

电感耦合等离子体质谱法测定畜禽肉中 10种微量元素

张 曦

(中国肉类食品综合研究中心, 北京 100068)

摘 要: 采用电感耦合等离子体质谱法 (Inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS) 测定畜禽肉中 Cr、Ni、Cu、Zn、As、Se、Cd、Sn、Ba、Pb 等 10 种微量元素的分析方法。采用硝酸高氯酸体系对样品进行消解, 基于氢气和氦气混合的碰撞反应池技术有效地消除了多原子离子对待测元素的干扰, 选用 Sc、Ge、Y、Rh、In、Re 等元素为内标混合液校正基体干扰和漂移。方法的检出限在 0.003~0.780 $\mu\text{g/L}$ 之间, Cu、Zn 的线性范围 0~200 $\mu\text{g/L}$, Cr、Ni、As、Se、Cd、Sn、Ba、Pb 的线性范围为 0~100 $\mu\text{g/L}$, 回归方程相关系数皆大于 0.997, 加标回收率 84.80%~131.40%, 相对标准偏差小于 5.3%。

关键词: 畜禽肉; 微量元素; 电感耦合等离子体质谱法

Determination of Ten Micro Elements in Poultry and Livestock Meat by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

ZHANG Xi

(China Meat Research Center, Beijing 100068, China)

Abstract: A method for simultaneous determination of micro amounts of Cr, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd, Sn, Ba, and Pb in poultry and livestock meat by inductively coupled plasma mass spectrometry, (ICP-MS) was presented. $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ wet digestion was conducted on samples. The polyatomic elements interference was effectively eliminated using a mixture of hydrogen and helium by collision cell technology (CCT). Sc, Ge, Y, Rh, In, and Re were used as internal standards to correct the matrix interference and drift. The detection limits for the ten elements were in the range of 0.003–0.780 $\mu\text{g/L}$, and the linear range was between 0 and 200 $\mu\text{g/L}$ for Cu and Zn, and between 0 and 100 $\mu\text{g/L}$ for eight other elements with a correlation coefficient larger than 0.997. The recoveries of these ten elements from spiked meat samples were in the range of 84.80%–131.40% and the RSD was less than 2.60%.

Key words: poultry and livestock meat; micro elements; inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)

中图分类号: TS252.7

文献标志码: A

文章编号: 1001-8123 (2014) 08-0015-04

畜禽肉中含有多种微量元素, 为提高畜禽产量及肉品质, 在饲养过程中往往要在饲料中添加不同的微量元素。如硒、锌元素具有一定的抗氧化作用; 铜元素对于脂肪酸具有一定的控制作用; 铬元素可以增加肉品的嫩度, 促进脂肪的分解和蛋白质的合成等。近年来, 畜禽肉中重金属超标的现象屡见不鲜。如大剂量的锌、铜能显著促进猪的生长以及让猪皮毛红亮。由于高铜饲料是通过工业废料硫酸铜的加入实现的, 受利益驱使, 部分养殖户使用高剂量锌、铜饲料, 进而将更多的重金属如铬、铅、镉带入食物链, 损害人体健康^[1-5]。

传统元素检测方法有比色法、原子吸收法 (atomic absorption spectrometry, AAS)、原子荧光法 (atomic fluorescence spectroscopy, AFS) 等, 但这些方法均无法实现多元素同时分析, 随着元素检测技术的发展, 电感

耦合等离子体发射光谱法 (inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, ICP-AES) 使得同时测定多种微量元素的含量成为可能。电感耦合等离子体质谱 (inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS) 法具有灵敏度高, 线性范围宽 (9 个数量级), 多元素同时测定, 谱线简单, 背景低等特点, 可准确、快速、同时测定畜禽肉样品中多种元素^[6-12]。

近几年采用 ICP-MS 法对肉及肉制品等进行检测的方法屡见报道, 戴京晶等^[13]采用 ICP-MS 法同时测定鸡、鸭肉中 Pb、As、Se、Hg、Al、Cd、Mn、Fe、Cu、Zn 等 10 种元素; 曾丹等^[14]建立微波消解 ICP-MS 法测定猪瘦肉中 Cr、Mn、Cu、Zn、Cd、Pb 等 6 种重金属元素; 吴常文等^[15]采用微波消解技术, 建立测定曼氏无针乌贼肉和海螺蛳中 Cr、Mn、Cu、Zn、As、Cd、Hg、Pb 等 8 种微量

收稿日期: 2014-06-23

作者简介: 张曦 (1985—), 女, 工程师, 硕士, 研究方向为食品检测。E-mail: 0415zx@sina.com

元素的ICP-MS法;李珮斯等^[16]建立微波消解ICP-MS法测定动物内脏中Na、Mg、K、Ca、Mn、Fe、Cu、Zn、As、Se、Cd、Pb等12种元素。Bettina等^[17]利用ICP-MS测定了来自5个不同国家的56个家禽肉和53个干燥牛肉样品中的50种矿物元素含量。

本研究采用湿法消解,结合控制冷冻技术,建立同时测定畜禽肉中Cr、Ni、Cu、Zn、As、Se、Cd、Sn、Ba、Pb等10种微量元素的分析方法。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

猪肉样品购于北京市某大型超市。

硝酸、高氯酸均为分析纯 国药集团化学试剂有限公司;Cr、Ni、Cu、Zn、As、Se、Cd、Sn、Ba、Pb、Sc、Ge、Y、Rh、In、Re标准溶液 国家标准物质研究中心;Li、Co、In、U质谱调谐液 美国Thermo Fisher公司。

1.2 仪器与设备

ICP-MS X Series II电感耦合等离子体质谱仪 美国Thermo Fisher公司;Milli-Q超纯水机 美国Millipore公司;电子控温加热板 上海新仪微波化学科技有限公司。

1.3 方法

1.3.1 样品前处理

准确称取1.000 g样品置于磨口三角瓶中,加入30 mL $\text{HNO}_3:\text{HClO}_4=7:1$ (V/V) 的消解试剂,摇匀浸泡,放置过夜。次日置于电热板上加热消解,至消化液呈淡黄色或无色(如消解过程色泽较深,稍冷补加少量混酸继续消解),至大量白烟冒出,稍冷加入10 mL超纯水继续加热赶酸至液量为1~2 mL,待三角瓶冷却用超纯水转移定容于25 mL容量瓶中待测,同时作试剂空白。

电感耦合等离子体质谱法:取1 mL消解液,加入体积分数为2% HNO_3 溶液定容到10 mL,待测。

1.3.2 标准工作液配制

吸取Cr、Ni、As、Se、Cd、Sn、Ba、Pb各元素标准溶液,用2% HNO_3 溶液稀释为0.0、0.1、1.0、10.0、50.0、100.0 $\mu\text{g/L}$;Zn、Cu标准溶液稀释为5.0、10.0、50.0、100.0、200.0 $\mu\text{g/L}$ 的标准系列工作液。

将Sc、Ge、Y、Rh、In、Re的内标溶液稀释成10 $\mu\text{g/L}$ 溶液,以内插法作为各个元素的内标。

1.3.3 ICP-MS测定

使用1 ng/L Li、Co、In、U质谱调谐液对电感耦合等离子体质谱仪的仪器条件进行了优化,最终工作参数见表1。

表1 ICP-MS的工作参数

Table 1 Operating parameters of ICP-MS

项目	工作参数	项目	工作参数
正向功率/W	1 400	扫描方式	跳峰
采样深度/mm	129	观测点/峰	3
冷却气/(L/min)	13	每点积分时间/s	0.1
雾化气/(L/min)	0.90	重复次数	3
雾化室温度/℃	2	采样时间/s	47

在表1 ICP-MS工作参数下,直接测定标准溶液和稀释10倍的消化试液中Cr、Ni、Cu、Zn、As、Se、Cd、Sn、Ba、Pb等10种元素的质量浓度。

所有的空白溶液、标准溶液和样品溶液都通过仪器在线加入内标,以消除基体效应和接口效应,仪器软件按已编辑好的校正方程对有质量数干扰进行自动修正,在仪器工作条件下,根据各元素标准溶液的质量浓度和对应信号强度,计算出各元素的校准方程及相关系数,随后测定样品,得到样品中各元素含量,计算公式如下:

$$X = \frac{\rho \times V}{m \times 1000}$$

式中: X 为样品中元素含量/(mg/kg); ρ 为样液中元素质量浓度/($\mu\text{g/L}$); V 为样液总体积/mL; m 为样品质量/g。

2 结果与分析

2.1 元素同位素的选择

选择测定元素的同位素时,以选择测定同位素最大丰度值为原则,同时避免选用多原子干扰和同量异位素重叠,本方法中各元素选择的同位素见表2。采用碰撞反应池动能歧视(kinetic energy discrimination, KED)模式消除多原子干扰,由于其碰撞截面大于单原子离子的目标元素,故在碰撞池中飞行时被碰撞的几率较大,其动能损失也较大,当四级杆相对于碰撞池设置的势能阱高于干扰离子动能时,这些干扰离子无法进入四级杆而消除。目标离子由于被碰撞次数少、动能损失少,大部分可以穿越势能阱进入四级杆被最终检测^[18-19]。

表2 元素同位素选择

Table 2 Selection of isotopes for analysis of ten elements

元素	同位素	元素	同位素
As	75	Ba	137
Pb	208	Sn	118
Cd	111	Cu	65
Cr	52	Zn	66
Ni	60	Se	82

2.2 线性范围、相关系数及检出限

ICP-MS的动态线性范围很宽,可高达9个数量级。根据猪肉、牛肉、羊肉、鸡肉等样品中各元素的实际



含量范围, 选择0~200 $\mu\text{g/L}$ 作为Cu、Zn的曲线范围, 0~100 $\mu\text{g/L}$ 作为Cr、Ni、As、Se、Cd、Sn、Ba、Pb的曲线范围作为本方法的线性范围。

取11次平行测定试剂空白溶液的相对标准偏差, 检出限以 $R_{\text{SN}}=3$ 来确定。方法的相关系数、相对标准偏差及检出限结果见表3。

表3 方法的相关系数、标准偏差及检出限
Table 3 Correlation coefficients, precision and detection limits of ten elements

元素	相关系数 r	相对标准偏差/%	检出限/ $(\mu\text{g/L})$
Cr	0.998 1	0.053	0.159
Ni	0.999 5	0.016	0.048
Cu	0.999 8	0.040	0.120
Zn	0.999 7	0.260	0.780
As	1.000 0	0.012	0.036
Se	1.000 0	0.062	0.186
Cd	0.998 9	0.001	0.003
Sn	0.997 8	0.095	0.285
Ba	0.998 7	0.025	0.075
Pb	1.000 0	0.015	0.045

由表3可知, 10种元素的相关系数均在0.997以上, 相对标准偏差小于0.260%, 检出限在0.003~0.780 $\mu\text{g/L}$ 之间。

2.3 方法精密度及回收率

表4 加标回收率实验结果
Table 4 Recovery of ten elements from spiked samples

元素	加入量/ $(\mu\text{g/L})$	测定量/ $(\mu\text{g/L})$	回收率/%
Cr	8	9.15	114.36
	40	51.95	129.88
	80	83.68	104.60
Ni	8	8.79	109.90
	40	47.68	119.20
	80	80.05	100.06
Cu	40	41.89	104.73
	80	92.67	115.84
	160	160.80	100.50
Zn	40	41.93	104.83
	80	88.67	110.84
	160	149.40	93.38
As	8	7.79	97.34
	40	42.46	106.15
	80	74.22	92.78
Se	8	7.618	95.23
	40	39.00	97.50
	80	67.84	84.80
Cd	8	8.90	111.24
	40	45.02	112.55
	80	75.18	93.98
Sn	8	9.45	118.13
	40	49.54	123.85
	80	82.20	102.75
Ba	8	9.850	123.13
	40	52.56	131.40
	80	85.80	107.25
Pb	8	7.87	98.33
	40	45.55	113.88
	80	82.70	103.38

表5 猪肉样品平均值和相对标准偏差分析结果 ($n=6$)

Table 5 Analytical results of ten elements in pork sample ($n=6$)

元素	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Se	Cd	Sn	Ba	Pb
平均含量/ (mg/kg)	0.47	0.06	0.45	15.34	0.01	1.43	—	0.10	0.47	0.45
相对标准偏差/%	0.948	1.855	3.715	1.737	5.299	6.483	1.986	2.968	4.716	0.987

注: —, 未检出。下同。

由表4~5可知, 3种加入量的加标回收率在84.80%~131.40%之间, 对同一样品连续进样6次其相对标准偏差小于5.3%, 说明所建立的方法回收率和重复性较好, 能够满足日常检测要求。

2.4 实际样品测定结果

表6 8种畜禽肉中10种元素的含量
Table 6 Analytical results of ten elements in poultry and livestock meat from eight species

mg/kg									
元素	猪肉	羊肉	牛肉	老母鸡	鲜香鸡	汤鸡	冰鲜鸡	乌鸡	
Cr	0.47	0.29	0.38	0.18	0.48	0.28	0.39	0.52	
Ni	0.057	0.021	0.032	0.075	0.064	0.083	0.095	0.058	
Cu	0.45	0.31	0.31	0.78	0.88	0.16	0.14	0.26	
Zn	15.34	17.65	22.00	8.60	12.14	7.67	8.17	10.50	
As	0.010	0.011	0.012	0.011	0.013	0.015	0.013	0.014	
Se	1.43	0.98	1.35	3.07	1.99	2.87	1.68	1.74	
Cd	—	—	—	—	—	—	—	—	
Sn	0.1	0.11	0.13	0.11	0.12	0.15	0.13	0.12	
Ba	0.47	0.40	0.37	0.14	0.16	0.25	0.17	0.20	
Pb	0.45	0.24	0.33	0.26	0.37	0.47	0.17	0.20	

按照所建立的方法, 测定了猪肉、羊肉、牛肉、老母鸡、鲜香鸡、汤鸡、冰鲜鸡、乌鸡等8种畜禽肉中10种元素的含量, 每份样品平行测定3次。由表6可知, Cu、Zn、Se在不同畜禽肉中有着较大差异, GB 2762—2012《食品中污染物限量》^[20]规定As、Pb、Cd的限量为0.05、0.50、0.10 mg/kg, 8种畜禽肉中的重金属元素含量均低于我国标准要求限量。

2.5 标准物质分析

运用本实验所建立的方法对猪肝成分分析标准物质 (GBW 08551) 进行测定。由表7可知, 10种元素测定值与标准值基本相符。

表7 猪肝成分分析标准物质 (GBW 08551) 标准值与测定结果
($\bar{x} \pm s, n=3$)

Table 7 Comparison of certified and measured levels of ten elements in pork liver reference material GBW 08551 ($\bar{x} \pm s, n=3$)

mg/kg										
元素	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Se	Cd	Sn	Ba	Pb
标准值	0.200±0.000	—	17.200±0.500	172.000±4.000	0.044±0.004	0.940±0.030	0.067±0.002	—	0.390±0.000	0.540±0.020
测定值	0.198±0.023	—	17.600±0.400	173.000±5.000	0.042±0.011	0.950±0.015	0.068±0.046	—	0.390±0.025	0.560±0.038

3 结论

本实验运用湿法消解, 应用ICP-MS法, 结合控制冷冻技术对畜禽肉中10种元素的含量进行测

定。该方法操作简便、准确度高、精密度和回收率良好,能满足畜禽肉元素含量检测需要,方法的检出限在 $0.003\sim 0.780\ \mu\text{g/L}$ 之间,Cu、Zn的线性范围 $0\sim 200\ \mu\text{g/L}$,Cr、Ni、As、Se、Cd、Sn、Ba、Pb的线性范围 $0\sim 100\ \mu\text{g/L}$,回归方程相关系数皆大于0.997,加标回收率 $84.80\%\sim 131.40\%$,相对标准偏差小于5.3%。

参考文献:

- [1] 李茂清. 饲料中矿物元素对猪肉品质的影响[J]. 中国畜牧兽医文摘, 2013, 29(4): 175-175.
- [2] 杨金宝, 何若钢, 秦小娥, 等. 饲料中矿物元素对猪肉品质的影响[J]. 河南畜牧兽医, 2007, 28(7): 8-10.
- [3] 马群山, 李冬梅. 饲料中矿物元素对猪肉质的影响[J]. 猪业科学, 2007, 23(12): 70-71.
- [4] 角叶. 青海省大通县牛肉、羊肉中的部分微量元素检测分析[J]. 上海畜牧兽医通讯, 2013(6): 35-35.
- [5] 杨旭日, 徐灵均, 范琴琴, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定畜禽饲料中的微量元素[J]. 分析化学, 2009, 37(A01): 31-31.
- [6] 吕彩云. 重金属检测方法研究综述[J]. 资源开发与市场, 2008, 24(10): 887-890.
- [7] 杨一刚. 食品中重金属元素检测方法的研究[J]. 科技情报开发与经济, 2008, 31(18): 217-218.
- [8] 翟慧泉, 金星龙, 岳俊杰, 等. 重金属快速检测方法的研究进展[J]. 湖北农业科学, 2010, 49(8): 1995-1997.
- [9] MANUTSEWEE N, AEUNGMAITREPIROM W, VARANUSUPAKUL P. Determination of Cd, Cu, and Zn in fish and mussel by AAS after ultrasound-assisted acid leaching extraction[J]. Food Chemistry, 2007, 101: 817-824.
- [10] MCQUAKER N R, BROWN D F, KLUEKNER P D. Degestion of environmental materials for analysis by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Analytical Chemistry, 1979, 51(7): 1082-1084.
- [11] SCHRAMMEL P. Consideration of inductively coupled plasma spectroscopy for trace element analysis in the bio-medical and environmental fields[J]. Spectrochimica Acta, 1983, 38B: 199-206.
- [12] NAKAHARA T, NAKANISHI K, WASA T. Determination of trace concentrations of bismuth by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry with hydride generation[J]. Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy, 1987, 42: 119-128.
- [13] 戴京品, 刘奋, 梁伟, 等. ICP-MS法分析禽类肉中10种元素[J]. 现代预防医学, 2004, 31(6): 877-878; 889.
- [14] 曾丹, 张莹, 丁国生. 微波消解ICP-MS测定猪瘦肉中的6种重金属元素[J]. 肉类研究, 2012, 26(11): 20-22.
- [15] 吴常文, 迟长凤, 何光源, 等. 微波消解ICP-MS法测定曼氏无针乌贼肉和海螵蛸中八种微量元素[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(12): 3395-3398.
- [16] 李佩斯, 苏永祺, 郭新东, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定动物内脏中金属元素含量[J]. 安徽农业科学, 2013, 41(21): 8914-8915; 8917.
- [17] FRANKE B M, HALDIMANN M, GREMAUD G, et al. Element signature analysis: its validation as a tool for geographic authentication of the origin of dried beef and poultry meat[J]. European Food Research and Technology, 2008, 227: 701-708.
- [18] 李冰, 胡静宇, 赵墨田. 碰撞/反应池ICP-MS性能及应用进展[J]. 质谱学报, 2010, 31(1): 1-11.
- [19] 章连香, 符斌, 李华昌. 电感耦合等离子体质谱法应用的进展[J]. 矿冶, 2004, 13(1): 101-106.
- [20] 中华人民共和国卫生部. GB 2762—2012 食品中污染物限量[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.

欢迎订阅2015年 中国酿造杂志

《中国酿造》创刊于1982年,由中国商业联合会主管,中国调味品协会及北京食品研究院主办的综合性科技期刊。《中国酿造》历次被评为中文核心期刊、中国科技核心期刊,被中国知网、万方、中文科技期刊、美国《化学文摘》、美国《乌利希期刊指南》(UPD)、中国核心学术期刊(RCCSE)、中国科学引文(CSCD)遴选数据库等全文收录。

《中国酿造》重点刊登调味品、酿酒、生物工程技术、生物化工、食品生物技术等研究方向的新工艺、新技术、新设备以及分析检测、安全法律法规及标准、综合利用、质量保障体系等方面的基础理论、应用研究及综述文章。主要栏目有:研究报告、专论综述、创新与借鉴、经验交流、分析与检测、产品开发、酿造文化、海外文摘等。

《中国酿造》为月刊,大16开,每期200页,20元/期,全年240元(免邮费)。

订阅方式:

直接联系本社订阅:电话:010-83152308/83152738、010-63026114 邮箱:zgznzzz@163.com

网上订阅:登陆中国酿造主页www.chinabrewing.net.cn

全国各地邮政局(所)均可订阅:邮发代号2-124 国内统一连续出版物号CN 11-1818/TS 国际标准连续出版物号ISSN 0254-5071

汇款方式:

银行转账:建行陶然亭支行 账户:北京中酿杂志社 账号:1100 1189 5000 5250 0191

邮局汇款:北京市西城区禄长街头4号《中国酿造》编辑部 邮编:100050

欢迎订阅、投稿、刊登广告!

