

## 检测分析

# 炭化-湿法消解-石墨炉原子吸收光谱法 测定植物油中铅、镉和铬的研究

魏军晓<sup>1</sup>, 耿元波<sup>2</sup>, 岑况<sup>1</sup>

(1. 中国地质大学(北京) 地球科学与资源学院, 北京 100083; 2. 中国科学院 地理科学与资源研究所, 北京 100101)

**摘要:**为了快速、准确、低成本地消解植物油, 检测 Pb、Cd 和 Cr 含量, 通过对比消解用酸和取样量, 优化石墨炉原子吸收光谱仪(GFAAS)灰化温度和原子化温度, 对比消解方法及 ICP-OES、ICP-MS 和 GFAAS 等方法的精密度, 采用炭化-湿法消解-GFAAS 测定了 12 类 219 件植物油(134 件食用油和 85 件调味油)Pb、Cd 和 Cr 含量, 同时利用加标回收进行质量控制。结果表明: 取样量为 0.200 0 g, 消解用酸为硝酸 13 mL、过氧化氢 5 mL 时, 可将植物油消解彻底; 采用氘灯背景校正法测定 Pb 和 Cd, 塞曼背景校正法测定 Cr; 测定 Pb、Cd 和 Cr 的灰化温度和原子化温度分别为 400、300、1 400 °C 及 1 100、800、2 000 °C; 加标回收率范围为 94.6% ~ 109.3%; 食用油 Pb、Cd 和 Cr 含量平均值为 0.052 2、0.001 0、0.331 7 mg/kg, 调味油的 Pb、Cd 和 Cr 含量平均值为 0.192 5、0.003 7、1.813 8 mg/kg。调味油 Pb、Cd 和 Cr 的含量普遍高于食用油中的含量; 炭化-湿法消解-GFAAS 测定 Pb、Cd 和 Cr 的精密度较高、方法可靠, 是批量检测植物油 Pb、Cd 和 Cr 的优选方法。

**关键词:**植物油; 炭化; 湿法消解; 石墨炉原子吸收光谱法

中图分类号: TS207; TS201.6 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2018)07-0135-06

## Determination of lead, cadmium and chromium in vegetable oil by carbonization - wet digestion - graphite furnace atomic absorption spectrometry

WEI Junxiao<sup>1</sup>, GENG Yuanbo<sup>2</sup>, CEN Kuang<sup>1</sup>

(1. School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences (Beijing),  
Beijing 100083, China; 2. Institute of Geographic Sciences and Natural Resources Research,  
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China)

**Abstract:** For fast and accurate digestion of vegetable oil and determination of the contents of Pb, Cd and Cr in it with low cost, carbonization - wet digestion - graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS) was adopted in the determination of Pb, Cd and Cr in 219 vegetable oil samples (134 edible oil samples and 85 seasoning oil samples) of 12 types after comparing digestion acid and sample amounts, optimization ashing temperature and atomization temperature, and comparing digestion method and the RSDs of the ICP-OES, ICP-MS, and GFAAS. Quality control was also carried out in the manner of standard recovery. The results showed that vegetable oil could be completely digested under the conditions of sample amount 0.200 0 g, nitric acid 13 mL and hydrogen peroxide 5 mL. The Pb and Cd were determined using the deuterium lamp, and the Zeeman background was used to determine Cr. The optimal instrument conditions were obtained as follows: ashing temperature of Pb, Cd and Cr 400, 300,

1 400 °C and atomization temperatures of Pb, Cd and Cr 1 100, 800, 2 000 °C. The standard recovery was in the range of 94.6% - 109.3%. The average contents of Pb, Cd and Cr in edible oils were 0.052 2, 0.001 0 mg/kg and 0.331 7 mg/kg, respectively, and the average contents in seasoning oils were 0.192 5, 0.003 7 mg/kg and

收稿日期: 2017-10-19; 修回日期: 2018-03-24

基金项目: 国家自然科学基金项目(41071138)

作者简介: 魏军晓(1988), 男, 博士研究生, 研究方向为环境地球化学(E-mail) weijx.13s@igsnrr.ac.cn。

通信作者: 岑况, 教授, 博士(E-mail) cenkuang@cugb.edu.cn。

1.813 8 mg/kg. The contents of Pb, Cd and Cr in seasoning oils were generally higher than those in edible oils. The carbonization – wet digestion – GFAAS had advantages of high precision and reliability in the determination of Pb, Cd and Cr and it was the preferred method for batch determination of Pb, Cd and Cr in vegetable oil.

**Key words:** vegetable oil; carbonization; wet digestion; GFAAS

近年来的“镉大米”超标、“毒铬胶囊”事件,让人们越来越关注食品安全问题。食用油质量优劣直接影响着国民的身体健康,食用油质量评判指标之一便是重金属含量<sup>[1]</sup>。植物油中重金属含量的检测方法主要包括干法灰化 – 原子吸收光谱(AAS)法<sup>[2]</sup>,乙醚稀释 – 电热原子吸收光谱(ETAAS)法<sup>[3]</sup>,微分电位溶出分析(dPSA)法<sup>[4]</sup>,APDC – DDTC – MIBK 萃取 – 火焰原子吸收光谱(FAAS)法<sup>[5]</sup>,乳液 – 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP – AES)法<sup>[1]</sup>,微波消解 – 电感耦合等离子体质谱(ICP – MS)法<sup>[6-7]</sup>,微波消解 – 石墨炉原子吸收光谱(GFAAS)法<sup>[8-9]</sup>;湿法消解 – GFAAS法<sup>[10]</sup>,微乳液 – GFAAS法<sup>[11]</sup>,异丁醇稀释 – ICP – MS法<sup>[12]</sup>,共振光散射(RLS)法<sup>[13]</sup>,乳液诱导提取/超声波提取 – 电感耦合等离子体发射光谱(ICP – OES)法<sup>[14]</sup>;反向分散液 – 液微萃取 – ETAAS法<sup>[15]</sup>,超级微波消解 – 直接定容 – GFAAS法<sup>[16]</sup>和激光诱导击穿光谱(LIBS)法<sup>[17]</sup>等。虽然ICP – MS和ICP – OES在分析速率上比GFAAS占优势,且ICP – MS的检出限比另外2类仪器都低,但ICP – MS和ICP – OES的采购和维护费用均较GFAAS高,所以在分析植物油重金属含量时较多采用GFAAS法<sup>[8-10,16]</sup>。由于前处理在整个分析中至关重要,因此有必要就植物油的消解方法进行详细探讨。植物油的前处理方法主要包括干法灰化、湿法和微波消解<sup>[18]</sup>,虽然微波消解比另2种方法污染小、试剂消耗少,但微波消解的单批样品数量有限且成本较湿法大;干法灰化损失较大,回收率较低,且不利于消解油脂含量高的样品。本文从消解方法、消解用酸、取样量和仪器等方面优化分析了植物油Pb、Cd和Cr的检测方法,为植物油重金属检测和国家标准(限值和检测方法)的制定提供参考和数据支撑。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

植物油样品涉及食用油(包括葵花籽油、花生油、玉米油、大豆油、橄榄油、胡麻油和调和油)和调味油(包括芝麻油、鲜麻油、辣椒油、花椒油和麻椒

油),样品来源于北京市售桶装油商品。

浓硝酸、过氧化氢、磷酸二氢铵,GR级;超纯水,18.2 M $\Omega$ ,由美国Milli – Q超纯水系统制得。Pb(GBW 08619)、Cd(GBW 08612)和Cr(GBW 08614)标准溶液购自国家标准物质研究中心,其质量浓度均为1 000  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。将上述标准溶液用体积分数为5%的硝酸分别逐级稀释至10.0、2.0、20.0  $\mu\text{g}/\text{L}$ 作为上机母液。实验过程所使用的玻璃器皿均由5%的硝酸浸泡过夜,用二次蒸馏水冲洗2次,超纯水冲洗1次,自然风干备用。

PinAAcle 900Z型GFAAS(美国,PE),Savant AA – GF5000型GFAAS(澳大利亚,GBC),Agilent 5110型ICP – OES(美国,Agilent),PE – NexION 350型ICP – MS(美国,PE),ME 204分析天平(德国,METTLER TOLEDO),MC – 1000BP型冷却水循环器(北京,MICHEM),DR – 54H型石墨消解器(北京,MICHEM),横向加热石墨管(美国,PE),纵向加热石墨管(澳大利亚,GBC),Pb、Cd和Cr空心阴极灯(美国,PE和澳大利亚,GBC)。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 样品预处理

称取适量(精确至0.000 1 g)植物油样品于50 mL锥形瓶中,于可调式电热板上加热至180  $^{\circ}\text{C}$ ,炭化后取下,冷却后加入硝酸,放置好配套的管制漏斗,继续加热至消解液体积约0.5 mL时取下,加入过氧化氢后继续加热至近干时取下,待冷却后转移至10 mL容量瓶中,用1%硝酸定容,摇匀备用。同时做试剂空白实验。

#### 1.2.2 样品测定

上机过程,Pb系列标准溶液质量浓度分别为0、2.0、4.0、6.0、8.0、10.0  $\mu\text{g}/\text{L}$ ,Cd分别为0、0.4、0.8、1.2、1.6、2.0  $\mu\text{g}/\text{L}$ ,Cr分别为0、4.0、8.0、12.0、16.0、20.0  $\mu\text{g}/\text{L}$ ,以2%硝酸为稀释剂,仪器自动稀释,进样体积为20  $\mu\text{L}$ ;由于实际工作发现植物油的背景很低、基体干扰很小<sup>[19]</sup>,因此使用磷酸二氢铵做基体改进剂,测定Pb、Cd和Cr时的质量浓度分别为20、10、20  $\text{g}/\text{L}$ ,基体改进剂进样体积为5  $\mu\text{L}$ ;以高纯氩气( $\geq 99.999\%$ )为载气。GFAAS

测定 Pb、Cd 和 Cr 的仪器条件见表 1、表 2。

表 1 GFAAS 测定 Pb、Cd 和 Cr 的仪器条件(GBC)

元素	波长/ nm	光谱通带 宽度/nm	灯电流/ mA	测量 方式	灯能量	背景 校正
Pb	283.30	0.80	5.00		61	
Cd	228.80	0.80	3.00	峰高	49	氙灯
Cr	357.90	0.70	6.00		73	

表 2 GFAAS 测定 Pb、Cd 和 Cr 的仪器条件(PE)

元素	波长/ nm	光谱通带 宽度/nm	灯电流/ mA	测量 方式	灯能量	背景 校正
Pb	283.31	0.70	6.00		56	
Cd	228.80	0.70	6.00	峰面积	59	塞曼
Cr	357.90	0.70	20.00		66	

### 1.2.3 数据处理

数据分析采用 SPSS 22, 主要包括单样本  $t$  检验(均值和 95% 置信区间)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 实验条件的优化

#### 2.1.1 消解用酸

前处理用酸主要包括硫酸、高氯酸、硝酸和过氧化氢。硫酸需将温度升至 300℃ 以上才能充分发挥其氧化作用<sup>[20]</sup>, 对温度要求较高; 高氯酸在消解植物油样品时, 如温度控制不好可能会引起爆炸<sup>[10]</sup>, 另外, 由于高氯酸会氧化 Cr, 所以检测 Cr 时不应使用或少用高氯酸; 无论是湿法还是微波消解, 硝酸都是最常用且安全隐患较小的酸; 过氧化氢受热分解为水和氧气, 并且具有强氧化性, 可去除油脂, 是油脂前处理较理想的选择。表 3 为硝酸、高氯酸和过氧化氢在消解油样时的消解情况对比。

表 3 不同消解用酸与消解液情况对比

样品	硝酸		硝酸 + 高 氯酸	硝酸 + 过 氧化氢
	不过滤	过滤		
油样 1	油珠 + 深黄色	深黄色	略带黄色	略带黄色
油样 2	油珠 + 深黄色	黄色	无色透明	无色透明
油样 3	油珠 + 深黄色	深黄色	无色透明	略带黄色

由表 3 可知, 硝酸 + 过氧化氢经炭化 - 湿法消解油样, 消解液可达到硝酸 + 高氯酸的效果, 同时还降低了使用高氯酸的安全隐患。综上, 本研究采用硝酸和过氧化氢来消解植物油样品。

#### 2.1.2 灰化温度和原子化温度的选择

Pb、Cd 和 Cr 的质量浓度分别采用 10.0、2.0、20.0  $\mu\text{g/L}$ , 标液进样体积为 20  $\mu\text{L}$ , 基体改进剂进样体积为 5  $\mu\text{L}$ , 进样体积共 25  $\mu\text{L}$  来优化灰化温度和原子化温度, 结果见图 1、图 2。虽然加入基体改进剂可以提高灰化温度, 降低杂质干扰, 但灰化温度

过高则会导致待测元素损失, 进而降低吸光值。由图 1 可知, 根据吸光值和峰形来选定 GBC 的 Pb、Cd 和 Cr 的灰化温度分别为 400、300℃ 和 1 500℃; PE 的 Pb、Cd 和 Cr 灰化温度分别为 500、400℃ 和 1 400℃。

原子化温度过低会导致峰形不全, 吸光值偏低; 温度过高则会降低石墨管寿命。因此, 合适的原子化温度不仅使原子化峰形趋于理想, 吸光值较高, 还使石墨管达到正常使用寿命。由图 2 可知, 选定 GBC 的 Pb、Cd 和 Cr 的原子化温度分别为 1 100、800℃ 和 2 700℃; PE 的 Pb、Cd 和 Cr 原子化温度分别为 900、900℃ 和 2 000℃。

石墨炉原子吸收光谱仪的背景校正方法有氙灯和塞曼校正两种。由表 1 可知, Pb 和 Cd 的工作波长低于 350 nm, 氙灯背景校正法的灵敏度较高, 并且 GBC 的吸光值高于 PE, 因此 Pb 和 Cd 的测定采用 GBC; Cr 的工作波长较长, GBC 无法进行背景校正, PE 的吸光值较 GBC 的高; 考虑到两种背景校正方法的吸光值、原子化峰形以及石墨管寿命与成本等因素, 本研究采用氙灯背景校正法测定 Pb 和 Cd, 采用塞曼背景校正法测定 Cr。得到 Pb、Cd、Cr 的标准曲线方程分别为  $y = 0.004 0x + 0.000 5$  ( $R^2 = 0.999 5$ )、 $y = 0.040 0x + 0.006 4$  ( $R^2 = 0.999 8$ )、 $y = 0.012 1x + 0.007 2$  ( $R^2 = 0.998 7$ ), 其中  $x$  为吸光值;  $y$  为质量浓度,  $\mu\text{g/L}$ 。

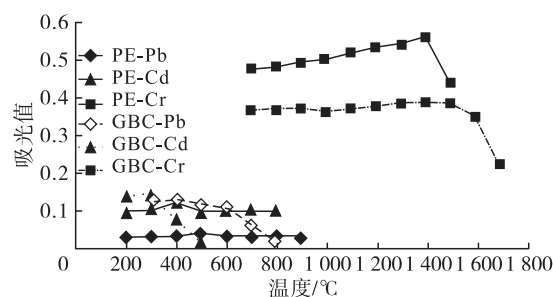


图 1 灰化温度曲线

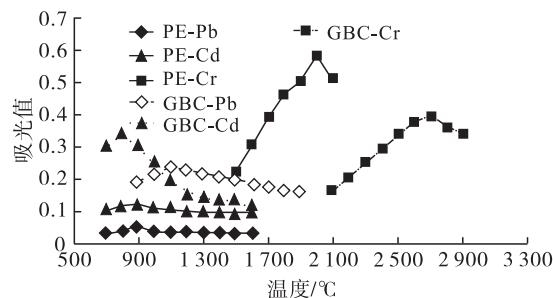
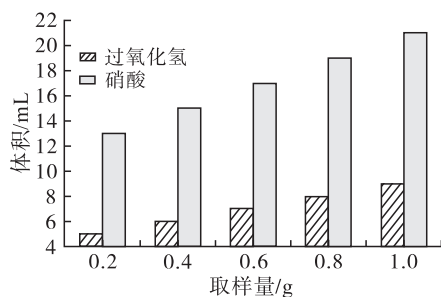


图 2 原子化温度曲线

#### 2.1.3 取样量

取样量不仅影响实验结果的代表性, 也影响耗酸量。孙林超<sup>[21]</sup>在采用微波消解 - GFAAS 测定食

用油 Pb 含量时选择的取样量为 10 g 左右,由于取样量大,在微波消解时需要加入 20 mL 硝酸和 2 mL 过氧化氢,会浪费酸,在处理批量样品时不推荐。GB 5009.15—2014 中指出,含油脂样品的取样量最大不能超过 1 g,文献[8-9, 11, 14, 18, 20]的研究中分别取 0.2~1.0 g (精确至 0.000 1 g) 之间(含)5 个质量梯度,按照上述样品预处理方法进行消解,每个样品用酸体积均从 5.0 mL 硝酸和 1.0 mL 过氧化氢开始,若消解液变黑需补酸,则按 2 mL 硝酸和 1 mL 过氧化氢的比例添加,直至消解彻底。消解所耗酸量见图 3。



注:Pb 和 Cd 的测定采用氘灯背景校正法,Cr 的测定采用塞曼背景校正法。Pd、Cd、Cr 的灰化温度和原子化温度分别为 400、300、1 400 °C 和 1 100、800、2 000 °C。

图 3 消解不同质量植物油耗酸量差异

由图 3 可知,取样量和耗酸量成正比,研究发现取样量的差异并未影响 Pb、Cd 和 Cr 的结果计算。因此,取样量为 0.200 0 g (精确至 0.000 1 g),硝酸和过氧化氢用量分别为 13 mL 和 5 mL 时,可将植物油消解彻底。

表 5 不同消解方法的对比

消解方法	耗时/h	耗酸/mL	含量/(mg/kg)			RSD/%		
			Pb	Cd	Cr	Pb	Cd	Cr
微波	4	5 (硝酸)	0.041 3	0.002 9	0.501 7	11.9	10.5	8.7
炭化-湿法	2.5	13+5 (硝酸+过氧化氢)	0.045 8	0.002 3	0.499 7	5.4	4.1	6.8

注:微波消解的取样量和消解程序分别参考 GB 5009.12—2017、GB 5009.15—2014 和 GB 5009.123—2014。

GB 5009.12—2017 和 GB 5009.15—2014 中要求样品用酸浸泡过夜,但是由于不同性质样品的前处理会有差别,并且实际工作中发现油脂样品直接加酸消解会使样品飞溅,因此先将油脂样品炭化,再加酸消解,不需浸泡过夜,节省时间。由表 5 可知,微波消解比炭化-湿法消解耗时长,结果的相对标准偏差(RSD)偏大,且每批次消解样品数量有限。因此,当消解批量油脂样品时炭化-湿法消解占优势。

#### 2.4 不同仪器测定样品结果间的差异

GB 5009.12—2017、GB 5009.15—2014 和 GB 5009.123—2014 中规定的 Pb、Cd 和 Cr 的第一法或

#### 2.2 加标回收率

利用加标回收进行质量控制,考察炭化-湿法消解-GFAAS 法测定食用油和调味油中 Pb、Cd 和 Cr 含量的准确度,对 12 类油样(7 类食用油和 5 类调味油)进行加标回收率的测定,结果见表 4。由表 4 可知,加标回收率范围为 94.6%~109.3%。炭化-湿法消解-GFAAS 法测定植物油 Pb、Cd 和 Cr 的准确度令人满意。

表 4 植物油 Pb、Cd 和 Cr 的加标回收率 %

样品	Pb	Cd	Cr
花生油	101.9	98.4	105.2
玉米油	98.4	101.3	99.4
橄榄油	95.1	103.8	100.9
大豆油	97.6	105.9	97.6
葵花籽油	105.1	100.7	98.7
胡麻油	107.4	101.2	103.5
调和油	102.6	97.4	104.2
芝麻油	97.8	102.7	103.5
辣椒油	108.4	95.9	107.4
花椒油	107.6	98.3	106.6
鲜麻油	98.1	94.6	109.3
花椒油	102.5	97.4	106.4

#### 2.3 不同消解方法的对比

蒋丽等<sup>[18]</sup>指出了微波消解食用油样品的诸多优点,采用微波和炭化-湿法 2 种方法消解同一油脂样品,每种方法消解 10 个平行样品,消解完毕后进行同一批次的上机测定,对比结果差异见表 5。

检测方法均为 GFAAS 法,这主要与仪器采购和维护费用、仪器检出限和精密度等有关。表 6 对比了 GFAAS、ICP-OES 和 ICP-MS 重复 10 次测定同一植物油样品的结果差异和精密度。由表 6 可知,GFAAS、ICP-OES 和 ICP-MS 测定 Pb 的结果相差不大,但 ICP-MS 的精密度和方法检出限均最低;对于 Cd,3 类仪器的检出限相差不大,但 GFAAS 的精密度较 ICP-MS 的低;对于 Cr,GFAAS 的精密度最高且方法检出限最低,采用 GFAAS 法能保证测定 Cr 结果的精密度和准确度。综上所述,采用炭化-湿法消解-GFAAS 法可以满足检测植物油 Pb、Cd 和 Cr 的精密度和准确度。

表6 不同仪器测定结果对比

仪器分类	结果/(mg/kg)			RSD/%			方法检出限/(mg/kg)		
	Pb	Cd	Cr	Pb	Cd	Cr	Pb	Cd	Cr
GFAAS(GBC)	0.059 1	0.004 1	-	4.9	5.3	-	0.035	0.002 9	-
GFAAS(PE)	-	-	0.224 3	-	-	7.1	-	-	0.033
ICP-OES	0.051 3	0.003 8	0.219 7	7.9	6.4	10.1	0.041	0.003 5	0.049
ICP-MS	0.055 7	0.004 4	0.230 5	3.9	2.7	8.9	0.013	0.003 1	0.041

注:ICP-OES和ICP-MS的重复观测次数均为3次,其他工作条件参考GB 5009.268—2016。

## 2.5 样品结果

采用氘灯背景校正法测定Pb和Cd,塞曼背景校正法测定Cr。12类植物油样品Pb、Cd和Cr含量见表7。参考GB 2762—2017中的限量:食用油Pb限量为0.1 mg/kg,调味油Pb限量为1.0 mg/kg,由于GB 2762—2017未规定植物油Cd和Cr的限量,因此未对其Cd和Cr含量做判定。219件植物油样品中有2个芝麻香油Pb含量超标,超标率为0.9%。采用SPSS 22对食用油和调味油中Pb、Cd和Cr元素含量进行单样本 $t$ 检验,食用油3种重金属含量平均值为0.052 2、0.001 0、0.331 7 mg/kg,95%置信区间分别为0.046 5~0.057 8 mg/kg、0.000 8~0.001 2 mg/kg、0.303 9~0.359 5 mg/kg;调味油Pb、Cd和Cr含量平均值为0.192 5、0.003 7、1.813 8 mg/kg,95%置信区间为0.163 5~0.221 6 mg/kg、0.003 2~0.004 2 mg/kg和1.010 2~2.617 5 mg/kg。由此可见,调味油的Pb、Cd和Cr含量普遍高于食用油中的含量。

表7 植物油Pb、Cd和Cr含量平均值 mg/kg

样品	Pb	Cd	Cr
花生油( $n=19$ )	0.038 6	0.001 1	0.638 5
玉米油( $n=20$ )	0.051 0	0.000 6	0.221 2
橄榄油( $n=14$ )	0.036 1	0.001 1	0.204 2
大豆油( $n=29$ )	0.024 2	0.001 1	0.815 7
葵花籽油( $n=22$ )	0.032 6	0.001 2	0.775 8
胡麻油( $n=17$ )	0.032 0	0	0.633 1
调和油( $n=13$ )	0.044 2	0.001 2	0.703 4
芝麻油( $n=22$ )	0.082 7	0	0.187 2
辣椒油( $n=16$ )	0.411 8	0.005 7	5.703 5
花椒油( $n=15$ )	0.232 9	0.003 6	1.819 4
鲜麻油( $n=20$ )	0.233 6	0.002 8	0.704 4
花椒油( $n=12$ )	0.168 0	0.004 9	2.962 0

注:调和油主要成分为大豆油、葵花籽油、花生油、玉米油、芝麻油和胡麻油。

## 3 结论

取样量为0.200 0 g(精确至0.000 1 g),硝酸和过氧化氢用量分别为13 mL和5 mL,可将植物油消解彻底,并且精密度符合要求。采用氘灯背景校

正法测定Pb和Cd,塞曼背景校正法测定Cr,Pb、Cd和Cr的灰化温度分别为400、300、1 400℃,原子化温度分别为1 100、800、2 000℃时的吸光值最高,且原子化峰形趋于理想。

炭化后的湿法消解比微波消解耗时短,结果同微波消解相差不大;采用湿法消解测定12类植物油样品的加标回收率范围为94.6%~109.3%,结果令人满意。对比ICP-OES、ICP-MS和GFAAS测定Pb、Cd和Cr的精密度和方法检出限,认为GFAAS可以满足检测植物油Pb、Cd和Cr的精密度和准确度。

采用炭化-湿法消解-GFAAS测定12类219件植物油样品,Pb超标率为0.9%。134件食用油Pb、Cd、Cr含量平均值分别为0.052 2、0.001 0、0.331 7 mg/kg,95%置信区间分别为0.046 5~0.057 8 mg/kg、0.000 8~0.001 2 mg/kg和0.303 9~0.359 5 mg/kg;85件调味油Pb、Cd和Cr含量平均值分别为0.192 5、0.003 7、1.813 8 mg/kg,95%置信区间为0.163 5~0.221 6 mg/kg、0.003 2~0.004 2 mg/kg和1.010 2~2.617 5 mg/kg,结果表明调味油的Pb、Cd和Cr含量普遍高于食用油中的含量。

## 参考文献:

- [1] ANTHEMIDIS A N, ARVANITIDIS V, STRATIS J A. On-line emulsion formation and multi-element analysis of edible oils by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. *Anal Chim Acta*, 2005,537:271-278.
- [2] GARRIDO M D, FRIAS I, DIAZ C, et al. Concentrations of metals in vegetable edible oils[J]. *Food Chem*, 1994, 50:237-243.
- [3] KARADJOVAA I, ZACHARIADISB G, BOSKOUB G, et al. Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of aluminium, cadmium, chromium, copper, iron, manganese, nickel and lead in olive oil[J]. *J Anal Atom Spectrom*, 1998,13:201-204.
- [4] PERA L L, CURTO S L, VISCO A, et al. Derivative potentiometric stripping analysis (dPSA) used for the determination of cadmium, copper, lead, and zinc in sicilian

- olive oils[J]. *J Agric Food Chem*, 2002,20:3090 – 3093.
- [5] 李桂华. 食用油中痕量镉含量的测定[J]. *中国油脂*, 2004,29(11):61 – 62.
- [6] SAHAN Y, BASOGLU F, GUCER S. ICP – MS analysis of a series of metals (namely: Mg, Cr, Co, Ni, Fe, Cu, Zn, Sn, Cd and Pb) in black and green olive samples from Bursa, Turkey[J]. *Food Chem*, 2007,105:395 – 399.
- [7] LIORIENT – MARTINEZ E J, ORTEGA – BARRALES P, CORDOVA M L F, et al. Investigation by ICP – MS of trace element levels in vegetable edible oils produced in Spain[J]. *Food Chem*, 2011,127:1257 – 1262.
- [8] 林凯, 姜杰, 黎雪慧, 等. 食用油中铅含量的石墨炉原子吸收光谱测定法[J]. *职业与健康*, 2014,30(5):622 – 623,625.
- [9] MENDILA D, ULUÖZLÜA Ö D, TÜZENA M, et al. Investigation of the levels of some element in edible oil samples produced in Turkey by atomic absorption spectrometry[J]. *J Hazard Mater*, 2009,165:724 – 728.
- [10] 倪张林, 汤富彬, 屈明华, 等. 湿法消解 – 石墨炉原子吸收光谱法测定山茶油中的镉[J]. *中国无机分析化学*, 2011,1(3):66 – 68.
- [11] 刘玉兰, 吴晓云, 向国强. 植物油料和食用油中铅含量检测的研究[J]. *中国油脂*, 2011,36(8):74 – 77.
- [12] 王琳琳, 林立, 陈玉红. ICP – MS 法直接进样分析食用油中的铅、砷、锰、镉、铬、铜等元素[J]. *环境化学*, 2011,30(2):571 – 573.
- [13] 李咏梅, 李人宇, 施鹏飞. 共振光散射法测定食用油中铁含量[J]. *中国粮油学报*, 2013,28(4):103 – 107.
- [14] BAKIRCIOGLU D, KURTULUS Y B, YURTSEVER S. Comparison of extraction induced by emulsion breaking, ultrasonic extraction and wet digestion procedures for determination of metals in edible oil samples in Turkey using ICP – OES[J]. *Food Chem*, 2013,138:770 – 775.
- [15] LOPEZ – GARCIA I, VICENTE – MARTINEZ Y, HERNANDEZ – CORDOBA M. Determination of cadmium and lead in edible oils by electrothermal atomic absorption spectrometry after reverse dispersive liquid – liquid micro-extraction[J]. *Talanta*, 2014,124:106 – 110.
- [16] 卢丽, 刘二龙, 韦晓群, 等. 超级微波消解 – 直接定容 – 石墨炉原子吸收光谱法测定食用油中总砷[J]. *中国油脂*, 2016,41(6):88 – 91.
- [17] 吴宜青, 莫欣欣, 孙通, 等. 基于内定标法的大豆油中铬含量的 LIBS 定量分析[J]. *核农学报*, 2016,30(7):1351 – 1357.
- [18] 蒋丽, 姚浔平, 孔令威. 石墨炉原子吸收法测定食用油中铅含量前处理方法比较[J]. *中国卫生检验杂志*, 2011,21(5):1127 – 1128, 1131.
- [19] 李辉. 北京市场植物油料及油中重要金属指标分析与现状[D]. 北京: 中国农业科学院, 2014.
- [20] 佟馨, 吴冬, 郝克非, 等. 微波消解石墨炉原子吸收法测定食用油中铬和镉[J]. *粮食与食品工业*, 2015,22(2):100 – 103.
- [21] 孙林超. 微波消解 – 原子吸收光谱法在食用油铅含量测定中的应用[J]. *中国酿造*, 2008(22):89 – 91.
- .....
- (上接第 118 页)
- [9] 郝光飞. 高山被孢霉脂肪酸合成过程转录水平调控和还原力来源研究[D]. 江苏 无锡: 江南大学, 2014.
- [10] KENDRICK A, RATLEDGE C. Desaturation of polyunsaturated fatty acids in *Mucor circinelloides* and the involvement of a novel membrane – bound malic enzyme[J]. *Febs J*, 1992,209(2):667 – 673.
- [11] WOODS A, MUNDAY M R, SCOTT J, et al. Yeast SNF1 is functionally related to mammalian AMP – activated protein kinase and regulates acetyl – CoA carboxylase in vivo[J]. *J Biol Chem*, 1994,269(30):19509 – 19515.
- [12] MADEIRA J B, MASUDA C A, MAYA – MONTEIRO C M, et al. TORC1 inhibition induces lipid droplet replenishment in yeast[J]. *Mol Cell Biol*, 2014,35(4):737 – 746.
- [13] ROSS F A, MACKINTOSH C, HARDIE D G. AMP – activated protein kinase: a cellular energy sensor that comes in 12 flavours[J]. *FEBS J*, 2016,283(16):2987 – 3001.
- [14] LI X F, LI Y J, AN Y H, et al. AKINβ1 is involved in the regulation of nitrogen metabolism and sugar signaling in *Arabidopsis* [J]. *J Integr Plant Biol*, 2009,51(5):513 – 520.
- [15] HINO H, TAKAKI K, MOCHIDA S. Inhibitor – 1 and – 2 of PP2A have preference between PP2A complexes[J]. *Biochem Biophys Res Commun*, 2015,467(2):297 – 302.
- [16] ROSSKOPF D, MANTHEY I, HABICH C, et al. Identification and characterization of G beta 3s2, a novel splice variant of the G – protein beta 3 subunit[J]. *Biochem J*, 2003,371(1):223 – 232.
- [17] RAMANATHAN L, SHETH P R, OGAS P, et al. Purification and characterization of truncated human AMPK α2β2γ3 heterotrimer from baculovirus – infected insect cells[J]. *Protein Express Purif*, 2010,70(1):13 – 22.