DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20250828003
引用格式: 戴璇, 张新, 胡小军, 等. 超声辅助酸提取-电感耦合等离子体质谱法快速测定农产品中 13 种金属元素含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2026, 17(3): 317–325.
DAI X, ZHANG X, HU XJ, *et al*. Rapid determination the content of 13 kinds of metallic elements in agricultural products by ultrasonic with acid for extraction-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2026, 17(3): 317–325. (in Chinese with English abstract).

超声辅助酸提取-电感耦合等离子体质谱法快速测定农产品中 13 种金属元素含量

戴 璇[1,2], 张 新[1,2], 胡小军[1,2], 唐文杰[1,2], 袁列江[1,2], 周兴旺[1,2], 向 俊[1,2,3*]

(1. 湖南省产商品质量检验研究院, 长沙 410007; 2. 食品安全监管与预警湖南省重点实验室, 长沙 410007; 3. 中南大学化学化工学院, 长沙 410083)

摘 要: 目的 建立超声辅助酸提取-电感耦合等离子体质谱法快速测定农产品中 13 种金属元素。**方法** 采用超声提取法, 以硝酸溶液为提取剂, 通过系统优化提取剂的浓度、超声时间和温度等关键参数, 运用电感耦合等离子体质谱法检测食用农产品中 13 种金属元素。**结果** 根据与采用 GB 5009.268—2025《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》方法测定的结果进行对比表明, 采用 20%硝酸溶液在 55 ℃下超声提取 20 min, 可有效提取农产品中钠、镁、钾、钙、镉、砷、铅、铜、锰、锌 10 种金属元素, 其提取率与 GB 5009.268—2025 中微波消解法结果相当(超声酸提取结果与 GB 5009.268—2025 中微波消解法结果之间的比值在 0.8~1.0 之间), 而对铝、铬、铁 3 种金属元素的提取效果较差。**结论** 本方法适用于农产品中多数金属元素的快速检测, 具有高效、节能、低污染的优点, 但不适用于铝、铬、铁的定量分析。

关键词: 超声提取; 金属元素; 农产品; 电感耦合等离子体质谱法

Rapid determination the content of 13 kinds of metallic elements in agricultural products by ultrasonic with acid for extraction-inductively coupled plasma mass spectrometry

DAI Xuan[1,2], ZHANG Xin[1,2], HU Xiao-Jun[1,2], TANG Wen-Jie[1,2], YUAN Lie-Jiang[1,2], ZHOU Xing-Wang[1,2], XIANG Jun[1,2,3*]

(1. *Hunan Provincial Institute of Product and Goods Quality Inspection*, *Changsha* 410007, *China*; 2. *Hunan Provincial Key Laboratory of Food Safety Monitoring and Early Warning*, *Changsha* 410007, *China*; 3. *College of Chemistry and Chemical Engineering*, *Central South University*, *Changsha* 410083, *China*)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the rapid determination of 13 kinds of metallic elements in agricultural products by ultrasonic-assisted acid extraction-inductively coupled plasma mass spectrometry. **Methods**

收稿日期: 2025-08-28
基金项目: 湖南省市场监督管理局科技计划项目(2023KJJH20); 湖南省重点研发计划项目(2024JK2159)
第一作者: 戴璇(1988—), 女, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全质量分析。E-mail: 258441206@qq.com
***通信作者:** 向俊(1984—), 女, 硕士, 正高级工程师, 主要研究方向为食品质量与安全。E-mail: 105224640@qq.com

The ultrasonic extraction method was adopted, with nitric acid solution as the extractant. By systematically optimizing key parameters such as the concentration of the extractant, ultrasonic time and temperature, inductively coupled plasma mass spectrometry was used to detect 13 kinds of metallic elements in edible agricultural products. **Results** Comparative analysis with GB 5009.268—2025 *National food safety standard-Determination of multiple elements in foods* showed that ultrasonic extraction with 20% nitric acid at 55 ℃ for 20 minutes effectively extracted ten heavy metallic elements, such as sodium, magnesium, potassium, calcium, cadmium, arsenic, lead, copper, manganese and zinc from agricultural products. The extraction efficiency was comparable to that of the GB 5009.268—2025 microwave digestion method (the ratio between the results of ultrasonic acid extraction and those of the GB 5009.268—2025 microwave digestion method was between 0.8 and 1.0). However, the extraction efficiencies for aluminum, chromium and iron were unsatisfactory. **Conclusion** This method is suitable for rapid detection of most heavy metallic elements in agricultural products, offering advantages such as high efficiency, energy savings and low pollution. Nevertheless, and it is not applicable for quantitative analysis of aluminum, chromium or iron.

KEY WORDS: ultrasonic extraction; metallic elements; agricultural products; inductively coupled plasma mass spectrometry

0 引 言

农产品作为食品源头，其质量安全关系到每个人的身体健康及生命安全。在我国工业经济发展的同时，农产品的养殖/种植过程不同程度地受到各种工业源、生活源污染物的污染[1–5]，导致农产品中的金属元素，尤其是重金属如铅、镉、铬、砷等，出现了不同程度的吸收和富集，最后进入人体，危害生命健康[6–10]。

目前，食用农产品中重金属的检测方法主要依据相关国家标准，例如 GB 5009.268—2025《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》、GB 5009.11—2024《食品安全国家标准 食品中总砷及无机砷的测定》等，主要采用电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)、原子荧光光谱法、石墨炉原子吸收光谱法等。除了国家标准 GB 5009.268—2025、GB 5009.11—2024 等方法之外，另外还有一些方法，如试纸法、生物传感器法、电化学方法等，虽然操作更便捷，但在选择性、灵敏度和准确度方面与仪器法相比还有一定的差距[11–15]。ICP-MS 是目前较成熟的金属元素分析技术，其分析速度快[16]、稳定性好、灵敏度高、选择性好，线性范围宽，精密度高，光谱干扰少，能实现多元素同时分析，极大缩短检测时间[17–20]。

样品的前处理也是金属元素分析过程中最重要的环节。常用的样品前处理方式主要有微波消解法、压力罐消解法、干法和湿法消解等，这些方法大多步骤烦琐、耗时很长(一般需 6~14 h)[21–22]、操作需高温高压环境、试剂消耗大且多使用浓硝酸、高氯酸等易制爆试剂，存在一定的安全隐患。本研究中采用的超声辅助酸提取法是一种利用超声波的辐射压力引起强烈空化、机械振动、击碎、扩散、乳化等多重效应来增大物质分子的运动频率[23–25]，从而破坏动植物的细胞膜，促使酸溶剂和细胞的相互扩散，进而显著加快分析成分的溶出速率，加速提取样品中有效成分的方法[26–27]。其与传统前处理方法相比，该方式能有效增强溶剂的穿透力，具有快速、低温、节约溶剂等特点[28]。鉴于此，已有研究团队利用该技术在不同的领域进行了研究。如赵刚等[29]通过 Plackett-Burman 设计和响应面筛选优化了超声提取贝类中铅的超声时间、温度、功率等条件，结合原子吸收光谱法测定贝类中铅的含量。周雷等[17]利用超声辅助酸提取结合 ICP-MS，建立了快速测定水产品中多种金属的分析方法，测得虾和贝中 7 种金属的回收率为 85.1%~107.8%，与国家标准 GB 5009.268—2016 测试结果相对偏差均在 10%以下；汪慧等[30]以常见的易受重金属污染的水产品为对象，分析了 3 种强酸(稀盐酸、稀硫酸和稀硝酸)对重金属铜、铅和镉的浸提效果。其结果表明，稀盐酸、稀硫酸和稀硝酸浸提的回收率分别为 69%~97%、97%~116%、98%~111%。但目前的研究考察的金属元素大多为铅、镉，覆盖面较窄，并且鲜少有文献综合性地考察超声辅助稀酸提取法对不同种类的食用农产品的金属元素提取研究。本研究利用超声辅助酸提取法结合 ICP-MS 检测技术，通过优化实验条件建立快速检测农产品中多种金属的分析方法，以期建立更高效、节能、低污染的检测方法。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

国家标准物质猪肝[GBW10051]、国家标准物质胡萝卜[GBW10047](中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所); 25 种元素混合标准溶液[钠(Na)、钾(K)、钙(Ca)、镁(Mg)(质量浓度 2000 mg/L)、铬(Cr)、镉(Cd)、砷(As)、铅(Pb)(质量浓度 5.00 mg/L)、铜(Cu)、锰(Mn)、锌(Zn)(质量浓度 50.0 mg/L)、铁(Fe)、铝(Al)(质量质量浓度 500 mg/L),

坛墨质检标准物质中心]; 内标溶液[铑(Rh)、钪(Sc)、铼(Re)、锗(Ge)(质量浓度 1000 μg/mL), 国家有色金属及电子材料分析测试中心]; 调谐液[锂(Li)、钇(Y)、铈(Ce)、铊(Tl)(质量浓度 100 μg/mL), 美国安捷伦公司]; 浓硝酸(优级纯, 德国默克公司)。

1.2　仪器与设备

7900 电感耦合等离子体质谱仪(美国安捷伦公司); MARS6 高压微波消解系统(美国 CEM 公司); Elix Essentinal 10+IQ7000 超纯水处理系统(美国 Millipore 公司); SB-800DTS 超声波清洗器(鼎泰科技有限公司); GM300 刀式混合研磨仪(德国莱驰公司); ME2002E 型电子分析天平(精度 0.1 mg, 瑞士梅特勒托利多公司); TG16-WS 台式高速离心机(中国湘仪仪器有限公司)。

1.3　实验方法

选取标准物质猪肝[GBW10051]、胡萝卜[GBW10047]进行方法优化实验。标准物质称取之前置于 60 ℃烘箱中 4 h。采用硝酸溶液作为提取剂以尽量降低多原子离子对 ICP-MS 的干扰。

1.3.1　超声提取

准确称取处理好的试样 0.1 g 于 10 mL 离心管中, 加入不同浓度的硝酸溶液 5 mL 后, 于适宜温度下的超声波装置中以 100%功率超声浸提一段时间。取出冷却后用超纯水定容至 10 mL, 于 8000 r/min 转速下离心 5 min, 移取清液过 0.45 μm 滤膜后上机测定。同时做试剂空白。

1.3.2　微波消解

准确称取处理好的试样 0.2 g 于消解管中, 加入 5 mL 浓硝酸, 加盖放置 1 h 后旋紧管盖, 进行消解, 消解程序见表 1。待消解管冷却后取出, 置于赶酸器上 100 ℃加热 30 min, 冷却至室温后用超纯水定容至 25 mL, 摇匀备用, 同时做试剂空白。

表 1　微波消解的工作程序
Table 1　Working program of microwave digestion

序号	升温时间/min	稳定时间/min	爬升温度/℃	仪器功率/W
1	5	5	120	1200
2	5	5	150	1600
3	5	30	190	1600

1.3.3　ICP-MS 参数

ICP-MS 的主要工作参数见表 2, 各金属元素的质量数及对应的内标元素见表 3。仪器点火前先用氦气吹扫碰撞反应池及雾化器 15 min, 启动点火后用 1%硝酸溶液清洗 10 min, 随后用 1 μg/L 调谐液溶液对仪器进行调谐, 通过后可建立序列开始分析。

表 2　ICP-MS 仪器的主要工作参数
Table 2　Main working parameters of ICP-MS instruments

参数	数值	参数	数值
射频功率/W	1550	样品提升速率/(r/s)	0.3
等离子体气流量/(L/min)	15	雾化器	同心雾化器
载气流量/(L/min)	0.8	采样锥/截取锥	铂锥
辅助气流量/(L/min)	0.8	采样深度/mm	8
氦气流量/(mL/min)	5	每峰测定点数	3
雾化室温度/℃	2		

表 3　同位素及内标元素的选择
Table 3　Selection of isotopes and internal standard elements

元素	质荷比	内标元素
Na	23	^{45}Sc
Mg	24	^{45}Sc
Al	27	^{45}Sc
K	39	^{45}Sc
Ca	43	^{45}Sc
Cr	52	^{45}Sc
Mn	55	^{45}Sc
Fe	56	^{45}Sc
Cu	63	^{72}Ge
Zn	66	^{72}Ge
As	75	^{72}Ge
Cd	111	^{103}Rh
Pb	208	^{185}Re

1.4　数据处理

本研究中的实验数据均使用 WPS Office Excel 2025 进行统计分析和处理, 其中采用 WPS Office Word 2025 制表, WPS Office Excel 2025 进行绘图。

2　结果与分析

2.1　超声提取条件优化

农产品中的金属元素主要是有机配合物、有机化合物及自由离子等[31]。在超声条件下, 样品中的有机物或还原性物质等能被硝酸消解破坏, 其中的待测元素能以离子或原子团的形式从样品中溶解出来转移到液体中。因此影响提取效果的因素主要分为提取剂浓度、超声温度和超声时间等方面。采用标准物质猪肝[GBW10051]、胡萝卜[GBW10047]进行超声提取条件优化实验, 以相对提取率(超声酸提取-ICP-MS 测定值与微波消解-ICP-MS 测定值之比)为指标, 考察不同提取条件对测定结果的影响。

2.1.1　提取剂浓度对相对提取率的影响

本研究考察了提取剂硝酸溶液浓度对 13 种元素的相对提取率的影响。固定超声时间为 30 min, 超声温度为

80 ℃, 分别采用不同浓度 0%、0.5%、1.0%、2.0%、5.0%、10.0%、20.0%、50.0%的硝酸溶液对试样进行提取。按照 1.3.1 方法操作, 考虑到酸浓度过大对 ICP-MS 仪器进样系统的损坏, 其中采用 10.0%、20.0%、50.0%硝酸溶液提取的样品在上机前分别用超纯水稀释至硝酸浓度低于 5%, 稀释倍数一并参与结果计算。提取后的溶液用 ICP-MS 进行测试。每组做 3 次平行实验, 取平均值。不同浓度的硝酸溶液对标准物质猪肝[GBW10051]、胡萝卜[GBW10047]中不同金属元素的提取结果见表 4 和表 5, 其对应的各元素的相对提取率如图 1 所示。

从对猪肝、胡萝卜标准物质的实验结果来看, 不同浓度的硝酸对不同金属元素的相对提取率存在明显差异。从图 1(A)的数据来看, 当硝酸浓度达到 20%时, 研究中的大部分元素如 Na、Mg、K、Ca、Cd、As、Pb、Cu、Mn、Zn、Fe 的相对提取率均能达到 0.8 以上, 有些元素甚至可达到 0.9~1.1。但也发现即使硝酸溶液浓度达到 50%时, Al 的相对提取率仍比较低, 只有 0.2 左右; 图 1(B)的数据来看, 当硝酸浓度达到 20%时, 除 Al、Cr、Fe 3 种元素以外的其他金属元素, 如 Na、Mg、K、Ca、Cd、As、Pb、Cu、Mn、Zn 的相对提取率能达到 0.8, 且部分元素如 K、Zn、As、Cd 的相对提取率达到 0.9 以上。而 Al、Cr、Fe 3 种元素即使提高硝酸浓度, 相对提取率也没有明显增加。综合这两种质控样品的结果分析发现, Al、Cr 的提取率一直较低, 可能是由于 Al 和 Cr 在食品中大多数以结合牢固的有机化合物形式存在, 仅仅超声配合稀硝酸提取达不到分析要求。

表 4 不同浓度的硝酸溶液对标准物质猪肝[GBW10051]中不同元素的提取结果(mg/kg)

Table 4 Extraction results of different elements in the standard material pig liver [GBW10051] using nitric acid solutions of varying concentrations (mg/kg)

元素名称	不同酸浓度下超声辅助酸提取法								微波消解法
	0%	0.5%	1.0%	2.0%	5.0%	10.0%	20.0%	50.0%	
Na	1480.015	1493.034	1486.474	1503.235	1487.344	1579.854	1650.314	1697.211	1630.344
Mg	382.231	597.278	602.223	600.147	596.035	639.178	622.321	627.078	630.278
Al	0.051	1.31	1.55	1.81	2.16	2.14	2.24	2.26	11.204
K	6516.311	6958.278	7230.229	7098.238	7073.781	6973.217	6905.124	7003.235	7000.174
Ca	68..114	143.234	140.854	140.234	140.474	139.321	138.117	137.124	140.227
Cr	0.005	0.038	0.040	0.043	0.046	0.052	0.117	0.134	0.180
Mn	3.304	8.267	8.375	8.714	9.255	9.404	9.567	9.084	9.804
Fe	77.213	404.447	463.234	483.781	493.214	485.035	482.442	478.234	519.178
Cu	2.921	36.941	51.321	51.823	53.247	52.007	52.605	47.171	52.012
Zn	18.031	205.074	206.032	207.417	212.231	214.227	209.208	211.232	211.201
As	0.911	0.895	0.927	0.925	0.956	1.187	1.222	1.265	1.304
Cd	0.761	0.955	0.955	0.967	0.965	0.97	0.993	1.011	1.001
Pb	0.005	0.098	0.101	0.099	0.105	0.106	0.107	0.117	0.110

表 5 不同浓度的硝酸溶液对标准物质胡萝卜[GBW10047]中不同元素的提取结果(mg/kg)

Table 5 Extraction results of different elements in the standard material carrot [GBW10047] using nitric acid solutions of varying concentrations (mg/kg)

元素名称	不同酸浓度下超声辅助酸提取法								微波消解法
	0%	0.5%	1.0%	2.0%	5.0%	10.0%	20.0%	50.0%	
Na	5394.113	5605.242	5643.267	5154.272	5273.134	5254.187	5404.266	6111.417	6500.231
Mg	631.328	797.314	795.287	729.236	748.478	746.465	739.712	839.456	886.234
Al	3.974	9.675	11.722	12.517	16.178	17.335	18.325	22.677	61.852
K	11240.135	11163.210	11125.217	10397.278	10613.236	10430.287	10598.268	10710.278	11000.445
Ca	903.366	2080.854	2130.564	2081.741	2139.645	2100.587	2049.647	2245.285	2450.054
Cr	0.125	0.244	0.269	0.286	0.275	0.273	0.453	0.466	0.900
Mn	5.764	8.478	8.524	8.831	9.447	9.205	9.351	10.232	11.112
Fe	35.078	61.324	66.524	64.874	74.564	76.712	84.025	85.458	138.332
Cu	2.524	3.067	3.145	3.034	3.402	3.376	3.374	3.527	3.935
Zn	7.362	9.473	10.555	10.747	10.965	11.385	11.215	11.265	11.205
As	0.094	0.090	0.092	0.092	0.092	0.092	0.094	0.094	0.099
Cd	0.010	0.029	0.030	0.027	0.032	0.030	0.031	0.030	0.032
Pb	0.036	0.162	0.253	0.275	0.296	0.303	0.359	0.401	0.420

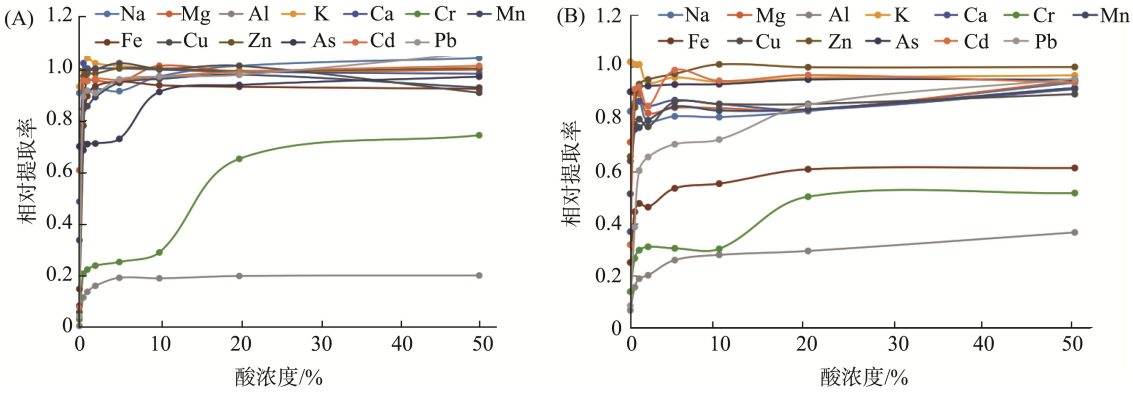


图 1　不同浓度的硝酸溶液对猪肝(A)、胡萝卜(B)中不同元素的相对提取率

Fig.1　Relative extraction efficiencies of different elements in pig liver (A) and carrot (B) at varying nitric acid concentration

考虑到多种元素同时测定的要求以及溶液酸度对仪器测定的影响, 本研究选择硝酸溶液的浓度为 20%。

2.1.2　超声时间对相对提取率的影响

选取 20%硝酸溶液作为提取液, 固定超声温度为 80 ℃, 分别设置超声时间为 0、1、2、5、10、20、30 min, 考察超声提取时间对实验的 13 种元素的相对提取率的影响。实验结果分别见表 6 和表 7, 其对应的各元素的相对提取率如图 2 所示。

表 6　不同超声时间对标准物质猪肝[GBW10051]中不同元素的提取结果(mg/kg)

Table 6　Extraction results of different elements from standard substance pig liver [GBW10051] using different ultrasound times (mg/kg)

元素名称	不同超声时间下超声辅助酸提取法							微波消解法
	0 min	1 min	2 min	5 min	10 min	20 min	30 min	
Na	825.751	1217.235	1332.447	1440.058	1573.145	1584.565	1567.412	1630.107
Mg	249.225	459.467	430.552	574.536	621.105	641.148	639.102	630.225
Al	0.724	1.288	1.424	1.575	2.606	2.555	2.674	11.204
K	4044.212	5722.242	5314.103	5898.457	7091.120	7074.127	7157.122	7000.774
Ca	72.325	117.366	132.852	140.125	140.231	139.278	137.213	140.785
Cr	0.050	0.051	0.054	0.069	0.116	0.122	0.135	0.180
Mn	4.571	7.594	8.025	8.187	9.695	9.644	9.865	9.804
Fe	41.123	103.447	141.205	184.345	302.478	304.335	317.852	519.107
Cu	27.812	44.947	48.054	48.165	51.685	52.005	52.245	52.052
Zn	92.213	189.745	203.235	204.212	212.751	211.125	213.123	211.245
As	0.382	0.674	0.718	0.788	1.172	1.211	1.235	1.305
Cd	0.506	0.82	0.835	0.857	0.921	0.925	0.961	1.007
Pb	0.042	0.085	0.089	0.097	0.102	0.108	0.108	0.110

表 7　不同超声时间对标准物质胡萝卜[GBW10047]中不同元素的提取结果(mg/kg)

Table 7　Extraction results of different elements from standard substance carrot [GBW10047] using different ultrasound times (mg/kg)

元素名称	不同超声时间下超声辅助酸提取法							微波消解法
	0 min	1 min	2 min	5 min	10 min	20 min	30 min	
Na	2555.415	4178.742	4237.233	4312.451	5537.202	5790.447	5843.205	6500.135
Mg	299.445	526.235	526.721	543.234	766.447	801.534	807.336	886.784
Al	2.715	5.978	6.235	7.405	11.044	14.745	14.905	61.874
K	5280.336	8203.008	8231.148	8306.456	10373.423	10655.742	10752.126	11000.457
Ca	798.321	1500.087	1631.058	1673.024	2029.087	2036.155	2048.225	2450.035
Cr	0.050	0.114	0.141	0.165	0.242	0.217	0.348	0.900
Mn	3.452	7.544	7.355	7.978	9.325	9.705	9.865	11.145
Fe	15.431	41.644	45.408	48.778	67.112	71.535	73.544	138.204
Cu	1.237	2.435	2.705	2.764	3.442	3.663	3.675	3.937
Zn	3.505	6.344	7.523	8.778	8.952	9.208	9.555	11.241
As	0.024	0.045	0.048	0.052	0.077	0.088	0.090	0.099
Cd	0.011	0.020	0.022	0.024	0.029	0.031	0.031	0.032
Pb	0.194	0.281	0.341	0.372	0.414	0.419	0.411	0.420

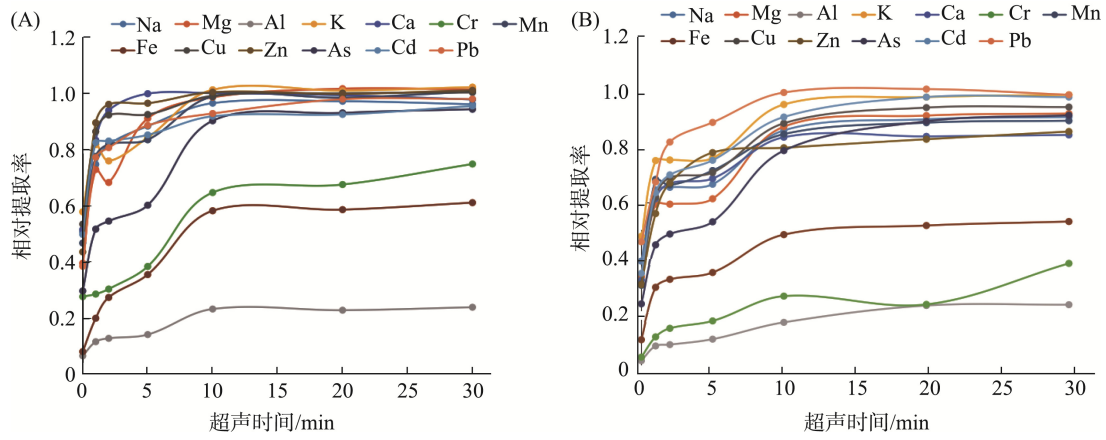


图 2 不同超声时间对猪肝(A)、胡萝卜(B)中元素的相对提取率

Fig.2 Relative extraction efficiencies of different elements in pig liver (A) and carrot (B) at varying ultrasonic time

由结果可知，随着超声时间的延长，各类金属元素的提取率均有不同程度的增加，除了 Al、Cr、Fe 3 种金属元素之外，其他的金属元素的相对提取率在提取时间 10 min 时均能达到 0.8 以上，而 Al、Cr、Fe 在超声 30 min 时仍不理想，虽然 Cr 的相对提取率有适量的增加，但仍比较低。综合考虑多种元素同时测定以及提高实验效率的考量，最后确定超声时间为 20 min。

2.1.3 超声温度对相对提取率的影响

选取 20%硝酸溶液作为提取液，固定超声时间为 20 min，分别设置超声温度为室温(约 25 ℃)、35、45、55、65、75 ℃，考察超声温度对多种元素相对提取率的影响，实验结果分别见表 8 和表 9，其对应的各元素的相对提取率如图 3 所示。结果表明，随着超声提取的温度升高，元素的相对提取率呈现出先明显增大，继后保持稳定的过程。其中在 55 ℃下，除 Al、Cr、Fe 元素外，其他几种元素的相对提取率均能达到 0.8 以上。因此本研究选择超声温度为 55 ℃。

2.2 超声辅助酸提取法与微波消解法的比较

分别用优化的超声提取方法和 GB 5009.268—2025 中微波消解法处理市售的花甲、梭子蟹、芋头和生姜样品。将花甲、梭子蟹去掉壳等不可食部分，芋头、生姜去皮洗净晾干，分别进行混匀后用优化的超声提取方法和微波消解法消解样品，采用 ICP-MS 测定其中的 13 种金属元素，结果见表 10。

表 8 不同超声温度对标准物质猪肝[GBW10051]中不同元素的提取结果(mg/kg)

Table 8 Extraction results of different elements from standard substance pig liver [GBW10051] using different ultrasound temperatures (mg/kg)

元素名称	不同超声温度下超声辅助酸提取法						微波消解法
	25 ℃	35 ℃	45 ℃	55 ℃	65 ℃	75 ℃	
Na	1129.314	1304.087	1323.445	1389.457	1453.228	1506.231	1630.107
Mg	405.367	482.045	518.078	542.557	579.324	589.045	630.785
Al	1.215	1.323	1.854	2.458	2.263	2.687	11.285
K	4791.102	5408.047	5727.635	5819.527	6184.547	6436.447	7000.657
Ca	99.857	121.654	127.897	131.455	131.057	134.654	140.447
Cr	0.053	0.062	0.074	0.094	0.099	0.120	0.180
Mn	7.027	7.425	8.092	8.524	8.825	9.346	9.804
Fe	47.087	72.645	111.278	141.664	235.457	252.520	519.851
Cu	33.845	42.722	44.947	44.265	45.185	47.145	52.012
Zn	137.354	169.877	179.564	186.125	194.336	196.458	211.445
As	0.674	0.868	1.036	1.094	1.192	1.182	1.307
Cd	0.746	0.904	1.008	0.966	0.965	1.045	1.003
Pb	0.083	0.089	0.092	0.105	0.107	0.108	0.110

表 9　不同超声温度对标准物质胡萝卜[GBW10047]中不同元素的提取结果(mg/kg)

Table 9　Extraction results of different elements from standard substance carrot [GBW10047] using different ultrasound temperatures (mg/kg)

元素名称	不同超声温度下超声辅助酸提取法						微波消解法
	25 ℃	35 ℃	45 ℃	55 ℃	65 ℃	75 ℃	
Na	4206.334	4312.785	5149.457	5571.558	5746.025	5901.345	6500.448
Mg	529.645	601.347	682.256	772.547	786.204	827.034	886.748
Al	7.245	8.325	9.803	7.678	15.122	17.104	61.855
K	7776.344	8268.554	9266.210	9395.211	9963.277	10067.854	11000.454
Ca	1640.113	1913.781	2205.235	2259.203	2258.441	2246.270	2450.417
Cr	0.310	0.303	0.318	0.355	0.371	0.414	0.900
Mn	8.061	8.905	10.278	10.454	10.422	10.701	11.178
Fe	38.102	39.200	45.103	46.117	50.315	63.875	138.122
Cu	3.264	3.272	3.411	3.664	3.732	3.912	3.932
Zn	8.108	8.764	9.920	10.445	10.611	11.645	11.253
As	0.059	0.073	0.084	0.093	0.094	0.093	0.099
Cd	0.022	0.023	0.030	0.030	0.030	0.032	0.032
Pb	0.296	0.315	0.328	0.380	0.398	0.392	0.420

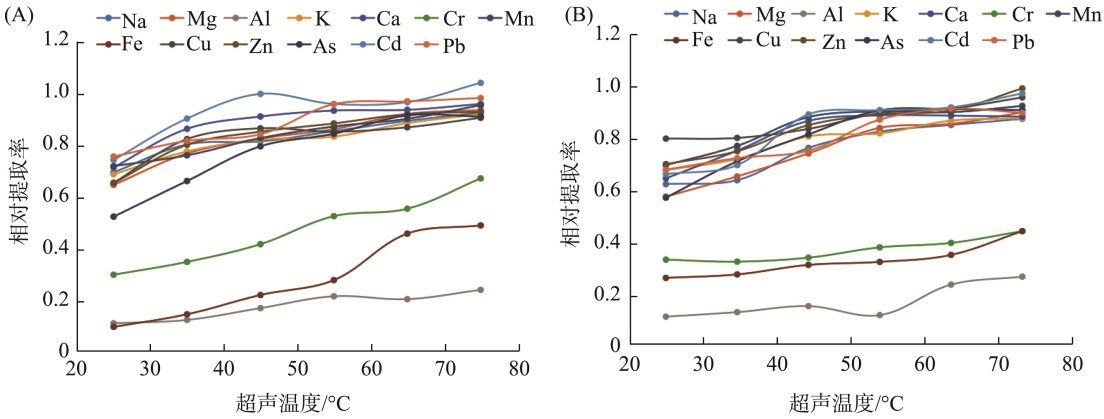


图 3　不同超声温度对猪肝(A)、胡萝卜(B)中元素的相对提取率

Fig.3　Relative extraction efficiencies of different elements in pig liver (A) and carrot (B) at varying ultrasonic temperature

表 10　超声辅助酸提取法和微波消解法的实验结果

Table 10　Results of ultrasonic extraction and microwave digestion

元素	花甲			梭子蟹			芋头			生姜		
	超声辅助酸提取法/(mg/kg)	微波消解法/(mg/kg)	相对标准偏差/%	超声辅助酸提取法/(mg/kg)	微波消解法/(mg/kg)	相对标准偏差/%	超声辅助酸提取法/(mg/kg)	微波消解法/(mg/kg)	相对标准偏差/%	超声辅助酸提取法/(mg/kg)	微波消解法/(mg/kg)	相对标准偏差/%
Na	2811.003	2890.014	1.4	1929.031	2014.012	2.2	44.111	45.321	1.3	25.805	26.223	0.8
Mg	611.017	630.020	1.5	234.031	258.085	4.9	14.4.023	15.602	4.0	179.011	185.211	1.6
Al	14.312	46.522	53.0	0.583	2.161	57.5	0.003	0.233	97.5	0.198	0.532	45.8
K	1989.121	2008.007	0.5	1996.235	2005.245	0.2	187.124	195.175	2.1	1201.228	1289.231	3.5
Ca	714.445	721.465	0.5	1512.414	1527.432	0.5	80.105	85.631	3.3	64.622	65.721	0.8
Cr	0.117	0.120	1.3	0.034	0.064	61.2	0.006	0.006	0	0.006	0.006	0
Mn	2.691	2.661	0.6	2.172	2.391	4.8	14.652	15.152	1.7	55.212	52.622	2.4
Fe	36.105	87.301	41.5	42.912	50.513	8.1	4.204	6.064	18.1	2.191	3.651	25.0
Cu	0.920	0.932	0.6	11.320	12.031	3.0	2.111	2.271	3.6	0.686	0.666	1.5
Zn	11.121	11.121	0	25.551	23.352	4.5	13.816	14.117	1.1	3.282	3.492	3.1
As	2.763	2.863	1.8	0.840	0.869	1.7	0.006	0.006	0	0.005	0.005	0
Cd	0.216	0.219	0.7	0.163	0.169	1.8	0.101	0.104	1.5	0.022	0.021	4.6
Pb	0.152	0.155	1.0	0.011	0.013	16.7	0.040	0.040	0	0.066	0.066	0

本研究选取 4 类农产品(花甲、梭子蟹、芋头、生姜), 采用本研究优化后的超声辅助酸提取法的实验结果与采用国家标准 GB 5009.268—2025 中微波消解法的实验结果进行对比。从表 10 可以看出, Na、Mg、K、Ca、Cd、As、Pb、Cu、Mn、Zn 这几种元素的相对标准偏差均小于 10%, 采用超声辅助酸提取法能较好地提取出 Na、Mg、K、Ca、Cd、As、Pb、Cu、Mn、Zn 这些元素。而 Al 的相对标准偏差均大于 50%, 说明用超声辅助酸提取的方式不能较好地提取出农产品(花甲、梭子蟹、芋头、生姜)中的 Al。同时 Cr 和 Fe 的相对标准偏差在不同的产品中呈现较大的差异。

3 结 论

通过研究发现, 利用超声辅助酸提取部分农产品(花甲、梭子蟹、芋头、生姜)中多种金属元素具有明显的效果, 考察的 13 种金属元素中除了 Al、Cr、Fe 之外, Na、Mg、K、Ca、Cd、As、Pb、Cu、Mn、Zn 这 10 种金属元素采用优化的超声辅助酸提取法通过 20%硝酸溶液在 55 ℃下超声提取 20 min 可获得较好的提取效果, 能快速、安全、高效地对部分农产品(花甲、梭子蟹、芋头、生姜)中金属元素进行分析测试。但准确测定其中 Al、Cr、Fe 的含量, 则仍需要采用 GB 5009.268—2025 或其他消解方式, 单纯利用超声辅助酸提取不能达到满意的提取效果。

参考文献

[1] 欧爱芬, 张挺, 梁兰兰, 等. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)测定畜禽肉中 9 种重金属元素含量[J]. 食品工业科技, 2021, 42(7): 282–288.
OU AIF, ZHANG T, LIANG LL, *et al*. Determination of nine heavy metal elements in livestock and poultry meat by ICP-MS [J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(7): 282–288.

[2] 伍燕湘, 周明慧, 张洁琼, 等. 稀酸提取-ICP-MS 法快速测定大米中锰、铜、锌、铅、镉、铷、锶的含量[J]. 中国粮油学报, 2019, 34(2): 112–117.
WU YX, ZHOU MH, ZHANG JQ, *et al*. Rapid detection of Cd, Mn, Pb, Zn, Cu, Rb and Sr in rice using diluted acid extraction method by ICP-MS method [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2019, 34(2): 112–117.

[3] 王志强. 农产品及其产地环境中重金属快速检测关键技术研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2014.
WANG ZQ. Key technologies for rapid detection of heavy metals in farmland environment and agricultural products [D]. Beijing: China Agricultural University, 2014.

[4] WANG C, LI C, YAN CA, *et al*. Refining health risk assessment of heavy metals in vegetables from high geochemical background areas: Role of bioaccessibility and cytotoxicity [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2022, 159: 345–353.

[5] WANG Y, LI Y, YANG S, *et al*. Source apportionment of soil heavy metals: A new quantitative framework coupling receptor model and stable isotopic ratios [J]. Environmental Pollution, 2022, 314: 120291.

[6] KHAN K, MOHSIN A, SHARIF HMA, *et al*. Heavy metal pollution in the soil of a riverine basin: Distribution, source, and potential hazards [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2022, 194(9): 618.

[7] ZHAO FJ, MA Y, ZHU YG, *et al*. Soil contamination in China: Current status and mitigation strategies [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(2): 750–759.

[8] RINKLEBE J, SHAHEEN SM, FROHNE T. Amendment of biochar reduces the availability of heavy metals in contaminated soils [J]. Journal of Environmental Quality, 2016, 45(1): 26–36.

[9] ZHANG Z, GUO H, LIU S, *et al*. Mechanisms of groundwater arsenic variations induced by extraction in the western Hetao Basin, Inner Mongolia, China [J]. Journal of Hydrology, 2020, 583: 124599.

[10] LI Z, MA Z, VAN DTJ, *et al*. Heavy metal pollution in soils and food crops around mining areas: A global meta-analysis [J]. Science of the Total Environment, 2023, 858: 159849.

[11] 张宏康, 王中瑗, 蔡斯斯. ICP-MS 测定食品及相关产品中重金属等元素的研究进展[J]. 食品研究与开发, 2016, 37(17): 195–200.
ZHANG HK, WANG ZY, CAI SS. Research progress on determination of heavy metals and other elements in food and related products by ICP-MS [J]. Food Research and Development, 2016, 37(17): 195–200.

[12] 陈晓敏, 蔡展帆, 章锦涵, 等. 食品安全标准中电感耦合等离子体质谱技术在食品检验中的应用进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 12(9): 2887–2893.
CHEN XM, CAI ZF, ZHANG JH, *et al*. Application progress of inductively coupled plasma mass spectrometry in food safety standards [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2018, 12(9): 2887–2893.

[13] 朱有涛, 张遐, 邵梅, 等. 微波消解 ICP-MS 法检测肉制品中的铅、铬、镉、铝、锰、锡[J]. 食品研究与开发, 2018, 39(14): 172–176.
ZHU YT, ZHANG X, SHAO M, *et al*. Detection of lead, chromium, cadmium, aluminum, manganese, and tin in meat products by microwave digestion-ICP-MS [J]. Food Research and Development, 2018, 39(14): 172–176.

[14] 王楠, 庞艳华, 孙瑶, 等. 碰撞反应池-电感耦合等离子体质谱法检测海藻食品中重金属[J]. 食品安全质量检测学报, 2015, 6(1): 48–53.
WANG N, PANG YH, SUN Y, *et al*. Determination of heavy metals in seaweed food by inductively coupled plasma-mass spectrometry with octopole reaction system [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2015, 6(1): 48–53.

[15] KOSANOVIC M, ADEM A, JOKANOVIC M, *et al*. Simultaneous determination of cadmium, mercury, lead, arsenic, copper, and zinc in Human breast milk by ICP-MS/microwave digestion [J]. Analytical Letters, 2008, 41(3): 406–416.

[16] 赖志坚, 陈秋玲, 刘国伟, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定不同产地莲子心中 19 种金属元素及其主成分分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(4): 185–193.
LAI ZJ, CHEN QL, LIU GW, *et al*. Determination and principal component analysis on 19 kinds of metal elements in *Nelumbo nucifere* Gaertn. from different origins by inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(4): 185–193.

[17] 周雷, 罗勇, 黄朝耿, 等. 超声辅助酸提取-ICP-MS 快速测定水产品中多种重金属[J]. 食品科技, 2020, 45(8): 292–297.
ZHOU L, LUO Y, HUANG CG, *et al*. Rapid detection of multi-elements in aquatic products using ultrasonic-assisted acid extraction by ICP-MS method [J]. Food Science and Technology, 2020, 45(8): 292–297.

[18] 倪明龙, 邱志超, 李银花, 等. 基于微波消解-电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定深海鱼肌肉中 12 种元素[J]. 食品工业科技, 2020, 41(9): 244–249.
NI ML, QIU ZC, LI YH, *et al*. Determination of 12 kinds of elements in deep-sea fish muscles by ICP-MS after pretreatment of microwave digestion [J]. Science and Technology of Food Industry, 2020, 41(9): 244–249.

[19] 赵明明, 易荣楠, 杨远. 微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定淡水产品中 11 种金属元素[J]. 中国无机分析化学, 2021, 11(6): 41–45.
ZHAO MM, YI RN, YANG Y. Determination of 11 kinds of metal elements in freshwater aquatic products by inductively coupled plasma mass spectrometry with microwave digestion [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(6): 41–45.

[20] 戴璇, 唐文杰, 周颖, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定蔬菜中 8 种重金属元素[J]. 中国无机分析化学, 2024, 14(2024081900): 1220–1226.
DAI X, TANG WJ, ZHOU Y, *et al*. Determination of 8 kinds of heavy metal elements in vegetables by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) with microwave digestion [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2024, 14(2024081900): 1220–1226.

[21] KAZI TG, JAMALI MK, ARAIN MB, *et al*. Evaluation of an ultrasonic acid digestion procedure for total heavy metals determination in environmental and biological samples [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 161(2/3): 1391–1398.

[22] 李胜, 李锦才, 陈晓燕, 等. 盐酸超声提取-高分辨电感耦合等离子体质谱法测定食用植物油中 11 种微量金属元素[J]. 理化检验-化学分册, 2024, 60(7): 718–724.
LI S, LI JC, CHEN XY, *et al*. Determination of 11 kinds of trace metal elements in edible vegetable oils by hydrochloric acid ultrasonic extraction-high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2024, 60(7): 718–724.

[23] 郭孝武, 冯岳松. 超声提取分离[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
GUO XW, FENG YS. Ultrasonic extraction and separation [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008.

[24] 顾佳丽, 赵刚, 马占玲. 超声波提取-原子吸收光谱法测定谷物中镉、铜、铅和锌的含量[J]. 食品科学, 2013, 34(8): 168–171.
GU JL, ZHAO G, MA ZL. Determination of cadmium, copper, lead, and zinc in cereals by ultrasonic extraction-atomic absorption spectrometry [J]. Food Science, 2013, 34(8): 168–171.

[25] 林起辉, 李俊玉, 林妮, 等. 超声波提取-电感耦合等离子体质谱法直接测定婴幼儿配方乳粉中的硒[J]. 中国口岸科学技术, 2021, 3(12): 45–50.
LIN QH, LI JY, LIN N, *et al*. Research on artificial intelligence applications in medical diagnosis [J]. Journal of Advanced Technology, 2021, 3(12): 45–50.

[26] 余修亮, 朱志平, 李佳桥, 等. 莲子壳原花青素超声提取工艺优化及其抗氧化活性[J]. 中国食品学报, 2018, 18(12): 99–109.
YU XL, ZHU ZP, LI JQ, *et al*. Optimization of ultrasonic extraction process and antioxidant activity of proanthocyanidins from lotus shell [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2018, 18(12): 99–109.

[27] 胡卫成, 王新风, 沈婷, 等. 响应面试验优化莲蓬壳总黄酮超声提取条件及其抗氧化活性[J]. 食品科学, 2015, 36(24): 51–56.
HU WC, WANG XF, SHEN T, *et al*. Optimization of ultrasonic extraction conditions for total flavonoids from lotus seedpod shells using response surface methodology and its antioxidant activity [J]. Food Science, 2015, 36(24): 51–56.

[28] 廖维良, 赵美顺, 杨红. 超声波辅助提取技术研究进展[J]. 广东药学院学报, 2012, 28(3): 347–350.
LIAO WL, ZHAO MS, YAGN H. Research progress on ultrasonic-assisted extraction technology [J]. Journal of Guangdong Pharmaceutical University, 2012, 28(3): 347–350.

[29] 赵刚, 卢虹竹, 伊鲁东, 等. 响应面优化超声提取-原子吸收光谱法测定贝类中铅的含量[J]. 食品工业科技, 2017, 38(11): 195–199.
ZHAO G, LU HZ, YI LD, *et al*. Determination of lead content in shellfish by ultrasonic extraction-atomic absorption spectrometry optimized by response surface methodology [J]. Food Industry Science and Technology, 2017, 38(11): 195–199.

[30] 汪慧, 江涛, 唐勇, 等. 稀酸浸提水产品中重金属铜、铅和镉[J]. 食品科学, 2014, 35(12): 88–92.
WANG H, JIANG T, TANG Y, *et al*. Extraction of heavy metals copper, lead, and cadmium from aquatic products using dilute acids [J]. Food Science, 2014, 35(12): 88–92.

[31] 李彭, 邵志颖, 裴斐, 等. 食用油中重金属检测的前处理技术研究进展[J]. 分析试验室, 2018, 37(12): 1472–1477.
LI P, SHAO ZY, PEI F, *et al*. Progress in pretreatment techniques for heavy metal detection in edible oils [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2018, 37(12): 1472–1477.

(责任编辑: 冯东慧　韩晓红)