

食品中有害无机元素镉的含量测定方法比较

郭艳华, 吴旺喜, 张玉敏, 李艾华

(江汉大学 化学与环境工程学院, 湖北 武汉 430056)

摘要:采用不同的消解方法和测定方法,测定食品中无机元素镉的含量并进行比较,同时利用统计方法进行数据处理,然后进行对比分析,从而得出测定食品中镉含量更适宜的消解与测定方法。结果表明:湿法消解用石墨炉原子吸收光谱法与湿法消解用火焰原子吸收光谱法测量的回收率相差不大,湿法消解用火焰原子吸收光谱法标准偏差最小,其精密度最高。综合比较:采用湿法消解方法和火焰原子吸收光谱法对食品中镉元素进行测定更为合理。

关键词:镉;石墨炉原子吸收光谱法;火焰原子吸收光谱法;干法消解;湿法消解

中图分类号:TS207.5 **文献标志码:**A **文章编号:**1673-0143(2016)06-0514-06

DOI: 10.16389/j.cnki.cn42-1737/n.2016.06.006

Comparison of Determination Method of Cadmium Content of Harmful Inorganic Elements in Foods

GUO Yanhua, WU Wangxi, ZHANG Yumin, LI Aihua

(School of Chemistry and Environmental Engineering, Jianghan University, Wuhan 430056, Hubei, China)

Abstract: With different digestion method and measuring method, the cadmium content of harmful inorganic elements in foods was determined and compared, meanwhile, the statistical methods for data processing were used, and then the data were analyzed, thus the more suitable digestion and determination methods were found. The results showed that wet digestion with graphite furnace atomic absorption spectrometry and the wet digestion with flame atomic absorption spectrometry were used to measure the recovery, the differences of recovery rates were small, the standard deviation of wet digestion with flame atomic absorption spectrometry was the smallest and the precision was the highest. Comprehensive comparison showed the determination of cadmium in foods with the wet digestion and flame atomic absorption spectrometry was most reasonable.

Keywords: cadmium; graphite furnace atomic absorption spectrometry; flame atomic absorption spectrometry; dry digestion; wet digestion

重金属污染属于主要污染物之一^[1],主要是通过食品进入人体蓄积下来从而对人体造成伤害。所以食品中的重金属污染也成为广大消费者所关注的问题。一些文献对有害元素砷、汞、铅研究较多^[2],但对有害元素镉研究较少。重金属镉在食品中的积累引起人们的健康风险不可忽视,人体的镉大多来自于食物^[3]从而在人体蓄积下来,然后引发骨质疏松^[4]、心脑血管等一系列疾病。据报道^[5-11],镉对

收稿日期:2016-11-12

基金项目:武汉市科技局科技平台项目(2014022905011274)

作者简介:郭艳华(1960—),女,教授,研究方向:天然产物化学及光电功能材料。

儿童的危害更大,其影响可以一直持续到成年。可见,测量分析常见食品中镉的含量对预测镉对人体健康的影响有着重要的意义,并有利于采取相应的防治措施。可是一些文献中基本是用单一的检测方法测定某一种或某一类食品,且方法各异,使测定的结果差别较大^[6-20]。

本课题选择具有代表性、典型性的食品样品,例如蔬菜、水果、粮食、熟肉制品、饮料等,在选定样品和环境相同的情况下,采用不同的消解方法,探讨镉元素的浸出规律,采用不同的测定方法测定食品中有害无机元素镉的含量并进行比较,同时利用统计方法进行数据处理,然后进行对比分析,从而横向选择测定食品中镉含量的较适宜方法。

1 试验材料

1.1 原料和试剂

原料:叶菜类:小白菜、包菜、大白菜;茎菜类:藕、马铃薯、荸荠;根菜类:白萝卜、胡萝卜;水果:苹果、梨子、香蕉;熟肉制品:火腿肠、午餐肉、牛肉干;食用菌:干香菇粉、干黑木耳粉、鲜香菇、鲜金针菇、鲜黑木耳。

试剂: H_2SO_4 、 HNO_3 、 HClO_4 均为分析纯;去离子水;镉标准使用液(1 g/mL)。

1.2 主要仪器

原子吸收分光光度计(石墨炉及空心阴极灯),京瑞利仪器有限公司;火焰原子吸收分光光度计,美国热电有限公司和安徽婉仪科技股份有限公司;马弗炉,湖北英山县电炉制造有限公司;分析天平,山海箐海仪器有限公司;电炉,湖北英山县电炉制造有限公司。

2 试验方法

2.1 试样预处理和消解

在所有样品中选出具有代表性的粮食及干品等8种样品,粉碎,过20目筛,储于塑料瓶中,保存备用。蔬菜、水果、熟肉制品水分含量高,用搅拌机打成匀浆,储于塑料瓶中,保存备用。

湿式消解法:称取5~10 g样品放入锥形瓶中,加入20 mL混合酸,在电炉上进行消解,若变为棕黑色,则要再加入混合酸,直到冒白烟,消化液呈略带黄色,冷却,将试样消化液过滤,并用少量水多次洗涤锥形瓶再过滤,将滤液稀释定容于50 mL容量瓶中,摇匀作为备用,同时做试剂空白。

干法灰化:称取5~10 g试样于瓷坩埚中(精确到小数点后第四位),用马弗炉500℃灰化8~10 h,冷却。若有个别试样灰化不够彻底,则需加入1 mL混合酸在电炉上加热,反复多次直到消化完全,冷却,用0.5 mol/L硝酸溶解,并将试样消化液过滤后入50 mL容量瓶中定容,摇匀作为备用;同时做试剂空白。

2.2 试验条件研究

在固定了原子吸收分光光度计初步的测量条件下,注入镉标准溶液测定,并记录吸光度数值,然后在一定范围内依次改变待确定试验条件的数值,每次改变对所配制的镉标准溶液进行测定,每个条件测定3次,选取灵敏度高、稳定性好的条件作为工作条件。

2.3 标准曲线和检出限

分别吸取镉标准储备液1.0 mL,加0.5 mol/L HNO_3 配制成为1.0、2.0、3.0、4.0 $\mu\text{g/mL}$ 的镉溶液作为石墨炉原子吸收标准使用液;按同样方法配制成0.20、0.40、0.60、0.80 $\mu\text{g/mL}$ 镉溶液作为火焰原子吸收标准使用液。使用空白液连续测量20次,仪器自动进行统计测量,测得标准偏差,作一条镉标准曲线,得出线性方程及 R^2 。算得检出限(D.L.)。

2.4 样品中镉含量的测量

在选取的灵敏度高、稳定性好的条件下,测定消解好的样品,每个样品测量3次,取平均值,然后根据下式计算其结果^[21-23]:

$$X = \frac{(c_1 - c_0) \times V \times 1000}{m \times 1000 \times 1000} \circ$$

式中: X 为试样中铅含量, $\mu\text{g/g}$; c_1 为试样消化溶液测定浓度, $\mu\text{g/L}$; c_0 为试样空白溶液测定浓度, $\mu\text{g/L}$; v 为试样消化液定量总体积, mL ; m 为试样质量, g 。

2.5 方法的回收率和精密度

回收率: 在其子样品中加入一定量的标准溶液来测定, 并将测得的结果减去标准的测定值来计算回收率。

加标回收率: 加标后试样的测定值与加标前试样的测定值之差除以加标量。

精密度: 在同等条件下, 经过3次或以上测量得到的结果的相似程度。用标准偏差表示精密度, 精密度越小, 其标准偏差越大。

2.6 其他样品中镉含量的测定

准确称取5~10 g 试样, 用以上方法分析, 选出最优的消解方法和测量方法进行测量。

3 结果与分析

3.1 仪器分析试验条件结果

根据2.2 试验方法所得的试验条件见表1、表2。

表1 火焰原子吸收光谱法试验条件

Tab. 1 Experimental conditions of flame atomic absorption spectrometry

元素	波长/nm	狭缝宽度/mm	助燃器高度/mm	灯电流/mA	乙炔流量/(L·h ⁻¹)	空气流量/(L·h ⁻¹)
Cd	280.0	1.0	6	7	3	10

表2 石墨炉原子吸收光谱法试验条件

Tab. 2 Experimental conditions of graphite furnace atomic absorption spectrometry

元素	波长/nm	灯电流/mA	狭缝宽度/nm	干燥		灰化		原子化		降温	
				温度/°C	时间/s	温度/°C	时间/s	温度/°C	时间/s	温度/°C	时间/s
Cd	228.8	10.0	0.5	100	400	500	60.0	2 100	6	800	4

3.2 标准曲线及检出限的测定及结果

经试验测得火焰原子吸收光谱法的标准偏差 SD 为 1.98×10^{-4} , 绘制镉标准曲线后得到线性方程为 $y = 0.1304x - 0.0012$, R^2 为 0.9990。算得检出限(D. L)为 $4.555 \times 10^{-3} \mu\text{g/mL}$ 。

测得石墨炉原子吸收光谱法的标准偏差 SD 为 8.597×10^{-3} , 绘制镉标准曲线后得到线性方程 $y = 0.0030x + 0.0010$, R^2 值为 1。算得检出限(D. L)为 $8.597 \times 10^{-3} \text{ng/mL}$ 。

3.3 镉含量的测定方法结果对比分析

根据2.4的方法, 选用食品藕、午餐肉、火腿、大米、荸荠、大白菜、黑木耳、苹果等, 采用4种方法: (1)干法消解用火焰原子吸收光谱法测量样品镉含量; (2)干法消解用石墨原子吸收光谱法测量样品镉含量; (3)湿法消解用火焰原子吸收光谱法测量样品镉含量; (4)湿法消解用石墨原子吸收光谱法测量样品镉含量。4种方法测定的镉含量综合对比如图1。

由图1可以看出: (1)通过对干法火焰和干法石墨炉两者对比分析, 干法消解的食品用火焰原子吸收光谱法测得的镉浓度相对比较大; (2)通过对干法火焰和湿法火焰的结果进行对比分析, 用火焰原子吸收光谱法进行测定时, 湿法消解测得的镉浓度相对比较大; (3)通过干法石墨炉和湿法石墨炉测定的结果对比分析, 用石墨炉原子吸收光谱法进行测定时, 湿法消解测得的镉浓度相对比较大; (4)通过湿法火焰和湿法石墨炉的结果进行对比分析, 湿法消解的食品用火焰原子吸收光谱法测得的镉浓度相对比较大。

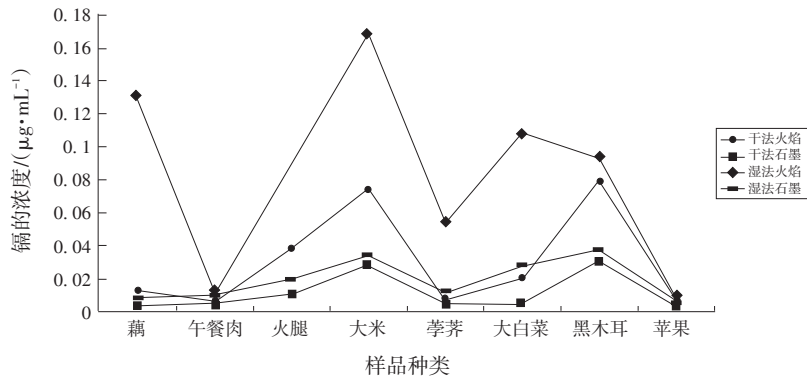


图1 4种方法测定的镉含量综合对比图

Fig. 1 Comprehensive comparison of four methods of determination of cadmium content

综合以上分析可以得到,用湿法消解火焰原子吸收光谱法进行测定的食品中镉的浓度相对较大。

3.4 方法回收率的测定结果

根据试验方法 2.5,测得 4 种方法的回收率如表 3。

表3 4种方法回收率比较

Tab. 3 Comparison of recovery rates of four methods

样品	干法火焰回收率	干法石墨回收率	湿法火焰回收率	湿法石墨回收率
藕	96.55	88.24	103.29	96.25
午餐肉	89.63	89.35	92.35	113.29
火腿	93.48	82.39	86.26	107.15
大米	98.68	94.26	82.34	106.62
荸荠	83.65	103.69	98.31	97.31
大白菜	110.87	84.37	115.27	110.15
黑木耳	86.65	117.19	103.18	83.11
苹果	102.13	102.50	89.62	116.61
平均回收率	94.96	95.25	96.33	103.81

由表3可知,湿法消解用火焰原子吸收光谱法测量结果的回收率最好,而干法消解用火焰原子吸收光谱法测量结果的回收率最差。湿法消解用火焰原子吸收光谱法测量平均回收率为96.33%,为相对较好的方法,湿法消解用火焰原子吸收光谱法和湿法消解用石墨原子吸收光谱法测量平均回收率都达到国家标准要求^[20]。

3.5 方法精密度的测定结果

根据试验方法 2.5,测得 4 种方法的回收率汇总比较如图 2。由图 2 可以看出:除了干法消解石墨原子吸收光谱法测定藕和苹果中镉含量的精密度分别为 4.429 1%和 3.818 8%,所有试验结果的精密度都在 2% 以下,总体标准偏差最小的为湿法消解火焰原子吸收光谱法。从以上分析对比得到:选择湿法消解火焰原子吸收光谱法测定食品中镉的含量比较合适。

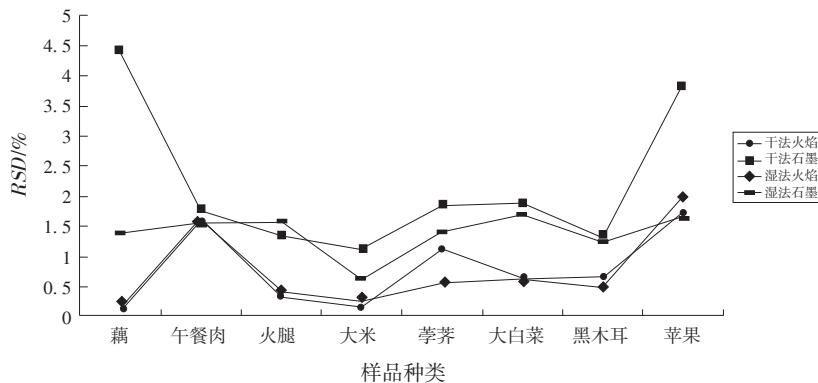


图2 4种方法的标准偏差比较

Fig. 2 Comparison of standard deviation of four methods

3.6 其他食品中镉含量的测量结果

采用优选的湿法消解火焰原子吸收光谱法测定其他食品中镉的含量见表4。

表4 其他食品镉含量的测定结果

Tab. 4 Results of cadmium content determination of other foods

样品	样品质量/g	测量浓度/ $(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	镉含量/ $(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$
小白菜	6.789 4	0.037 2	0.274 0
包菜	6.998 9	0.093 2	0.665 8
白萝卜	7.405 0	0.101 2	0.683 3
胡萝卜	7.315 8	0.120 1	0.820 8
土豆	6.760 7	0.051 8	0.383 1
梨	6.887 2	0.093 9	0.681 7
香蕉	6.679 5	0.093 2	0.697 7
金针菇	6.970 7	0.021 9	0.157 1
香菇	7.458 8	0.164 9	1.105 4
平菇	6.802 9	0.137 7	1.012 1
牛肉干	7.110 5	0.062 1	0.436 7
绿豆	7.147 3	0.044 5	0.311 3
红豆	7.271 3	0.056 7	0.389 9

由表4可知,除了2种菌(香菇,平菇)的镉含量超过 $1\mu\text{g/g}$ 外,其他均小于 $1\mu\text{g/g}$,未超过国家标准。

4 结论

经试验结果的比较得到:干法消解用火焰原子吸收光谱法测量结果的平均回收率最差为94.96%,干法消解石墨原子吸收光谱法测量结果的平均回收率为95.25%,湿法消解用火焰原子吸收光谱法测量结果的平均回收率最好为96.33%,湿法消解用石墨原子吸收光谱法测量结果的回收率103.81%,两者相差不大。而湿法火焰的总体标准偏差最小,所以最为精确。故综合这几点用湿法消解的消解方法和火焰原子吸收光谱法进行测量最为合理,由此测得的数据中可以看出所有食品中的含量都未超过国家标准,仅食品菌类食品中的镉含量稍微高一点,重复测定的数据稳定。因此,在选定样品和环境相同的情况下,采用不同的测定方法测定食品中有害无机元素镉的含量并进行比较,优选的用湿法消解方法和火焰原子吸收光谱法进行测量镉含量的是适宜方法。

参考文献(References)

- [1] 侯绪友,王允成,王师于,等.临沂地区蔬菜主要有害物质的调查[J].农村生态环境学报,1995,11(1):63-64.
- [2] 鲁洪娟,倪吾钟,叶正钱,等.土壤中汞的存在形态及过量汞对生物的不良影响[J].土壤通报,2007,38(3):597-600.
- [3] 杨惠芬,邹宗富,金传玉,等.六省市食品中镉含量的调查[J].中华预防医学杂志,1994,28(1):6-8.
- [4] 黄秋婵,韦友欢,黎晓峰.镉对人体健康的危害效应及其机理研究进展[J].安徽农业科学,2007,35(9):2528-2531.
- [5] 袁建,杨晓蓉,浮东宝,等.食品中铬(III)与铬(VI)分析方法的探讨[J].中国粮油学报,1999,14(4):59-62.
- [6] 马往校,段敏,李岚.西安市郊蔬菜中重金属污染分析与评价[J].农业环境科学学报,2000,19(2):96-98.
- [7] MARKUS J A, MCBRATHEY A B. An urban soil study: heavy metals in Gleke, Australia[J]. Australian Journal of Soil Research, 1996, 34(3):453-465.

- [8] POUYAT R V, MCDONNELL M J. Heavy metal accumulations in forest soils along an urban-rural gradient in Southeastern New York, USA[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1991, 57(1): 797-807.
- [9] LOTTERMOSER B G. Natural enrichment of topsoils with chromium and other heavy metals, Port Macquarie, New South Wales, Australia[J]. *Australian Journal of Soil Research*, 1997, 35(5): 1165-1176.
- [10] 国家环境保护局. 中国土壤元素背景值[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990: 2-3.
- [11] 孙冬韦, 刘丽, 郝滨. 孕妇与儿童铅中毒研究进展[J]. *中国妇幼保健*, 2001, 16(6): 385-387.
- [12] 容天雨, 谢丽琼, 李慧晟. 蔬菜样品的 $H_2SO_4-H_2O_2$ 快速消化方法[J]. *云南环境科学*, 2000, 19(增刊): 249-250.
- [13] 祝建国, 张旺强, 陈月源, 等. 王水热浸提-原子荧光光谱法快速测定菌类食品培养基中微量有害元素砷与汞[J]. *微量元素与健康研究*, 2010, 27(4): 45-47.
- [14] 魏振宏, 陈虹, 孙丰全. ICP-MS 测定无公害畜禽饮用水中铅、汞、砷和镉[J]. *光谱实验室*, 2010, 27(4): 1403-1405.
- [15] 王俊平, 李家乐, 王硕, 等. 分散液液微萃取分光光度法测定食品中汞含量[J]. *食品工业科技*, 2012, 33(16): 57-60.
- [16] 罗欢忠, 刘俊武. 微波消解-电感耦合等离子体-质谱法测定大米中的铅、镉、汞和砷[J]. *光谱实验室*, 2012, 29(1): 470-474.
- [17] 何晓文, 许光泉, 黎艳红, 等. 电感耦合等离子体-质谱法在尿液微量元素测试中的应用[J]. *光谱实验室*, 2010, 27(1): 316-320.
- [18] 蔡秋. 食品中镉检测技术研究进展[J]. *贵州科学*, 2008, 26(3): 85-89.
- [19] 魏春媛. 浅析食品中重金属元素检测技术的现状和前景展望[J]. *科技创新与应用*, 2013(1): 60.
- [20] 王豫. 蔬菜中铅镉砷含量的测定[J]. *青海农技推广*, 2011(3): 26-29.
- [21] 郭松年, 徐驰, 冯歆轶, 等. ICP-MS 法测定食用油中铅含量的不确定度分析[J]. *微量元素与健康研究*, 2010, 27(6): 24-26.
- [22] 王琳琳, 林立, 陈玉红. ICP-MS 法直接进样分析食用油中的铅、砷、锰、镉、铬、铜等元素[J]. *环境化学*, 2011, 30(2): 571-573.
- [23] 柏凡, 李云, 高庆军, 等. 猪肉猪肝中铅镉含量的测定[J]. *饲料工业*, 2004, 25(1): 58.

(责任编辑:叶冰)