

文章编号:1003-8701(2012)06-0061-04

重金属检测技术研究进展及其在农产品检测中的应用

陈冠宁^{1,2}, 宋志峰², 魏春雁^{2*}

(1. 吉林农业大学中药材学院, 长春 130118; 2. 吉林省农业科学院, 长春 130033)

摘要: 现代工业的发展, 致使重金属对农产品污染日益严重。行之有效的重金属检测技术是农产品质量安全监管的一个重要手段。本文综合论述了国内外重金属检测技术中的样品前处理方法与检测方法及这些方法在农产品检测中的应用。

关键词: 重金属; 检测方法; 前处理方法

中图分类号: O657

文献标识码: A

Progress in Detection Technology of Heavy Metal and Application in the Inspection of Agricultural Products

CHEN Guan-ning^{1,2}, SONG Zhi-feng², WEI Chun-yan^{2*}

(1. Jilin Agricultural University, Changchun 130018;

2. Jilin Academy of Agricultural Sciences, Changchun 130033, China)

Abstract: Heavy metal pollution in agricultural products became more and more serious with development of modern industry. Effective detection technology of heavy metal would be one of important means to supervise and administrate quality and safety of agricultural products. The domestic and abroad methods about sample pretreatment and test of heavy metal detection technology and their uses in test of agricultural products were introduced in the paper.

Keywords: Heavy metal; Detection method; Pretreatment method

重金属, 通常指密度在 5.0 以上的金属, 如: 铅、锌、镍、钴、铬、汞、镉等, 大约有 45 种。这些重金属在水中不能被分解, 但能与其他化合物结合生成毒性更大的有机物或无机物, 其中, 汞、铅、铬、镉对人体危害最大。习惯上, 毒性很大的半金属砷也被列入重金属行列, 即, 通常所说的严重危害人体健康的 5 种重金属包括砷、汞、铅、铬、镉。

本文综述了近年来重金属检测技术中的样品前处理技术和检测方法的研究进展。

1 样品的前处理技术

重金属元素在样品中一般以化合态形式存在, 因此, 检测前需对样品进行处理, 将化合态重金属元素转变为离子态, 这样才能进行准确客观地分析。前处理主要方法有干法灰化、湿法消化、微波消解法、固相微萃取法和超声波提取法。

1.1 干法灰化

干法灰化是在高温灼烧条件下使待测物质分解灰化, 留下的残渣再用溶剂进行溶解^[1]。此法优点是操作简单、对环境污染小、不需要大量试剂、空白值小。缺点是消耗周期长, 被测元素可能与容器起反应使回收率降低。

1.2 湿法消化

湿法消化法是样品在加热条件下被高氯酸等强酸氧化, 有机物分解为水和二氧化碳, 金属元素

收稿日期: 2012-08-07

基金项目: 吉林省财政厅公益性科研院所行业科研项目 (2010-2011)

作者简介: 陈冠宁(1986-), 男, 硕士研究生, 主要从事农产品质量安全研究。

通讯作者: 魏春雁, 女, 博士, 教授, E-mail: weichy@yeah.net

转化成离子状态^[2]。此法目前使用较多,优点是操作时间缩短,缺点是消煮过程中易产生有害气体、有爆炸危险、消解样品量小、空白易被污染等,有待改进。

1.3 微波消解法

微波消解法是近年来应用比较广泛的样品处理技术。它包含了微波快速加热和高压消解两方面性能^[3]。其原理是取一定量样品并加入适量的酸,在微波电场作用下,由于分子高速的碰撞和摩擦而产生较高热量,在加热条件下酸的氧化性增强,样品在较短时间内被消解完全使汞、镉、铅等重金属元素以离子形式存在于溶液中^[4]。目前,由于对微波消解装置的研究日趋成熟使得微波消解技术得到广泛使用。与传统方法相比,微波消解技术具有很多优点:(1)消解样品所用试剂量少、空白值低、提高了分析准确度。(2)样品分解完全尤其对一些难溶的样品分解更彻底。(3)可以消除样品消化过程中易挥发成分的损失。(4)大大缩短了样品制备时间,提高了分析速度。由于具有以上优点微波消解技术已经广泛应用于各种类型的样品处理中,顾培等^[5]提出了微波消解植物中铝等元素并与湿法消解方法进行对比,结果表明:两种消解法测得金属含量吻合,但微波消解在消解时间和能量利用率两方面明显强于普通消解方法。陈保等^[6]在测定茶叶中铅、镉、铜含量实验中分别用微波消解法和干法灰化法前处理样品结果表明,微波消解法的结果准确,测定值在标准值范围之内。

1.4 固相微萃取法

固相微萃取法(SPME)是20世纪90年代加拿大大学的J.Paw Liayn提出的,它是一项新颖的样品前处理与富集技术,集采样、萃取、浓缩、进样为一体^[7]。此法是吸取了固相萃取法(SPE)所有优点同时克服了需要柱填充物和有机溶剂进行解吸的缺点。固相微萃取法还具有样品用量少、萃取时间短、对待测物选择性高等优点,已经广泛用于气、固态样品的前处理。朱霞萍等^[8]利用固相微萃取结合原子荧光法测定鱼样品中痕量甲基汞,在优化条件下甲基汞的提取率达到70%。

1.5 超声波提取法

超声波提取法是一种较为新颖的前处理方法,它与常规前处理方法相比具有以下优点:(1)提取效率高,提取率比传统提取工艺显著提高50%~200%。(2)提取时间短,提取时间较传统方法缩短三分之二以上。(3)提取工艺运行成本低。

(4)适应性广。杜平等^[9]用超声波提取法提取土壤中的Pb、Cu、Zn元素并用火焰原子吸收测定3种元素含量,通过优化超声时间和超声温度使提取效率明显提高。

2 检测方法

2.1 原子吸收光谱法(AAS)

这种方法根据蒸汽相中被测元素的基态原子对其原子共振辐射的吸收强度来测定试样中被测元素的含量。虽然原子吸收光谱法具有选择性好、灵敏度高、检出限低、分析速度快、抗干扰能力强等优点,但是原子吸收光谱法也有一些不足之处需要改进如:不能同时测定多元素。火焰原子吸收法的检出限可达到mg/L级,石墨炉原子吸收法的检出限可达到 $\mu\text{g/L}$ 。

原子吸收光谱法是目前技术最成熟的金属元素定性定量检测方法,被广泛应用于矿产、环境及食品、药品行业。如孙洁等^[10]用石墨炉原子吸收法对药用空心胶囊中的微量铬进行测定,本方法操作简便,回收率高,结果令人满意;黄东^[11]用石墨炉原子吸收光谱法测定绿茶中的Pb、Cd含量,Cd和Pb的检出限分别为 $0.067\mu\text{g/L}$ 和 $1.05\mu\text{g/L}$,回收率为81.11%~116.23%和87.05%~118.68%,相对标准偏差分别是3.2%~5.9%和3.1%~5.5%,实验表明该方法适于绿茶中的Pb和Cd含量检测。

2.2 原子荧光光度法(AFS)

原子荧光光度法,是我国自主开发的重金属检测技术。其原理是在辐射能激发状态下,通过测量待测元素原子蒸气所产生的荧光强度,来测定待测元素含量的一种方法。原子荧光光度法的优点是检出限比原子吸收法的检出限低、谱线简单并且干扰少、能实现多元素同时测定。缺点是线性范围较宽、应用元素有限,仅可用于铅、锌、锡、汞、砷、锑、铋、硒、锆的分析。H.E. Louise Armstrong等^[12]用AFS对海产品中的汞元素进行检测,汞的检出限为 0.25mg/L 。郭同兵等^[13]利用微波消解氢化物原子荧光法检测大米、肉类罐头、矿泉水和水产品中的砷、汞元素,检出限分别为 $0.0306\mu\text{g/L}$ 和 $0.0052\mu\text{g/L}$,相对标准偏差(RSD)砷为2.4%,汞为1.39%。砷的回收率99.4%~101.2%,汞的回收率94.5%~106.5%,实验结果的良好方法适用于食品中砷、汞元素同时检测。

2.3 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)

电感耦合等离子体原子发射光谱法,是一种多元素分析技术,用高频感应电流所产生的高温

将反应气加热、电离,利用元素发出的特征谱线进行测定,谱线强度与金属量呈正比。ICP-AES 的优点是:干扰小、线性宽、灵敏度高、分析速度快、检出限低($\mu\text{g/L}$ 级)。与 AAS 和 AFS 相比,克服了两者的不可同时测定多种元素的缺点。但检测灵敏度较 ICP-MS 略差,可用于除汞、镉外的绝大部分金属元素的定量测定。Yuki Toyama-Kato 等^[14]用 ICP-AES 法测定不同生长时期绣球花花萼中重金属的含量,取得了理想效果。D. Atanassova 等^[15]用 ICP-AES 法测定水中铅、锌、铁、钴、镍、锰、铬、镉、硒、铜的含量,锌、镉的检出限为 0.0007 mg/L , 硒的检出限 0.003 mg/L , 铁的检出限为 0.004 mg/L , 镍的检出限为 0.007 mg/L , 铅的检出限为 0.01 mg/L , 铜、钴、锰、铬的检出限为 0.001 mg/L 。丁岩芝等^[16]用 ICP-AES 法测定野玄参中的微量元素含量,相对标准偏差小于 4%,回收率为 99.0%~104%。胡青等^[17]利用 ICP-AES 测定山药和红薯中 K、Na、Ca、Cu、Mg、Zn、Fe、Ge、Cd 等 9 种微量元素,回收率在 92.73%~102.4%之间,相对标准偏差均小于 3.22%。

2.4 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)分析技术

电感耦合等离子体质谱,是在电感耦合等离子体原子发射光谱基础上开发的元素分析方法,利用电感耦合等离子体作为电离源使样品离子化,用质谱分析器检测产生的离子。该法具有灵敏度高、检出限低、线性检测范围宽、可进行多元素分析并且测定分析物的浓度可至 ng/L 水平。李凤霞^[18]等用 ICP-MS 对 466 份中药材中的 Hg、Pb、Cu、As 和 Cd 元素含量进行测定,检测效果理想。朱勇等^[19]用微波消解法结合 ICP-MS 法测定了海产品中的钴、铜、砷、钼、镉、锑、汞、铅 8 种元素。回收率在 90%~110%之间, $\text{RSD} < 10\%$, 成功实现海产品中重金属的检测。

2.5 高效液相色谱法(HPLC)

高效液相色谱法,是利用痕量金属离子和有机试剂可以形成稳定的有色络合物这一特点,把络合物用 HPLC 分离后用紫外-可见检测器进行检测。虽然 HPLC 法操作简便,但可供使用的络合试剂有限,给 HPLC 的广泛应用带来了局限性。目前,常用卟啉类试剂作为测定金属离子的络合试剂,它的特点是灵敏度高,能和多种金属元素生成稳定的络合物。台希等^[20]用固相萃取富集高效液相色谱法检测环境水样中痕量重金属镍、铜、银、铅、镉和汞,检出限低,方法相对标准偏差小于 5%,标准回收率 92%~107%。

2.6 液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用技术(HPLC-ICP-MS)

随着检测要求的不断提高,单一仪器有时不能满足检测需求。1980 年 Hirschfeld 首次提出联用技术,之后各种联用技术发展迅速,其中高效液相色谱(HPLC)和电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)联用技术是发展较为成熟的技术之一。HPLC-ICP-MS 集合了 HPLC 和 ICP-MS 各自的优点同时也克服了 ICP-MS 不能对金属元素形态进行检测的缺点。目前该技术已广泛应用于元素的形态分析。Monika Stadlober 等^[21]用 HPLC-ICP-MS 分析方法对谷物中硒元素进行了检测,回收率为 80%~95%。L. Orero Iserte 等^[22]用 HPLC-ICP-MS 对海水中的砷和硒形态进行同时检测,检出限为 $0.002\sim0.04\text{ mg/L}$ 。

2.7 液相色谱-原子荧光分析仪联用技术(HPLC-AFS)

HPLC-AFS 是由我国国内开发出来的新的联用技术,其优点是运行成本低,操作简便,灵敏度较高,因而发展较为迅速。但在检测方面也有一定的不足如:检测的元素种类较少、样品处理较为复杂,检测所需时间长等。这些缺点是 HPLC-AFS 以后发展亟待解决的问题。赵凯^[23]等用高效液相色谱原子荧光联用法测定了海产品中甲基汞的含量,检出限为 $0.7\mu\text{g/L}$, 相对标准偏差小于 4.6%,此法可以快速、准确检测出海产品中的甲基汞。

2.8 分光光度法

分光光度法的检测原理是重金属与显色剂发生络合反应生成有色分子团,在特定波长下,对分子团进行比色检验。由于紫外-可见分光光度法具有设备简单、操作简便、检测方法可靠、应用范围广等优点,故已成为当今重金属检测的重要方法之一,也是普及最广的方法。虽然分光光度法有以上优点但也存在一些缺陷如:灵敏度和选择性不够好、谱线重叠、引起的光谱干扰比较严重等。近年来,有人提出了许多新的吸光光度法,如双波长吸光光度法,导数吸光光度法。王静等^[24]用不同的消化法对样品进行处理然后用分光光度法测定酵母中锰含量,相对标准偏差(RSD)在 4.5%~8.0%之间,回收率为 96.7%~107.1%。

2.9 电化学方法

电化学法检测的原理是根据化学电池的某些电参数(如电导、电流、电位、电流-电压曲线等)与被测物质浓度之间存在的一定关系进行测定^[25]。此法具有检出限低、灵敏度高等特点,是一种较好的

痕量检测方法。主要的电化学法有溶出伏安法、电位分析法和伏安滴定法。许艳霞等^[26]研究卤素阴离子对镉离子电化学富集的影响后,发现卤素阴离子浓度、电负性等是影响镉离子富集的主要因素。

2.10 生物化学分析法

生物化学分析法,是近年来的研究热点,也是重金属离子检测的前沿方法,主要包括酶分析法和免疫分析法。

酶分析法,原理是重金属离子与酶活性中心的巯基或甲巯基结合后,改变了酶活性中心的性质,引起酶活力降低,使底物中的显色剂颜色、pH、电导率等发生变化,从而进行定量分析^[27]。用于痕量重金属测定常用的酶有过氧化物酶、葡萄糖氧化酶、脲酶等。虽然与传统检测技术相比酶分析法的灵敏度和准确性略差,但此检测技术具有方便、快速的特点,非常适用于现场检测。华银峰等^[28]系统研究了重金属和缓冲液类型及其浓度对脲酶抑制率的影响,为脲酶抑制放在快速检测重金属离子中最佳检测条件的选择提供了理论依据。

免疫分析法,原理是重金属离子与相适应的络合物结合,形成特定的空间结构,然后连接到抗原或抗体中,与特定的抗体或抗原进行特异性反应,进而作定量分析。由于络合物与金属离子结合制备特异性抗体有很多局限性,很大程度上限制了重金属离子免疫分析方法的应用。Darwish 等^[29]建立了一种快速可行的免疫测定方法,用单克隆抗体来识别 Cd^{2+} -EDTA 配合物,对环境水样中的 Cd^{2+} 浓度进行检测,此法对 Cd^{2+} 测定具有很高的特异性, Cd^{2+} 的检出限为 $3\sim 9\mu\text{g/L}$ 。

2.11 生物传感器

生物传感器,将具有分子识别功能的生物物质通过加工形成生物感应元件,当与被测物质相接触时,生物感应元件与被测物质选择性地吸附,形成复合物产生电信号,利用电子仪器对其进行测量、记录,从而达到分析检测的目的^[30]。生物传感器具有操作简便、快速、不需要对样品进行预处理等特点,广泛应用在重金属检测中。如 Tadeusz 等^[31]将脲酶包埋在 pH 敏感铱氧化电极表面的 PVC 膜上,通过将反应系统电势下降的初始速率(与酶初始反应速率呈正比)转化为抑制率来检测汞和其它重金属离子。不同形态的汞离子如 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 、 HgCl_2 、 PhHgCl 、 $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ 等抑制效应不同,其中无机汞的检测范围可达 $0.05\sim 1.0\mu\text{mol/L}$ 。

3 小结和展望

从方法的准确性、灵敏度、操作的难易程度、费用的高低等因素综合考虑,重金属检测的样品前处理技术,目前以湿法消化和微波消解两法更实用,前者适用于大批量样品的处理,后者适用于小批量样品的处理。

因准确性好、灵敏度高、较易操作、价格适中,原子吸收、电感耦合等离子体原子发射光谱法、电感耦合等离子体质谱法等传统重金属检测方法将是农产品质量安全检验中的主力方法。而操作简单、成本较低、检测速度快的生物化学分析法、生物传感器法等新兴检测方法,完善以后更适用于食品、农产品生产各个环节的快速监测。定量更准确、检出限更低的优点,决定了新兴的联用技术将是今后重金属检测方法发展的重点,但由于设备较昂贵,色谱与光谱仪器接口操作难度大,该方法目前更适用于技术能力强的大型检测机构和科研实验室使用,这一现状也提醒分析仪器开发领域的技术专家,进口将联用仪器的接口简单化,使这一方法得到普及应用。

参考文献:

- [1] 彭金云,王芳.干法灰化石墨炉原子吸收光谱法测定桃椰粉中痕量镉[J].食品科技,2009,34(9):287-289.
- [2] 王晓玲,姚怡.湿法消化—氢化物原子荧光法测定豆类食品中汞的含量[J].中国卫生检验杂志,2008,18(12):2514-2515.
- [3] 田龙.微波消解法快速测定大米中的痕量铅镉[J].粮食加工,2008,33(1):97-100.
- [4] 杨义钧.不同前处理方法对 ICP-AES 测定枸杞元素含量的影响[J].光谱实验室,2009,26(3):471-474.
- [5] 顾培,巩万合,陈荣府,等.普通消解法与微波消解分析植物样品中 Al 等元素的方法比较[J].土壤通报,2007,38(3):616-618.
- [6] 陈保,蒲泓君,姜东华,等.茶叶中铅、镉、铜含量的测定方法比较[J].云南大学学报(自然科学版),2011,33(S2):457-460.
- [7] 吴芳华.固相萃取新技术研究进展[J].分析测试技术与仪器,2012,18(2):114-120.
- [8] 朱霞萍,汪模辉,倪师军,等.固相微萃取-原子荧光测定鱼样品中痕量甲基汞[J].分析实验室,2006,25(9):49-52.
- [9] 杜平,公维磊,杨金铃,等.土壤中微量金属元素的超声波提取技术研究[J].济宁医学院学报,2009,32(4):276-278.
- [10] 孙洁,薛飒,张丽娜.石墨炉原子吸收法测定药用空心胶囊中的微量铬[J].现代中西医结合杂志,2011,20(16):2023-2024.
- [11] 黄东.石墨炉原子光谱法测定绿茶中的镉、铅[J].中国新技术新产品,2006(8):1.

(下转第 71 页)

根据土地情况合理安排高粱生产。

3.1.1 发展饲草高粱

吉林省西部是畜牧业产区,近几年青贮玉米作为饲料来源已逐步被人们所重视,但玉米生长对土壤肥力要求较高,在中低产田上发展饲草高粱潜力巨大。

3.1.2 发展能源高粱 - 甜高粱

甜高粱是我国最具有潜力的生物能源作物,甜高粱具有较强的抗逆境能力,因此在盐碱地种植甜高粱具有战略意义。

3.2 依靠国家高粱产业技术体系支撑,促进高粱产业发展

国家农业部启动了“国家高粱产业技术体系”建设项目,将增强高粱产业在育种、栽培、植保等

各技术层面的创新与发展,同时在白城市农业科学院设立了综合试验站,在技术培训、新品种筛选、示范、展示等方面提供强有力的支持,为吉林省西部粮食增产、农民增收及高粱产业的发展提供了技术保证。

3.3 大力发展地方酿造业,拉动高粱产业发展

吉林省西部酿酒业在吉林省具有较高的知名度,大力发展酿酒业,既可带动地方经济的发展,也可以促进地方高粱自行消化,减少农民种植高粱依靠外销的风险,实现农民增产增收。

参考文献:

- [1] 卢庆善,邹剑秋,朱凯,等.论述我国高粱产业发展—论全国高粱生产优势区[J].杂粮作物,2009,29(2):78-80.
- [2] 王鼎,李淑华,刘涛,等.白城高粱育种的回顾与展望[J].白城农业科技,1997(1-2):43-45.

(上接第 64 页)

- [12] H.E. Louise Armstrong, Warren T. Corns, Peter B. Stockwell et al. Comparison of AFS and ICP-MS detection coupled with gas chromatography for the determination of methylmercury in marine samples[J]. Analytica Chimica Acta, 1999, 390(3): 245-253.
- [13] 郭同兵,黄谦,刘剑波.微波消解氢化物原子荧光法测定食品中的砷和汞[J].食品与机械,2011,27(4):87-89.
- [14] Yuki Toyama-Kato, Kumi Yoshida, Eiji Fujimori, Analysis of metal elements of hydrangea sepals at various growing stages by ICP-AES [J]. Biochemical Engineering Journal, 2003(14): 237-241.
- [15] D.Aatanassova, V.Stefanova, E.Russeva. Co-precipitative pre-concentration with sodium diethyldithiocarbamate and ICP-AES determination of Se, Cu, Pb, Zn, Fe, Co, Ni, Mn, Cr and Cd in water[J]. Talanta, 1998, 47(5): 1237-1243.
- [16] 丁若芝,陈桐,卢肖勇,等. ICP-AES 测定野玄参中微量元素[J]. 贵州工业大学学报,2005,34(4):28-30.
- [17] 胡青,王莹,高倩倩,等. ICP-AES 测定山药与红薯中的微量元素[J]. 沈阳师范大学学报,2011,19(4):553-555.
- [18] 李凤霞,欧阳荔,刘亚琼,等. 466 份中药材无机元素测定及结果分析[J]. 中国中药杂志,2011,36(21):2994-3000.
- [19] 朱勇,赵键,杨挺,等. 微波消解 ICP-MS 法测定海产品中的微量元素[J]. 现代仪器,2006,12(4):42-43.
- [20] 台希,李海涛,李德良,等. 固相萃取富集高效液相色谱法测定环境水样中的重金属元素[J]. 干旱环境监测,2004,18(2):67-70.
- [21] Monika Stadlober, Manfred Sager, Kurt Johann Irgolic. Effects of selenate supplemented fertilisation on the selenium level of cereals - identification and quantification of selenium compounds by HPLC-ICP-MS [J]. Food Chemistry, 2001(73): 357-366.
- [22] L. Orero Iserte, A.F. Roig-Navarro, F. Hern'andez. Simultaneous determination of arsenic and selenium species in phosphoric acid extracts of sediment samples by HPLC-ICP-MS [J]. Analytica Chimica Acta, 2004 (527): 97-104.
- [23] 赵凯,杨大进. 高效液相色谱原子荧光分光光度联用法测定海产品中的甲基汞含量 [J]. 中国食品卫生杂志,2011,23(6):534-539.
- [24] 王静,孙合美,谷巍. 分光光度法测定有机物中锰的含量[J]. 中国粮油学报,2010,25(6):123-125.
- [25] 付静. 水环境重金属检测的电化学传感器研究 [J]. 浙江大学学报,2008,12(2):123-125.
- [26] 许艳霞,胡成国,胡胜水. 卤素阴离子对镉离子电化学检测的影响[J]. 环境化学,2012,31(6):890-895.
- [27] 柳畅先,梁曦,何进星. 酶催化动力学光度法测定镉() [J]. 化学通报,2008(5):712-714.
- [28] 华银峰,路贻通. 脲酶抑制法检测环境样品中重金属离子研究[J]. 上海环境科学,2003,22(12):939-942.
- [29] Darwish I A, Blake D A. One-step competitive immunoassay for cadmium ions; development and validation for environmental water samples [J]. Anal Chim Acta, 2001, 73(8): 1889-1895.
- [30] Suzuki Hiroaki. Microfabrication of chemical sensors and biosensors for environmental monitor [J]. Materials Science and Engineering, 2000, 12(1): 55-61.
- [31] Tadeusz K, Malgorzata M, Trojanowicz M. Inhibitive Determination of Mercury and Other Metal Ions by Potentiometric Urea Biosensor [J]. Biosensors & Bioelectronics, 2000 (15): 681-691.