

欧爱芬,张挺,梁兰兰,等. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)测定畜禽肉中 9 种重金属元素含量 [J]. 食品工业科技, 2021, 42(7): 282-288. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2020060010

OU Aifen, ZHANG Ting, LIANG Lanlan, et al. Determination of Nine Heavy Metal Elements in Livestock and Poultry Meat by ICP-MS [J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(7): 282-288. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2020060010

· 分析检测 ·

# 电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 测定 畜禽肉中 9 种重金属元素含量

欧爱芬<sup>1</sup>, 张挺<sup>1</sup>, 梁兰兰<sup>1</sup>, 林俭<sup>2</sup>, 万红霞<sup>1\*</sup>

(1. 广州城市职业学院, 广东广州 510405;

2. 韶关学院, 广东韶关 512000)

**摘要:**目的: 建立石墨消解-电感耦合等离子体质谱法测定畜禽肉中 9 种重金属元素, 并对 7 种畜禽肉样品中重金属含量进行分析。方法: 采用石墨消解法进行样品前处理, 用电感耦合等离子质谱法 (ICP-MS) 检测重金属含量, 并计算各元素含量。结果: 铬、铅、砷、镉、钴在 0~50 μg/L, 铜、锰、镍在 0~500 μg/L, 锌在 0~1000 μg/L 浓度范围内线性关系良好 ( $r \geq 0.9999$ ), 检出限在 0.003~0.400 μg/L 之间。样品加样回收率在 97.2%~104.4%, RSD  $\leq 5.0\%$  ( $n=6$ )。对国家标准物质 (GSB-27、GSB-28) 的测定结果均在标准值标准偏差范围内。结论: 该方法准确度和精密度高, 线性范围广, 适用于畜禽肉的检测。本研究为广州市畜禽类的安全性评价, 监管体系的建立及运行提供科学依据。

**关键词:** 畜禽肉, 电感耦合等离子质谱法 (ICP-MS), 消解方法, 重金属元素

中图分类号: TS207.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2021)07-0282-07

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2020060010

## Determination of Nine Heavy Metal Elements in Livestock and Poultry Meat by ICP-MS

OU Aifen<sup>1</sup>, ZHANG Ting<sup>1</sup>, LIANG Lanlan<sup>1</sup>, LIN Jian<sup>2</sup>, WAN Hongxia<sup>1\*</sup>

(1. Guangzhou City Polytechnic, Guangzhou 510405, China;

2. Shaoguan University, Shaoguan 512000, China)

**Abstract:** Objective: Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) was established for the determination of nine heavy metal elements in livestock and poultry meat, and was applied to the analysis of heavy metal content in seven kinds of livestock and poultry meat samples. Methods: The samples were pretreated with graphite digestion, and heavy metals were detected by ICP-MS. Results: Chromium, lead, arsenic, cadmium, and cobalt (0~50 μg/L), copper, manganese and nickel (0~500 μg/L), and zinc (0~1000 μg/L) showed a good linear relationship ( $r \geq 0.9999$ ). The limits of detection were ranged from 0.003 to 0.400 μg/L, the recoveries ranged from 97.2% to 104.4%, RSD  $\leq 5.0\%$  ( $n=6$ ). The results of National Standard Substance (GSB-27, GSB-28) were all within the standard deviation of the standard value. Conclusion: The proposed method had a wide linear range, high accuracy and precision, which was suitable for the monitoring of livestock and poultry meat. This study provided a scientific basis for the safety evaluation, establishment and operation of the supervision system of livestock and poultry in Guangzhou.

**Key words:** livestock and poultry meat; inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS); digestion methods; heavy metal element

收稿日期: 2020-06-03

基金项目: 广东省教育厅青年创新人才项目 (2017GKQNCX056); 食品营养与健康科研团队。

作者简介: 欧爱芬 (1986-), 女, 硕士, 主管药师, 研究方向: 食品安全、生物技术, E-mail: ouaifen@gcp.edu.cn。

\* 通信作者: 万红霞 (1984-), 女, 硕士, 助理研究员, 研究方向: 食品生物技术, E-mail: wanhongxia2017@gcp.edu.cn。

随着生活水平的提高,畜禽肉类食品在人们的生活饮食中占有越来越多的比重。梁伯衡<sup>[1]</sup>对广州市城乡居民食物消费变化进行分析,2000~2013年广州市居民膳食结构有所变化,肉禽、油脂类的消费量均有较大幅度的上升。张玉华等<sup>[2]</sup>对广州市居民的食物消费进行调查,发现畜禽肉摄入量过高,超出推荐摄入量。随着广东省工业的快速发展,重金属污染问题越来越突出。广东省食品中重金属污染的研究主要集中在以下方面,水产品<sup>[3-5]</sup>、规模化种鹅场<sup>[6]</sup>、基地蔬菜<sup>[7]</sup>、市售食品<sup>[8-10]</sup>等,目前尚未见到有针对广州市畜禽肉类的重金属污染的研究。重金属不能被生物降解,在食物链的作用下,成千倍地富集,最后进入人体,危害生命健康,因此对广州市畜禽肉类的重金属含量进行研究,对科学指导食品安全监控,合理饮食是非常有意义的。

重金属摄入超标会对人体健康产生极大的危害<sup>[11-12]</sup>,世界各国日渐重视食品中重金属的限量标准,对重金属分析检测方法的研究也越来越多。常用的方法有原子吸收光谱法<sup>[13-15]</sup>、原子荧光光谱法<sup>[16]</sup>、X-射线荧光光谱法<sup>[17-19]</sup>、电感耦合等离子体-原子发射光谱法<sup>[20-21]</sup>、电感耦合等离子体-质谱法<sup>[22-25]</sup>、酶联免疫法<sup>[26-28]</sup>等。其中原子吸收光谱法最为普遍,电感耦合等离子体法可同时测定多种元素最为方便,酶联免疫法最快捷。

电感耦合等离子体-质谱法(ICP-MS)是以等离子体为离子源的质谱型元素分析方法,它具有检出限低、灵敏度高、准确性高、干扰少、可进行同位素分析等众多优点,线性范围广,是最强有力的痕量超痕量无机元素分析技术,在食品分析与检验中应用十分广泛。郭捷等<sup>[29]</sup>采用 ICP-MS 法对血液透析用水中 15 种金属元素同时进行测定,检出限低,准确性高。

本研究对样品前处理消解方法进行选择及条件优化,建立畜禽肉类的电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定 9 种重金属元素,并对广州市市场售卖的 7 种畜禽肉类含有的重金属进行检测分析。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

实验采用的猪肉、鸡肉、鸭肉、白鸽肉 采购自广州市某市场;牛肉、羊肉、鹅肉 广州市某超市;铬(Cr)、铅(Pb)、砷(As)、镉(Cd)、钴(Co)、锰(Mn)、镍(Ni)、铜(Cu)、锌(Zn)标准溶液(1000 μg/mL) 钢研纳克检测技术股份有限公司;硝酸(优级纯) 德国默克股份有限公司;调谐液 安捷伦科技有限公司;内标元素贮备液(1000 mg/L) 国家有色金属分析测试中心;国家标准物质大葱(GSB-27)、国家标准物质大虾(GSB-28) 国家标准物质研究中心;过氧化氢(优级纯)、高氯酸(优级纯) 广州化学试剂厂;实验用水 超纯水。

Sartorius BSA224S 型分析天平 德国赛多利

斯公司;DS-72 型全自动消解仪 广州格丹纳仪器有限公司;Milestone ETHOS E 型微波消解仪 意大利莱伯泰科 Milestone;TSZ-600 型酸蒸逆流清洗系统 广州泰通仪器有限公司;Agilent 7700 型 ICP-MS 电感耦合等离子体质谱仪 美国安捷伦公司;A10 型 Milli-Q 超纯水系统 美国 Millipore 公司。

### 1.2 实验方法

1.2.1 电感耦合等离子质谱法(ICP-MS)检测条件 使用调谐液调整仪器各项指标,使仪器灵敏度、分辨率、氧化物、矩管位置等各项指标达到最优条件。调谐后,仪器参数设置如表 1。

表 1 电感耦合等离子质谱法(ICP-MS)检测条件  
Table 1 Detection conditions of (ICP-MS)

工作参数	设定值	工作参数	设定值
高频发射功率(W)	1450	载气流速(L/min)	0.85
样品提升速率(r/s)	0.1	混合气流量(L/min)	0.28
采样深度(mm)	7.5	等离子气流量(L/min)	15.0
样品提升量(mL/min)	0.4	辅助气流量(L/min)	1.0
雾化室温度(°C)	2	氦气流量(L/min)	5
高频发射功率(W)	1450	载气流速(L/min)	0.85

1.2.2 样品的制备 将 7 种畜禽肉类:牛肉、羊肉、猪肉、鸡肉、鸭肉、鹅肉、白鸽编号后进行匀浆(畜肉选取瘦肉部分,禽肉去皮去骨),装进样品袋备用。

### 1.2.3 供试品溶液和空白溶液的制备

1.2.3.1 微波消解法 准确称量 1.2.2 制备的样品约 1.0 g(精确至 0.0001 g)于微波消解罐中并加入 8 mL 硝酸和 2 mL 过氧化氢,加盖放置 12 h,盖上配套的罐盖并拧紧,于程序升温为 120 °C 的微波消解仪中消解,消解结束待温度降至 60 °C 后取出,拧松罐盖排气直至气体排完,用一级水冲洗内罐定容至 50 mL 带刻度的消解管中,混匀后上机测定,每个试样设置 3 个平行。同法制备空白溶液(样品的测定值是减掉空白样品后的值)。

1.2.3.2 石墨消解法 准确称量 1.2.2 制备的样品约 1.0 g(精确至 0.0001 g)到消解罐中,加入 15.0 mL 硝酸和 5.0 mL 高氯酸,表面皿盖紧,并放置 12 h,于 DS-72 型全自动消解仪程序升温 120 °C 消解 2 h 后,进一步升温至 170 °C 消解 105 min 直至剩余 1~2 mL 左右,无白烟冒出,消化液消解完全的标志为无色透明或略带黄色。消化液冷却后转移至 50 mL 带有刻度的消解管中并用一级水定容,混匀后上机测定,每个试样设置 3 个平行。同法制备空白溶液。

1.2.3.3 消解酸体系的选择 采用石墨消解法,分别采用方案一:硝酸 10 mL;方案二:硝酸 10 mL,高氯酸 2 mL,方案三:硝酸 15 mL,高氯酸 5 mL;方案四:硝酸 8 mL,过氧化氢 2 mL 加入 GSB-27 型大葱样品解罐中进行消解,具体步骤见 1.2.3.2。每个试样设置 3 个平行。同法制备空白溶液。

1.2.3.4 消解温度和时间的优化 为选出最佳的消解温度和时间,本试验分别采用了3种不同的消解程序消解 GSB-27 型大葱样品(消解程序见表2、表3、表4),直至消解剩 1 mL 左右,待冷却,一级水定容至 50 mL 上机测定。

表2 消解程序1  
Table 2 Digestion procedure 1

工步	工步类型	加热温度(℃)	加热时间(h:min:s)	保持时间(h:min:s)
1	加热	120	00:30:00	02:00:00
2	加热	160	00:30:00	01:30:00
3	冷却			00:20:00

表3 消解程序2  
Table 3 Digestion procedure 2

工步	工步类型	加热温度(℃)	加热时间(h:min:s)	保持时间(h:min:s)
1	加热	120	00:30:00	02:00:00
2	加热	170	00:30:00	01:45:00
3	冷却			00:20:00

表4 消解程序3  
Table 4 Digestion procedure 3

工步	工步类型	加热温度(℃)	加热时间(h:min:s)	保持时间(h:min:s)
1	加热	120	00:30:00	02:00:00
2	加热	170	00:30:00	02:00:00
3	冷却			00:20:00

### 1.2.4 溶液配制

1.2.4.1 工作曲线的配制 混合标准工作溶液:各吸取一定体积的混合标准溶液于 50 mL 容量瓶中,用 2% 硝酸溶液逐级稀释配制成 0.00、0.10、0.20、0.50、1.00、2.00、10.00、50.00、100.0、200.0、500.0、1000 μg/L 混合标准工作溶液。

1.2.4.2 内标溶液的配制 吸取内标元素贮备液 10 mL 于 100 mL 容量瓶中,用 2% 硝酸稀释并定容至刻度,此溶液浓度为 100 mg/L,通过三通与样品溶液在线混合后,引入进样系统。

### 1.2.5 结果计算

$$\text{含量计算: } X(\text{mg/kg}) = \frac{C \times 50 \times 10^{-3}}{m}$$

式中: X—含量(mg/kg); C—为试样浓度,即试样测定值(μg/L); m—样品称样量(g)。

$$\text{回收率计算: } P(\%) = \frac{C_3 - \frac{C_1 \times m_2}{m_1}}{C_2} \times 100$$

式中: P—为加标回收率(%); C<sub>1</sub>—为试样浓度,

即试样测定值(μg/L); m<sub>1</sub>—试样的称样量(g); m<sub>2</sub>—加标回收试样的称样量(g); C<sub>2</sub>—为加标量(μg/L)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 前处理条件的优化

2.1.1 前处理消解方法的选择 石墨消解前处理(编号 1)与微波消解前处理(编号 2)相比,结果见表 5,两者样品的测定值相差不大。微波消解前处理用酸量少,消解时间短,但实验样品过多要分批消解,操作复杂,且不方便观察样品的消解情况,容易导致样品测定结果产生偏差。石墨消解法用酸量大,消解时间长,但处理样品多、加热面积大、操作简单,可设置程序自动加酸,也可手动加酸,并且易于观察样品的消解情况。而畜禽肉中因脂肪含量高,需要不时观察其中的消解情况,以便适时添加硝酸,因此选用石墨消解作为前处理方法。

2.1.2 消解酸体系的选择 选用三种不同的消解试剂对畜禽肉样品的消解能力进行考察验证,结果如表 6 所示,硝酸+高氯酸(15 mL+5 mL)消解体系的消解效果比较好。

2.1.3 消解温度和时间的选择 选择最佳的消解温度和消解时间,硝酸的沸点约为 120 ℃,3 种不同的消解程序中的第 1 工步消解温度均为 120 ℃并保持 2 h,使硝酸处于沸腾状态,与样品充分接触以达到样品的初步消解。

消解程序 1 中,第 2 工步温度为 160 ℃并保持 90 min,结果如表 7 所示,大葱标准物质测定值中只有三种元素达到了标准值范围内,其他元素均低于标准值,这说明消解效果不好,导致被测元素的损失;

消解程序 2 的第 2 工步消解温度为 170 ℃,消解时间为 105 min,结果表明,8 种被测元素均达到了标准值;

消解程序 3 中第 2 工步的消解温度与消解程序 2 一致,将消解时间延长至 2 h,结果如表 7 所示,除铅元素的测定值与程序 2 一样外,其他元素的测定值均有所降低。结果表明,消解温度太低会致使样品消解不彻底,元素不能被有效地提取出来,消解时间过短消解效果较差,消解时间过长又会导致元素的损失,样品在消解程序 2 中的消解效果最佳。

### 2.2 ICP-MS 的干扰及消除

ICP-MS 中存在的质谱干扰有双电荷离子、多原子分子及同量异位素的重叠等<sup>[12]</sup>,因此本试验中的待测元素需选择合适的同位素,选择不受干扰的同位素进行定量,如<sup>118</sup>Cd 和<sup>104</sup>Cd 可能会受到 Zn、Ar、

表5 前处理消解方法的选择(x±s, mg/kg)

Table 5 Selection of digestion methods for pre-treatment (x±s, mg/kg)

消解方法	Cr	Pb	As	Cd	Co	Cu	Mn	Ni	Zn
1	2.13±0.10	1.24±0.07	0.49±0.06	0.20±0.11	0.55±0.15	5.21±0.12	167.7±2.3	1.78±0.09	24.4±0.67
2	2.31±0.14	1.15±0.05	0.48±0.05	0.19±0.08	0.52±0.06	5.53±0.21	166.1±1.5	1.83±0.11	23.50±0.29



表 6 消解试剂的选择

Table 6 Selection of digestion acid reagents

消解体系	消解结果
硝酸 (10 mL)	淡黄色溶液, 表面有油脂, 空白值偏低
硝酸+高氯酸 (10 mL+2 mL)	淡黄色溶液, 表面有油脂, 偶有沉淀, 空白值偏高
硝酸+高氯酸 (15 mL+5 mL)	无色透明溶液, 空白值偏低
硝酸+过氧化氢 (8 mL+2 mL)	淡黄色溶液, 表面有油脂, 空白值低

Sn 等的干扰, 因此本试验测定 Cd 元素时, 选择 <sup>111</sup>Cd 以消除干扰。本实验选取的元素质量数见表 8, 同时利用 ICP-MS 中的碰撞/反应池技术除去多原子离子的干扰, 碰撞/反应池工作方式采用 KED 模式, 在碰撞/反应池中通入氦气, 通入的气体会与截面积较大的多原子离子发生多次碰撞, 使得多原子离子动能大大损失, 用一个适当的截止电压使其留在碰撞池内, 而只有动能较大的分析离子通过碰撞池进入分析器, 从而达到干扰消除的目的<sup>[30]</sup>。

基体效应的干扰主要与样品基体相关, ICP-MS 通过内标法可有效消除基体效应的影响, 弥补因基体效应形成的信号漂移。选用与待测元素的质量数接近且化学性质相似的内标元素, 如铬、镉、镍、锌的内标元素为 <sup>103</sup>Rh, 钴、铜、锰的内标元素为 <sup>72</sup>Ge, 铅、砷则采用虚拟内标, 由蠕动泵在线引入内标

溶液, 提高定量精度, 基体干扰可被有效消除。

### 2.3 ICP-MS 检测结果与分析

2.3.1 标准曲线及检出限 在最佳的试验条件下, 由蠕动泵在线加入内标溶液, 对样品的空白试剂连续测定 11 次, 以其响应值 3 倍标准差计算出检出限。依次测定 1.2.4 配制的混合标准溶液, 建立标准曲线, 结果如表 9 所示。9 种元素在一定范围内呈线性关系, 相关系数均  $\geq 0.9999$ , 方法检出限均在 0.003~0.400  $\mu\text{g/L}$  之间。

2.3.2 加标回收实验与精密度 取制备好的鸡肉样品, 分别精确称取 1.000 g, 再分别加入一定量的各标准溶液到样品中进行消解定容, 配制成高、中、低加标溶液, 在优化的试验条件下对样品进行消解测定, 计算其加标回收率及 RSD, 结果如表 10 所示。

结果表明, 9 种元素的 3 个不同浓度平均加标回收率均在 97.2%~104.4% 之间, 精密度(n=6)RSD 均小于 4%, 可满足检测要求。

2.3.3 重复性实验 取鸡肉样品 6 份, 采用优化好的前处理条件进行消解定容, 用内标法校正测定各元素含量并计算出相对标准偏差。结果如表 11 所示, 各元素含量的 RSD 值均小于 5%(n=6), 表明方法重复性良好, 测定数值较为稳定。

2.3.4 准确度 进一步验证方法的准确性, 分别称取 GSB-27 大葱、GSB-28 大虾标准物质, 采用优化好的

表 7 消解时间优化结果

Table 7 The optimized results of digestion time

消解程序	Cr	Pb	As	Cd	Co	Cu	Mn	Ni	Zn
1	2.12±0.08	1.25±0.05	0.48±0.04	0.21±0.07	0.50±0.10	5.2±0.12	163±1	1.76±0.10	23.4±0.5
2	2.72±0.04	1.27±0.06	0.51±0.03	0.20±0.02	0.56±0.02	5.6±0.1	171.1±1.1	1.82±0.05	25.3±0.4
3	2.18±0.11	1.27±0.11	0.50±0.08	0.19±0.02	0.52±0.09	5.3±0.2	171±1	1.78±0.08	24.2±0.6
GSB-27大葱标准含量	2.60±0.40	1.34±0.16	0.52±0.11	0.19±0.02	0.59±0.04	5.5±0.3	173±7	(1.9)	25±1

注: “±”后的数据为标准值的不确定度, “()”里的数值指参考值; 表12同。

表 8 元素质量数

Table 8 Element mass

指标	Cr	Pb	Cd	As	Co	Cu	Ni	Mn	Zn
质量数	52	208	111	75	59	63	60	55	66

表 9 元素线性方程、相关系数、检测限

Table 9 Element linear equations, correlation coefficient, detect limit

元素	内标元素	回归方程	线性范围( $\mu\text{g/L}$ )	相关系数r	检出限( $\mu\text{g/L}$ )
Cr	<sup>103</sup> Rh	y=0.0030x+0.0004	0~50.00	1.0000	0.038
Pb	VIS	y=0.0156x+0.0018	0~50.00	1.0000	0.024
As	VIS	y=0.0036x+0.000059	0~50.00	1.0000	0.052
Cd	<sup>103</sup> Rh	y=0.0010x+0.000003	0~50.00	1.0000	0.004
Co	<sup>72</sup> Ge	y=0.0783x+0.0008	0~50.00	0.9999	0.003
Cu	<sup>72</sup> Ge	y=0.0538x+0.0087	0~500.00	0.9999	0.051
Mn	<sup>72</sup> Ge	y=0.0367x+0.0323	0~500.00	1.0000	0.209
Ni	<sup>103</sup> Rh	y=0.0012x+0.0009	0~500.00	1.0000	0.323
Zn	<sup>103</sup> Rh	y=0.00065x+0.00087	0~1000.0	1.0000	0.400

表 10 加标回收率与精密度结果(n=9)

Table 10 The results of recovery rate of standard addition and precision (n=9)

元素	本底值 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标量 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定值 ( $\mu\text{g/L}$ )	回收率 (%)	平均回收率 (%)	RSD (%)
Cr	0.77	1.00	1.81	104.0	101.6	2.49
		5.00	5.56	99.0		
		25.0	26.25	101.9		
Pb	1.39	1.00	2.43	104.0	101.9	2.09
		5.00	6.12	99.8		
		25.0	26.25	101.9		
As	0.07	1.00	1.03	98.0	99.1	1.44
		5.00	5.00	98.6		
		25.0	25.24	100.7		
Cd	0.03	1.00	0.96	101.5	101.7	1.58
		5.00	4.68	100.2		
		25.0	25.87	103.4		
Co	0.02	1.00	1.07	105.0	104.4	1.31
		5.00	5.16	102.8		
		25.0	26.35	105.3		
Cu	8.10	1.00	13.20	102.0	103.1	3.10
		5.00	33.25	100.6		
		25.0	114.81	106.7		
Mn	1.41	1.00	6.63	104.4	100.8	3.36
		5.00	25.83	97.7		
		25.0	101.65	100.2		
Ni	0.52	1.00	5.23	94.2	97.2	3.44
		5.00	24.66	96.6		
		25.0	101.37	100.8		

前处理条件进行消解定容,用内标法校正测定各元素含量并计算出相对标准偏差。

结果见表 12,3 种标准物质各元素的测定值均在标准值标准偏差范围内,且 RSD 均小于 4%,精密度良好,可满足检测要求。

### 2.4 7 种畜禽类中 9 种元素的检测结果

对 7 种畜禽肉类样品,采用优化好的前处理条件进行消解定容,用内标法校正测定各元素含量,结

果如表 13 所示。

由表 13 结果所示,铬、铅、砷、镉 4 种有害重金属元素在不同样品中的含量存在差异。铬元素在猪肉中含量最高,为 0.089 mg/kg,在鸭肉中含量最低,为 0.005 mg/kg,排序为猪肉>牛肉>鸡肉>鹅肉>鸽子肉>羊肉>鸭肉;铅元素在鹅肉中含量最高,为 0.021 mg/kg,在鸭肉中含量最低,为 0.004 mg/kg,排序为鹅肉>牛肉>鸽子肉>猪肉>羊肉>鸡肉>鸭肉;砷元素在牛肉含量最高,为 0.028 mg/kg,在羊肉样品含量最低,为 0.003 mg/kg,排序为牛肉>鹅肉>鸭肉>鸽子肉>猪肉>鸡肉>羊肉。镉元素在牛肉中含量最高,为 0.21 mg/kg,在鸡肉中含量最低,为 0.0001 mg/kg,排序为牛肉>鹅肉>鸽子肉>羊肉=鸭肉>猪肉>鸡肉。对比可知,牛肉和鹅肉中的有害重金属含量比其他肉高。

国家标准 GB 2762-2017《食品中污染物限量》标准中限定了食品中铅、镉、砷、铬的限量指标<sup>[31]</sup>,如表 14 所示。

由表 13 和表 14 可知,7 种畜禽肉中的 4 个有害金属元素铅、镉、砷、铬均低于限量值,可见广州市畜禽肉重金属含量在安全范围。

钴、镍、铜、锰、锌 5 种重金属元素在被测畜禽肉中含量为:锌>铜>锰>钴>镍元素,且镍在鸭肉、鸽子、鸡肉这三种禽肉中均无检出。

国家标准中对畜禽肉类中的钴、镍、铜、锰、锌 5 种重金属元素并无限量要求,钴、镍、铜、锰、锌是人体中的重要微量元素,可以通过合理膳食来补充元素。

### 3 结论

本实验建立了采用 ICP-MS 法同时测定畜禽肉中铬、铅、砷、镉、钴、镍、铜、锰、锌 9 种重金属元素的方法,将微波消解与石墨炉消解进行了比较,

表 11 重复性度实验结果(n=6)

Table 11 The results of repeatability

元素	Cr	Pb	As	Cd	Co	Cu	Mn	Ni	Zn
含量(mg/kg)	0.022	0.0051	0.0038	0.00013	0.00020	0.34	0.069	0.0060	4.79
RSD(%)	1.31	2.10	0.01	0.05	1.61	0.20	4.62	0.55	0.38

表 12 准确度结果(n=6)

Table 12 The results of accuracy (n=6)

元素	GBW10050(GSB-28 大虾)		GBW10049(GSB-27 大葱)	
	标准值(mg/kg)	测定值(x±s, mg/kg)	标准值(mg/kg)	测定值(x±s, mg/kg)
Cr	0.35±0.11	0.30±0.08	2.60±0.40	2.54±0.11
Pb	0.20±0.05	0.22±0.04	1.34±0.16	1.28±0.30
As	(2.5)	2.54±0.11	0.52±0.11	0.50±0.24
Cd	0.039±0.002	0.038±0.002	0.19±0.02	0.20±0.11
Co	0.044±0.005	0.043±0.005	0.59±0.04	0.56±0.23
Cu	10.3±0.7	10.2±0.2	5.5±0.3	5.57±2.84
Mn	8.9±0.3	9.0±0.2	173±7	171±1
Ni	(0.23)	0.24±0.08	(1.9)	1.87±0.87
Zn	76±4	75±2	25±1	25±1

表 13 7 种畜禽肉类样品的检测结果(x±s, mg/kg, n=3)

Table 13 Test results of 7 kinds of livestock and poultry meat samples (x±s, mg/kg, n=3)

元素	牛肉	羊肉	猪肉	鹅肉	鸭肉	鸽子肉	鸡肉
Cr	0.045±0.251	0.006±0.011	0.089±0.053	0.014±0.062	0.005±0.012	0.012±0.021	0.023±0.621
Pb	0.017±0.134	0.008±0.053	0.009±0.051	0.021±0.053	0.004±0.482	0.013±0.05	0.005±0.661
As	0.028±0.023	0.003±0.012	0.005±0.031	0.013±0.021	0.009±0.653	0.007±0.652	0.004±0.052
Cd	0.21±0.04	0.0003±0.0112	0.0003±0.0221	0.002±0.011	0.00031±0.5211	0.00045±0.2513	0.0001±0.0621
Co	0.002±0.081	0.002±0.031	0.0006±0.0312	0.002±0.012	0.007±0.521	0.002±0.651	0.0003±0.0521
Cu	0.55±0.12	0.27±0.15	0.69±0.08	5.49±0.62	6.51±1.22	3.47±0.25	0.34±0.62
Mn	0.04±0.05	0.02±0.05	0.04±0.05	0.24±0.06	0.06±0.06	0.28±0.62	0.07±0.40
Ni	0.007±0.061	0.013±0.092	0.006±0.022	0.003±0.021	-	-	-
Zn	36.3±2.45	40.9±2.1	24.3±1.6	14.2±1.6	11.4±2.2	10.3±2.6	4.9±1.5

注:“-”代表无检出。

表 14 肉类中铅、镉、砷、铬的限量指标

Table 14 Limits of lead, cadmium, arsenic and chromium in meat

元素	铅(以Pb计)	镉(以Cd计)	砷(以As计)	铬(以Cr计)
限量(mg/kg)	≤0.2	≤0.1	≤0.5	≤1.0

注:“-”代表无检出。

选定石墨炉消解方法进行样品的消化,硝酸+高氯酸(15 mL+5 mL)的消解体系,消解温度为 170 °C,消解时间为 105 min,通过内标法及同位素的选择降低基质干扰;结果表明,各元素在一定浓度范围内线性关系良好( $r \geq 0.9999$ ),检出限在 0.003~0.400 μg/L 之间,样品加样回收率在 97.2%~104.4%, RSD ≤ 5%(n=6),对国家标准物质(GSB-27、GSB-28)的测定结果均在标准值标准偏差范围内。实验表明,该方法前处理简单,检测结果准确,精密度高,可作为畜禽肉类中多种微量元素同时测定的检测方法,对畜禽肉类质量的控制具有重要的意义。

在建立 ICP-MSCP-MS 法同时测定畜禽肉中 9 种元素的同时,对市场上 7 种畜禽肉类中的 9 种重金属含量进行了分析,结果显示有害重金属元素含量均比国家标准限量值低,可见畜禽肉对有害重金属元素铬、铅、砷、镉的吸附能力并不强,但是也要避免长期使用同一种畜禽肉。除锌元素和铜元素外,测定的其他重金属元素含量均不高。因此,这 7 种畜禽肉类可放心食用。

参考文献

[1] 梁伯衡,张玉华,黄婕,等.广州市城乡居民食物消费变化分析[J].预防医学情报杂志,2017,33(7):620-622.  
 [2] 张玉华,李迎月,何洁仪,等.广州市居民食物消费与营养素摄入状况[J].中国公共卫生,2017,33(6):969-972.  
 [3] 刘立婷,陈希超,于云江,等.广州市售水产品中重金属健康风险评价及消费建议[J].环境与健康杂志,2019,36(8):731-735.  
 [4] 倪明龙,周航,罗立津.广东省内珠江口海域深海鱼重金属富集特征及食用安全性评价[J].食品安全质量检测学报,2019,10(22):7798-7805.  
 [5] 梁辉,周少君,戴光伟,等.2010~2014年广东省水产品中铅镉含量调查及评价[J].中国食品卫生杂志,2017,29(2):209-212.

[6] 黄运茂,江丹莉,潘建秋,等.广东省规模化种鹅场养殖水体及鹅体组织重金属含量调查[J].中国家禽,2017,39(13):77-80.  
 [7] 陈志良,黄玲,周存宇,等.广州市蔬菜中重金属污染特征研究与评价[J].环境科学,2017,38(1):389-398.  
 [8] 张玉华,刘于飞,张维蔚,等.2014-2018年广州市市售食品中铝含量调查及人群膳食暴露评估[J].现代预防医学,2020,47(11):1967-1969,1974.  
 [9] 江津津,张挺,刘慧娟,等.广州某社区部分市售猪肉内脏重金属含量的调查研究[J].广州城市职业学院学报,2019,13(3):63-67.  
 [10] 韦云,周露.2017年广东省薯类及膨化食品安全状况监督抽检结果分析[J].检验检疫学刊,2019,29(2):7-12.  
 [11] Lian Chen, Shenglu Zhou, Yaxing Shi, et al. Heavy metals in food crops, soil, and water in the Lihe River watershed of the Taihu region and their potential health risks when ingested[J]. Science of the Total Environment, 2018, 615: 141-149.  
 [12] Jallad Karim N. Heavy metal exposure from ingesting rice and its related potential hazardous health risks to humans[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2015, 22(20): 15449-15458.  
 [13] Joseph K. Adu, Dzakadzie Fafanyo, Emmanuel Orman, et al. Assessing metal contaminants in milled maize products available on the Ghanaian market with Atomic Absorption Spectrometry and Instrumental Neutron Activation Analyser techniques[J]. Food Control, 2020, 109: 106912.  
 [14] 张政权,黄冬梅,杨光昕,等.微波消解-连续光源火焰原子吸收光谱法测定中华绒螯蟹腹部和腿部肌肉中 8 种金属元素[J].理化检验(化学分册),2020,56(6):719-722.  
 [15] 吴金涛.石墨炉原子吸收光谱法测定食品中铅、镉和铬的方法确认[J].山西农经,2020,47(11):155-156.  
 [16] 郑明,江明,胡卫南,徐付珍,金情政.原子吸收光谱法和原子荧光光谱法测定蜂产品中的重金属残留量[J].中国现代应用药学,2016,33(10):1297-1300.  
 [17] Katarzyna Pytlakowska, Karina Kocot, Barbara Hachula, et

- al. Determination of heavy metal ions by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry using reduced graphene oxide decorated with molybdenum disulfide as solid adsorbent[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2020, 167: 105846.
- [ 18 ] S. P. Boeykens, N. Redondo, R. Alvarado Obeso, et al. Chromium and Lead adsorption by avocado seed biomass study through the use of total reflection X-ray fluorescence analysis[J]. *Applied Radiation and Isotopes*, 2019, 153: 108809.
- [ 19 ] 王冬圻. 能量色散 X 射线荧光光谱法检测食品中金属元素的研究 [D]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2014.
- [ 20 ] Heshmatollah Ebrahimi-Najafabadi, Ardalan Pasdaran, Rasoul Rezaei Bezenjani, et al. Determination of toxic heavy metals in rice samples using ultrasound assisted emulsification microextraction combined with inductively coupled plasma optical emission spectroscopy[J]. *Food Chemistry*, 2019, 289: 26-32.
- [ 21 ] Michael Tan, Sudjadi Sudjadi, Astuti Astuti, et al. Quantitative analysis of some heavy metals in snake fruit by inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy[J]. *Journal of Applied Pharmaceutical Science*, 2018, 8(2): 44-48.
- [ 22 ] Karakka Kal Abdul Khader, Perwad Zubair, K Karatt Tajudheen, et al. Using inductively coupled plasma mass spectrometry to assess essential and performance-enhancing metals in the urine of racehorses[J]. *Journal of analytical toxicology*, 2020, 44(5): 490-498.
- [ 23 ] Steven Mc Geehan, Timothy Baszler, Cynthia Gaskill, et al. Interlaboratory comparison of heavy metal testing in animal diagnostic specimens and feed using inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. *Journal of Veterinary Diagnostic Investigation*, 2020, 32(2): 291-300.
- [ 24 ] Rahmat Mohamed, Badrul Hisyam Zainudin, Abdul Syukor Yaakob. Method validation and determination of heavy metals in cocoa beans and cocoa products by microwave assisted digestion technique with inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Food Chemistry*, 2020, 303: 125392.
- [ 25 ] Sherif M Elgammal, Mona A Khorshed, Eman H Ismail. Determination of heavy metal content in whey protein samples from markets in Giza, Egypt, using inductively coupled plasma optical emission spectrometry and graphite furnace atomic absorption spectrometry: A probabilistic risk assessment study[J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2019, 84: 103300.
- [ 26 ] 刘艳梅, 钟辉, 黄建芳, 等. 直接竞争 ELISA 检测大米样品中的重金属镉[J]. *免疫学杂志*, 2015, 31(6): 528-532.
- [ 27 ] 靳雪雪. 重金属汞的单克隆抗体制备及酶联免疫法的建立 [D]. 南京: 南京财经大学, 2019.
- [ 28 ] 郝代玲, 黄建芳, 杨浩, 等. 重金属铜的单抗的制备及免疫学检测方法的建立 [J]. *食品工业科技*, 2017, 38(19): 245-248, 255.
- [ 29 ] 郭捷, 张林, 刘国红. 电感耦合等离子体质谱法测定血液透析用水中 15 种金属元素[J]. *分析仪器*, 2014, 54(4): 56-59.
- [ 30 ] 欧阳珮珮, 吴惠刚, 周日东, 等. 压力罐消解 ICP-MS 法测定干豆中微量元素[J]. *中国卫生检验杂志*, 2013, 23(4): 833-835.
- [ 31 ] GB 2762—2017 《食品安全国家标准 食品中污染物限量》[J]. *中国食品卫生杂志*, 2018, 30(3): 329-340.