

## 原子吸收法测定葡萄酒中铅、镉、铜

孙艳<sup>1,2</sup>, 李巍<sup>1,2</sup>, 岳佳音<sup>1,2</sup>, 刘艺姝<sup>1</sup>, 赵余庆<sup>1,2\*</sup>

1. 沈阳药科大学 中药学院, 辽宁 沈阳 110016

2. 沈阳药科大学 基于靶点的药物设计与研究教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110016

**摘要:** 目的 分析葡萄酒中金属元素的水平。方法 以3大产品牌(张裕、王朝、长城)的26种葡萄酒为样品,经微波消解后,采用原子吸收光谱法测量了其中铅(Pb)、镉(Cd)、铜(Cu)3种重金属元素的量。结果 对于所测元素,标准曲线的相关系数均为 $r > 0.9995$ , Pb的检测限为0.006mg/L, Cd的检测限为0.029  $\mu\text{g/L}$ , Cu的检测限为0.014 mg/L,各元素RSD均在0~9%之间,加样回收率91.78%~109.8%。26种葡萄酒中Pb、Cd、Cu3种元素的平均质量浓度分别为35.357  $\mu\text{g/L}$ 、3.974  $\mu\text{g/L}$ 、0.684 mg/L。结论 该方法快速准确、灵敏度高,操作简单,分析速度快,为这3种元素在葡萄酒中的含量测定提供参考。26种葡萄酒样品中3种重金属元素的量均未超标。

**关键词:** 微波消解; 原子吸收光谱法; 葡萄酒; 重金属

中图分类号: R917 文献标志码: A 文章编号: 1674-6376(2014)06-0522-04

DOI: 10.7501/j.issn.1674-6376.2014.06.010

## Measurement of Pb, Cd, and Cu in wines by atomic absorption spectrophotometry

SUN Yan<sup>1</sup>, LI Wei<sup>1</sup>, YUE Jia-yin<sup>1</sup>, LIU Yi-shu<sup>1</sup>, ZHAO Yu-qing<sup>1,2</sup>

1. School of Traditional Chinese Materia Medica, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China

2. Key Laboratory of Structure-Based Drug Design & Discovery, Ministry of Education, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China

**Abstract: Objective** People all know that drinking wine has benefit for our health. With the frequent food safety incidents the quality and safety of wine have attracted a lot of attention. The levels of metal elements in wine can affect the body's immune function, metabolism, and so on. **Methods** This paper collected 26 kinds of China wine from three local brands including Zhang Yu, Dynasty, and Great Wall wines. A method for the determination of heavy metal (Pb, Cd, and Cu) in them by atomic absorption spectrometers (AAS) with microwave digestion was developed. **Results** For all of the analyzed elements, the correlative coefficient of the calibration curves was over 0.9995. The detection limit of lead was 0.006 mg/L, the detection limit of copper was 0.014 mg/L and the detection limit of cadmium was 0.029  $\mu\text{g/L}$ . The precision RSD was in the range of 0—9%. The recovery rate of detected elements was between 91.78% and 109.8%. **Conclusion** The analytical method is quick-acquired, accurate, and highly sensitive. The content of the three kinds of heavy metal elements in all wine samples do not exceed the standard, which guarantees the quality and the character of wine.

**Keywords:** microwave digestion; atomic absorption spectrometers; wine; heavy metal

近些年来,越来越多的人已认识到,葡萄酒是一种国际时尚的健康饮品,适量饮用有利于健康和长寿。同时,由于葡萄酒有着显著的商业价值和社会价值,也越来越受到人们的关注。葡萄酒中含有微量的金属元素,少量存在对人体有益处。如铜是人体内多种酶的重要成分,铜对于神经系统和骨骼

的发育都是十分必要的。但当葡萄酒中金属元素含量过高时,一方面会影响酒的质量和稳定性,使酒的质量下降,稳定性降低,如当铜质量浓度高于1 mg/L时,酒体可能会出现铜性混浊,影响酵母的活动并降低葡萄酒的质量;另一方面当金属元素在人体内蓄积到一定量时也会引起机体的免疫系统障

收稿日期: 2014-05-26

基金项目: 辽宁省博士启动基金(20111135); 辽宁省“大学生创新训练计划”项目(201210163026); 沈阳市科技计划项目(F11-153-9-00)

作者简介: 孙艳(1976—),女,博士,研究方向食品药理学、中药及保健食品检测。

\*通信作者 赵余庆 Tel: (024) 23986521 E-mail: zyq4885@126.com

碍和多种功能损害, 对人体的健康造成威胁<sup>[1]</sup>。如铅对人体各系统如神经系统、血液系统、消化系统、泌尿系统和心血管系统等均可产生危害。镉会对呼吸道产生刺激, 易积存于人体肝或肾脏内, 对脏器损害严重, 还可导致骨质的疏松和软化等<sup>[2-9]</sup>。因此, 准确测定葡萄酒中金属元素的含量, 对控制葡萄酒的品质, 保障人体健康起到关键的作用。

本课题组曾利用 HPLC 法对 25 种国产干红葡萄酒中的 7 种活性成分进行了测定<sup>[10]</sup>, 本文利用微波消解 (microwave digestion) 法进行样品前处理, 采用原子吸收光谱法对 3 大国产品牌 (张裕、王朝、长城) 的 26 种葡萄酒中铅 (Pb)、镉 (Cd)、铜 (Cu) 3 种元素含量进行检测分析。由于我国 2008 年 1 月 1 日起实施的中国葡萄酒新标准 (GB/T15037-2006) 中仅对铜进行了限定 (不得超过 1.0 mg/L), 对铅和镉未做出限制。故本实验数据以国际葡萄与葡萄酒组织 (OIV) 所规定的葡萄酒中的铜含量不得超过 1 mg/L, 铅含量不得超过 150  $\mu\text{g/L}$ , 镉不得超过 10  $\mu\text{g/L}$ <sup>[11]</sup>为参照, 测定 26 种国产葡萄酒中 3 种元素的含量, 比较了 3 大国产品牌葡萄酒中 3 种元素的含量, 试图找出国产葡萄酒中 3 种元素的含量规律, 以期为进一步明确我国葡萄酒矿质元素的产区特点, 及深入研究矿质元素与葡萄酒风味品质的关系奠定一定的基础。

## 1 材料

### 1.1 试验酒样

实验中所用的 26 种国产葡萄酒样品均购自沈阳家乐福文化店。

### 1.2 主要仪器设备

原子吸收光谱仪 novAA400P (德国耶拿分析仪器股份公司 Analytikjena); 微波消解仪 QWAVE2000(北京吉天仪器有限公司); SZ-93 自动双重纯水蒸馏器 (上海亚荣生化仪器厂); 铅、镉、铜空心阴极灯。

### 1.3 试剂

Pb、Cd、Cu 标准液 ( $1000 \times 10^{-6}$ , 国家有色金属及电子材料分析测试中心), 根据测试需要稀释后使用; 磷酸二氢铵 (分析纯>99.0%, 天津市大茂化学试剂厂); 乙炔气 (高纯); 高纯氩气 (氩体积分数>99.99%);  $\text{HNO}_3$  (优级纯, 国药集团化学试剂有限公司)、HCl (优级纯, 沈阳经济技术开发区试剂厂); 去离子水: 双重蒸馏水。

试验所用玻璃器皿使用前均先用 10%的硝酸溶

液浸泡 24 h 以上, 之后用水反复冲洗, 再用去离子水冲洗, 最后烘干备用。

## 2 方法与结果

### 2.1 样品前处理

样品溶液前处理: 吸取 10 mL 葡萄酒样品, 加热蒸发掉乙醇, 置于干净的聚四氟乙烯微波消解内罐中, 加入 10 mL 硝酸, 放入微波消解仪中进行消解。消解完毕, 消解液转移到烧杯中并于 190 $^{\circ}\text{C}$  加热赶酸, 最后将样品溶液以去离子水定容至 25 mL 容量瓶中, 摇匀, 即得。

试剂空白前处理: 取 10 mL 硝酸, 置于干净的聚四氟乙烯微波消解内罐中, 放入微波消解仪中进行消解。消解完毕, 消解液转移到烧杯中并于 190 $^{\circ}\text{C}$  加热赶酸, 最后将其以去离子水定容至 25 mL 量瓶中, 摇匀, 即得。

### 2.2 检测方法

以灵敏度和分辨率等为考察指标, 对原子吸收光谱仪的检测条件进行优化: Pb 和 Cd 采用石墨炉原子吸收法, 以高纯氩气为保护气, 以峰高定量, 氘灯扣背景, 进样体积为 20  $\mu\text{L}$ , 添加 1%磷酸二氢铵作为基体改进剂; Cu 采用火焰原子吸收法, 空气-乙炔火焰, 读数方式为连续积分。

### 2.3 标准曲线的线性关系

采用 2%硝酸将 Cu 标准储备液逐级稀释为 0、0.5、1.0、1.5、2.0  $\mu\text{g/mL}$ , 得到标准溶液系列。Pb、Cd 采取自动进样器进行标准曲线系列溶液的配制, 使用电脑软件进行标准曲线的自动生成。铅的标准溶液为 20  $\mu\text{g/L}$ , 镉的标准溶液为 4  $\mu\text{g/L}$ , 采用 2%的硝酸为稀释剂进行稀释。建立线性回归方程后各标准曲线的线性相关性均大于 0.999, 结果显示各标准曲线线性相关性很好。

### 2.4 检出限和精密度试验

在优化的实验条件下, 得到该方法的检出限: Pb 为 6  $\mu\text{g/L}$ , Cd 为 29 ng/L, Cu 为 14  $\mu\text{g/L}$ 。对同一样品重复测量 6 次, 测定值均在标准物质的规定范围内, 计算各金属元素量的 RSD 均在 0~9%, 方法精密度良好。

### 2.5 重复性试验

取样品 1 平行制备 6 份样品溶液, 分别测定 3 种元素的含量, 结果各元素的 RSD 均在 0~10%。

### 2.6 回收率

对该样品进行了加样回收试验, 加标量根据各元素的实际量采用单标溶液进行加标, 统计各元素

回收率。经实验测定各元素的加样回收率在 91.78%~109.8%，RSD 均在 0~10%，说明样品处理得当，检测方法准确灵敏，所得回收率较高。

### 2.7 样品检测结果

按优化方法对 3 大品牌的 26 种葡萄酒样品中 Pb、Cd、Cu 3 种元素进行测定，结果见表 1。以国际葡萄与葡萄酒组织(OIV)所规定的葡萄酒中 Cu、Pb、Cd 3 种元素限量作为衡量标准，3 大产品品牌

的 26 种葡萄酒样品中 3 种元素均未超标。26 种葡萄酒中 Pb、Cd、Cu 3 种元素的平均质量浓度分别为 35.357  $\mu\text{g/L}$ 、3.974  $\mu\text{g/L}$ 、0.684  $\text{mg/L}$ 。3 大品牌中 3 种元素的平均质量浓度分别为：张裕葡萄酒中 Pb 为 43.266  $\mu\text{g/L}$ 、Cd 为 4.324  $\mu\text{g/L}$ 、Cu 为 0.682  $\text{mg/L}$ ；王朝葡萄酒中 Pb 为 44.529  $\mu\text{g/L}$ 、Cd 为 4.288  $\mu\text{g/L}$ 、Cu 为 0.753  $\text{mg/L}$ ；长城葡萄酒中 Pb 为 32.267  $\mu\text{g/L}$ 、Cd 为 3.827  $\mu\text{g/L}$ 、Cu 为 0.669  $\text{mg/L}$ 。

表 1 26 种国产葡萄酒样品中重金属含量测定结果

Table 1 Determination of heavy metals in 26 kinds of China wine

序号	名称	产地	Pb/( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Cd/( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Cu/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )
1	张裕解百纳干红葡萄酒	烟台张裕	60.935	6.861	0.409
2	张裕干红葡萄酒特制百年	烟台张裕	23.885	3.486	0.636
3	张裕干红葡萄酒(五星)	烟台张裕	33.960	3.858	0.946
4	张裕解百纳干红葡萄酒优选级	烟台张裕	54.285	3.090	0.735
5	王朝樽御珍品干红葡萄酒	中法合营王朝	40.385	6.306	0.740
6	王朝干红葡萄酒金色庄园	中法合营王朝	83.335	1.797	0.754
7	王朝干红葡萄酒三年特制	中法合营王朝	22.110	2.492	0.893
8	王朝解百纳干红葡萄酒	中法合营王朝	32.285	6.556	0.625
9	长城干红葡萄酒	中粮出品	13.565	1.960	0.374
10	长城海岸葡萄酒红色庄园干红精选级	中粮出品	28.660	3.191	0.741
11	长城干红葡萄酒赤霞珠华夏	中粮出品	41.810	2.732	0.793
12	长城葡萄酒精品至醇干红	中粮出品	23.785	3.576	0.524
13	长城海岸葡萄酒解百纳干红	中粮出品	25.685	6.171	0.836
14	长城天赋葡园赤霞珠干红	中粮出品	26.010	—	0.982
15	长城干红葡萄酒长城赤霞珠	中粮出品	24.235	6.406	0.401
16	长城干红葡萄酒赤霞珠特制	中粮出品	21.835	7.033	0.797
17	长城干红葡萄酒解百纳(出口型)	中粮出品	54.560	5.173	0.405
18	长城干红葡萄酒 5 年盛藏解百纳	中粮昌黎产区	29.785	3.403	0.990
19	长城干红葡萄酒高级解百纳(双星)	中粮沙城产区	48.685	5.211	0.784
20	长城干红葡萄酒 3 年解百纳	中粮沙城产区	27.510	—	0.622
21	长城干红葡萄酒蛇龙珠	中粮沙城产区	42.110	1.889	0.827
22	长城干红葡萄酒 3 年蛇龙珠	中粮沙城产区	44.310	9.318	0.152
23	长城干红葡萄酒解百纳特酿 3 年	中粮沙城产区	25.310	5.198	0.983
24	长城干红葡萄酒赤霞珠特酿 8 年	中粮沙城产区怀涿盆地	55.385	1.801	0.373
25	长城干红葡萄酒赤霞珠(三星)	中粮沙城产区怀涿盆地	43.785	5.103	0.838
26	长城干红葡萄酒精品赤霞珠(窖酿)	中粮沙城产区怀涿盆地	3.778	0.721	0.618

—表示未检出

—not detected

### 3 结论

由于本试验采用微波消解的前处理办法，可以有效避免因采用湿法消解所带来的消化不彻底，操作繁琐以及可能对人体造成伤害的后果。样品在封闭的微波炉里进行消解，可以有效防止样品损失，降低环境对样品的污染，增加了试验的可重复性，

特别对含量低的样品检测尤为重要。

以国际葡萄与葡萄酒组织所规定的葡萄酒中的 Cu 质量浓度不得超过 1  $\text{mg/L}$ ，Pb 不得超过 150  $\mu\text{g/L}$ ，Cd 不得超过 10  $\mu\text{g/L}$  为参照，26 种国产葡萄酒样品的测定结果中，Pb、Cd、Cu 3 种元素的含量均未超标，但 3 大品牌之间存在一定差异。这可能

与生产所采用的葡萄原料品种、生产地区的水质、土壤和酿造过程等有关。因此,应对葡萄原料进行严格的品质监控,规范种植、控制化肥和农药等的使用,同时加强酿酒环节的质量控制,以减少重金属的污染。

葡萄酒中重金属含量是对红葡萄酒质量进行检测的一个重要指标,不同国家对葡萄酒中重金属含量的限定范围不一致,这可能与不同国家的葡萄及葡萄酒生产工艺相关。本研究利用建立的原子吸收光谱法测定了我国具有代表性的3大产品牌中的26种葡萄酒Pb、Cd、Cu 3种元素的含量,所有品种的质量均达到国际葡萄与葡萄酒组织标准,这为国产产品牌葡萄酒的饮用安全提供了依据。

#### 参考文献

- [1] 李仕海,刘训红,曾艳萍.不同产地太子参中重金属含量检测[J].时珍国医国药,2007,18(8):1825.
- [2] 郭金英,李丽,任国艳,等.不同前处理-石墨炉原子吸收光谱法检测红葡萄酒中铅[J].食品与发酵工业,2012,38(5):185.
- [3] 高建会,葛宝坤.原子吸收光谱法测定进口葡萄酒中的铁、锰、铜、锌[J].口岸卫生控制,1999,5(2):30.
- [4] 王利民.石墨炉原子吸收法直接测定葡萄酒中铅[J].理化检验-化学分册,2000,36(7):322.
- [5] 金大成,张小勇,尹起范,等.原子吸收分光光度法测定原汁山葡萄酒中的11种微量元素[J].延边大学学报(自然科学版),1999,25(4):259.
- [6] 张苗,陶琳,项海波,等.石墨炉原子吸收法快速检测葡萄酒中铅、镉[J].分析实验室(增刊),2009,29:275.
- [7] 詹桂源,李书香.微波消解-高压罐消解石墨炉原子吸收法测定进口葡萄酒中的铅[J].中国卫生检验杂志,1998,8(6):334.
- [8] 左正运,张敏,孙致安,等.磷酸二氢铵为基体改进剂石墨炉原子吸收光谱法测定葡萄酒中铅[J].光谱学与光谱分析,2002,22(5):859.
- [9] 李茵萍,刘丛,杜为军,等.穆塞莱斯葡萄酒中微量元素的分析[J].中国酿造,2009,203(2):150.
- [10] 李巍,张晓书,辛立波,等.HPLC法评估25种国产干红葡萄酒质量研究[J].中草药,2014,45(18):2636-2640.
- [11] 郑晓杰,牟德华,葛娜,等.赤霞珠干红葡萄酒中重金属含量分析[J].中国酿造,2011,3:161.