

检测分析

大豆磷脂软胶囊中铅、铬、镉、砷4种微量重金属的检测方法研究

秦文杰¹, 赵欣蕊², 马淑珍¹

(1. 青海省产品质量监督检验所, 西宁 810000; 2. 石家庄财经职业学院, 石家庄 050061)

摘要: 为了方便、快速、准确地检测大豆磷脂软胶囊中铅、铬、镉、砷4种微量重金属元素的含量, 建立了一种冷冻快速粉碎-微波消解的前处理方式, 采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)进行测定。试验结果表明: 经冷冻快速粉碎后的软胶囊壳颗粒均一; 微波消解耗时短、操作简便、耗费试剂少, ICP-MS测定结果显示铅、铬、镉、砷4种重金属的平均回收率在82.6%~92.9%之间。试验结果满意, 可为日常工作中测定软胶囊类产品中重金属前处理作参考。

关键词: 大豆磷脂软胶囊; 冷冻快速粉碎; 重金属; 微波消解

中图分类号: TS201; R286

文献标识码: A

文章编号: 1003-7969(2018)11-0145-04

Determination of Pb, Cr, Cd and As contents in soft capsule of soybean phospholipids

QIN Wenjie¹, ZHAO Xinrui², MA Shuzhen¹

(1. Qinghai Products Quality Supervision and Inspection Institute, Xining 810000, China;

2. Shijiazhuang Vocational College of Finance and Economics, Shijiazhuang 050061, China)

Abstract: In order to detect four kinds of trace heavy metals, Pb, Cr, Cd and As content, by inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS) in soft capsule of soybean phospholipids conveniently, quickly and accurately, a kind of pretreatment method of refrigeration smashing-microwave digestion was established. The results showed that soft capsule shells treated by refrigeration smashing presented small and uniform particle size. In addition, microwave digestion had advantages of short time, simple operation and less reagent consumption. Four metals (Pb, Cr, Cd and As) were quantitative analyzed by ICP-MS, and their recovery rate was between 82.6% and 92.9%. The test could provide reference for the quantification of heavy metals in soft capsule.

Key words: soft capsule of soybean phospholipids; refrigeration smashing; heavy metal; microwave digestion

随着人民生活水平的提高, 公众的健康意识和健康需求也不断提高, 人们越来越重视生活质量。因此, 保健食品也越来越受到人们的青睐。大豆磷脂类保健食品以其辅助降血脂、保护化学性肝损伤、增强记忆和改善大脑的特性受到人们的广泛关注^[1-2]。市场上大豆磷脂类保健食品以软胶囊居

多。在大豆磷脂软胶囊生产加工过程中(原辅材料、生产贮存设备、包装材料)可能造成重金属的污染, 而重金属元素进入人体内有积累效应, 会对人体健康造成巨大危害^[3-6]。因此, 食品安全国家标准对大豆磷脂类保健食品中的重金属有严格的规定^[7-11]。然而, 大豆磷脂软胶囊内容物为含油液体, 外壳为含有高比例甘油的明胶产品, 按照标准中给出的消解方法不能将其充分消解或者耗时太长, 并且由于其特殊性不能用粉碎机或者匀浆机将其粉碎混匀。目前, 国内也鲜有相关文献资料。因此, 本

收稿日期: 2018-03-11; 修回日期: 2018-07-25

作者简介: 秦文杰(1987), 女, 工程师, 硕士, 研究方向为食品分析(E-mail) qwj_de@163.com。

研究以大豆磷脂软胶囊为研究对象,采用冷冻快速粉碎-微波消解方式对其进行处理,采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)对铅、铬、镉、砷4种微量重金属元素的含量进行测定,建立一种软胶囊类产品中重金属检测的前处理方法。

1 材料与方法

1.1 试验材料

大豆磷脂软胶囊,购自当地药店。超纯水(电阻率18.23 MΩ),硝酸(电子级),双氧水(优级纯)、高氯酸(优级纯),单元素标准溶液铅(1 000 μg/L)、铬(1 000 μg/L)、镉(1 000 μg/L)、砷(1 000 μg/L),购自国家标准物质研究中心;内标液锆(1 000 μg/L)、铋(1 000 μg/L)、铟(1 000 μg/L),购自国家有色金属及电子材料分析测试中心。

所用的玻璃仪器均用硝酸-水(体积比1:5)浸泡过夜,用纯水反复冲洗,最后用去离子超纯水冲洗干净;BSA224S-CW电子分析天平;CEM/MARS6微波消解仪配赶酸仪;EXF24086V超低温保存箱;GWA-UN4-20超纯水器;8800三重四级杆电感耦合等离子体质谱仪。

1.2 试验方法

1.2.1 样品制备

将四分法缩分好的大豆磷脂软胶囊^[12]放入-80℃超低温保存箱,将其冷冻后迅速转移至粉碎机进行粉碎。

1.2.2 样品处理

1.2.2.1 干法灰化

称取约0.5 g样品于瓷坩埚中,先用小火在电热板上炭化至无烟,转入马弗炉500℃灰化8 h,冷却。取出后发现还有黑色胶状物,加1 mL硝酸-高氯酸溶液(体积比9:1)在电热板低温加热,将混合溶液蒸干后,再转入马弗炉中500℃继续灰化3 h。放冷,用硝酸-水溶液(体积比5:95)将灰分溶解转移到25 mL容量瓶中,用硝酸-水溶液(体积比5:95)少量多次冲洗坩埚,洗液合并于容量瓶中并用硝酸-水溶液(体积比5:95)定容至刻度,混匀备用。

1.2.2.2 湿法消解

取约2 g样品于锥形瓶中,放数粒玻璃珠,加10 mL硝酸-高氯酸溶液,加盖浸泡过夜,在锥形瓶口加一小漏斗在电热板上消化,变棕黑色后,取下放冷,补加硝酸-高氯酸溶液,如此反复,直到不再变棕黑色。继续消解至2 mL左右,放冷后将消化液转移到50 mL容量瓶中,用少量硝酸-水溶液(体积比5:95)洗涤锥形瓶3次,洗液合并于容量瓶中

并用硝酸-水溶液(体积比5:95)定容至刻度,混匀备用。按同样操作制备样品空白溶液。

1.2.2.3 微波消解

称取约0.25 g样品于PTFE消解罐中,缓慢加入6 mL硝酸-双氧水溶液,放置过夜,将消解罐放入微波消解系统中,设置适宜的微波消解程序(见表1)消解^[11],消解完全后赶酸至1 mL左右。消解罐放冷后,将消解液转移到25 mL容量瓶中,用硝酸-水溶液(体积比5:95)少量多次冲洗消解罐,洗液合并于容量瓶中并用硝酸-水溶液(体积比5:95)定容至刻度,混匀备用。按同样操作制备样品空白溶液。

表1 微波消解条件

步骤	设定温度/℃	升温时间/min	恒温时间/min
1	120	5	5
2	150	5	10
3	190	5	20

1.2.3 标准溶液的制备

混合标准储备液:分别精确量取一定体积的铅、铬、镉、砷单元素标准溶液,用硝酸-水溶液(体积比5:95)配制混合标准储备液,质量浓度均为100 μg/L。

标准工作溶液:精确量取一定体积的铅、铬、镉、砷混合标准储备液,用硝酸-水溶液(体积比5:95)配制成标准工作溶液S0~S6,质量浓度见表2。将铋(Bi)、锆(Ge)、铟(In)用硝酸-水溶液(体积比5:95)配制成50 μg/L的混合溶液。

表2 标准工作溶液的质量浓度 μg/L

标准工作溶液	Pb (²⁰⁹ Bi) ^a	Cr (⁷² Ge) ^a	Cd (¹¹⁵ In) ^a	As (⁷² Ge) ^a
S0	0	0	0	0
S1	1	1	1	1
S2	5	5	5	5
S3	10	10	10	10
S4	20	20	20	20
S5	40	40	40	40
S6	50	50	50	50

注:a表示相应重金属对应的内标元素。

1.2.4 大豆磷脂软胶囊中铅、铬、镉、砷含量的测定

采用ICP-MS对大豆磷脂软胶囊中的铅、铬、镉、砷含量进行测定^[11]。仪器工作条件:射频功率1 500 W,等离子体气流15.00 L/min,载气流量0.80 L/min,辅助气流量0.40 L/min,氦气流量4.5 mL/min,雾化室温度2℃,碰撞反应池模式,在线内标。

2 结果与讨论

2.1 样品制备方式选择

样品制备是测试工作的第一步,是保证测试质量的基础,制备出均匀性好的试样既方便样品前处理又能代表原样。大豆磷脂软胶囊壳含有高比例的甘油,具有好的柔韧性,一般无法将其打碎成均匀性好的小颗粒。考虑到低温可以使软胶囊壳变脆易于将其打成均匀小颗粒,并且低温不会破坏重金属,因此我们尝试将大豆磷脂软胶囊进行先冷冻再粉碎的处理方式。温度越低物质越脆,因此将其放入 -80°C 的超低温保存箱。考察了冷冻时间与粉碎时间对样品制备的影响,结果见表3。

表3 冷冻时间与粉碎时间对样品制备的影响

粉碎时间/s	不同冷冻时间下制备的样品		
	2 h	4 h	6 h
2	存在大量不均一胶囊壳块	存在大量不均一胶囊壳块	存在大量不均一胶囊壳块
5	存在大量不均一胶囊壳块	存在少量不均一胶囊壳块	存在少量不均一胶囊壳块
10	存在少量不均一胶囊壳块	基本均一	基本均一

从表3可以看出,冷冻4 h粉碎10 s就可获得比较均一的试样。因此,我们选择样品制备的方式为将大豆磷脂软胶囊在 -80°C 超低温保存箱中冷冻4 h后迅速转移至粉碎机粉碎10 s。

2.2 样品处理方式选择

样品消解是元素分析非常重要的步骤,必须注意外部污染及待测元素的损失。从1.2.2.1看出用干法灰化大豆磷脂软胶囊超过11 h,耗时过长、过程烦琐。试验考察了湿法消解中硝酸-高氯酸溶液体积比对样品消解的影响,结果见表4。

表4 湿法消解中硝酸-高氯酸溶液体积比对样品消解的影响

硝酸-高氯酸混合溶液体积比	消解完全所需混合液体积/mL	消解时间/h
9:1	60	4.0
8:2	45	3.5
7:3	35	3.0
6:4	30	3.0

从表4可以看出,湿法消解大豆磷脂软胶囊用硝酸-高氯酸溶液(体积比7:3)35 mL、消解时间3 h比较好。高氯酸含量过高使用时有安全隐患,且高沸点的高氯酸不易赶尽,不仅不利于仪器的使用和维护而且还会对上机测试带来较多的干扰^[13]。

试验还考察了微波消解中硝酸-双氧水溶液体积比对样品消解的影响,结果见表5。

表5 微波消解中硝酸-双氧水溶液体积比对样品消解的影响

硝酸-双氧水溶液体积比	消解情况
10:1	未消解完全(消解液浑浊)
9:1	消解完全(消解液澄清)
8:2	消解完全(消解液澄清)
7:3	消解完全(消解液澄清)

从表5可以看出,硝酸-双氧水溶液体积比9:1作为微波消解的溶液就可以将大豆磷脂软胶囊消解完全。

图1为湿法消解和微波消解的试剂空白。从图1可以看出,湿法消解的试剂空白值偏高,有可能是长时间的消解,所用的玻璃器皿对元素存在解吸作用。同时考虑到微波消解加热快、加热均匀、试剂用量少、空白值低、可高通量批处理且封闭体系避免了待测元素的污染和挥发性元素损失^[14]。因此,选用微波消解的方式消解大豆磷脂软胶囊。

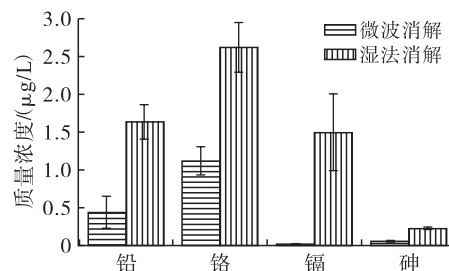


图1 湿法消解和微波消解的试剂空白

2.3 回收率和精密度

用所建立的前处理方法使用ICP-MS测定了大豆磷脂软胶囊中铅、铬、镉、砷的含量,并对其进行加标回收试验,结果见表6。

表6 回收率与精密度试验结果(n=3)

项目	加标量/(μg/L)	测定值/(mg/kg)	平均回收率/%	RSD/%
铅	15		86.67	2.02
	30	0.131	82.75	0.79
	45		92.90	2.34
铬	15		84.33	3.51
	30	1.71	89.12	3.74
	45		88.17	4.51
镉	1.5		82.70	1.82
	3.0	0.012 7	83.04	2.68
	4.5		82.60	3.02
砷	3		85.24	4.59
	6	0.027 6	82.89	2.63
	9		88.48	2.95

从表6可以看出,铅的平均回收率为82.75%~92.90%,铬的平均回收率为84.33%~89.12%,镉的平均回收率为82.60%~83.04%,砷的平均回收率为82.89%~88.48%,RSD值均小于5%,结果令人满意。

3 结论

本文通过对比,探索出了一种简便、快速测定大豆磷脂软胶囊产品中铅、铬、镉、砷的前处理方法,并对其进行了加标回收试验,试验结果表明所建立的前处理方式对测定大豆磷脂软胶囊中铅、铬、镉、砷具有好的准确度和精密度,可为日常工作中测定软胶囊类产品中重金属前处理作参考。

参考文献:

- [1] 张昭炜. 大豆磷脂对化学性肝损伤保护作用的研究[J]. 粮食与油脂, 2014, 27(10): 50-52.
- [2] 那海秋, 董宇, 周兆梅, 等. 高效液相色谱法测定大豆磷脂类保健食品中磷脂酰胆碱[J]. 理化检验(化学分册), 2013, 49(6): 728-730.
- [3] 孙冬梅. 浅谈食品中重金属的危害及应对措施[J]. 食品安全导刊, 2015, 6(15): 37.
- [4] 张鑫, 孙慧娟, 邱廷华, 等. 浅谈食品中重金属的危害及应对措施[J]. 山东化工, 2015, 44(13): 167-168.
- [5] 冷进松, 高雪梅, 王磊鑫. 食品中重金属污染的危害及其检测技术研究进展[J]. 农产品加工, 2015(12): 50-53.
- [6] 董喆, 冯克然, 张露勇, 等. 微波消解-石墨炉原子吸收法测定软胶囊壳中重金属铬的方法学研究[J]. 中国

- 药学杂志, 2012, 47(9): 717-719.
- [7] 国家卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中铅的测定: GB 5009.12—2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [8] 国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品中铬的测定: GB 5009.123—2014[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
- [9] 国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品中镉的测定: GB 5009.15—2014[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
- [10] 国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品中总砷及无机砷的测定: GB 5009.11—2014[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
- [11] 国家卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中多元素的测定: GB 5009.268—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [12] 国家质量监督检验检疫总局. 实验室质量控制规范 食品理化检测: GB/T 27404—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [13] 肖晶. 食品中元素类检验方法系列标准实施指南[M]. 北京: 中国质检出版社, 2017: 12.
- [14] 辛仁轩. 等离子体发射光谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 278.

· 讣告 ·

讣告

原国家粮食和物资储备局科学研究院教授级高级工程师、享受国务院政府特殊津贴专家谢锡怡先生,因病医治无效,于2018年10月12日22时在广州去世,享年96岁。

谢锡怡先生出生于1922年2月7日,祖籍广东佛山,1945年毕业于国立交通大学机械系。1951—1960年,先后在轻工业部基建局、轻工业部油脂局、轻工业部设计院任工程师。1960年5月,调入新组建的粮食部科学研究设计院,先后在油脂室、总工程师室等部门任职,直至退休。

谢锡怡先生是我国著名的油脂工程专家,在油脂设备设计开发方面具有很深的造诣,在油脂行业享有崇高的威望。1955年,为开发我国连续化浸出技术设备,轻工业部设计院在大连油脂总厂成立了攻关小组,谢锡怡先生是小组重要成员之一,在缺少技术资料及借鉴经验的条件下,成功开发了连续平转浸出器等设备技术,为我国现代制油技术的发展奠定了坚实的基础。在我国第一套平转浸出油厂——吉林蛟河浸出试验油厂的设计建设中,谢锡怡先生参与了大量的设备审核工作。

20世纪60年代和70年代,为争取联合国席位,扩大国际影响力,国家做了大量援外项目。谢锡怡先生是马里棉籽油厂、几内亚花生油厂、罗马尼亚葵花籽油厂、罗马尼亚大豆油厂等项目的设备设计审核负责人,为我国援外油厂建设做出了贡献。

20世纪70年代和80年代,谢锡怡先生汇总了全国大多数油厂的各项生产和设备技术数据,制定了油脂设备选定型原则,起草了油脂设备选定型和标准化方案,为我国油脂设备选定型和标准化工作做出了卓越的贡献。改革开放后,国家开展了油脂装备国产化工作。以谢锡怡专家为代表的团队积极参与了此项工作。在谢锡怡专家的带领下,经过不懈努力,成功建设了一批国产化油脂加工生产线,使我国油脂加工装备技术水平有了飞跃式发展。

谢锡怡先生一生朴素宽厚,待人诚恳,心系科研,鞠躬尽瘁,为我国粮油科研事业发展做出了突出贡献,他的逝世是中国粮油工程事业的重大损失。

中国粮油学会油脂分会
2018年10月17日