

Research Progress on Detection Methods of Heavy Metals in Food

Si Li, Danni Yu*, Shaosong Zhang, Zhixi Gao, Kehou Ao, Zhongyuan Jiang

Zunyi Normal College, School of Chemistry and Chemical Engineering, Zunyi GuiZhou
Email: yudanni418@163.com

Received: May 12th, 2017; accepted: May 24th, 2017; published: May 27th, 2017

Abstract

The content of heavy metal in food and its change range is related to food safety, which has great influence on human health. In this paper, a comprehensive review of the detection methods of heavy metals is carried out, compared with the advantages and disadvantages of the fast detection method, multiple detection methods, and the latest detection method, the scope of adaptation and its effect. Finally, the development prospect of the heavy metal detection method is preliminary, which provides useful information for research and development of heavy metal detection methods.

Keywords

Food, Heavy Metal, Detection Methods, Progress

食品中重金属检测方法的研究进展

黎 司, 虞丹尼*, 张绍松, 高智席, 敖克厚, 江忠远

遵义师范学院化学化工学院 贵州 遵义
Email: yudanni418@163.com

收稿日期: 2017年5月12日; 录用日期: 2017年5月24日; 发布日期: 2017年5月27日

摘 要

食品中重金属的含量及其变化范围关系着食品的安全, 对人体健康影响重大。本文对重金属的检测方法进行了综合评述, 着重比较了快捷的检测法、多种联用检测法及最新出现的检测法的优缺点、适应范围及其取得效果等, 最后对重金属的检测方法的发展前景作了初步展望。这为重金属的检测方法的研发提

*通讯作者。

供一定的参考。

关键词

食品, 重金属, 检测方法, 进展

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着世界经济的快速发展, 人们生活水平得到了很大的提高。然而, 食品重金属超标问题越来越严重。据相关报道, 在河南, 发现进口葡萄酒中重金属超标; 在山东市场抽检中发现油条烤鸡翅贝类重金属超标; 在青岛抽检中发现扇贝重金属镉超标; 在宜宾市, 发现辣椒重金属镉超标。重金属已严重污染水体、土壤等生态环境, 通过食物链进入人体内, 影响机体的正常机能, 且有三致的风险, 若过量, 甚至死亡。

食品中重金属检测能够有效提高生活质量。AAS 法, AES 法、AFS 法和电化学法等传统重金属检测方法具有预处理复杂, 仪器费用高, 需要专业人员操作, 难于实现现场测定等缺点。随着人们需对样品信息的探索更加全面, 才可以更好的认识样品, 但单一的检测方法已满足不了这一要求, 检测方法的联用能有效提高单一方法的不足。联用技术集高效分离与高灵敏度检测技术于一体, 是形态分析技术发展的必然趋势[1]。根据近十多年重金属检测方法再收集了相应的例子进行综述, 本文简单介绍了日常生活中公民可采用的食品中重金属的简易检测方法, 着重介绍了食品中重金属的联用检测方法的现状, 并对食品中重金属的检测方法作了展望。目前, 专门介绍食品中重金属的联用检测方法综述相对较少, 因此, 本文介绍的简单快捷的重金属检测方法是比色法, 可用作定性分析; 联用检测方法介绍有 ICP-MS 法、ICP-AES 法、ICP-OES 法、HPLC-AFS 法和 HPLC-ICP-MS 法。其具有可对样品做定性、定量分析等优势, 应用广泛; 近几年的检测方法介绍了酶学法、新型化学修饰电极法和功能核酸法, 其具有成本低, 周期快, 选择性强等优势。基于检测重金属方法的复杂多样性, 本文对这些方法进行了初步的评述, 着重论述了每种重金属检测分析方法的特点、应用范围等, 并对重金属检测方法前景作了展望, 为重金属检测方法的发展和应用提供有益参考作用。

2. 简单快捷的重金属检测方法

在简单快捷的重金属检测的方法中, 传统比色法具有操作过程简易、易于携带、检测快捷和仪器成本费用较少等优势。常见的比色法有试剂盒法和试纸法等。例如, 分光光度法不仅具有仪器体积小, 而且还有成本少的优势。因此, 其应用相当广泛, 可用做重金属的定性或定量分析。缺点是待测物的预处理比较复杂。比色法的应用, 如: 砷、铅、镉、汞、铬皆可采用比色法检测。邹时英[2]等探索分光光度法测定食品中痕量铅的方法。此实验表明此法具有良好稳定性, 准确性较高。陈懿[3]为探索能高效且准确地检测出食品中痕量硒的测定方法, 采用以邻苯二胺作为显色剂的固相分光光度法。实验表明此法线性好, 测试速度快和回收率高。孙东梅[4]等利用分光光度-低压离子色谱法测定 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} , 6 种离子。通过以上三个例子说明分光光度的应用广泛, 操作简便, 检出限低, 且精确度高。

2. 联用检测法

随着科技技术的不断发展, 实验室检测重金属的方法随之不断更新, 各种仪器, 方法和技术交界部分越来越多, 而且联合使用可以消除或提高单独使用某一方法的不足。常见的重金属联合检测方法 5 种, 包括 ICP-MS 法、ICP-AES 法、ICP-OES 法、ICP-AFS 法、HPLC-AFS 法和 HPLC-ICP-MS 法。

2.1. ICP-MS 法

ICP-MS (耦合等离子体质谱法) 是通过联合等离子体技术与质谱分析手段的一种检测分析方法。ICP-MS 测试效果灵敏, 比 AAS 法好, 抗干扰能力强, 多种金属元素同时可被检测到。检出限比 ICP-AES 法的更低, 除此之外, 还有图的精确度高、待测物耗量少和测试周期短等优势, 常是批量样品的分析研究的方法。

张祥[5]建立微波消解-电感耦合等离子体质谱半定量法测定食品中 Pb、Cd 等多种微量元素的快速检测方法。此法的测试偏差为 1.13% 至 26.49% 之间, 加标回收率在 82.80% 至 118.00% 之间。在此实验中展现了 ICP-MS 具有操作简单快捷、准确度高的优点。在无标准溶液的情况也可采用此方法, 为全定量分析提供有效数据。张宇昕[6]采用 ICP-MS 连续测定啤酒包装用铝瓶的重金属元素铬、锰、铁、钴、镍、铜、砷、镉、铈、铅的迁移量。此法测得相对标准偏差在 0.4% 与 0.9% 范围内。检出限在 0.01 $\mu\text{g/L}$ 与 0.30 $\mu\text{g/L}$ 范围内。此方法的检测结果有线性关系好, 低检出限。洪灯[7]等建立了使用电感耦合等离子体质谱技术(ICP-MS)分析食品容器搪瓷中重金属铅、镉、铈溶出量的方法。该实验测得镉、铈、铅的方法检出限分别为 0.007、0.35、0.07 $\mu\text{g/L}$, 相对标准偏差分别为 0.31%、0.87%、0.29%, 回收率在 78.1%~104.4%。根据以上三个例子, 说明 ICP-MS 法在食品中的检测结果的稳定性好, 准确性高, 应用广泛。

2.2. ICP-AES 法

ICP-AES 法是等离子体与光谱技术联用的一类检测方法。ICP-AES 具有高灵敏、低检出限和检测结果较准确等优势。可用来分析痕量金属元素。多种金属元素同时被检测。目前, 已超过 70 种元素可采用此方法来测定。

范学海[8]等采用 ICP-AES 法对食品添加剂硝酸钠中砷和重金属铅进行分析。该实验表明待测物的加标回收率在 98.37% 与 99.42% 范围内, RSD 是 0.20%~0.38%, 检出限为 0.01026~0.03458mg/L。赖亮阳[9]等采用微波消解-ICP-AES 法测定饲料中的铅、铬和砷的含量。其 RSD 是 0.92%~3.01%。金君[10]等采用 ICP-AES 法对几种样品中微量元素进行含量分析。此实验的相对标准偏差为 0.06%~8.92%, 加标回收率是 94.8%~105.8%。通过以上三个实验的例子, ICP-MS 法具有高准确度、检测速度快、高灵敏和操作简单优势。可以通过改善消解方法了提高检测准确性。

2.3. ICP-OES 法

ICP-OES(耦合等离子体发射光谱法)法是一种联用仪器与计算机软件全谱直读结果的检测方法。在实验过程中, 待测物可充分气化, 计算机全程控制。此方法具有宽线性范围、高精度, 稳定性好、操作简单和检测范围广。还可连续测定多种元素和样品的常量元素与痕量元素可同时被检测等优势。可采用此法测定大部分金属元素及非金属元素。

于焘[11]建立了测定牡蛎中多种元素含量的微波消解 ICP-OES 分析方法。此方法测得相关系数为 0.9986~0.9999, RSD < 4%。此实验说明 ICP-OES 法可测定多种元素、检测速度快和重现性好。汤盛翔[12]等采用不同的样品消化方法和 ICP-OES 法与 ICP-MS 法, 尝试建立合的测定汗液中铬(Cr)、铜(Cu)、锌(Zn)、镉(Cd)和铅(Pb)五种微量重金属元素的方法。该实验表明在检出限和抗干扰方面 ICP-OES 法没有 ICP-MS

法好。周杰[13]等建立 ICP-OES 法测定 6 种矿物类中药材中 4 种普通轻元素含量的方法。实验测得 RSD < 10.9%，回收率的范围是 90.2%~108.4%，线性相关系数 $r > 0.9997$ 。沈宁宁[14]等通过石墨炉、ICP-MS 以及 ICP-OES 等 3 种仪器分别对已知含量的金属元素铅进行测定，然后对比分析测定结果。实验表明，三种方法在检测其样品时回收都较高，但 ICP-MS 略优于其他两种。在同时检测多种元素时，石墨炉不可同时检测。在维护方面，ICP-MS 和 ICP-OES 的成本较昂贵。在分析应用方面，ICP-OES 对样品纯度要求低于 ICP-MS。综上四个，ICP-OES 法的线性良好，检测范围广，且可同时检测。

2.4. HPLC-AFS 法

HPLC-AFS 法是一种联合液相色谱学技术和光谱学技术的分析方法。联合后，充分发挥了两者的优势。具有高灵敏度、准确度、易操作和测试周期快等。秦英等[15]建立了海产品中快速测定汞形态的方法。此实验表明线性关系好，低检出限，加标回收率高，可以测定海产品有机汞、无机汞和甲基汞。姚晶晶[16]等建立了 HPLC-(UV)-HG-AFS 法测定茶叶中 3 种硒形态的新方法。高鹭[17]等测定 14 种海藻样品中总砷和无机砷的含量，同时分析样品中 6 种砷形态。此实验表明应用 HPLC-(UV)-HG-AFS 法可有效增强抗干扰能力，避免有机砷与无机砷的转化，提高了结果的准确性。通过以上三个例子，在测定食品中的重金属的形态时，可以考虑 HPLC-AFS 法。

2.5. HPLC-ICP-MS 法

HPLC-ICP-MS 法是一种由计算机控制的高效快捷的检测方法。ICP-MS 法可对待测物做定性、定量分析，所测元素的同位素分析。与 HPLC 联用，可分析样品的所测元素的结合形态和化合价态。在用此法检测重金属的预处理时，一般选用微波消解法。陆奕娜[18]等建立 HPLC-ICP-MS 法同时测定虾类中 6 种砷形态的方法。该实验表明此法具有良好的稳定性，测试速度快，可同时测定砷的多种形态。欧阳珮珮[19]等建立超声辅助萃取、HPLC-ICP-MS 联用技术测定水产品中无机汞、甲基汞和乙基汞的方法。此实验显示，此方法具有测试准确度高，检出限低，高灵敏，线性好，可测同种元素的多种形态。陈东[20]等建立了 HPLC-ICP-MS 联用技术检测双份饭样品中不同价态铬含量的分析方法。该实验表明此法可以检测同种元素的不同化合价态，而且检测结果比较理想。根据上述三个例子，HPLC-ICP-MS 法具有高准确度，高灵敏，在测定水产品及其他食品中的重金属元素的形态或化合价态时，可考虑用此法检测。样品预处理法是此法检测过程的重要部分。

3. 重金属检测新方法

3.1. 酶抑制法

主要原因是重金属降低或抑制酶活性引起的一系列变化，而这些变化可与重金属建立关系。与传统重金属检测技术相比，具有高灵敏、低成本等优点，批量检测的方法之一。抑制酶包括脲酶、蛋白酶等。酶学法检测重金属可与其他检测方法联用，比如酶联免疫法。孙璐[21]等采用酶抑制比色法实现了对 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ag^{+} 金属离子的检测。该实验表明酶抑制法具有良好的线性关系，重现性好，杨依锦[22]对重金属铅的酶联免疫检测方法进行了系统的研究。此实验显示酶抑制法的高稳定性，高准确度的优点。姜娟娟[23]应用酶法检测食品中的铅镉。此实验显示测定的曲线良好，可对样品做定量分析，高回收率。综上三个例子，酶抑制具有测试速度快捷，检出限低，有望在将来进一步研究作为一种现场检测方法。

3.2. 功能核酸法

功能核酸是指与在遗传学方面不同，具有特异功能。功能核酸法是通过重金属与核酸适体特殊作用，

其产物的光学和电学信号可被检测的, 从而对样品分析的检测方法。本文主要介绍核酸适配体法。此方法无免疫还原性、稳定性好, 易标记、改造和合成; 分子量小; 靶分子区间大等优势。核酸碱基具有低成本, 高灵敏度的优点。核酸适配体法可用于检测 Hg^{2+} , As^{3+} , Pb^{2+} 重金属[24]。核酸适配体由于其分子量较小、可化学合成、稳定性好、没有毒性等优点[25]。曹阳[26]采用核酸适配体法检测了重金属银, 汞。以上三个例子显示, 核酸适配体应用广泛, 在检测过程中传感器对检测结果的影响严重。

3.3. 新型化学修饰电极法

新型化学修饰电极法是一种电化学的衍生的一类检测方法。此方法具有高灵敏度; 能够分离、集催化和检测一体; 成本低廉, 制备简单易行, 而且可消除其他化学检测方法的复杂流程。是新兴的一种分析技术, 备受相关领域研究者的热切关注。吴敏[27]等采用石墨烯/铂复合膜修饰玻碳电极检测板蓝根中的铅和镉。实验表明测得图像的线性好, 低检出限, 可用于痕量检测。王辉[28]等设计了一种 N-辛基吡啶六氟磷酸盐离子液体粘合纳米四氧化三铁修饰丝网印刷电极。该实验结果显示, 新型化学修饰电极法的选择性较高, 准确性高。郭晶[29]基于离子液体复合化学修饰电极, 测定了重金属 Cd(II) 和 Pb(II)。实验表明, 此方法可以选择特定的化合价态进行检测。该方法学的抗干扰、降阻抗和灵敏度优于一般电化学方法, 可用于检测痕量金属元素。

4. 展望

传统重金属检测方法已经得到了广泛应用和发展, 但在实际应用过程中, 传统的重金属检测技术很难做到现场检测, 而最近新兴的检测技术能够实现现场或原位检测, 因此重金属检测新方法成为科学研究的热点和不懈追求的方向。当前, 重金属检测的完善方向包括两方面:

一方面, 重金属的检测由含量的分析转向注重对重金属的结构、价态等形态方向的分析。

另一方面, 在检测技术发展方向上也将不断出新: 其一, 联用技术不断发展, 如 ICP-MS、GC-ICP-MS、HPLC-ESI-MS、CE-ICP-MS 等; 其二, 传感器检测, 如光纤、生物传感器等; 其三, 联机自动化检测; 其四, 生物医学技术, 如免疫分析、探针等。

总之, 重金属检测方法正在向着检测更加高效快捷、操作更简单, 且结果更准确和检测方法间的联系更加紧密的方向发展。

基金项目

贵州省教育厅自然科学研究项目: 黔教合 KY 字([2013]172 号)资助; 贵州省科学技术基金: 黔科合 J 字 LKZS[2014]02 号、15 号, 黔科合 LH 字[2015]7037 资助; 遵义师范学院博士基金: 2013BJ03, 2013BJ02 资助。

参考文献 (References)

- [1] 李慧新, 崔鹤, 匡少平, 等. 仪器联用技术在 As、Hg、Se 形态分析中的应用研究进展[J]. 食品科学, 2015, 36(15): 266-270.
- [2] 邹时英, 王蓉, 付大友. 甲基百里酚蓝分光光度法测定食品中铅[J]. 中国调味品, 2012, 37(9): 89-91.
- [3] 陈懿. 固相分光光度法测定食品中的痕量硒[J]. 贵州农业科学, 2012, 40(4): 62-65.
- [4] 孙冬梅, 张新申, 许鹏飞, 等. 分光光度-低压离子色谱法测定 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} [J]. 皮革科学与工程, 2009, 19(6): 58-64.
- [5] 张祥. ICP-MS 半定量法快速检测食品中微量重金属的方法研究[J]. 安徽农业科学, 2016, 44(5): 107-115.
- [6] 张宇昕, 尹花, 纪秀平. ICP-MS 法测定啤酒包装用铝瓶重金属迁移量[J]. 啤酒科技, 2016, 26(3): 113-118.

- [7] 洪灯, 许菲菲, 姜士磊, 等. 电感耦合等离子体-质谱法测定食品容器搪瓷中可溶性铅、镉、锑含量[J]. 分析检测技术与仪器, 2014, 20(1): 38-41.
- [8] 范学海, 赵飞, 王娜. ICP-AES 测定食品添加剂硝酸钠中砷和铅[J]. 广东化工, 2016, 43(4): 119-120.
- [9] 赖亮阳, 华永标, 黄冬兰, 等. 微波消解-ICP-AES 法测定饲料中铅、铬和砷[J]. 广东化工, 2016, 43(1): 124-125.
- [10] 金君, 于浩, 任树林. 微波消解-ICP-AES 法测定面粉及方便面中的微量元素[J]. 微量元素与健康研究, 2016, 33(1): 48-52.
- [11] 于焘. 微波消解 ICP-OES 法测定牡蛎中 16 种无机元素含量[J]. 广西农业科学, 2010, 41(9): 991-993.
- [12] 汤盛翔, 孟达, 吴次南. ICP-OES 与 ICP-MS 测定人体汗液的五种微量重金属元素[J]. 2015, 34(5): 38-41.
- [13] 周杰, 胡莲. ICP-OES 法测定 6 种矿物类中药材中 Ca、Fe、Mg、Na 的含量[J]. 北方药学, 2011, 13(2): 14-15.
- [14] 沈宁宁, 于成卓, 李苗. AAS 法、ICP-MS 法以及 ICP-OES 法测定铅的比较[J]. 中国资源综合利用, 2015, 33(12): 19-21.
- [15] 秦英, 王建跃, 王恒, 等. 高效液相色谱-原子荧光联用法快速测定海产品中汞形态[J]. 中国卫生检验杂志, 2016, 26(6): 189-191.
- [16] 姚晶晶, 袁友明, 王明锐, 等. 高效液相色谱-氢化物发生-原子荧光法测定茶叶中的 3 种硒形态[J]. 现代农业科技, 2015, 33(21): 297-298.
- [17] 高鹭, 董伟峰, 彭心婷, 等. 高效液相色谱氢化物发生原子荧光光谱联用检测海藻中砷形态[J]. 食品安全检测学报, 2015, 6(1): 145-151.
- [18] 陆奕娜, 陈建伟, 张林田, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱同时测定虾类中 6 种砷形态[J]. 分析技术学报, 2016, 32(1): 141-144.
- [19] 欧阳珮珮, 黄诚, 丘福保. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱同时测定水产品中的无机汞、甲基汞和乙基汞[J]. 中国卫生检验杂志, 2016, 26(1): 50-53.
- [20] 陈东, 王晓伟, 赵榕, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱同时测定双份饭样品中 Cr(III)和 Cr(IV)[J]. 分析化学研究报告, 2015, 43(12): 1901-1905.
- [21] 孙璐, 迟德富, 宇佳, 等. 基于抑制葡萄糖氧化酶活性快速检测重金属离子的研究[J]. 湖南师范大学自然科学学报, 2014, 37(4): 46-50.
- [22] 杨依锦. 重金属铅酶联免疫检测方法的研究[D]: [硕士学位论文]. 天津: 天津科技大学, 2012: 5-44.
- [23] 姜娟娟. 酶法检测食品中铅、镉重金属的研究[D]: [硕士学位论文]. 石家庄: 河北科技大学, 2010: 1-44.
- [24] 于寒松, 隋佳辰, 代佳宇, 等. 核酸适配体技术在食品重金属检测中的应用研究进展[J]. 食品科学, 2015, 35(15): 228-232.
- [25] 郭占魁, 王耀光, 高光, 等. 核酸适配体在重金属检测中的应用研究[J]. 分析测试技术与仪器, 2014, 20(3): 128-135.
- [26] 曹阳. 基于功能核酸的水中重金属检测技术研究[D]: [硕士学位论文]. 西安: 长安大学, 2013: 1-9.
- [27] 吴敏, 李辉, 汪雪, 等. 石墨烯/铋复合膜修饰玻碳电极检测板蓝根中的铅和镉[J]. 分析化学研究学报, 2015, 43(4): 553-556.
- [28] 王辉, 赵国, 王志强, 等. 离子液体/纳米 Fe_3O_4 修饰的丝网印刷电极重金属检测[J]. 农业机械学报, 2015, 46(13): 84-89.
- [29] 郭晶. 基于离子液体复合化学修饰电极的重金属 Cd(II)和 Pb(II)测定研究[D]: [硕士学位论文]. 湘潭: 湘潭大学, 2011: 1-43.

期刊投稿者将享受如下服务：

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：aac@hanspub.org