

乳及乳制品中矿物质元素检测方法的研究进展

Research progress on determination method of mineral elements in milk and dairy products

陈丹瑾^{1,2,3,4} 牟光庆¹ 姜铁民^{2,3,4} 刘继超^{2,3,4}

CHEN Dan-jin^{1,2,3,4} MU Guang-qing¹ JIANG Tie-min^{2,3,4} LIU Ji-chao^{2,3,4}

赵军英^{2,3,4} 李鹤丹^{1,2,3,4} 陈历俊^{1,2,3,4}

ZHAO Jun-ying^{2,3,4} LI He-dan^{1,2,3,4} CHEN Li-jun^{1,2,3,4}

(1. 大连工业大学食品学院, 辽宁 大连 116034; 2. 国家母婴乳品健康工程技术中心(筹), 北京 100163;
3. 北京市乳品工程技术研究中心, 北京 100163; 4. 北京三元食品股份有限公司, 北京 100163)

(1. School of Food Science and Technology, Dalian Polytechnic University, Dalian, Liaoning 116034, China;
2. National Engineering Research Center of Milk for Maternal-Infant Health, Beijing 100163, China;
3. Beijing Engineering Research Center of Dairy, Beijing 100163, China;
4. Beijing Sanyuan Foods Co. Ltd., Beijing 100163, China)

摘要:乳及乳制品中矿物质元素的种类和含量是评价其营养质量的关键指标,选择出高效、灵敏、快捷的矿物质元素检测方法,在乳及乳制品的科研、生产、贸易等方面显得尤为重要。文章首先讨论乳及乳制品中矿物质元素检测的前处理方法,然后比较乳及乳制品中矿物质元素的检测方法,包括火焰原子吸收光谱法、石墨炉原子吸收光谱法、氢化物原子吸收光谱法、原子荧光光谱法、原子发射光谱法、电感耦合等离子体光谱法、免疫分析法、中子活化分析法、伏安溶出法、酶抑制法等方法,最后总结各种方法的优缺点,旨在为乳及乳制品中矿物质元素检测方法的应用、研究和发展提供参考。

关键词:乳;乳制品;矿物质;检测

Abstract: The number of kinds and the corresponding capacities of mineral elements in milk and dairy products are key criteria to evaluate their nutritional quality. Thus choosing an efficient, sensitive and rapid detection method for mineral elements is important to the research, production, and trade of dairy products. This paper first discussed the pretreatment method for digesting milk or dairy products, and then made comparisons among different detection methods, including flame atomic absorption spectrometry (FAAS), graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS), hydride generation atomic absorption spectrometry (HGAAS), atomic fluorescence spectrometry (AFS), atomic emission spectrometry (AES), induc-

tively coupled plasma-mass spectrum (ICP-MS), enzyme-linked immunosorbent assay (ELISA), neutron activation analysis (NAA), stripping voltammetry (SV), enzyme inhibition method (EIM). Finally, the advantages and disadvantages of various detection methods were shown to provide insights into the application, research and development of the mineral elements determination in milk and dairy products.

Keywords: milk; dairy products; mineral elements; determination

乳及乳制品是蛋白质、脂肪、碳水化合物、矿物质元素等营养素的最好来源,已逐渐成为人们日常饮食中必不可少的食物,尤其像母乳和婴幼儿配方奶粉,几乎成为满足婴幼儿正常生长发育的主要食物,其质量的好坏与营养素水平直接影响着婴幼儿的健康,因此,备受人们的重视与关注^[1]。乳及乳制品中含有多种矿物质元素,关乎人体的正常生长发育、新陈代谢^[2]。在 2013 年,天津检验检疫局对 97 批次非乳基婴幼儿食品实施全项目检测,结果发现 13 批次出现微量元素超标现象^[3]。此外,在实际生产过程中,一些有毒、有害元素的超标,会引起人体不同的症状,如过量的 Ni 会引起接触性皮炎、Cd 会致癌;一些必需元素的含量不足,会导致人体机能的下降,如 Fe 缺乏会引起贫血^[4]。因此,检测并控制好乳及乳制品中矿物质元素的含量,是有效保证其质量与安全的必要条件。目前,乳及乳制品中矿物质元素的检测方法包括原子吸收光谱法、原子荧光光谱法、电感耦合等离子体发射光谱法、电感耦合等离子体光谱法等多种方法,各有优缺

基金项目:北京市科技计划(编号:D141100004814002)

作者简介:陈丹瑾(1990—),女,大连工业大学在读硕士研究生。

E-mail: chendanjin86@126.com

通讯作者:陈历俊

收稿日期:2015-01-09

点,导致科研、生产和贸易工作者难以选择。文章归纳了乳及乳制品中检测矿物质元素的前处理方法和检测方法的研究进展,介绍不同检测方法的原理并比较其优劣势,旨在为乳及乳制品中矿物质元素检测方法的应用、研究和发展提供参考。

1 乳及乳制品中的矿物质元素

矿物质元素,是构成机体组织的主要元素,对于人体健康具有重要的影响。乳制品中既含有 Ca、K、Na、Mg 等常量元素,又含有 Zn、Fe、Mn、Cu 等微量元素,还有可能存在实际生产中被 As、Hg 等有毒元素污染的可能性。中国 GB 5413.21—2010 中提供检测婴幼儿配方食品和乳品中 Ca、Fe、Zn、Na、K、Mg、Cu 元素的方法,针对有毒有害元素的检测主要按 GB 2762—2012《食品中污染物限量》中规定的方法检测,具体需要检测的矿物质元素见表 1。

表 1 中国现行婴幼儿食品和乳品国家标准中需检测的矿物质元素及标准名称

Table 1 The mineral elements determined in current national standard

矿物质元素	标准名称
Ca、Fe、Zn、Na、K、Mg、Cu	GB 5413.21—2010《婴幼儿食品和乳品中钙、铁、锌、钠、钾、镁、铜和锰的测定》
Pb	GB 5009.12—2010《食品中铅的测定》
Cd	GB/T 5009.15—2014《食品中镉的测定》(2015—07—28 实施)
Hg	GB/T 5009.17—2003《食品中汞的测定》
As	GB/T 5009.11—2003《食品中砷的测定》
Sn	GB/T 5009.16—2014《食品中锡的测定》(2015—07—28 实施)
Ni	GB/T 5009.138—2003《食品中镍的测定》
Cr	GB 5009.123—2014《食品中铬的测定》(2015—07—28 实施)

乳及乳制品中的矿物质元素是人体必需的营养物质,具有特殊的生物活性,例如,Zn 具有调节和增强人体免疫功能,干扰病毒复制,维持生物膜稳定性的作用^[5]。因此,测定乳及乳制品中的矿物质元素具有重大的意义。

2 乳及乳制品矿物质元素检测前处理方法

乳及乳制品中矿物质元素多数是以结合态的形式存在于有机物中。因此,在检验之前,需要对样品进行预处理。合适的预处理可提高分析结果的精密度和准确度。目前常见的预处理方法有干法灰化、湿法消化、微波消解、超声辅助提取、悬浊液预处理等。

2.1 干法灰化

干法灰化是一种传统的检测食物中矿物质元素的方法,通过热分解将样品中的有机物除去,其灰化方式包括直接灰

化法、氢氧化钙法、氢氧化钠法。干法灰化一般采用马弗炉,温度控制在 450~550 °C(标准大气压下),被应用于水果、蔬菜^[6]、蜂蜜^[7]中 Ca、Fe、Zn、Na、K、Mn、Cu、Mn 等矿物质元素的检测,但不适用于 Hg、As、Se 等易挥发元素的检测,且在处理过程中样品未处于密闭的条件下,易造成污染。

2.2 湿法消化

湿法消化又称氧化分解法,是指以液体或液体与固体的混合物作为氧化剂,在一定温度和压力下分解样品中的有机物的方法。此法与干法灰化的不同在于它不靠温度的提高来消解样品,而是主要依靠氧化剂的氧化能力来分解有机物。传统的氧化剂有 HNO₃、H₂SO₄、HClO₄、H₂O₂、KMnO₄ 等,Rodriguez 等^[8]采用 10 mL(HNO₃ : HClO₄ = 9 : 1,V/V)消溶液消解 3 mL 牛奶,检测其中的 Fe、Cu、Zn、Na、K、Ca 和 Mg。Kira 等^[9]在传统的湿法消解基础上,通过在电热板上添加 HCl 进行部分消解,在牛奶中检测出 Ca、Cr、Cu、Fe、K、Mg、Mn、Na、P 和 Zn;与干法消解和两种微波消解条件进行对比可知,该法因采用常规试剂 HCl,且可以同时处理大批样品,适用于实验室分析样品。湿法消化有机物分解速度快且回收率高,但是该法试剂用量大、空白值高、反应产生大量有害气体污染环境。

2.3 微波消解

微波消解是一种将高压消解和微波快速加热相结合的方法,是指样品与酸的混合物在微波电磁场的作用下吸收微波能量,通过摩擦产生高热。微波消解有两种形式:加压密封式和敞开集中式。研究^[10]证实,相较于 HNO₃、HNO₃ + HClO₄、HNO₃ + H₂SO₄ 等方法,HNO₃ 和 H₂O₂ 结合消解条件最佳,采用 3 mL HNO₃ 和 1 mL H₂O₂ 结合的方法,适用于快速检验母乳中的 Ca、Cu、Fe、Mg、Mn 和 Zn;该消解方法具有检验速度快、耗酸量低、消解效率高等优点,但需要集中加酸,易导致消溶液酸度提升,含碳化合物残留,因此还有待改进。通过逐渐添加预热浓酸,可检测出全脂或脱脂牛奶中的 Ba、Ca、Cu、K、Mg、Na、P 和 Zn,研究^[11]表明改进的微波消解方法较优于传统的微波消解方法,具有节约用酸量、降低对样品污染、节省时间、减少添加试剂次数^[12]等优点,但仪器价格相对昂贵。

2.4 超声辅助提取

将超声波应用于辅助矿物质元素的提取,是利用超声波的空化效应增加溶剂的穿透力,提高矿物质元素溶出速度和溶出次数,增加成分的扩散,缩短提取时间,加速提取过程。超声波发生器产生高于 20 kHz 的超音频电信号,通过浸入式换能器转化为同频率的机械震荡而传播到介质中去,并以超音频纵波的形式向前辐射,使提取液震荡产生许多微小气泡并随机爆破,最终达到分解的效果。Santos 等^[13]取 1.0 g 可可奶,添加 20.0 mL 的 1 mol/L 的 HNO₃,经超声波处理 10 min 后,2 000 r/min 离心 5 min,取上清液,检测其中 Ca、Cu、Fe、K、Mg、Mn、Na、P、Zn 元素,结果表明,超声辅助可以提高前处理效率,减少试剂消耗。

2.5 悬浊液预处理

相对于传统的干法、湿法、微波消解等方法,悬浊液预处理是一种新型的前处理方式,可以通过添加悬浊液改变乳制品的浓缩程度,以达到简便进样的效果。Sola-Larranaga 等^[14]通过添加 25 mL(10%羟化四甲基+25%氢氧化铵)悬浊液预处理婴幼儿配方奶粉,定量检测 Ca、Mg、Zn、Fe、Cu 和 Mn。结果表明,悬浊液预处理可以减少样品前处理时间和受污染风险。然而,目前对乳制品中悬浊液进样的研究相对较少,需要对悬浊液的稳定性、均一性、颗粒大小、沉降程度等因素开展进一步的研究。

3 矿物质元素的检测方法

乳及乳制品中的矿物质元素经前处理后形成澄清透明的无机液体,利用各元素固有的特性,通过一些物理及化学的方法对矿物质元素进行定性、定量的测定。由于检测方法繁多,检测效果各有不同,针对各种检测方法的优缺点选择合适的检测方法则十分重要。

3.1 原子吸收光谱法(AAS)

原子吸收光谱法又称原子吸收分光光度法,是根据待测基态原子对特征谱线的吸收而建立的一种可靠的测定矿物质元素的方法。

3.1.1 火焰原子吸收光谱法(FAAS) 火焰原子吸收光谱法是将液体样品雾化进入火焰中,利用火焰的高温通过脱溶剂、蒸发、解离等过程逐步达到原子化的目的。常用的火焰包括空气—氢火焰、空气—煤气火焰、空气—丙烷火焰、空气—乙炔火焰。中国 GB 5412.21—2010 采用该方法测定食品中的 Ca、Fe、Zn、Na、K、Mg、Cu 和 Mn,但不能完成同时测定。张金生等^[15]用火焰原子吸收法测定蒙古奶茶中 Ca、Mg、Zn 含量,结果表明其线性相关系数在 0.999 3~0.999 8,检出限为 0.002 0~0.003 8 $\mu\text{g}/\text{mL}$,RSD 均小于 1.25%。由此可以看出,由于温度的限制,火焰原子吸收法仅适用易于解离的常量元素,且一次只能检测一种元素,不适合大型工厂批量检验,但线性相关系数较好,并且加标回收率稳定,价格较为低廉。

3.1.2 石墨炉原子吸收光谱法(GFAAS) 石墨炉原子吸收光谱是指将一定量的样品加入到石墨炉内,经电加热等步骤,在一个较高的温度下,迅速被原子化,从而产生与检测元素的含量成正比的原子数量,其灵敏度较火焰原子吸收光谱而言,高出 2~3 个数量级。乌尼尔等^[16]通过对石墨炉原子吸收仪器工作参数进行优化,得出最佳检测乳制品中 Cr 的条件,单一元素 Cr 的检出限可以达到 0.2 $\mu\text{g}/\text{L}$,回收率为 89.2%~96.7%,相对标准偏差为 2.8%。中国 GB 2762—2012 采用此方法检测食品中的 Cd 和 Pb 元素。石墨炉原子吸收光谱法具有较高的灵敏度,可以满足某些微量元素、痕量元素的检测要求,并且分析样品用量少,甚至可以采用悬液进样直接分析固体、液体及气体试样,不足之处是有严重的背景吸收,因此必须矫正背景,并且一次只能检测一种矿物质元素,不能批量检验。

3.1.3 氢化物原子吸收光谱法(HGAAS) 氢化物原子吸收光谱是指部分元素在酸性介质中与硼氢化钾反应生成相应的气体,通过分离与富集以达到原子化的效果,适用于 As、Sb、Bi、Sn、Te、Ge 等能与氢化物发生反应的矿物质元素,这些元素的分析线处于紫外区,在常规火焰中多存在严重的背景吸收,因此不适用其他原子吸收光谱。陈少芳等^[17]通过氢化物发生原子吸收光谱与石墨炉原子吸收光谱比较,测定 Pb 元素,检出限分别为 0.042 $\mu\text{g}/\text{L}$ 和 2.52 $\mu\text{g}/\text{L}$,相对标准偏差为 3.13%和 1.30%,回收率为 98.0%~105.0%和 95.2%~104.0%。氢化物原子吸收法的灵敏度较高,适合痕量与超痕量检测,但仅限于能形成氢化物的 As、Sb、Bi、Sn、Te、Ge 等元素,并且一次检验一种元素,操作繁琐。

3.2 原子荧光光谱法(AFS)

原子荧光光谱法是指基态原子(一般蒸气状态)吸收特定频率的辐射而被激发到高能态,而后,激发态原子在去激发过程中发射出特征波长的荧光,主要用于 Cd、Zn、Hg、As、Sb、Sn、Pb、Ga、In、Tl 等元素的检测,其中对于 As、Hg、Se 的检测占有较大优势,中国 GB 2762—2012 采用此方法检测食品中 As、Cd、Hg、Sn 等元素。也有研究者将氢化物发生器与原子荧光光谱结合,以期达到较低的检出限,Cava-Montesinos 等^[18]采用氢化物—原子荧光光谱检测牛乳中 Se 和 Te,检出限分别为 0.005,0.015 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。原子荧光光谱法的检测限适合检测微量和痕量元素,但很难做到同时检测多种矿物质元素。

3.3 原子发射光谱法(AES)

原子发射光谱是利用每种元素的原子或离子在热激发或电激发下,会发射特征光谱,通过特征谱线定性、定量判断样品中矿物质元素。电感耦合等离子发射光谱仪(ICP—OES)是较为实用的一种原子发射光谱仪。样品经雾化器形成雾状,再经等离子火焰激发,发射的光谱对应相应的元素,可定性、定量分析矿物质元素^[19]。中国 GB 5413.21—2010 采用该方法同时检测食品中 Ca、Fe、Zn、Na、K、Mg、Cu 和 Mn。Nascimento 等^[20]采用电感耦合等离子发射光谱同时检测婴幼儿配方乳品中的 Ca、K、Mg、Na、Cr、Cu、Fe、Mn、Zn、Ba、Al、Cd、Pb、V、Ni、Co 和 Li,结果表明,加标回收率在 83%~117%,RSD 低于 3.3%。Tang 等^[21]通过比较干法、湿法、浊法进样等前处理方法,采用电感耦合等离子发射光谱同时检测婴幼儿配方奶粉中 Ca、Cu、Fe、K、Mg、Mn、Na、P 和 Zn。结果表明,所有前处理方法的相对标准偏差均能达到小于 15%,其中微波消解的前处理方法可以保证相对标准偏差小于 5%。与其他检测方法相比而言,电感耦合等离子发射光谱可同时检测多种常量元素,适合工业化生产检测,但不利于微量、痕量元素检测。

3.4 电感耦合等离子质谱法(ICP—MS)

电感耦合等离子质谱法是指样品在氩气推动下进入 ICP 后经一系列过程被离子化,形成带一个电荷的正离子,选择不同的质核比(m/z)来检测某些离子的强度,此项技术

在检测功能上取得了巨大进步,对于常量元素,检出限能达到 10^{-3} $\mu\text{g}/\text{mL}$ 级,对于低含量元素,检出限能达到 10^{-3} $\mu\text{g}/\text{L}$ 级,因此,该技术在食品的矿物质元素分析与检测中受到人们的重视。Khan等^[22]通过电感耦合等离子质谱检测牛奶及酸奶中22种矿物质元素,并发现Cu和Mn在水果混合型酸奶中相对较高,有毒元素As、Cd、Pb含量十分低,对消费者没有健康危害。Magbitang等^[23]采用电感耦合等离子质谱检测牛奶中Cd和Pb,结果表明,Cd和Pb的检出限分别为0.09,0.33 $\mu\text{g}/\text{mL}$,并且线性相关系数均为0.999,具有很好的线性系数和较低的检测限。

3.5 免疫分析法(ELISA)

免疫分析法是指利用重金属元素能针对动物体内生物分子产生不可逆反应的特性,通过对双功能螯合剂(乙二胺四乙酸、二乙烯三胺五乙酸^[24])等的筛选,制备重金属特异性单克隆抗体。目前,抗原抑制检测是重金属免疫检测的首要方法,其分类方式可以按使用抗体的种类分成两类,分别是单克隆抗体免疫检测和多克隆抗体免疫检测。有研究者^[25]用二乙烯三胺五乙酸作为螯合剂,采用单克隆抗体免疫分析法检测水样中的Pb,所得结果较为理想,并通过对ICP—MS检测结果进行比对,发现结果无误。免疫分析法因其独特的省时、便于携带、易于操作的优点而广泛地引起科学家的重视,可以应用于现场快速检测和常规检测。目前,主要应用于环境和水质的检测,利用免疫分析法检测乳及乳制品中的重金属离子还处于实验室阶段,越来越多的检测模型需要被开发。

3.6 中子活化分析法(NAA)

中子活化分析是指利用一定能量、中子、带电粒子、高能光子轰击待测样品,使样品中核素发生核反应,生成放射性核素,通过测定放射性核素衰变时发射的辐射,定性、定量分析样品中矿物质元素。中子活化分析的样品不经过特殊化学处理,避免某些元素的挥发损失,进而提高了回收率。Wasim等^[26]通过利用中子活化分析仪和AAS两种仪器相配合的方法检测鲜牛乳、巴氏杀菌乳和乳粉中Br、Ca、Cl、Co等21种元素。结果表明,新鲜的牛乳中含有较为丰富的Br、Ca、Mg、P、Rb、Sr和Zn,所有元素的平均相对标准偏差为7%,其中Mg元素的相对标准偏差较高,主要由于Mg元素发射的辐射较少。Gill等^[27]通过标准物质验证的方法证明中子活化分析法适用于人乳中微量元素和有毒元素的检验,检出限可以达到0.05~50.00 ng/g 。该方法具有较高的灵敏度、每种元素都有相应特征谱线、抗干扰能力强的优点,但也存在仪器昂贵,操作繁琐等不利因素。

3.7 伏安溶出法(SV)

伏安溶出法是一种将富集和测定相结合的方法,如果溶出时工作电极发生的是氧化反应,则为阳极溶出法,反之则为阴极溶出法。金属离子通常是采用阳极溶出法,通过将富集在电极的金属离子经由负向正的电位扫描而在电极溶出的过程中,得到溶出电位上对应的电流值与溶液中金属离子

的浓度成正比的伏安溶出曲线。研究^[28]发现,采用同位电镀汞的方式同时测定牛奶中Cd、Pb、Cu3种金属元素,检出限为0.1~100.0 $\mu\text{g}/\text{L}$,加标回收率在98.0%~101.3%,检测效果良好,并通过与原子吸收光谱法的检测结果进行比对,二者无显著差异。伏安溶出法具有方法准确、成本低、灵敏度高、简单便捷的优点,但不适用于实际工厂大批量生产检验。

3.8 酶抑制法(EIM)

酶抑制法是指利用重金属离子对某些酶活性中心的强吸附性,使酶活性中心的性质和结构发生改变,酶活力下降,产生一系列如显色剂颜色、pH等可以用肉眼或电信号加以区分的变化。目前,国内外研究者^[29-31]主要从检测重金属时所用酶的活性和酶反应的检测技术两个方面对酶抑制法进行讨论。常用的酶是过氧化氢酶、脲酶、葡萄糖氧化酶等,其中,最常用的是脲酶^[32],因其价廉易得,故被广泛使用。生物传感器作为酶抑制法的主要检测技术之一,具有高选择性,高稳定性,低成本,能在复杂体系中实现快速在线监测。Tadeusz等^[33]研制的酶传感器是将脲酶包埋在pH敏感银氧化电极表面的PVC膜上,通过将反应系统电势下降的初始速率(与酶初始反应速率成正比)转化为抑制率,来检测Hg和其他重金属离子,无机汞的检测范围为0.05~1.00 $\mu\text{mol}/\text{L}$ 。但目前,一般传感器不能同时检测多种金属离子,这样使得现场检测工作较为繁琐,高通量检测多种重金属元素将成为国内外学者的研究重点。

4 结束语

未来乳及制品中矿物质元素检测方法的发展主要有3个方向:①通过实验室的科研力量,致力于提高检测的准确性与精密度;②将实验室的科研成果转化到日常的实际生产中,为工厂的质量控制提供保障,使工厂实际应用的检测方法逐渐走向系统化、规范化;③在满足一定检出限的前提下,实现现场快速、准确抽样检测。总体而言,乳及乳制品中矿物质元素的检测方法正向着快速、安全、精确的方向发展。

随着人类对营养关注度的增加,乳制品已渐渐成为最理想的膳食食物,日前,中国乳制品行业发展迅猛,要求其各方面营养物质的质量达到理想水平,开发出更准确、分析速度更快、选择性更高的营养物质检测方法显得尤为重要。虽然乳及乳制品中的矿物质元素含量少,但种类繁多且作用巨大,因为不同的领域对不同检测方法的条件及精度要求不同。

参考文献

- 1 Sola-Larrañaga C, Navarro-Blasco I. Chemometric analysis of minerals and trace elements in raw cow milk from the community of Navarra, Spain[J]. Food Chemistry, 2009, 112(1): 189~196.
- 2 Pilarczyk R, Wójcik J, Czerniak P, et al. Concentrations of toxic heavy metals and trace elements in raw milk of Simmental and Holstein-Friesian cows from organic farm[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2013, 185(10): 8383~8392.

- 3 张霞. 天津检出 13 批次进口婴幼儿食品不合格[J]. 食品安全导刊, 2014, 2(8): 65.
- 4 胡亦群, 宁慧青. 人体必需微量元素过量对健康的影响[J]. 太原科技, 2008(5): 22.
- 5 王绍林, 刘荣辉, 李文章, 等. 矿泉微量元素对人体的生理作用[J]. 中国疗养医学, 2003, 12(3): 161~163.
- 6 Akinyele I O, Shokunbi O S. Comparative analysis of dry ashing and wet digestion methods for the determination of trace and heavy metals in food samples[J]. Food Chemistry, 2015, 173(6): 682~684.
- 7 Tuzen M, Silici S, Mendil D, et al. Trace element levels in honeys from different regions of Turkey[J]. Food Chemistry, 2007, 103(2): 325~330.
- 8 Rodríguez Rodríguez E M, Sanz Alaejos M, Díaz Romero C. Mineral concentrations in cow's milk from the Canary Island[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2001, 14(4): 419~430.
- 9 Kira C S, Maio F D, Maihara V A, et al. Comparison of partial digestion procedures for determination of Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P and Zn in milk by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry [J]. Journal of AOAC International, 2004, 87(1): 151~156.
- 10 Luo Yang, Zhang Bo, Chen Ming, et al. Rapid and simultaneous determination of essential minerals and trace elements in human milk by improved flame atomic absorption spectroscopy (FAAS) with microwave digestion[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58(17): 9 396~9 400.
- 11 Santos D M, Pedroso M M, Costa L M, et al. A new procedure for bovine milk digestion in a focused microwave oven: gradual sample addition to pre-heated acid[J]. Talanta, 2005, 65(2): 505~510.
- 12 Andrade Korn M D G, da Boa Morte E S, Batista dos Santos D C M, et al. Sample preparation for the determination of metals in food samples using spectro analytical methods-a review[J]. Applied Spectroscopy Reviews, 2008, 43(2): 67~92.
- 13 Santos D C M B, Carvalho L S B, Lima D C, et al. Determination of micronutrient minerals in coconut milk by ICP OES after ultrasound-assisted extraction procedure [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2014, 34(1): 75~80.
- 14 Sola-Larrañaga C, Navarro-Blasco I. Optimization of a slurry dispersion method for minerals and trace elements analysis in infant formulae by ICP OES and FAAS[J]. Food Chemistry, 2009, 115(3): 1 048~1 055.
- 15 张金生, 林静, 李丽华, 等. 火焰原子吸收法测定蒙古奶茶中的钙、镁、锌[J]. 现代化工, 2012, 32(2): 94~96.
- 16 乌尼尔, 胡桂林, 高娃, 等. 石墨炉原子吸收法测定乳和乳制品中的铬[J]. 中国乳品工业, 2009(6): 51~53.
- 17 陈少芳, 谭国浩, 陈秀芳. 氢化物原子荧光法与石墨炉原子吸收法测定微量铅[J]. 中国卫生检验杂志, 2009(5): 1 049~1 050.
- 18 Cava-Montesinos P, Cervera M L, Pastor A, et al. Hydride generation atomic fluorescence spectrometric determination of ultra traces of selenium and tellurium in cow milk [J]. Analytica Chimica Acta, 2003, 481(2): 291~300.
- 19 吴雪莲, 王文华. 电感耦合等离子体发射光谱法在食品分析中的应用[J]. 现代仪器, 2009(6): 47~49.
- 20 Nascimento R S, Froes R E S, Silva N O C, et al. Quantification of inorganic constituents in Brazilian human milk by ICP OES [J]. Analytical Letters, 2010, 43(6): 960~971.
- 21 Tang Jun, Ying Ying, Pan Xiao-dong, et al. Elements analysis of infant milk formula by ICP-OES: a comparison of pretreatment methods[J]. Accreditation and Quality Assurance, 2014, 19(2): 99~103.
- 22 Khan N, Jeong I S, Hwang I M, et al. Analysis of minor and trace elements in milk and yogurts by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) [J]. Food Chemistry, 2014, 147(3): 220~224.
- 23 Magbitang R A, Rodriguez I B. Cadmium and lead determination by ICPMS; Method optimization and application in carabao milk samples[J]. Science Diliman, 2012, 24(1): 156~158.
- 24 Delehanty J B, Jones R M, Bishop T C, et al. Identification of important residues in metal-chelate recognition by monoclonal antibodies[J]. Biochemistry, 2003, 42(48): 14 173~14 183.
- 25 Xiang Jun-jian, Zhai Yi-fan, Tang Yong, et al. A competitive indirect enzyme-linked immunoassay for lead ion measurement using mAbs against the lead-DTPA complex[J]. Environmental Pollution, 2010, 158(5): 1 376~1 380.
- 26 Wasim M, Rehman S, Arif M, et al. Neutron activation analysis and atomic absorption spectrophotometry for the analysis of fresh, pasteurised and powder milk[J]. Radiochimica Acta International Journal for Chemical Aspects of Nuclear Science and Technology, 2012, 100(1): 51~56.
- 27 Gill K P, Zaidi J H, Ahmad S. Radiochemical neutron activation analysis for trace elements evaluation of human milk[J]. Radiochimica Acta/International Journal for Chemical Aspects of Nuclear Science and Technology, 2003, 91(9): 547~552.
- 28 朱浩嘉, 潘道东, 顾愿愿, 等. 同位素汞阳极溶出伏安法测定牛奶中镉、铅、铜[J]. 食品科学, 2014, 35(8): 121~124.
- 29 刘京萍, 李金, 葛兴. 葡萄糖氧化酶抑制法检测食品中镉、锡、铅的残留[J]. 北京农学院学报, 2008, 22(4): 59~62.
- 30 M Y Shukor, N A Baharom, N A Masdor. The development of an inhibitive determination method for zinc using a serine protease[J]. Journal of Environmental Biology, 2009, 30(1): 17~22.
- 31 S Pivrotiu, I Surugiu. Flow injection analysis of mercury (II) based on enzyme inhibition and thermometric diction[J]. Analyst, 2001, 126(3): 1 612~1 616.
- 32 寇冬梅. 快速检测重金属离子的酶膜生物传感器及其应用研究[D]. 重庆: 西南大学, 2008.
- 33 Tadeusz K, Malgorzata M, Trojanowicz M. Inhibitive determination of mercury and other metal ions by potentiometric urea biosensor [J]. Biosensors & Bioelectronics, 2000, 15(11): 681~691.