 0 ± 0.000 4	0.042 ± 0.001	0.050 ± 0.002
大米	0.025 ± 0.001	0.020 ± 0.001	0.008 0 ± 0.000 3	0.008 0 ± 0.000 4	0.0140 0 ± 0.000 6	0.012 0 ± 0.000 5	—	—	—	—
	0.075 ± 0.003	0.069 ± 0.003	0.001 0 ± 0.000 2	0.001 0 ± 0.000 2	0.732 ± 0.040	0.732 ± 0.030	0.010 ± 0.004	0.010 ± 0.004	—	—
胖头鱼	—	—	—	—	0.071 ± 0.002	0.077 ± 0.004	0.065 ± 0.004	0.062 ± 0.003	0.020 ± 0.001	0.020 ± 0.001
	—	—	—	—	0.002	0.004	0.004	0.003	0.001	0.001

注:A 表示普通赶酸法,B 表示真空赶酸法;—表示未检出

2.3 精密度试验

采用真空赶酸法,平行测定 6 次,计算相对标准偏差(RSD),见表 3。

2.4 准确度试验

采样测定国家标准物质评价检测结果的准确度。测定结果表明,环境标准样品的检测值均在标准值范围内,说明使用真空赶酸系统处理样品的结

果准确可靠,结果见表 4。

3 讨论

真空赶酸系统是加速酸气蒸发和实现酸气“零排放”的真空赶酸仪。使用新型抽真空的方法以及利用毛细管搅动酸蒸汽加速赶酸,阻断酸气散发,将样品与外环境隔绝,用 NaOH 溶液中和挥发出

表 3 精密度试验结果
Table 3 Precision of test results

元素	测定值/(mg/kg)						平均值 /(mg/kg)	RSD/%
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次		
Pb	0.075	0.074	0.075	0.071	0.070	0.078	0.074	0.29
Cd	0.008 6	0.008 3	0.007 9	0.007 8	0.008 1	0.008 9	0.008 2	0.04
Cu	0.786	0.789	0.801	0.774	0.779	0.780	0.79	0.95
Cr	0.096	0.094	0.088	0.089	0.097	0.085	0.092	0.48
Ni	0.050	0.047	0.058	0.057	0.046	0.049	0.051	0.51

表 4 准确度试验结果($\bar{x} \pm s$)

Table 4 Accuracy of test results

元素	标准物质	参考值 /(mg/kg)	测定值 /(mg/kg)
Pb	铅环标样(201218/20)	0.593 ± 0.031	0.603
Cd	镉环标样(201420/100)	0.150 ± 0.008	0.148
Cu	食品铜标样(GBW1015)	8.9 ± 0.4	9.10
Cr	总铬环标样(201621/80)	1.21 ± 0.05	1.22
Ni	镍环标样(201513/40)	1.20 ± 0.05	1.18

注:环境标准样品简称为环标样

来的酸雾。真空赶酸装置使用方便,可以长期循环使用,维护成本低,但价位在 6 万元人民币左右。

在整个试验过程中,为了确保结果的可靠性,消化管和玻璃器皿都必须用稀硝酸浸泡过夜,并用自来水和去离子水各冲洗 5~8 遍。经过多次试验,真空赶酸法所得结果与普通赶酸法所得结果的差别都在试验允许误差范围内,其精密度试验相对标准偏差均小于 10.0%,准确度试验检测结果均符合要求。在试验过程中,使用真空赶酸系统的样品所剩余的样品体积均在 1 ml 左右,各消化管的差异性不大,而普通赶酸剩余样品量差别较明显。

在日常检测工作中,样品量非常大,食品样品消化过程较长,普通赶酸法通常需要 240 min,试验所需时间长,影响效率,而真空赶酸法赶尽 8 ml 硝酸仅需要约 70 min,缩短了食品样品前处理的时间,从而提高了试验效率。真空赶酸系统除了赶酸所需时间短外,还能有效的控制在赶酸过程中对环境的污染以及降低对试验人员的健康

损害。

综上所述,真空赶酸系统在赶酸效率上优于普通赶酸仪,符合卫生检验的检测要求,对环境、人体健康损害等方面均具有较好的表现。同时,操作简单快捷、精密度好、准确度高,适合大批量样品的测定。

参考文献

[1] 王欣美,夏晶,王柯,等.直接测汞仪法测定中药中的汞[J].中国卫生检验杂志,2012,22(6):1245-1247.

[2] 杨英桂,王豫,李华芳,等.原子吸收光谱法测定蔬菜污染物中铅镉砷含量[J].青海大学学报:自然科学版,2011,29(6):72-74.

[3] 迟锡增.微量元素与人体健康[M].成都:四川大学出版社,2003:152-157.

[4] 邓华,许丹丹,李明顺.不同消解方法分析土壤中重金属含量的比较[J].广西师范大学学报:自然科学版,2010,28(3):80-83.

[5] 管仕栓,杨明峰,刘丁伟.不同消解方法对卷烟烟丝及滤嘴中 Mn 和 Cu 含量的影响[J].湖北农业科学,2011,50(8):1689-1692.

[6] 聂容春,罗乐,王允雨.样品的消解方法对定量分析重金属元素的影响[J].河南农业科学,2012,41(11):74-77.

[7] 游富英,刘妍,毕慧敏.3 种头发消解方法的对比研究[J].光谱实验室,2013,27(3):1160-1163.

[8] 刘善江,田野,姚志东.石墨炉原子吸收法测定土壤中 Cd 的实验条件及基改剂优化[J].中国农业通报,2010,26(21):172-176.

[9] 中国国家标准化管理委员会.GB/T 5009—2003 食品卫生检验方法[S].北京:中国标准出版社,2003.

更 正

本刊 2015 年第 27 卷第 5 期第 499 页《红河州食源性蜡样芽胞杆菌毒力基因研究》一文中,右栏第一行“非核糖体多肽合成酶(NPRS)”的缩写错误,更正为“非核糖体多肽合成酶(NRPS)”,特此更正说明,并向作者及广大读者致歉。