

ORS-ICP-MS 法测定膨化食品中 10 种金属元素

Determination of 10 metal elements in puffed food by ORS-ICP-MS

李 莹

LI Ying

(徐州市疾病预防控制中心, 江苏 徐州 221000)

(Xuzhou Center for Disease Control and Prevention, Xuzhou, Jiangsu 221000, China)

摘要:目的:建立膨化食品中金属元素的电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)检测方法,并测定样品中铝、铬、镍、铜、锌、砷、硒、镉、锑、铅元素含量。方法:采用微波消解技术对样品进行前处理,八极杆反应系统(ORS)消除分子离子干扰,ICP-MS法进行检测。结果:10种元素线性关系良好,相关系数 $r > 0.999$,食品样品中10种元素精密度为2.8%~4.5%,加标回收率为100.8%~114.4%。结论:试验方法操作简单,可有效降低样品损耗且准确度高,可同时测定膨化食品检测中的多种元素,且对预包装食品和散装食品中金属含量的测定无显著性差异。

关键词:电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS);膨化食品;金属元素;微波消解技术

Abstract: Objective: The method for determination of Al, Cr, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd, Sb, Pb in puffed food by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) was established. **Methods:** Samples were pretreated by microwave digestion technology and molecular ion interference was eliminated by octopole reaction system(ORS). **Results:** All elements had a good linear relationship within the linear range, with correlation coefficient $r > 0.999$. The precision and repeatability of RSD values were ranged from 2.8% to 4.5%. The recoveries of elements ranged from 100.8% to 114.4%. **Conclusion:** ICP-MS combined with microwave digestion is simple in operation, effective in reducing sample loss and good in accuracy. It can be applied to the detection of multiple elements in puffed food. SPSS was used to analyze the results of pre-packaged food and bulk food. The test showed no significant differences in metal content between the two samples.

Keywords: inductively coupled plasma mass spectrometry(ICP-MS); puffed food; metallic element; microwave digestion technique

膨化食品通常是以谷物、薯类或豆类等为主要原料,采用油炸、挤压、微波、气流膨化等技术^[1-4]制成的具有一定膨化度的食品,因口感酥脆、可塑性好、风味独特,深受消费者喜爱。在膨化食品加工过程中,膨松剂作为食品添加剂,在加热过程中能够促进原料形成多孔结构,产生膨化效果。但膨松剂中铝含量过高,长期摄入会对人体神经系统造成损害,导致儿童骨骼和智力方面的不良影响^[5]。食品加工过程中,在高温高压作用下,加工设备、容器以及包装材料中的重金属容易迁移至食品中。原材料中使用鱼、虾、海苔等水产品作为调味品也会增加重金属污染风险^[6-7]。

张雪侠^[8]报道了使用铬天青 S 分光光度法测定食品中铝含量;宋丽^[9]使用原子吸收分光光度法调查分析了周口市膨化食品中铅和铜含量;李淑开等^[10]使用微波消解一分光光度法测定了膨化食品中铝的含量。分光光度法使用试剂较多,操作复杂;原子吸收法单元素测定,样品量和待测元素种类较多时测定耗时长。膨化食品中重金属元素种类众多,除了常见的铝、铜、铅元素外,砷、镉、铬等元素的风险监测不容忽视。电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)可用于植物、水体、生物材料等样本^[11-16]元素检测,但目前有关膨化食品中各种重金属含量检测的报道较少。研究拟建立 ICP-MS 法快速、同时定量测定膨化食品中多种有害元素含量,以期对食品安全的保障提供依据。

1 材料与方法

1.1 仪器

电感耦合等离子体质谱仪:7700 型,配有八极杆反应系统,美国 Agilent 公司;

微波消解仪:Mars 6 型,配有程序升温全自动消解系统,美国 CEM 公司;

赶酸仪:09C20 型,上海博通化学科技有限公司;

超纯水系统:Millipore 型,默克化工技术(上海)有限公司。

作者简介:李莹(1986—),女,徐州市疾病预防控制中心副主任技师,硕士。E-mail:liyingsp@163.com

收稿日期:2022-12-12 **改回日期:**2023-03-26

1.2 试剂

硝酸:电子级,德国默克化工集团;
 金属元素混合标准液:10 mg/L,美国 Accustandard 公司;
 调谐液:10 mg/L,美国 Agilent 公司;
 内标溶液:100 mg/L,美国 Accustandard 公司;
 预包装及散装膨化食品:市售。

1.3 标准溶液与试剂配制

1.3.1 标准溶液配制 准确吸取 10 mg/L 的混合元素标准溶液 0.1,0.2,0.5,1.0,2.0,4.0,5.0,10.0 mL 至容量瓶,以 2%硝酸定容至 100 mL,得到质量浓度为 10,20,50,100,200,400,500,1 000 μg/L 标准系列溶液。分别吸取 100 μg/L 的标准溶液 1.0,2.0,5.0 mL,以 2%硝酸定容至 100 mL,得到质量浓度为 1.0,2.0,5.0 μg/L 标准浓度。

1.3.2 调谐液配制 取 10 mg/L 含铈、钴、锂、钇、铈混合标准溶液,以 1%硝酸分步稀释至 1 μg/L。

1.3.3 内标溶液配制 准确吸取 100 mg/L 内标标准溶液 1 mL,以 1%硝酸定容至 100 mL,得到质量浓度为 1 mg/L 混合内标使用液。

1.4 样品处理与仪器条件优化

将膨化食品粉碎研磨,均质,称取 0.5 g 样品至聚四氟乙烯消解罐中。由于膨化食品中通常含有较多的油脂成分,加入 8 mL 硝酸浸泡过夜,防止过多的碳水化合物在微波加热中产生剧烈反应。预消解后的样品采用程序升温法进行消化:升温至 120 °C,保持 5 min,继续升温至 150 °C 保持 10 min,升温至 190 °C 保持 20 min,3 次升温时间均设置为 5 min,功率设定为 1 200 W。待消解温度降至 55 °C 以下时取出消解罐,缓慢打开罐盖排气,经处理后的样品放入赶酸器中,于 140 °C 加热 1 h,去除样品中的氮氧化物。样品冷却至室温,用超纯水冲洗消解罐 3 次并入容量瓶,定容至 25 mL,摇匀冷却至室温后直接用于分析,同时采用相同的方法做样品空白试验。

仪器以调谐液调节灵敏度,优化后的仪器条件为:⁷Li、⁸⁹Y、²⁰⁵Tl 质量轴偏差在 0.1 amu 范围内,分辨率为 0.65~0.80 amu,氧化物(CeO/Ce)≤1.5%,双电荷(Ce²⁺/Ce)≤3.0%。采样次数为 3 次,射频功率 1 550 W,采样深度 10 mm,载气流速 1.07 L/min,氦气流量 4.3 mL/min。内标元素选择含钷(⁴⁵Se)、锆(⁷²Ge)、铈(¹⁰³Rh)、镧(¹¹⁵In)、镱(¹⁷⁵Lu)、铋(²⁰⁹Bi)混合内标溶液,采用在线加入模式。

2 结果与分析

2.1 标准曲线及检出限

以待测元素与内标元素响应信号值比率为纵坐标,以标准溶液浓度值为横坐标,绘制标准曲线。标准曲线相关系数、线性范围及方法检出限见表 1。由表 1 可知,10 种元素相关系数均>0.999。

表 1 方法线性范围、检出限及相关系数

Table 1 Linear range, detection limit and correlation coefficient

元素	线性范围/ (μg · L ⁻¹)	方法检出限/ (μg · g ⁻¹)	相关系数
Al	10.0~1 000	0.505	0.999 0
Cr	0.2~400	0.013	0.999 8
Ni	0.2~400	0.011	0.999 8
Cu	1.0~400	0.065	0.999 7
Zn	1.0~400	0.057	0.999 0
As	0.04~400	0.002	0.999 9
Se	0.2~400	0.010	0.999 8
Cd	0.03~400	0.001	0.999 6
Sb	0.05~400	0.003	0.999 9
Pb	0.2~400	0.012	0.999 9

2.2 方法精密度与准确度

称取虾片样品 0.279 1 g 至微波消解罐,加入 10 mg/L 金属混合标准溶液 500 μL,加标量为 5 μg,加入硝酸并进行微波消解,测定加标后的样品含量,计算回收率。由表 2 可知,10 种元素加标回收率为 100.8%~114.4%。以样品 6 次测定的相对标准偏差 RSD,得到方法精密度 RSD 均<5%,表明方法精密度较高。

2.3 干扰与消除

检测过程中产生的质谱型干扰主要来自于同量异位素、双电荷离子和分子离子。²⁷Al 和 ⁷⁵As 无同量异位素、铜和铋元素选择丰度高的 ⁶³Cu、¹²¹Sb 进行检测,4 种元素测定时主要为分子离子干扰。铬元素同位素有 ⁵⁰Cr、

表 2 样品加标回收率与精密度[†]

Table 2 Recovery rate of standard addition and precision

元素	虾片金属含量/ (μg · g ⁻¹)	加标测定值/ (μg · g ⁻¹)	加标量/ (μg · g ⁻¹)	回收 率/%	精密度 RSD/%
Al	6.933	26.819	17.915	110.0	4.5
Cr	0.128	19.248	17.915	106.7	3.5
Ni	0.056	18.990	17.915	106.0	2.8
Cu	1.793	19.975	17.915	101.5	3.7
Zn	5.459	23.676	17.915	101.7	4.0
As	0.181	20.348	17.915	112.6	3.6
Se	0.205	20.695	17.915	114.4	3.7
Cd	0.018	18.081	17.915	100.8	3.5
Sb	0.002	18.811	17.915	105.0	3.5
Pb	0.006	19.260	17.915	107.5	3.3

[†] 虾片样品中 Sb、Pb 元素含量<LOD(检出限),以 1/2 LOD 值代入计算^[17]。

^{52}Cr 、 ^{53}Cr 、 ^{54}Cr ,选择丰度最高的 ^{52}Cr 质量数检测。 ^{58}Ni 丰度最高,但与 ^{58}Fe 产生干扰,因此选择 ^{60}Ni 进行测定。 ^{64}Zn 丰度最高,但与 ^{64}Ni 产生干扰,选择 ^{66}Zn 进行测定。 ^{80}Se 丰度最高但受 Ar 分子干扰,因此选择 ^{78}Se 进行测定。 ^{110}Cd 受到 ^{110}Pd 干扰, ^{112}Cd 、 ^{113}Cd 、 ^{114}Cd 分别受到 Sn、In 的干扰,因此选择测定 ^{111}Cd 。铅元素可通过干扰方程消除质谱型干扰。测定中产生的分子离子干扰通过氦气碰撞模式,降低离子动能,调节八极杆偏转电压使干扰离子留在碰撞池,以消除分子离子干扰。

采用微波消解法为密闭前处理方式,有效避免了样品污染和易挥发元素的损失,程序升温方式提高了消解效率,适用于批量样品的快速处理。使用内标加入法能够校正基体效应,并通过对内标结果的监测,使所采集的内标回收率为 80%~120%,有效评价检测结果的稳定性。来自样品基体或消解样品所用酸产生的同量异位素干扰,进入质谱中的水形成的氧化物干扰,以及氟化物、

氢氧化物产生的分子离子干扰,会使待测元素信号增加,产生正干扰,导致加标回收率偏高。通过对同位素的选择、干扰方程的建立,以及使用 ORS 氦气碰撞模式,能够有效诱导解离消除干扰离子,使加标回收率保持在 80%~120%。

2.4 样品检测结果

对采集到的膨化食品进行消解测定,29 个样品涵盖薯片、薯条、锅巴、米花等市面常见休闲食品形态,将测定结果按照不同种类进行汇总,结果见表 3。根据 GB 2762—2017,膨化食品中的铅限值为 0.5 $\mu\text{g}/\text{g}$;依据 GB 2760—2014,油炸面制品和虾味片中铝的残留量不得大于 100 $\mu\text{g}/\text{g}$ 。由表 3 可知,所检测样品中铝含量为 0.006~0.292 $\mu\text{g}/\text{g}$,铝含量为 1.184~29.790 $\mu\text{g}/\text{g}$,均符合标准。样品中硒含量为 0.015~0.205 $\mu\text{g}/\text{g}$,镍含量为 0.026~0.878 $\mu\text{g}/\text{g}$,铜含量为 0.404~3.221 $\mu\text{g}/\text{g}$,锌含量为 3.171~12.391 $\mu\text{g}/\text{g}$,锡含量为 0.002~0.006 $\mu\text{g}/\text{g}$ 。

表 3 膨化食品中金属含量测定结果

样品类别	样品数量	Al	Cr	Ni	Cu	Zn
薯片、薯条类	10	1.184~29.790	0.015~0.240	0.075~0.301	0.748~3.221	3.171~6.935
锅巴类	6	8.160~17.975	0.055~0.185	0.041~0.878	1.003~1.774	5.533~12.391
米花类	4	3.468~11.240	0.023~0.063	0.026~0.209	0.404~1.035	4.606~6.904
薯条类	2	6.933~8.805	0.054~0.128	0.038~0.056	1.436~1.793	5.459~6.468
杂粮酥类	7	5.255~14.951	0.047~0.297	0.040~0.108	0.647~1.678	4.453~8.082
样品类别	样品数量	As	Se	Cd	Sb	Pb
薯片、薯条类	10	0.003~0.048	0.016~0.051	0.007~0.034	<0.003	0.006~0.124
锅巴类	6	0.011~0.195	0.015~0.058	0.004~0.015	0.002~0.006	0.022~0.292
米花类	4	0.024~0.065	0.018~0.029	0.003~0.009	0.002~0.004	0.025~0.123
薯条类	2	0.066~0.181	0.017~0.205	0.018~0.021	<0.003	<0.012
杂粮酥类	7	0.010~0.162	0.019~0.067	0.007~0.035	0.002~0.003	0.006~0.089

食品污染物限量标准中缺少对膨化食品中重金属砷、镉、铬的规定。参考谷物碾磨加工品对砷、镉、铬元素限值分别为 0.5、0.1、1 $\mu\text{g}/\text{g}$,膨化食品样品中砷含量为 0.003~0.195 $\mu\text{g}/\text{g}$,镉含量为 0.003~0.035 $\mu\text{g}/\text{g}$,铬含量为 0.015~0.297 $\mu\text{g}/\text{g}$,3 种重金属含量均小于该限值。膨化食品中金属含量较高的是铝、铜、锌元素,以平均值计算,含量按高低排列依次为铝>锌>铜>镍>铬>铅>砷>硒>镉>锡。

2.5 不同生产包装条件下食品中的金属元素含量

此次检测的膨化食品样品可分为散装和预包装食品两种,为比较不同生产包装条件下食品在金属含量上的差异,采用 Mann-Whitney U 非参数检验计算两组的检验统计量 Z 值,结果见表 4。经确切概率检验, P 值均 > 0.05,表明两种包装的金属元素含量分布无显著性差异。

表 4 预包装与散装膨化食品元素含量比较

Table 4 Comparison of element content in pre-packed and bulk puffed food

元素	秩均值		Z 值	P(双侧)
	预包装食品	散装食品		
Al	13.59	19.43	-1.580	0.114
Cr	14.77	15.71	-0.255	0.799
Ni	14.30	17.21	-0.790	0.429
Cu	15.09	14.71	-0.102	0.919
Zn	13.91	18.43	-1.223	0.221
As	15.27	14.14	-0.306	0.760
Se	15.61	13.07	-0.688	0.491
Cd	15.66	12.93	-0.741	0.459
Sb	14.20	17.50	-1.191	0.234
Pb	14.18	17.57	-0.922	0.357

3 结论

电感耦合等离子体质谱法相比于传统的化学法及原子吸收法具有准确、高效的优点。使用电感耦合等离子体质谱同时测定膨化食品中 10 种金属元素,优化并完善了仪器条件和干扰消除方法。建立精密度较高、检出限低、动态范围宽的检验方法,适用于批量样品中多元素检测。由于抽检数量所限,膨化食品中各种金属含量总体分布特征有待完善。膨化食品作为日常食品消费中重要的组成部分,在污染物限量中进一步完善其相关重金属标准具有重要意义。

参考文献

- [1] 兰晓光. 挤压膨化技术在粮油副产品深加工中的应用[J]. 现代食品, 2021(12): 112-114.
LAN X G. Application of extrusion technology in grain and oil by product deep processing[J]. Modern Food, 2021(12): 112-114.
- [2] 刘晗. 黑加仑整果微波辅助脱水及膨化工艺[D]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2019: 1-5.
LIU H. Research of microwave assisted osmotic dehydration process for blackcurrant whole fruit [D]. Harbin: Northeast Agricultural University, 2019: 1-5.
- [3] 郭骁, 唐玲玲, 梁静, 等. 无花果脆片膨化工艺中试研究[J]. 食品工业科技, 2020, 41(3): 193-198.
GUO R, TANG L L, LIANG J, et al. Pilot study on extruding technology of fig crisp [J]. Science and Technology of Food Industry, 2020, 41(3): 193-198.
- [4] 国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 膨化食品: GB 17401—2014[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014: 1-2.
National Health and Family Planning Commission. National standard for food safety: Puffed food: GB 17401—2014[S]. Beijing: China Standards Press, 2014: 1-2.
- [5] 刘茜, 张淑媛. 膨化食品主要质量安全问题研究[J]. 现代食品, 2021(22): 157-159.
LIU Q, ZHANG S Y. Study on main quality and safety problems of puffed food[J]. Modern Food, 2021(22): 157-159.
- [6] 李远其, 邱莹莹, 巫胜源. 膨化食品的危害性及应对策略分析[J]. 食品安全导刊, 2021(35): 16-18.
LI Y Q, QIU W Y, WU S Y. Analysis on harmfulness of puffed food and countermeasures[J]. China Food Safety Magazine, 2021(35): 16-18.
- [7] 雷蕾, 靳苛苛. 膨化食品主要质量安全问题分析[J]. 食品安全导刊, 2021(20): 53-54.
LEI L, JI K K. Analysis of main quality and safety problems of puffed food[J]. China Food Safety Magazine, 2021(20): 53-54.
- [8] 张雪侠. 食品中铝的检测方法改进以及污染状况研究[J]. 中国食品, 2021(23): 90-91.
ZHANG X X. Study on improvement of detection method and contamination status of aluminum in food[J]. China Food, 2021(23): 90-91.
- [9] 宋丽. 周口市膨化食品中铅和铜含量调查分析[J]. 粮食与油脂, 2019, 32(5): 90-92.
SONG L. Investigation and analysis of lead and copper content in puffed food in Zhoukou City[J]. Cereals and Oils, 2019, 32(5): 90-92.
- [10] 李淑开, 李智高, 左国涛, 等. 微波消解—分光光度法测定膨化食品中铝的含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(23): 6 242-6 246.
LI S K, LI Z G, ZUO G T, et al. Determination of aluminum in extruded food by microwave digestion-spectrophotometry [J]. Journal of Food Safety and Quality, 2018, 9(23): 6 242-6 246.
- [11] WYSOCKA I. Determination of rare earth elements concentrations in natural waters: A review of ICP-MS measurement approaches [J]. Talanta, 2021, 221: 121636.
- [12] KANRAR B, KUNDU S, KHAN P, et al. Elemental profiling for discrimination of geographical origin of tea (Camellia sinensis) in north-east region of India by ICP-MS coupled with chemometric techniques[J]. Food Chemistry Advances, 2022, 1: 100073.
- [13] 朱家俊, 李樑, 何霜, 等. 微波消解—ICP-MS 测定乳粉中碘的含量[J]. 食品与机械, 2022, 38(10): 50-54, 92.
ZHU J J, LI L, HE S, et al. Determination of iodine in milk powder by combing microwave digestion with inductively coupled plasma spectrometry[J]. Food & Machinery, 2022, 38(10): 50-54, 92.
- [14] 汪霞丽, 言剑, 张丽, 等. 市售韭菜中农药残留及重金属污染状况[J]. 食品与机械, 2022, 38(10): 76-81.
WANG X L, YAN J, ZHANG L, et al. Analysis of pesticide residues and heavy metal pollution in leek[J]. Food & Machinery, 2022, 38(10): 76-81.
- [15] TANVIR E M, KOMAROVA T, COMINO E, et al. Effects of storage conditions on the stability and distribution of clinical trace elements in whole blood and plasma: Application of ICP-MS[J]. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, 2021, 68: 126804.
- [16] SALEM D B, BARRAT J A. Determination of rare earth elements in gadolinium-based contrast agents by ICP-MS[J]. Talanta, 2021, 221: 121589.
- [17] 宫春波, 王朝霞, 孙月琳, 等. 食品安全风险监测数据统计处理常见问题探讨[J]. 中国食品卫生杂志, 2013, 25(6): 575-578.
GONG C B, WANG Z X, SUN Y L, et al. Application of statistic analysis processing on food safety risk surveillance data [J]. Chinese Journal of Food Hygiene, 2013, 25(6): 575-578.