

ICP-MS 法分析香辛料粉中 5 种重金属含量及来源

王培 李露

(江苏省徐州市质量监督综合检验检测中心,江苏徐州 221000)

摘要 采用微波消解前处理,电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定部分香辛料中铅、砷、镉、铬、汞含量。结果表明,5种重金属在样本中均有检出,含量满足国家食品安全标准要求。5种重金属在不同使用部位的香辛料中含量差异较大,分析其来源主要来自于种植期间土壤的输入。以标准蒜粉作为质量控制物,验证了方法的准确度和精密度符合国家标准要求。由此说明该方法能够简单、快速、灵敏、准确测定香辛料中重金属元素。

关键词 香辛料;重金属含量;ICP-MS 法

中图分类号 TS264.3 **文献标识码** A **文章编号** 1007-5739(2019)11-0232-02

Analysis on Content and Source of Five Heavy Metals in Spice Powder by ICP-MS Method

WANG Pei LI Lu

(Quality Supervision and Comprehensive Inspection and Testing Center of Xuzhou City in Jiangsu Province, Xuzhou Jiangsu 221000)

Abstract The contents of lead, arsenic, cadmium, chromium and mercury in some spices were determined by ICP-MS after microwave digestion. The results showed that all the five heavy metals were detected in the samples, and the content met the requirements of national food safety standards. The contents of the five heavy metals varied greatly in different parts of the spices, and their sources were mainly from the soil input during planting. Standard garlic powder was used as quality control material, and the method was proved to be accurate and precise, which was in accordance with the national standard. The method is simple, rapid, sensitive and accurate in determination of heavy metal elements in spices.

Key words spice; heavy metal content; ICP-MS

香辛料是一种调味品,在我国居民的餐桌上必不可少,备受消费者喜爱。目前市场销售的香辛料种类繁多,依据《香辛料和调味品名称》(GB/T 12729.1-2008)规定了 68 种香辛料;按照使用部分分为根茎、鳞茎、植株、叶、果实叶、花、花序、果皮、树皮和花蕾等。随着生活水平的提高,人们对食品安全的要求越来越高。人们在享受香辛料带来的美好味觉的同时,也担忧香辛料中污染物是否会对身体产生危害。香辛料中常见的污染物为重金属,一般香辛料中污染物的来源主要有 2 种途径:一是香辛料种植期间从土壤环境中吸收;二是从大气和灌溉水中吸收。因香辛料使用部位不同,其重金属含量有一定的差异,因而在香辛料制品中的残留量不同。由于重金属在人体中代谢缓慢,容易积累,对人体危害极大^[1],因而研究香辛料中重金属残留现状尤为必要,且国家对香辛料中重金属含量做出了规定要求。基于以上考虑,本研究拟采用微波消解结合 ICP-MS 法测定香辛料中重金属含量,对香辛料中重金属含量水平评估提供依据,并对其来源进行初步探讨。

1 材料与方 法

1.1 供试材料

香辛料:干姜粉(根)、洋葱粉(鳞茎)、辣椒粉(果实)、香葱粉(植株)、大蒜粉(鳞茎)、咖喱粉(混合香辛料)。每种采购 2 个品种,市售。

1.2 仪器与试剂

供试仪器:电感耦合等离子体质谱仪(RQ)(ICP-MS)(美国赛默飞世尔)、MARS 微波消解仪(美国 CEM 公司)、分析天平、赛多利斯电子天平 BSA124S。

供试试剂:1 000 μg/mL 多元素标准溶液(铅、铬、镉、汞、砷)GNM-M071413-2013,由国家有色金属及电子材料分析

中心提供,大葱标准物质 GBW10049(GSB-27);硝酸优级纯、盐酸优级纯、双氧水优级纯,均为国药集团提供。所有玻璃仪器均经过 5%硝酸浸泡过夜,去离子水冲洗后烘干备用。

1.3 样品前处理

1.3.1 微波消解。称取 0.45 g 样品于消解罐内,加入 6 mL 硝酸和 1 mL 双氧水,放置过夜,密封,放入微波消解炉中进行消解,消解程序如表 1 所示。

表 1 微波消解条件

消解步骤	消解功率 W	升温时间 h	消解温度 ℃	保持时间 min
1	800	5	120	5
2	800	5	160	5
3	800	5	180	20

1.3.2 消解条件选择。依据李 蓉等^[2]和《食品安全国家标准食品中多元素的测定》(GB5009.268-2016)标准规定的方法以及厂家对 MARS 微波消解的推荐条件和对方法的验证进行微波条件筛选后发现, HNO₃:H₂O₂=6:1 条件最佳,双氧水可以打破植物结壳,防止压力过高,对比全硝酸和混合消解条件,差异性不大,采用混合调节条件。

1.3.3 仪器条件。石英雾化室,石英一体化矩管,2.5 mm 中心通道,屏蔽距,等离子体为射功率 1 450 W、载气流量 0.8 L/min、冷却器 14 mL/min,雾化室温度 2 ℃,接口处采样锥(Ni)孔径 1 mm、截取锥(Ni)0.4 mm。采样深度为 8.5 mm,质谱仪碰撞池模式跳峰 3 次、He 流量 5.0 mL/min、跳峰采集 3 点扫描,重复测定 3 次。

1.3.4 标准工作曲线。将混合标准溶液配制成标准储备液,由标准储备液配制成系列混合标准溶液,铅、铬、砷、镉浓度设为 0、1、5、10、30、50 μg/L,汞浓度设为 0、0.1、0.5、1.0、1.5、2.0 μg/L,在选定的仪器工作条件下对各标准溶液进行测定,由仪器自带工作站绘制工作曲线,其相关系数和加标回收见表 2。

作者简介 王培(1987-),女,江苏徐州人,助理工程师,从事食品中重金属分析工作。

收稿日期 2019-02-21

表 2 回收率和精密度的测定结果($n=6$)

元素	线性	精密度	回收率 %
铅	$y=132.393x+700.6071, r=0.9996$	2.6	96
铬	$y=14.357.512x+700.6071, r=0.9992$	2.9	98
汞	$y=13.370.656x+430.6304, r=0.9999$	3.7	95
砷	$y=1.398.3575x+9.9555, r=0.9996$	3.5	98
镉	$y=8.368.1281x+6.0386, r=0.9996$	4.5	97

1.3.5 测定方法。将定容后的样品消解液采用 ICP-MS 测定,同时分析测定各个元素的检出限、精密度,并作加标回收率的计算,通过标准物质的测定来验证方法。以大葱标准物质作为质控样品。采用 ICP-MS 法测定各元素同位素质量数及内标元素分别为 Pb(208, 209Bi)、As(75, 73Ge)、Cr(52, 45Sc)、Cd(111, 115In)、Hg(202, 185Re)。

1.3.6 方法的精密度和准确度。为考察方法可靠性,对大葱标准物质进行了准确度测试,同时对大葱粉做加标回收。

2 结果与分析

从表 2 可以看出,各元素的回收率符合《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》(GB5009.268—2016)标准规定的要求,故方法的准确度和精密度满足香辛料中 5 种重金属测定要求。

从表 3 可以看出,5 种重金属在香辛料中均有不同程度的检出,其中铅含量 0.074~1.120 mg/kg,镉含量 0.021~0.211 mg/kg,汞含量 0.000 21~0.009 5 mg/kg,砷含量 0.032 6~0.334 0 mg/kg,铬含量 0.248 4~1.630 0 mg/kg,均低于《食品安全国家标准 食品中污染物限量》(GB2762—2017)规定的要求,这与李立兵等^[3]和范文秀等^[4]对香辛料和天然复合调味品中重金属分析结果相一致,说明当前市场销售的香辛料中重金属含量基本满足食品安全要求。

表 3 香辛料中 5 种重金属含量

样品	含量/(mg·kg ⁻¹)				
	Cr	As	Cd	Hg	Pb
干姜粉 1	1.100	0.198	0.078	0.008 40	0.234
干姜粉 2	1.140	0.200	0.084	0.009 50	0.248
洋葱粉 1	0.636	0.094	0.030	0.001 30	1.118
洋葱粉 2	0.619	0.090	0.028	0.000 90	1.080
辣椒粉 1	0.248	0.057	0.147	0.001 10	0.206
辣椒粉 2	0.256	0.052	0.153	0.001 10	0.219
香葱粉 1	1.630	0.334	0.212	0.009 20	0.506
香葱粉 2	1.420	0.298	0.192	0.008 90	0.478
大蒜粉 1	0.507	0.034	0.022	0.000 21	0.080
大蒜粉 2	0.486	0.033	0.024	0.000 11	0.074
咖喱粉 1	0.328	0.186	0.095	0.002 40	0.343
咖喱粉 2	0.325	0.173	0.098	0.003 10	0.348

对各元素在各种香辛料的使用部分进行分析,5 种重金属在不同使用部位的香辛料中含量差异较大,铅含量表现为洋葱>香葱粉>咖喱粉>干姜粉>辣椒粉>大蒜粉;铬含量表现为香葱粉>干姜粉>洋葱粉>大蒜粉>咖喱粉>辣椒粉;砷含量表现为香葱粉>干姜粉>洋葱粉>大蒜粉>咖喱粉>辣椒粉,镉含量表现为香葱粉>辣椒粉>咖喱粉>干姜粉>洋葱粉>大蒜粉;汞含量表现为大蒜粉>香葱粉>咖喱粉>干姜粉>辣椒粉>洋葱粉。可见,重金属在根系、茎和鳞茎中的含量高于果实。

3 结论与讨论

重金属进入植物体的途径有 3 种,一是叶片的吸收和吸附,二是根系的吸收和吸附,三是加工过程中的代入。现

有研究表明,根系吸收的铅大部分被局限于根系组织(比例大约为 95% 或者更高),仅有少部分铅可借助共质体途径向地上部输送并积累,这些植物包含大蒜^[9],与本研究中大蒜粉中的铅含量低于其他调味品相一致。植物体对铬的吸收因植物不同而不同^[6],铬以不同的形态存在于植物不同的部位。盆栽试验表明,植物吸收的铬多累积在根和茎叶中,果实中很少,一般植物铬在根部的积累量是茎和其他组织的 10~100 倍^[7],证明了本研究中辣椒粉中铬含量明显低于其他香辛料与其在植物体内的运转有一定关系;镉在植物体各部位分布的情况基本上是根>叶>茎>花、果、籽粒^[8]。唐文等^[9]对不同种类蔬菜中铅和镉含量的研究表明,叶菜类>葱蒜类>根茎类>瓜果种子类。进一步研究表明,叶菜类蔬菜的叶片部位含镉量和含铅量较高。宣建国等^[10]对 7 种蔬菜中重金属铅和镉含量的分析研究表明,污水灌溉后的青椒中铅和镉含量增高,表明青椒对这 2 种重金属有富集能力,这与本研究中青椒中铅和镉均有不同程度的检出一致,表明铅和镉来源于土壤。以上研究说明,种植期间土壤环境是决定香辛料中重金属含量的主要因素。因此,应加强种植农田土壤环境管理^[11-12]。香辛料粉主要工艺是碾磨工艺^[13],碾磨工具不可考证,故本研究未对加工工艺进行研究。

目前市售香辛料中重金属的含量符合《食品国家安全标准 食品中污染物限量》(GB2762—2017)的要求。本研究表明,香辛料中重金属主要来源于种植期间的土壤环境条件^[14-15],因而加强种植期间土壤环境质量管理是减少香辛料中重金属的主要途径。本文目前还未对加工工艺造成的重金属污染进行研究,后期这方面的研究将有待加强。

4 参考文献

- [1] 栾娜,张莹.北京市部分市售儿童小食品重金属污染分析[J].食品科学,2006,27(10):473.
- [2] 李蓉,杨伟,杨春花,等.微波消解-原子荧光光谱法同时测定香辛料中砷、汞含量[J].食品安全质量检测学报,2018(11):52-56.
- [3] 李立兵,魏军晓,宋薇.北京市售香辛料中 11 种元素含量检测与食用安全评价[J].中国调味品,2018(8):105-107.
- [4] 范文秀,李长恭.天然复合调味品中微量元素和重金属含量的测定[J].中国调味品,2013,38(7):96-98.
- [5] 段德超,于明革,施积炎.植物对铅的吸收、转运、累积和解毒机制研究进展[J].应用生态学报,2014,25(1):287-296.
- [6] 郭琦.土壤-植物系统中的铬[J].广州化工,2005,33(5):38-51.
- [7] SRIVASTAVA S, SHANKER K, SRIVASTAVA S, et al. Effect of selenium supplementation on the uptake and translocation of chromium by spinach (*Spinacea oleracea*) [J]. Bull Environ Contam Toxicol, 1998, 60: 750-758.
- [8] 张浩,王济,郝萌萌,等.土壤-植物系统中镉的研究进展[J].安徽农业科学,2009,37(7):3201-3215.
- [9] 唐文,吴颖,刘琰青.蔬菜中镉、铅锌的含量及分布规律分析[J].长江蔬菜,2008(12):31-33.
- [10] 宣建国,吕志华.7 种蔬菜中重金属铅和镉含量的分析研究[J].太原科技,2005(1):70-72.
- [11] 王香爱,邱小香.原子吸收光谱法测定重庆八角中的微量元素[J].中国调味品,2017,42(5):125-127.
- [12] 冯波,田娟,焦义丛,等.微波消解-氢化物发生原子吸收法测定食品和调味品中微量砷[J].食品科学,2013,34(10):286-288.
- [13] 陈福北,张利敏,陈少东,等.原子吸收光谱法测定八角叶中八种元素含量[J].中国调味品,2011,36(2):102-104.
- [14] 孙传范.高新技术在食品加工中的应用[J].食品研究与开发,2010,31(8):203-207.
- [15] 陶鹰,朱保昆,郑凯清,等.超临界 CO₂ 萃取天然植物香料研究进展[J].中国食品添加剂,2008(1):79-83.