

微波消解—电感耦合等离子体质谱法测定市售海参中 5 种有毒元素

张道来¹, 周明¹, 陈军辉¹, 崔维刚¹, 程红艳¹, 赵恒强¹, 王小如^{1,2}, 李国强³

(1. 国家海洋局第一海洋研究所海洋生态研究中心 青岛市现代分析技术及中药标准化重点实验室, 山东青岛 266061; 2. 厦门大学化学化工学院化学系, 厦门 361005; 3. 中国海洋大学医药学院, 山东青岛 266003)

摘要: 建立了微波消解—电感耦合等离子体质谱法测定海参中 Cu, As, Cd, Hg, Pb 5 种有毒元素含量的方法, 采用 In 元素为内标, 利用其回收率对以上 5 种元素的测定结果进行校正, 该方法变异系数(CV%)为 0.2%~4.0%, In 元素加标回收率为 96.7%~104.5%, 说明该方法灵敏度高, 结果准确可信。利用该方法对 10 批不同市售海参中 5 种有毒元素含量进行了测定, 结果表明 10 批市售海参中的 As 含量均超标, 部分批次海参中的 Cd、Pb 超标, 说明市售海参确实存在有毒元素超标的问题。

关键词: 微波消解; 电感耦合等离子体质谱; 海参; 有毒元素

中图分类号: O657.63 文献标识码: A 文章编号: 1005-5320(2009)06-0041-03

Determination of five poisonous elements in holothurian sold on the market by Microwave Digestion with ICP—MS

ZHANG Dao-lai¹, ZHOU Ming¹, CHEN Jun-hui¹, et al

(1. Qingdao Key Lab of Analytical Technology Development and Standardization of Chinese Medicines, Research Center for Marine Ecology, First Institute Oceanography of SOA, Qingdao, 266061; 2. Department of Chemistry of College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005; 3. School of Medicine and Pharmacy, Ocean University of China, Qingdao 266063, China)

Abstract: A method based on microwave sample digestion and inductively coupled plasma—mass spectrometry (ICP—MS) detection was established for determination of Cu, As, Cd, Hg and Pb in holothurian sold on the market. Indium was used as internal standard element to calibrate the results of determination of these five elements. Determination limits of these five elements were in the range of 0.006~0.063 μg/g, coefficient of variation(CV%) were in the range of 0.2%~4.0%, and the recovery of In was in the range of 96.7%~104.5%. The method has been applied to determine the five poisonous elements in ten holothurian samples sold on the market. The results indicated that the over-standard problem of poisonous elements in holothurian sold on the market existed. The content of total arsenic was over standard in all the ten samples, but the over standard problem of lead and cadmium was only found in part of the samples.

Key Words: Microwave digestion; ICP—MS; Holothurian; Poisonous elements

由于近海海域受到污染, 使许多有毒重金属在海洋生物体内富集, 对海产品的质量带来巨大影响。市售海参有毒元素含量是否超标成为关系到人类健康的重要课题。王莹等^[1]采用 ICP—AES 法对海参中的多种微量元素进行了测定, 其结果显示海参中

的 As 含量高达 27.98×10^{-6} , Hg 含量高达 57.2×10^{-6} , 已远远高于我国海产品重金属限量标准, 但是该研究只对一个海参样品进行了检测, 海参样品缺乏代表性。目前急需一种可对海参中多种有毒元素含量进行测定的方法, 为保障市售海参的质量提供技术支撑。

海产品中元素种类较多、基体复杂、含盐量高、元素浓度范围跨度大, 为准确测定带来很大困难。常用的原子发射光谱(AES)、原子吸收光谱(AAS)和原子荧光光谱(AFS)法^[2~4]等具有操作过程复

收稿日期: 2009-09-15

基金项目: 国家自然科学基金(20675021); 中国近海海洋综合调查与评价 908 专项(908-02-05-04)资助

作者简介: 张道来(1984-), 男, 硕士研究生, 专业: 海洋化学。通讯作者: 陈军辉。

杂、基体干扰大、检测限高、动态范围小、难以进行多元素同时分析等局限性。而电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)可以对多种元素进行同时检测,动态线性范围宽,具有简便、快速、精密度高及准确性好等优点,是当今多元素同步测定最先进的分析手段^[5-7],因而成为海产品中有毒元素含量测定的较好方法,但是该方法用于海参中多种有毒元素含量测定的研究还未见报道。本研究首次采用微波消解技术结合 ICP-MS 测定方法,建立了微波消解 ICP-MS 测定海参中 5 种有毒元素的分析方法,并用于 10 批市售海参中多种有毒元素的测定,为市售海参的安全食用、药用及进一步开发提供科学依据。

1 材料和方法

1.1 样品及标准品

10 批样品由作者在海参专卖店购买,样品由中国海洋大学曾晓起教授鉴定,本工作采用对虾物质 GBW-08572(购于国家商业部食品检测科学研究所)进行分析方法的质量控制。

1.2 仪器与试剂

1.2.1 仪器 BSB-939-IR 酸蒸馏纯化器,德国 Berghof 公司; Milli-Q 超纯水系统,美国 Millipore 公司; Speed wave MW-3⁺ 微波消解系统,德国 Berghof 公司; 7500a 型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS),美国安捷伦公司; AJ100 型电子天平,瑞士 Mettler-Toledo 公司。

1.2.2 试剂 HNO₃(分析纯硝酸亚沸蒸馏 6 次), H₂O₂, Agilent 多元素混标 Part #5183-4688 及内标 Part #5183-4680 溶液。

1.3 方法

1.3.1 试液制备 样品粉碎后,准确称量 0.2 g,放入消解罐中,加入 5 ml 高纯硝酸,虚掩罐盖,放置过夜进行预消解,以排出硝酸与样品反应所生成的气体,然后将消解罐旋紧,放入微波炉中,按照 LEAF 消解程序设定的步骤进行升温消解,消解结束,待消解罐冷却后,拧开加入 1 ml H₂O₂,待样品变为无色透明溶液后,用超纯水定容至 20 g,进行分析。

1.3.2 测定方法及测定条件 用美国安捷伦公司 7500a 型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定各元素的含量。测定条件见表 1。

1.3.3 标准曲线制备 以 2% 的硝酸作为空白,分别利用 Agilent 多元素混标 Part #5183-4688 配制 Pb, Cd, As, Cu 浓度分别为 1、5、10、50、100、500 μg/L 的标准溶液,以 2% 硝酸为基体,配制 0.5、1、5、10、20 μg/L 的 Hg 标准溶液,作出标准工作曲线,

表 1 Agilent 7500a 电感耦合等离子体质谱仪工作参数

参数	设定值	参数	设定值
射频功率	1200 W	样品提升速率	1.0 ml/min
采样深度	6.5 mm	分析模式	定量分析
等离子气流量	16.0 L/min	单位质量数采集点数	3
辅助气流量	1.0 L/min	数据采集模式	跳峰采集模式
载气流量	1.0 L/min	驻留时间	30 ms
采样锥孔径	1.0 mm	数据采集重复次数	3
截取锥孔径	0.8 mm	积分时间	0.100 s

表 2 5 种待测元素的线性回归方程及其相关系数

元素	线性回归方程	相关系数
Cu	Y=1.5386X+0.0066	0.9999
As	Y=1.881X-0.0602	1.0000
Cd	Y=0.05743X+0.0105	1.0000
Hg	Y=0.2707X+0.0002647	0.9997
Pb	Y=0.8941X-0.2547	0.9999

5 种元素的线性回归方程及其相关系数如表 2 所示。

2 结果

2.1 方法学评价

2.1.1 质谱干扰及同位素选择 Agilent 7500a 型 ICP-MS 质谱分析器为四极杆,样品分析过程中受到的主要干扰有同质异位素干扰、氧化物离子干扰、双电荷离子干扰以及由载气和水溶液基体中的其他原子构成的复合离子的干扰,本实验待分析的 5 种元素的测定背景离子干扰较小,As 测定则主要受 ArCl⁺ 离子的干扰,204 Pb 受到 204 Hg 的干扰,可通过使用干扰方程等手段进行校正。本实验所选的 Pb, Cd, As, Cu, Hg 的质量数分别为 208, 111, 75, 63 和 202, 同位素丰度分别为 52.40%, 12.80%, 100.00%, 69.17% 和 29.86%, 采用这 5 种质量数的元素同位素可有效避免同质异位素的干扰。

2.1.2 基体效应及其校正 基体效应会对待测元素产生抑制作用,而内标法对基体效应具有补偿作用,由于 In 元素在样品中含量极低,电离能也与待测元素较为接近,故而本实验选用 50 μg/L 的 In 元素作为内标,根据实测内标响应值与预期内标响应值的比值(即回收率)来校正非内标元素的响应值,可提高测定结果的准确性和精密度。

2.1.3 方法准确度 在优化的仪器条件下,为检验本方法的准确度,本实验对对虾标准参考物质进行了分析,所得结果与其参考值偏差很小,如表 3 所示,表明该方法的准确度和精密度是可靠的,可用于海产品中多种有毒元素的准确测定。

表 3 对虾标准参考物质 (GBW-08572) 分析结果及其参考值比较 ($\mu\text{g/g}$)

对虾标准参考物质	Cu	As	Cd	Hg	Pb
分析值	4.73	1.44	0.024	0.193	0.289
参考值	4.66	1.42	0.023	0.201	0.298
RSD%	1.50	1.41	4.35	3.98	3.02

2.2 样品测定结果

利用以上所列仪器条件,对 10 批海参中 5 种有毒元素的含量进行了测定,变异系数 (CV%) 为 0.2%~3.7%,In 元素加标回收率为 97.5%~103.4%,较为满意,可利用此结果对所测得的元素含量结果进行校正。5 种有毒元素浓度测定结果如表 4 所示。

表 4 10 批海参中 5 种有毒元素含量的分析结果 ($\mu\text{g/g}$)

样品	Cu	As	Cd	Hg	Pb
海参 1 #	1.734	1.573	0.04837	0.02688	0.4730
海参 2 #	2.384	11.27	0.04523	0.01875	1.120
海参 3 #	2.933	4.581	0.02027	0.04110	0.6007
海参 4 #	1.365	2.007	0.007235	0.08599	0.2093
海参 5 #	85.83	7.674	1.978	0.05218	1.409
海参 6 #	2.859	2.964	0.1536	0.02392	1.762
海参 7 #	4.551	2.198	0.01775	0.01858	0.7580
海参 8 #	1.979	4.382	0.4630	0.04553	0.6914
海参 9 #	1.902	3.362	0.02573	0.01345	0.3542
海参 10 #	2.718	3.184	0.06852	0.01559	0.7703

表 5 水产品中有毒元素检测限量标准 ($\mu\text{g/g}$)

检测限量标准	As (无机)	Cd	Hg	Pb	Cu
农业部水产品检测限量标准	0.5	0.5	0.5	0.5	50
国家质检总局水产品进出口检测限量标准	0.5	0.1	0.5	0.5	50
国家标准化管理委员会食品污染限量标准	0.5	0.1	0.5	0.5	—

3 讨论

海参的开发研究是一个方兴未艾的领域,具有巨大的开发前景和实际应用价值,但目前我国对海洋保健食品污染特别是重金属污染缺乏关注,对海洋保健食品的质量安全控制尚没有明确质量标准,于是本实验引用我国相关部门的水产品质量控制标准(表 5)对 10 批市售海参中重金属污染问题进行了评价。铜是人体必需的一种微量元素,但过量的铜会对人体产生毒副作用,在 10 批市售海参样品中发现 1 批样品铜元素含量达 85.83×10^{-6} ,大于标

准规定的 50×10^{-6} ,其余样品中铜元素含量都在 5×10^{-6} 以下,远低于国家标准,可见在多数海参中铜元素可作为一种营养元素存在。砷元素在 10 批样品中含量范围为 $1.573 \sim 11.270 \times 10^{-6}$ 高于国家标准 0.5×10^{-6} ,但砷元素的毒性不仅与其总量有关,更为重要的是取决于其存在形态^[13],以砷化合物的半致死量 LD₅₀ 计,其毒性依次为 H₃As>As(III)>As(V)>MMAA(甲基胂酸)>DMAA(二甲基胂酸)>TMAO(三甲基胂氧)>AsC(砷胆碱)>AsB(砷甜菜碱),这表明不同形态砷的毒性不同,无机砷的毒性最大,有机砷的毒性较小,而 AsB 和 AsC 常被认为是无毒的^[8]。已有学者研究发现在海产品中砷的形态多以 AsB 和 AsC 形式存在,而 As(III)的含量很低^[9],因此,需对市售海参中砷的存在形态进一步研究,以准确评价市售海参中砷元素在总量超标的情况下,是否会对人类健康造成危害。镉元素只有 5 批样品超标,该样品镉污染浓度为 1.978×10^{-6} 远高于国家标准 0.5×10^{-6} ,其余样品中镉含量均低于 0.5×10^{-6} ,说明镉金属在海参中污染轻微对人体基本没有危害。铅元素有个别超标,但超出标准限量范围很小,由于铅元素在工业生产中应用范围广、耗量大,所以污染水平相对高一点。汞元素没有超标,样品中汞含量均低于 0.1×10^{-6} 远低于限量标准 0.5×10^{-6} 。将本次测定的 10 批海参样品中有毒元素含量与已报道的海产品中有毒元素的含量进行比较^[9],发现海参中各有毒元素含量远低于其他海产品中的含量,可见青岛市售海参质量较好,值得信赖,可放心食用。但不容忽视海参中有毒元素的积累,必须对海参养殖、加工过程进行控制,建议在海参生产过程中实施 GAP。

本实验所建立的微波消解—电感耦合等离子体质谱测定海参中有毒元素含量的方法,样品预处理过程简单,分析速度快,测定准确度高,检测限低,线性范围宽,适于进行海参与其他海产品中多种有毒元素的同步测定。10 批市售海参中 5 种有毒元素的测定结果显示,10 批市售海参中的 As 含量均超标,部分批次海参中的 Cd、Pb 超标,说明市售海参确实存在有毒元素超标的问题,虽然超标不严重,但也应引起注意。

致谢:感谢利曼公司在前处理过程中给予的大力支持!

参考文献:

- [1] 王莹,康万利,辛士刚,等. 鲍鱼、海参中微量元素的分析研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(2): 511-514.
- [2] 叶国华,宋学玲. 5 种中药材重金属含量的(下转 52 页)

目前,我国对轨道交通(地铁)中的公共卫生问题关注不多,甚至轨道交通未成为卫生法规直接定义的场所,相关的卫生标准和规范严重滞后。为保障公共卫生安全、提高公共场所卫生质量,保护广大乘客的身体健康,特提出如下对策和建议:

2.1 进行相关的科学研究和卫生学预评价

目前,根据相关法规大型工程项目在立项前的可行性研究阶段,大都对社会发展的必要性、环境影响、安全性、以及职业危害等方面进行科学、系统的评估,但对涉及公众健康的大型项目,从卫生学的角度,进行系统科学的评估,则起步较晚。凡事预则立,很显然,我们应该全面科学分析、预测评估轨道交通对乘客人群健康影响,针对各地地理特征,探索轨道交通系统健康影响因素的来源、种类,系统科学的分析健康影响因素在不同时间、不同空间分布规律,对人群健康危险进行科学的评估,提出系统、可行的改进措施和健康促进建议,应用于规划、设计、建设和运营管理。在研究的基础上对轨道交通建设项目进行公共场所卫生学预评价、验收评价、现状评价、专项评价,形成一个较完整、规范的城市轨道交通建设项目卫生学评价体系,与环评、安评等形成综合评价体系。

2.2 严格控制从勘察、设计、材料选择开始,到施工及竣工验收各个环节的重要危害健康因素,对轨道交通运营前后重要危害健康因素实行实时监测和分析,必要时,装备实时危害健康因素监测仪器与设备。对不符合有关卫生标准的因素产生原因进行分析,寻找解决措施和办法。

2.3 建立较完备的管理制度与法规,并严格执行。为保证轨道交通运行时尽量不产生影响健康因素,在国家未出台有关法规和标准的前提下,各地也曾出台了一些暂行规定,但这些规定不尽全面具体,相

应的标准不够完善,有些难以操作。它山之石,可以攻玉,因此,各地轨道交通运行前可以集各家之长,制订出较具体的轨道交通运营卫生健康管理措施,对车站和列车及有关公用设施及用品的保洁和消毒、垃圾的管理、除四害措施、通风空调系统的维护清洗、空气质量的监测、站内出租、乘客卫生行为引导与监督管理等诸多方面作出详细规定,建立轨道交通公共场所危害健康事故报告制度,从制度上保证乘客和工作人员的身体健。在制度保证的基础上,加强监管,适时公开相关信息。在运行一段时间后,认真总结,及时对规章制度进行补充和完善。积极推动国家的相关标准和规范出台,做到有法可依。

2.4 重视宣传教育工作,用法规规范引导乘客的健康行为。在香港,对涉及地铁乘客卫生行为的管理“严”字当头,严禁吸烟、严禁饮食、不随地吐痰、很少有大声喧哗的现象。这些都与乘客的健康行为相关,需要采用多种宣传手段,取得广大乘客的理解与支持,目前正在起草的苏州市轨道交通管理办法(修改稿)中第三十五条列出了六款禁止影响轨道交通环境卫生行为,应该说在地方法规的立法上带了一个好头。总之,我们要通过各种措施使轨道交通成为卫生、舒心、健康的场所。

参考文献:

- [1] 地铁空气比汽车尾气更有害. <http://www.railcn.net/international-railway/news/625.html>
- [2] 汉城部分地铁站检测出大量致癌物质“氡”. <http://blog.sina.com.cn/s/blog-492560230100080c.html>
- [3] 潘心红,孙兰,卢玉棋. 广州地铁空气中有害化学物质的监测分析[J]. 中国职业医学,2001,28(4):59-60.
- [4] 朱玉梅. 上海地铁车站恶臭气体污染调查[J]. 上海环境科学,2000,19(4):174-5.
- [6] 朱佩云,陈悦,沈健民,等. 上海部分地铁站空调冷却塔水军团菌污染状况调查[J]. 环境与职业医学,2002,19(5):313-4.

(上接 43 页)

测定[J]. 时珍国医国药,2008,19(9):2220-2222.

- [3] 金兴良,李华斌,荆森,等. 常压湿式消解/常压微波消解—原子光谱法测定近海海洋生物体中 Cu Pb Cd 与 Hg As[J]. 分析实验室,2008,27(11):40-43.
- [4] 姚勇,孟庆勇,揭新明,等. 中国南海 22 种海藻微量元素分析[J]. 微量元素与健康研究,2009,26(3):47-49.
- [5] 王庚,荆森,曹焯,等. 高效液相色谱—电感耦合等离子体质谱测定蟾酥中铜 砷 镉 汞 铅 含量及砷化学形态[J]. 分析化学,2008,36(9):1182-1186.

- [6] 王小如. 电感耦合等离子体质谱应用实例[M]. 北京:化学工业出版社,2005.
- [7] 陈军辉,谢明勇,杨妙峰,等. 西洋参多糖及总皂苷中无机元素的 ICP/MS 法测定[J]. 微量元素与健康研究,2005,22(2):20-21.
- [8] 刘桂华,汪丽. HPLC—ICP—MS 在紫菜中砷形态分析的应用[J]. 分析测试学报,2002,21(4):88-90.
- [9] Xuan Cao, Chunli Hao, Geng Wang, et al. Sequential extraction combined with HPLC ICP—MS for As speciation in dry seafood products [J]. Food Chemistry, 2009,113(2):720-726