

微波消解-原子吸收分光光度法测定 保健食品中铝元素含量

姜鑫*, 刘静, 史延通, 王晓黎, 王震红

(辽宁省药品检验检测院, 沈阳 110036)

摘要: **目的** 建立微波消解-石墨炉原子吸收分光光度法测定固体、液体和软胶囊3种基质的保健食品中铝元素含量的分析方法。**方法** 前处理方法经实验确定为5 mL硝酸和2 mL过氧化氢(30%, V:V)双溶剂消解, 经微波消解仪消解, 采用石墨炉原子吸收分光光度法测定保健食品中铝元素的含量。**结果** 铝元素在0~500 $\mu\text{g/mL}$ 的浓度范围内线性关系良好, 相关系数为0.998; 铝元素的检出限为0.24 mg/kg; 回收率为81.2%~98.7%; 相对标准偏差小于3.2%($n=6$)。 **结论** 该方法操作简单、灵敏度高、检出限低, 满足保健食品中铝元素含量的测定。**关键词:** 微波消解; 石墨炉原子吸收分光光度计; 保健食品; 铝元素

Determination of aluminum in health food by microwave digestion-atomic absorption spectrophotometry

JIANG Xin*, LIU Jing, SHI Yan-Tong, WANG Xiao-Li, WANG Zhen-Hong

(Liaoning Institute for Drug Control, Shenyang 110036, China)

ABSTRACT: Objective To establish an analytical method for the determination of aluminum in health foods with solid, liquid and soft capsules bases by microwave digestion-graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Methods** The pretreatment method was experimentally determined to be 5 mL nitric acid and 2 mL hydrogen peroxide (30%, V:V) two-solvent digestion, and digested by a microwave digestion apparatus. After that, the content of aluminum in the health food was determined by graphite furnace atomic absorption spectrophotometry. **Results** The linear relationship of aluminum was good in the concentration range of 0–500 $\mu\text{g/mL}$ and the correlation coefficient was 0.998. The detection limit of aluminum element was 0.24 mg/kg; the recovery rate ranged from 81.2% to 98.7%; relative standard deviation (RSD) \leq 3.2% ($n=6$). **Conclusion** The method is simple in operation, high in sensitivity and low in detection limit, which can satisfy the determination of aluminum element in health foods.

KEY WORDS: microwave digestion; graphite furnace atomic absorption spectrophotometer; health foods; aluminum element

1 引言

随着人民生活质量的提高, 对预防疾病日益重视, 保健食品也因此应运而生。近年来, 一些慢性疾病如糖尿病、

心血管疾病、骨质疏松、关节炎以及与年龄相关的退行性白内障等已成为困扰健康的主要原因; 亚健康人群的比重也大大增加, 使人们对于预防疾病的意识增强, 种种原因使保健食品得到了飞速发展^[1,2]。保健食品飞速发展的同时,

*通讯作者: 姜鑫, 硕士, 工程师, 主要研究方向为功能性食品研发与安全检测。E-mail: 761082086@qq.com

*Corresponding author: JIANG Xin, Engineer, Liaoning Institute for Drug Control. No. 7 Chongshan West Road, Huanggu District, Shenyang 110036, China. E-mail: 761082086@qq.com

其安全性问题也引起了国际上的广泛关注。保健食品以传统食品为载体,其安全性不仅要考虑到一般食品涉及的问题,还需考虑到保健食品所特有的安全性问题^[3]。

铝是地壳中含量最高的金属元素,在食品中也广泛存在,很多含铝添加剂如硫酸铝钾、硫酸铝铵等被应用于保健食品行业中^[4]。铝为人体非必需微量元素,其虽然不会导致急性中毒,但容易在体内蓄积。过量铝元素会对人体造成伤害,引起帕金森症、阿尔兹海默症、乳腺癌和骨软化症等疾病^[5,6]。为了避免保健食品中铝残留过量对人体造成损害,我国严格规定了含铝添加剂的限量,根据 GB 2760-2014《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》^[7],食品中铝的最大残留量要小于等于 100 mg/kg。保健食品中不仅添加剂中会引入铝元素,其本身也含有一定量的铝元素,因此,建立一种操作简单、灵敏度高、检出限低的测定保健食品中铝元素的分析方法具有重要意义。目前测定保健食品中铝元素含量的方法有分光光度法^[8,9]、电感耦合等离子体发射光谱法(inductively coupled plasma, ICP)及电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)^[10-12]、石墨炉原子吸收光谱法^[13-15]等。石墨炉原子吸收光谱法具有操作简单、快捷、灵敏度高、检测费用低等优点,使其在企业中应用广泛。保健食品基质差异较大,在检验过程中基质对于检测的影响也不尽相同^[16]。本研究采用石墨炉原子吸收光谱法测定液体、固体基质以及软胶囊内容物保健食品中铝元素的含量。实验前处理方法为硝酸-过氧化氢双溶剂消解,对于保健食品消解较彻底,同时可以保证消解后的溶液澄清,提高了消解效率。本方法简单可行、适用范围广,可满足各种保健食品基质中铝元素的含量测定,为检测不同基质的保健食品中铝元素含量提供参考。

2 材料与方法

2.1 仪器

Z-2000 系列石墨炉原子吸收分光光度计(日立高新技术-株式会社); MARX 微波消解仪(美国 CEM 公司); CP-225D 电子天平(德国赛多利斯公司); Milli-Q 型纯水机(德国 Sartorius 公司)。

2.2 试剂与材料

萃能牌蓝荷茶(主要原料:普洱茶、荷叶、泽泻、绞股蓝、决明子,陕西仁康药业有限公司); 联合邦利牌胶原蛋白片(主要原料:胶原蛋白粉、维生素 C、玉米淀粉、乳糖、微晶纤维素、硬脂酸镁、柠檬酸、红曲红、羟丙甲纤维素、二氧化钛、丙二醇、聚山梨酯 80、胭脂红铝色淀,广州联存医药科技股份有限公司); 珍奥核泰胶囊(主要原料:核苷酸、银杏叶提取物、何首乌提取物、枸杞子提取物、大豆低聚肽、维生素 E、维生素 B6、葡萄糖酸锌、叶酸,珍

奥集团股份有限公司); 善有加牌浓缩磷脂软胶囊(主要原料:浓缩磷脂、大豆油、明胶、甘油、水,仙乐健康科技股份有限公司); 川奇牌纤可迁口服液(主要原料:水苏糖、葡萄糖酸锌、葡萄糖酸亚铁、维生素 B1、硒蛋白、葡萄糖酸钙、甜菊糖、柠檬酸、香精,南昌川奇保健品有限公司)。

硝酸(65.0~68.0%,V:V),下文同、30%过氧化氢(优级纯,国药集团化学试剂有限公司); 超纯水,电阻率 18.2 MΩ·cm。

标准溶液:铝(Al)为 1000 mg/L,购于国家有色金属及电子材料分析测试中心。

2.3 仪器条件

调节波长到 257.4 nm; 灯电流 10 mA; 干燥温度 85~120 °C, 30 s; 灰化温度 1000 °C, 持续 20 s; 原子化温度 2750 °C, 持续 4 s; 内气流量 0.3 L/min, 进样量 20 μL, 原子化时停气。

2.4 实验方法

2.4.1 样品前处理

精密吸取混匀后样品 1.00 g, 置于微波消解罐中, 加入 5.0 mL 硝酸、2.0 mL 30%过氧化氢, 盖上内罐盖, 然后旋紧外盖放入微波消解仪中, 设定消解条件, 消解后, 冷却至室温, 于赶酸器上赶酸至近干, 待降至室温后, 用少许水洗涤消解罐 4 次, 洗液合并于 25 mL 容量瓶中, 用水定容至刻度, 混匀备用, 同时做试剂空白试验。

2.4.2 标准曲线

铝标准中间液(100 mg/L): 准确吸取 1.00 mL 铝标准溶液(1000 mg/L)于 10 mL 容量瓶中, 加 5%硝酸溶液定容至刻度, 混匀。

铝标准使用液(1.00 mg/L): 准确吸取 1.00 mL 铝标准中间液(100 mg/L)于 100 mL 容量瓶中, 用 5%硝酸溶液定容至刻度, 混匀。

铝标准系列溶液: 分别吸取铝标准使用液 0、3.0、5.0、10.0、15.0、20.0、50.0 mL 于 100 mL 容量瓶中, 加 1%硝酸溶液至刻度, 混匀。此铝标准系列溶液的质量浓度分别为 0、30.0、50.0、100.0、150.0、200.0、500.0 μg/L。按所选仪器工作条件测定吸光强度, 并绘制工作曲线。

3 结果与分析

3.1 样品消解分析

本文选取样品时, 考虑到保健食品的复杂性。分别选取了液体样品、固体样品(包括茶剂、片剂和硬胶囊剂)以及软胶囊等样品。

液体样品由于其基质简单, 所以按正常样品处理即可。但是如果液体样品为含有大量乙醇的保健食品样品, 其前处理时和硝酸反应剧烈, 产生大量浓烟。因此在处理保健食品样品时, 需要先把乙醇挥干或先进行预消解后按

正常方式消解。

固体保健食品基质中除茶剂以外, 片剂和硬胶囊剂会添加二氧化钛、滑石粉等不易消解物质。但由于其不会吸附铝离子, 故离心后取上层清液上机进样即可。

软胶囊内容物中辅料多为可食用大豆油, 玉米油, 浓缩软磷脂等高分子有机化合物, 或甘油、异丙醇等小分子有机物化合物。有机会物质含量高, 消解时会产生大量气体和热量, 直接放入微波消解罐中消解易爆管。故消解软胶囊时需要预消解并延长消解时间。

3.2 微波消解条件的选择

微波消解溶剂首选硝酸和高氯酸, 但是由于保健食品中含有大量的中药材成分, 遇到热浓的高氯酸易发生爆炸等危险, 所以消解溶剂选择硝酸。单独使用硝酸消解, 样品消解液颜色较深, 尤其是含有脂肪或有机物较多时, 硝酸用量变大并且不容易消解彻底。

本文经实验确定, 采用 5 mL 硝酸和 2 mL 30%过氧化氢时, 对于保健食品消解较好, 消解后的溶液澄清, 提高了消解效率。因此本实验采用硝酸-过氧化氢双溶剂, 作为样品消解溶液。

微波消解系统的最佳消解条件见表 1。

表 1 微波消解设定参数
Table 1 Time-temperature program of microwave digestion

步骤	功率/W	温度/°C	升温时间/min	保持时间/min
1	1600	20~120	5	5
2	1600	120~160	5	8
3	1600	160~180	5	15

表 2 铝元素标准曲线
Table 2 Standard calibration curve of aluminum element

项目	1	2	3	4	5	6	7	线性方程	相关系数
浓度/($\mu\text{g/L}$)	0	30.0	50.0	100.0	150.0	200.0	500.0	$Y=0.001X+0.0291$	$r^2=0.998$
响应值	0.0097	0.0569	0.0783	0.1346	0.1728	0.2635	0.5003		

表 3 精密度实验结果(mg/kg)
Table 3 Experimental results of precision test (mg/kg)

样品类型	1	2	3	4	5	6	RSD/%
固体	23.8	23.1	22.8	22.6	23.6	23.4	2.01
液体	2.61	2.59	2.67	2.54	2.58	2.61	1.65
软胶囊	11.6	11.4	11.1	10.9	11.9	11.2	3.19

3.3 线性关系分析

铝元素线性范围和线性方程如表 2。相关系数 r^2 为 0.998, 即用该方法测定铝元素的含量, 在浓度 0~500 $\mu\text{g/L}$ 之间呈现良好的线性。

3.4 检出限与定量限

在所选仪器工作条件下实验, 制备 11 个空白样品, 依次进样检测。计算铝元素响应值的标准偏差, 以 3 倍标准偏差除以相应元素标准曲线的斜率, 得到检出限^[17]; 以 10 倍标准偏差除以相应元素标准曲线的斜率, 得到定量限; 计算出铝元素的方法检出限与定量限分别为 0.24、0.74 mg/kg。

3.5 方法精密度

以精密度考察方法的重复性, 对保健食品中铝元素进行精密度实验, 在相同条件下平行测定 6 批次样品, 计算测定结果的相对标准偏差(relative standard deviation, RSD), 精密度实验结果见表 3。结果表明 RSD 小于 3.20% ($n=6$), 说明此方法具有良好的重复性。

3.6 加标回收率

分别对保健食品样品进行测定值的 50%、100%和 150% 3 个高、中、低浓度的加标实验, 每个浓度重复 3 次 ($n=3$)。按照 2.4.1 中的方法对样品进行处理并测定, 计算回收率, 结果见表 4。结果表明, 回收率范围为 81.2%~98.7%, 符合测定要求。

3.7 市场样品分析

对市场上保健食品样品按照上述实验方法进行测定, 市场样品铝元素含量见表 5。结果显示保健食品中铝元素含量整体较低。不同基质的保健食品铝含量略显不同, 其中以茶叶为主要原料的保健食品铝含量较高, 建议有关部门把茶剂保健食品中铝元素含量作为重点监控项目。

表 4 加标回收率实验结果($n=3$)
Table 4 Experimental results of recovery rate test ($n=3$)

样品类型	低浓度回收率/%	中浓度回收率/%	高浓度回收率/%	RSD/%
固体	84.5	89.7	98.7	7.90
液体	81.2	87.5	96.8	8.87
软胶囊	83.6	88.9	97.3	7.68

表 5 市售保健品样品铝元素含量

Table 5 Aluminum content of health foods in the market

样品	结果/(mg/kg)
萃能牌蓝荷茶	32.0
联合邦利牌胶原蛋白片	25.7
珍奥核泰胶囊	17.9
川奇牌纤可迁口服液	2.6
善有加牌浓缩磷脂软胶囊	11.2

4 结论与讨论

建立了微波消解-原子吸收法测定保健食品中铝元素含量的方法,前处理方法为硝酸-过氧化氢双溶剂消解。该方法操作简便、灵敏度高、准确可靠,可以满足保健食品中铝元素检测工作的要求,为检测不同基质的保健食品中铝元素提供了技术支持。同时对市场样品进行检测分析,为保健食品中铝元素的风险监控提供了数据参考。

参考文献

- 肖培根,李连达,刘勇. 中药保健食品安全性评估系统的初步研究[J]. 中国中药杂志, 2005, 30(1): 9-11.
Xiao PG, Li LD, Liu Y. Preliminary study on the safety assessment system of traditional Chinese medicine health food [J]. China J Chin Materia Med, 2005, 30(1): 9-11.
- 荫士安,王茵. 试论保健食品的安全性[J]. 中华预防医学杂志, 2006, 40(2): 141-143.
Yin SA, Wang Y. Discussion on the safety of health food [J]. Chin J Prev Med, 2006, 40(2): 141-143.
- 叶永茂. 中国保健食品及其安全问题[J]. 药品评价, 2004, 1(3): 161-172.
Ye YM. Chinese health food and its safety issues [J]. Drug Eval, 2004, 1(3): 161-172.
- 宋磊,陈江南. 不同前处理方法对食品中铝含量测定的影响探究[J]. 现代食品, 2019, (11): 146-148.
Song L, Chen JN. Study on the influence of different pretreatment methods on the determination of aluminum in food [J]. Mod Food, 2019, (11): 146-148.
- 盛明纯. 铝对人体健康影响的研究进展综述[J]. 安徽预防医学杂志, 2006, (1): 46-48.
Sheng MC. A review of research progress on the effects of aluminum on human health [J]. Anhui J Prev Med, 2006, (1): 46-48.
- 史晓红,王红乐. 食品中铝含量测定方法研究[J]. 现代商贸工业, 2015, 36(16): 221-222.
Shi XH, Wang HL. Study on the determination method of aluminum content in food [J]. Mod Bus Trade Ind, 2015, 36(16): 221-222.
- GB 2760-2014 食品安全国家标准 食品添加剂使用标准[S].
GB 2760-2014 National food safety standards for use of food additives [S].
- 瞿发林,高西强,朱志国. 五种保健品口服液中铝含量分析[J]. 广东微量元素科学, 2003, 10(5): 43-46.
Zhai FL, Gao XQ, Zhu ZG. Analysis of aluminum content in five kinds of oral liquid health products [J]. Guangdong Trace Elem Sci, 2003, 10(5): 43-46.
- 赵二劳,郭青枝,张燕,等. 胶束增敏分光光度法测定沙棘叶中铝[J]. 中国卫生检验杂志, 2008, 18(3): 438-439.
Zhao EL, Guo QZ, Zhang Y, et al. Determination of aluminum in sea buckthorn leaves by micellar sensitization spectrophotometry [J]. Chin J Health Lab Technol, 2008, 18(3): 438-439.
- 祝晓艳,余江燕,刘涵. 宜宾地区市售 58 份非发酵豆制品中铝含量测定及结果分析[J]. 食品安全导刊, 2019, (18): 60-62.
Zhu XY, Yu JY, Liu H. Determination and analysis of aluminum content in 58 non-fermented soybean products marketed in Yibin area [J]. China Food Saf Magaz, 2019, (18): 60-62.
- 革丽亚,蒋江虹,梁高道,等. ICP-AES 法测定食品中铝含量的方法研究[J]. 光谱仪器与分析, 2006, (Z1): 198-201.
Ge LY, Jiang JH, Liang GD, et al. Study on the method of determination of aluminum content in food by ICP-AES [J]. Spectronic Instru Ana, 2006, (Z1): 198-201.
- 王红,张兰天. 食品中铝含量检测方法的研究[J]. 食品工业, 2012, (11): 191-194.
Wang H, Zhang LT. Study on the method of detecting aluminum content in food [J]. Food Ind, 2012, (11): 191-194.
- 张岩,吕品,李挥,等. 涂钼石墨管-石墨炉原子吸收法测定食品中铝含量[J]. 食品科学, 2008, 29(11): 498-500.
Zhang Y, Lv P, Li H, et al. Determination of aluminum in food by graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. Food Sci, 2008, 29(11): 498-500.
- 孙蕾. 基于分光光度法的食品中的铝含量测定方法分析[J]. 食品安全导刊, 2018, (6): 102.
Sun L. Analysis of determination method of aluminum content in food based on Spectrophotometry [J]. China Food Saf Magaz, 2018, (6): 102.
- 尹素娟,潘艺,杨文杰. 分光光度法和 ICP-AES 法对面制品中铝含量的测定效果比较[J]. 广东农业科学, 2008, (12): 137-139.
Yin SJ, Pan Y, Yang WJ. Comparison of the determination of aluminum

content in foods by spectrophotometry and ICP-AES [J]. Guangdong Agric Sci, 2008, (12): 137-139.

(责任编辑: 李磅礴)

[16] 李梦怡, 董喆, 费丽娜. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定保健食品中的 9 种元素[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(3): 104-110.
Li MY, Dong Z, Fei LN. The determination of 9 elements in health food by microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2016, 7(3): 104-110.

[17] GB/T 27415-2013 分析方法检出限和定量限的评估[S].
GB/T 27415-2013 Evaluation of analytical methods for detection limits and quantitation limits [S].

作者简介



姜 鑫, 硕士, 工程师, 主要研究方向为功能性食品研发与安全检测。
E-mail: 761082086@qq.com



“食品安全风险评估与风险监测”专题征稿函

食品安全风险评估与风险监测对保障人体健康有着重要的意义, 越来越得到国内外广泛关注。

鉴于此, 近期刊特别策划了“食品安全风险评估与风险监测”专题, 专题将围绕**(1)危害识别、(2)危害特征描述、(3)暴露评估、(4)风险特征描述、(5)区域性风险监测、(6)风险管理**等方面。或您认为本领域有意义的问题综述及研究论文均可, 专题计划在 **2020 年 6-7 月** 出版。

我们去年也组织过此专题, 于 6 月见刊, **专题共收录文章 65 篇, 独立出版整本期刊**, 是本期刊以学科为分类的最大专题, 影响较为深远。

鉴于您在该领域的成就, 学报主编国家食品安全风险评估中心吴永宁研究员及编辑部全体成员特别邀请有关食品领域研究人员为本专题撰写稿件, 以期进一步提升该专题的学术质量和影响力。综述及研究论文均可, 请在 **2020 年 04 月 30 日** 前通过网站或 E-mail 投稿。我们将快速处理并经审稿合格后优先发表。

同时烦请您帮忙在同事之间转发一下, 希望您能够推荐该领域的相关专家并提供电话和 E-mail。再次感谢您的关怀与支持!

投稿方式(注明专题**食品安全风险评估与风险监测**):

网站: www.chinafoodj.com(备注: 投稿请登录食品安全质量检测学报主页-作者登录-注册投稿-投稿选择“专题: **食品安全风险评估与风险监测**”)

邮箱投稿: E-mail: jfoodsqa@126.com(备注: **食品安全风险评估与风险监测**专题投稿)

《食品安全质量检测学报》编辑部