

# 食品添加剂中重金属元素前处理与检测方法研究进展

杜 鉴, 薛 毅

(中国食品添加剂与配料协会, 北京 100020)

**摘 要:**本文主要对食品添加剂中重金属检测的前处理方法以及检测方法进行综述。目前,重金属前处理方法主要包括干法灰化、湿法消解、微波消解、液液萃取等,其中干法消解、湿法消解作为常用的前处理方法,耗时较长且容易造成损失,而微波消解具有方便、快速、干扰小等特点,逐渐得到认同与推广。重金属检测方法主要包括:快速显色法、原子吸收分光光度法、原子荧光分光光度法、电感耦合等离子体检测法等,后者以其较好的准确度与精密度,受到越来越多学者的追捧。

**关键词:**食品添加剂,重金属,前处理,检测技术

## Research progress of sample preparation and testing methods on heavy metal in food additive

DU Jian, XUE Yi

(China Food Additives & Ingredients Association, Beijing 100020, China)

**Abstract:** This article focused on the research progress of heavy metal's sample preparation and testing methods in food additive. The main sample preparation methods contained: dry digestion, wet digestion, microwave digestion, solvent extraction and so on. Dry digestion and wet digestion were both time and sample consuming. Microwave digestion was widely used in the test due to its convenient, fast, little interference. Heavy metal's main analysis methods included: rapid colorimetric method, atomic absorption spectrophotometry, atomic fluorescence spectrometry, inductively coupled plasma detection method and so on. The last method was used wildly by more and more researchers due to its higher accuracy and precision.

**Key words:** food additives; heavy metal; sample preparation; detection technology

中图分类号: TS207

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2015)04-0397-03

doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2015.04.077

为改善食品的外观、风味,延长食品保质期,满足消费者需求,同时创造最大赢利,食品生产者在其加工制造过程中添加一种或多种非营养物质,即食品添加剂。随着食品工业的快速发展,食品添加剂的应用越来越广泛,部分不法商贩为降低成本、增加盈利,出现多加、乱加等现象,导致了严重的不良后果,危及消费者身体健康,如2008年三聚氰胺事件、苏丹红事件、染色馒头事件等,因此,食品添加剂安全问题越来越受到社会广泛的关注,国家也推出相关法规、标准,要求约束食品添加剂的生产和使用,众多研究学者也对食品添加剂中污染物的检测方法不断进行完善、研究与探索。

重金属是指比重大于4.5以上的金属,如铅(Pb)、砷(As)、汞(Hg)、铬(Cr)、镉(Cd)、铜(Cu)等。重金属的摄入会对人体蛋白质产生影响,造成癌变、畸形,并对细胞、肝脏等不可逆损坏。部分重金属通过食物

进入人体,很难被排出,在体内不断积累,对人体正常生理功能造成干扰,危害人体健康。在食品添加剂安全问题中,重金属污染成为食品安全关注的重要内容之一。

食品添加剂中的重金属检测方法处于不断创新完善的阶段。目前,重金属测定前处理方法主要包括干法消解、湿法消解、微波消解等,主要检测方法包括:快速显色法、原子吸收分光光度法、原子荧光分光光度法、电感耦合等离子检测法等。

### 1 样品前处理方法

样品前处理是要根据待测样品的物理、化学性质,对其进行的一系列操作,以便将待测元素尽可能全部提取出来,以供检测使用。但在实际操作过程中,由于受到实验环境、设备性能状态以及人为操作误差等因素的影响,不能达到理想的效果,因此需要在实验过程中选取适宜的前处理方法,减少损失、降

收稿日期: 2014-11-20

作者简介: 杜鉴(1986-),男,本科,助理工程师,研究方向: 生物技术及食品科学。

低误差。

### 1.1 干法灰化

依据国家相关标准,将干灰化法作为重金属检测前处理推荐方法之一。主要分为两步:先将试样进行蒸干、炭化至无烟;高温灰化。最后根据灰化后状态,选择是否需要进一步灰化,待冷却后定容检测。

然而传统的干法消解耗时较长,步骤繁琐,过程密封性较差,容易造成待测元素损失,因此,有研究化繁为简,引入一次完成样品的炭化和灰化方法<sup>[1]</sup>,样品加水润湿,直接放入马弗炉消解,取出后加入一定体积酸溶液,电热板上蒸干,冷却后定容检测。方法加标回收率较优,且操作快捷,提升消化效率。

### 1.2 湿法消解

常规湿法消解操作时需将试样与酸、碱等溶液于三角瓶中混合、消化过夜后置于加热板上进行一系列赶酸处理,直至剩余少量,冷却后定容检测。但此种方法过程繁杂,易引入污染,对环境造成影响。经过前处理优化<sup>[2]</sup>,使用聚四氟乙烯材质消解罐,利用自动控温电热板对样品进行消解赶酸,检测大米中铅、镉含量,回收率满足要求,适用于高温下易挥发的重金属元素的前处理,但耗时较长,不适用于工厂大批量检测需求。

对于干法和湿法,处理过程中均存在样品基底影响,各个待测元素之间存在干扰,影响实验结果,为进一步萃取、纯化样品,曹锦芳等<sup>[3]</sup>测定山梨酸钾中的铅时,向灰化、定容后的试样中加入适宜的络合剂与萃取剂,有效去除共存元素干扰,加标回收令人满意。王会存等<sup>[4]</sup>利用共沉淀法,向干法或湿法处理后的样品中加入一定体积的共沉淀剂,对待测元素进行富集,进而捕集试样中的铅、镉,效果显著,且有效提高方法的精密性。

上述前处理方法虽然一定程度上简化操作步骤,但仍存在中间环节较多、耗时长缺陷,实验操作过程中容易引入其他杂质污染,且可能造成元素损失,因此需要一种更加快速、高效的处理方法。

### 1.3 微波消解

微波消解前处理技术是近十年来应用越来越广的一种快速前处理技术,它在高温、高压条件下,通过微波加热密闭容器中的试样、酸混合液,以达到快速、完全消解目的。

翁棣等<sup>[5]</sup>采用HF-HClO<sub>4</sub>消化体系,利用微波消解法测定壳聚糖中的痕量镉,检测加标回收率大于80%,适用于壳聚糖中镉的测定。为证明微波消解法可作为一种快速、高效、较好操作性与安全性方法应用于食品添加剂中重金属的检测,朱书秀<sup>[6]</sup>对8种前处理方式,如直接进样、湿法消化等进行考察、对比;臧李纳<sup>[7]</sup>也对微波消解法与湿消解法进行比较,结果数据均说明了此观点,尤其对于如元素砷等易挥发性的元素,湿消化过程中极易损失,而微波消解可取得满意的效果。

此外,为尽可能地提取、纯化待测元素,消除基体效应,周陶鸿等<sup>[8]</sup>提出利用固相萃取装置对待测金属元素进行预富集,效果显著,且在pH=7.3,流速为

5.0mL/min条件时为宜。

## 2 检测方法

食品添加剂中重金属的检测方法不断优化、推新,实现及时性、准确性、灵敏度均较优的水平。目前,应用较为广泛的方法有快速显色法、原子吸收分光光度法、原子荧光分光光度法、电感耦合等离子体检测法等。

### 2.1 快速显色法

2.1.1 显色对比法 根据国家标准GB/T 5009.74-2003,采用与新鲜配制硫化氢作用比色法检测食品添加剂中重金属。在pH为3~4时,样液中重金属离子(以铅计)与硫化氢作用生成棕黑色,与同处理的铅标准液比较,进行限量测定<sup>[9]</sup>。但由于硫化氢毒性较大,且实验过程中会带入其他污染,影响实验准确性,因此研究将硫代乙酰胺溶液作为显色剂检测食品添加剂中的重金属,操作简便、快速、毒性小,满足实验准确性要求<sup>[10]</sup>。

2.1.2 分光光度法 袁莉<sup>[11]</sup>利用近红外-紫外可见分光光度计,测定了食品添加剂中的Pb(II)。pH在3.70~5.10之间时,溴代碘酸偶氮Ⅲ、噻吩甲酰三氟丙酮(TTA)与Pb(II)系统发生显色反应,形成蓝绿色络合物,并在659.8nm波长,利用外标法进行定量。该方法检出限为5.27μg/kg,加标回收率在84.96%~100.5%之间,且方法灵敏度较高,操作简便,可应用于部分色素和香精中铅的测定。

### 2.2 原子吸收光谱法(AAS)

原子吸收光谱法是上世纪50年代中期出现并逐渐发展起来的一种新型仪器分析方法,是基于气态的基态原子外层电子对紫外光和可见光范围相对应的原子共振辐射线的吸收强度来定量被测元素含量为基础的分析方法,再通过程序升温,消除基质干扰,该方法主要适用于样品中的微量及痕量组分分析。

2.2.1 石墨炉-原子吸收光谱法(GA-AAS) 石墨炉原子吸收光谱法是使用石墨材料制成原子化器,通过电流加热试样原子化,进行分析测定的一种方法。唐森富<sup>[12]</sup>、张磊<sup>[13]</sup>用该方法分别测定了茶多酚、二氧化钛中重金属铅的含量,实验数据显示该方法限量值与加标回收率均在可接受范围内,适用于该元素的测定。实验中,为消除共存元素干扰,加入一定体积基体改进剂,效果显著。

2.2.2 火焰-原子吸收光谱法(FAAS) 有文献报道利用火焰原子吸收光谱法测定食品添加剂六偏磷酸钠中的金属铁<sup>[14]</sup>,其结果检出限为0.039mg/kg,回收率在91.1%~102.4%之间,满足测定要求。另有人将氢化物发生装置与原子吸收光谱法联用,测定碳酸钙中的铅含量<sup>[15]</sup>,通过生成气态氢化物,试样中金属离子Pb与基体分离并得到富集,显著提高方法检出限,加标回收率在94.8%~104.3%,有效消除了基体组分的干扰,提高了测定结果的准确度和灵敏度。

### 2.3 原子荧光光谱法(AFS)

原子荧光光谱法是基于基态原子(一般蒸汽状态)吸收特定频率的辐射而被激发至高能态,而后激

发过程中以光辐射的形式发射出特征波长的荧光为基础的一种分析方法。

陈新焕等<sup>[16]</sup>建立了用原子荧光光谱法测定食品添加剂焦亚硫酸钠中微量砷的方法。在选定的检测条件下,方法检出限 $0.4\mu\text{g}/\text{kg}$ ,加标回收率 $98.0\%\sim 100.5\%$ ,方法灵敏度好,准确度高。邓全道等<sup>[17]</sup>将氢化物发生装置与原子荧光光谱法联用,配以相应屏蔽试剂,实验回收率:砷 $101.8\%\sim 102.2\%$ ,汞 $102.5\%\sim 106.0\%$ ,可有效消除共存金属元素干扰。

原子荧光光谱法中,大量基体元素不能进入原子化器,因而不仅光谱干扰小,而且化学干扰也低<sup>[18]</sup>,灵敏度更高,准确度更好。但随着对食品添加剂中重金属的检测要求的增高,越来越倾向于更方便、快捷、高效率的检测方法。

## 2.4 电感耦合等离子体-原子发射光谱法(ICP-AES)

电感耦合等离子体-原子发射光谱法是利用等离子体为激发光源的原子发射光谱分析法。根据元素特征波长与强度对相应元素进行定性与定量。

戴骥<sup>[19]</sup>实验建立应用ICP-AES同时测定食品添加剂DL-酒石酸中微量金属元素的方法。试样经消化处理,RF发射功率 $1200\text{W}$ ,雾化器流量 $0.60\text{mL}/\text{min}$ ,回收率在 $90\%\sim 96\%$ 之间,满足检测要求。鲁丹<sup>[20]</sup>实验发现,提高RF发射功率与气流量,可得到较好结果。说明ICP-AES可实现对多种待测元素的同时、快速、高效检测,适用于对痕量元素的分析检测。于莉<sup>[21]</sup>应用该方法测定食品添加剂盐酸中的汞、砷、铅时,也得到较优数据。

## 2.5 电感耦合等离子体-质谱法(ICP-MS)

此方法与ICP-AES原理基本相同,具有操作方便、样品处理简单、分析时间短、方法准确、灵敏度高、精密度高、重现性好的优点,被广泛应用于元素检测分析。

符靓<sup>[22]</sup>利用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS),同时检测食品添加剂中的多种金属元素。样品处理后,直接上机测定。结果显示各元素的检出限在 $0.002\sim 0.186\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间,加标回收率在 $92.2\%\sim 109.2\%$ 之间。为消除多原子离子对待测元素的干扰,采用了八极杆碰撞/反应池技术,耗时更短,操作更为简便。

## 3 总结

食品添加剂中重金属的检测前处理方法与检测分析方法基本可以满足目前需求,其中微波消解前处理方法操作简便,适用性更强;检测分析方法中ICP方法分析时间短、结果准确性更高,成为未来发展的方向。然而随着食品行业的发展以及社会对食品安全的重视不断增加,还需进一步拓宽分析方法的适用性,开发更加高效、准确、环保的分析手段。

### 参考文献

[1] 郝世杰,刘焯,苏永泉. 石墨炉原子吸收法测定食品添加剂

甲壳素中的镉和铅[J]. 化学分析计量,2009(4):31-32,35.

[2] 谢燕湘,曾栋,谢朝梅,等. 湿式消解-石墨炉原子吸收光谱法测定大米中铅镉的前处理改进[J]. 中国卫生检验杂志,2014,8:1211-1213.

[3] 曹锦芳,石春明. 食品添加剂山梨酸钾中铅的测定-FAAS法[J]. 广州化工,2009(3):143-144.

[4] 王会存,施良,叶晓东. 共沉淀-石墨炉原子吸收光谱法测定高盐食品中的铅和镉[J]. 中国卫生检验杂志,2008(4):645-646,730.

[5] 翁棣,翟国庆. 微波消解-石墨炉原子吸收法测定壳聚糖中的痕量镉[J]. 光谱学与光谱分析,2005(4):567-569.

[6] 朱书秀,陆明华. 微波消解-石墨炉原子吸收法测定香精香料中的砷、铅[J]. 烟草科技,2009(4):46-49.

[7] 臧李纳,湛社霞,罗胜强,等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定火锅添加剂中的6种重金属[J]. 中国卫生检验杂志,2012(9):2025-2027.

[8] 周陶鸿,林津,彭青枝,等. EDTA螯合树脂固相萃取装置预富集-ICP-OES测定食品添加剂中的铅和镉[J]. 中国食品添加剂,2014(6):163-166.

[9] 中华人民共和国卫生部中国国家标准化管理委员会. GB/T 5009.74-2003食品添加剂中重金属限量实验[S]. 北京:中国标准出版社,2003.

[10] 靳祖英,陈华,罗小荣,等. 食品添加剂重金属检查显色方法分析研究[J]. 中国医药导报,2008(16):124,128.

[11] 袁莉,任小娜,马永钧.  $\text{Pb}(2+)$ -TTA-偶氮磺Ⅲ高灵敏反应用于测定食品添加剂中的Pb[J]. 分析实验室,2006(11):23-26.

[12] 唐森富. 石墨炉原子吸收光谱法测定茶多酚中铅[J]. 光谱实验室,2007(2):113-115.

[13] 张磊,陶卫,张玲帆,等. 石墨炉原子吸收光谱法(GF-AAS)测定食品添加剂二氧化钛中重金属铅的研究[J]. 中国食品添加剂,2013(4):217-219.

[14] 肖郁惠,黄沈军,魏毅. 火焰原子吸收光谱法测定食品添加剂六偏磷酸钠中铁[J]. 中国卫生检验杂志,2008(6):1041-1042.

[15] 张志,赵永福,谢复青,等. 食品添加剂碳酸钙中铅含量测定方法的研究[J]. 中国食品添加剂,2009(5):192-195.

[16] 陈新焕,王正良,熊芳,等. 原子荧光光谱法测定焦亚硫酸钠中微量砷[J]. 分析仪器,2005(3):32-33.

[17] 邓全道,李爱力,刘灵芝,等. 原子荧光光谱法测定食品添加剂碳酸钙中汞[J]. 理化检验(化学分册),2010(9):1010-1012.

[18] 张卓勇,曾宪津,黄本立. 氢化物发生技术中化学干扰的研究进展[J]. 光谱学与光谱分析,1991,11(2):68.

[19] 戴骥,朱晓雨,朱青青. 端视CCD-ICP-AES测定食品添加剂DL-酒石酸中微量金属元素[J]. 食品科技,2008(4):195-197.

[20] 鲁丹. 端视ICP-AES法直接测定食品添加剂DL-酒石酸中的有害元素[J]. 食品科学,2009(10):225-227.

[21] 于莉,段万山. 食品添加剂盐酸中重金属的测定[J]. 氯碱工业,2011,12:37-38.

[22] 符靓,唐有根. 电感耦合等离子体质谱法测定食品添加剂中的微量元素[J]. 食品工业科技,2012(9):362-365.