

电感耦合等离子体发射光谱法测定鱼粉中多种重金属和微量元素

姜华军*, 魏敏, 徐毅

(威海市食品药品检验检测研究院, 威海 264210)

摘要: 目的 建立一种鱼粉中多种重金属和微量元素的电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)测定方法。

方法 以微波消解法对鱼粉样品进行前处理, 采用电感耦合等离子体发射光谱仪测定鱼粉中砷、铅、汞、镉、铬5种重金属和铁、锰、铜、锌、硒5种微量元素。**结果** 在一定浓度范围内, 所有10种元素标准曲线的线性关系较好, 相关系数均大于0.997, 检出限为0.003~0.221 mg/kg, 定量限为0.012~0.738 mg/kg, 三个浓度水平的加标回收率在86.0%~105.6%之间, 多次平行测定的相对标准偏差(RSD)为0.30%~6.65%。**结论** 该方法准确度高、精密程度好, 可同时测定多种元素, 为鱼粉中重金属污染物和微量元素的质量控制提供了理想的分析方法。

关键词: 电感耦合等离子体发射光谱法; 鱼粉; 重金属元素; 微量元素

0 引言

鱼粉是一种营养丰富的动物性蛋白饲料原料, 在我国畜牧养殖业中发挥着重要作用。鱼粉中富含多种氨基酸、维生素和微量元素, 其中铁、锰、铜、锌、硒是常见的微量元素, 其在饲料中的含量水平对于畜禽动物的生产性能和免疫功能有重要影响^[1-2]。另外, 根据《饲料添加剂安全使用规范》(农业部公告第2625号), 各种微量元素在畜禽动物配合饲料或全混合日粮中均有最高限量要求, 在饲料实际生产中, 如果忽视或错误估算了饲料原料鱼粉中微量元素的底含量, 可能会导致畜禽动物获取的微量元素超标而影响动物生产和健康, 并且存在潜在的食品安全隐患^[3]。重金属污染是我国主要的环境问题之一, 环境中的砷、铅、汞、镉、铬等多种重金属通过食物链, 不断富集进入人体。鱼粉中重金属含量超标不仅影响畜禽动物健康, 对人的身体健康也会带来严重危害^[4], GB 13078—2017《饲料卫生标准》中规定了多种重金属污染物的限量^[5]。鱼粉中多种重金属和微量元素的检测对于饲料产品的质量安全具有重要意义。

现行国家标准对饲料原料鱼粉和饲料产品中重金属和微量元素的检测主要采用原子吸收分光光度法、原子荧光光度法, 只能对每种元素单独检测, 检测周期长, 试剂耗材用量大。电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)具有灵敏度高、准确度

好、可同时测定多种元素的特点, 在饲料产品检测中有广泛应用^[6-10], 但是在饲料原料鱼粉检测中的应用较少。本研究建立了鱼粉中砷、铅、汞、镉、铬5种重金属元素和铁、锰、铜、锌、硒5种微量元素的电感耦合等离子体发射光谱测定方法, 为鱼粉中多种元素的含量分析及其质量控制提供技术参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

硝酸(优级纯, 德国默克公司); 30%过氧化氢(优级纯, 国药集团化学试剂有限公司); 超纯水(实验室 Milli-Q 超纯水系统自制); 高纯氩气(纯度99.999%, 烟台市渤海气体有限公司); 砷(As)、铅(Pb)、汞(Hg)、镉(Cd)、铬(Cr)、铁(Fe)、锰(Mn)、铜(Cu)、锌(Zn)、硒(Se)单元素标准溶液(1000 mg/L, 国家有色金属及电子材料分析测试中心)。

1.2 仪器与设备

电子天平(Quintix224-1CN, 德国赛多利斯公司); 电感耦合等离子体发射光谱仪(Optima 8000, 美国珀金埃尔默公司); 微波消解仪(MARS6, 美国CEM公司); 超纯水系统(Milli-Q, 德国默克公司)。

1.3 标准溶液配制

准确吸取适量各单元素标准溶液, 用2%硝酸稀释, 配制多元素混合标准溶液系列, 标准系列中各元素质量浓度见表1。

* 通信作者: 姜华军, 高级工程师, 研究方向为食品、农产品质量安全检测。E-mail: huajun_jiang@qq.com

表1 多元素混合标准系列中各元素质量浓度

元素	标准系列质量浓度(μg/L)					
	S1	S2	S3	S4	S5	S6
As	0	10	20	50	100	200
Pb	0	10	20	50	100	200
Hg	0	10	20	50	100	200
Cd	0	10	20	50	100	200
Cr	0	10	20	50	100	200
Fe	0	100	200	500	1000	2000
Mn	0	100	200	500	1000	2000
Cu	0	100	200	500	1000	2000
Zn	0	100	200	500	1000	2000
Se	0	10	20	50	100	200

1.4 样品制备与处理

取约 200 g 待测鱼粉样品, 混匀, 粉碎研磨至能全部通过 40 目 (0.45 mm) 试验筛。准确称取粉碎后的鱼粉样品 0.5 g (精确至 0.0001 g), 置于聚四氟乙烯消解罐中, 加入 6 mL 硝酸和 2 mL 30% 过氧化氢, 放置过夜, 按表 2 的程序进行微波消解^[11-12]。待消解罐冷却后, 缓慢打开罐盖, 将消解罐置于石墨赶酸器中, 于 120℃ 加热赶酸至 1 mL 左右。冷却后将消解液转移至 25 mL 容量瓶, 并用少量超纯水冲洗消解罐 2~3 次, 合并冲洗液, 用超纯水定容, 混匀待测^[13]。以超纯水作为样品, 按同样的方法处理作为试剂空白。

表2 微波消解程序

步骤	温度(℃)	升温时间(min)	保持时间(min)
1	120	10	5
2	150	5	10
3	190	5	20

1.5 仪器工作条件

ICP-OES 仪器工作参数为: 射频功率 1300 W; 等离子体气体流量 12 L/min; 辅助气体流量 0.2 L/min; 雾化器气体流量 0.55 L/min; 样品溶液提升流量 1.5 mL/min。

1.6 分析谱线与观测方式

对各元素选择 2~3 条谱线进行测定, 以干扰少、信号强的谱线为分析谱线。观测方式根据样品中待测元素的浓度进行选择, 对于低浓度元素应选择轴向 (水平) 观测方式以获得更好的灵敏度和更低的检出限, 对于高浓度元素应选择径向 (垂直) 观测方式以避免信号饱和而影响结果的准确性^[14]。本实验中 10 种待测元素的分析谱线与观测方式见表 3。

1.7 数据计算

试样中各元素的含量按公式 (1) 计算。

$$X = \frac{(\rho - \rho_0) \times V \times f}{m \times 1000} \quad (1)$$

式中, X 为试样中各元素含量, mg/kg; ρ 为试样溶液中各

元素质量浓度, $\mu\text{g/L}$; ρ_0 为试剂空白中各元素质量浓度, $\mu\text{g/L}$; V 为试样溶液定容体积, mL; f 为稀释倍数; m 为试样质量, g; 1000 为换算系数。

表3 待测元素的分析谱线与观测方式

元素	分析波长(nm)	观测方式
As	193.696	轴向
Pb	220.353	轴向
Hg	253.652	轴向
Cd	228.802	轴向
Cr	267.716	轴向
Fe	238.204	轴向
Mn	257.610	轴向
Cu	327.393	轴向
Zn	206.200	轴向
Se	196.026	轴向

2 结果与分析

2.1 标准工作曲线、检出限和定量限

按上述试验方法对混合标准溶液中各元素进行测定, 根据各元素质量浓度和谱线信号强度建立标准曲线。对试剂空白重复测定 11 次, 计算各元素谱线信号强度值的标准偏差, 3 倍标准偏差对应的浓度为检出限, 10 倍标准偏差对应的浓度为定量限^[15]。标准曲线、检出限和定量限测定结果见表 4。各元素标准曲线的相关系数均大于 0.997, 方法检出限范围在 0.003~0.221 mg/kg, 方法定量限在 0.012~0.738 mg/kg 之间。其中微量元素铁、锰、铜、锌的检出限均优于国标方法 GB/T 13885—2017《饲料中钙、铜、铁、镁、锰、钾、钠和锌含量的测定 原子吸收光谱法》中的检出限 5 mg/kg^[16], 重金属元素砷、铅、汞、镉、铬的检出限均低于 GB 13078—2017《饲料卫生标准》中相应元素的限量值, 能够满足检测要求。

2.2 加标回收和精密度实验

按上述实验方法测定某一鱼粉样品中 10 种元素含量, 记为本底值。对该样品进行 3 个浓度水平的加标, 重复测定 6 次, 计算各元素的加标回收率, 以相对标准偏差 (RSD) 来表示精密度, 结果见表 5。10 种元素的加标回收率在 86.0%~105.6% 之间, RSD 为 0.30%~6.65%, 表明该测定方法准确度较高、精密度较好。

2.3 实际样品测定

利用该方法对 5 份实际鱼粉样品中 10 种元素进行检测, 结果见表 6。从结果来看, 5 份鱼粉样品中重金属污染物砷、铅、汞、镉、铬的含量均低于 GB 13078—2017 中规定的限量值, 符合标准要求。5 份鱼粉样品中均含有丰富的铁、锰、铜、锌 4 种微量元素, 其中 4 份样品中还含有一定量的硒元素。

表 4 各元素标准曲线、检出限和定量限

元素	线性范围($\mu\text{g/L}$)	线性回归方程	相关系数	信号强度标准偏差(cps)	检出限(mg/kg)	定量限(mg/kg)
As	0~200	$Y=4.362X+41.4$	0.999779	6.44	0.221	0.738
Pb	0~200	$Y=43.21X+44.0$	0.999929	50.47	0.175	0.584
Hg	0~200	$Y=45.89X+20.8$	0.997513	58.10	0.190	0.633
Cd	0~200	$Y=445.6X+2943.1$	0.999995	41.71	0.014	0.047
Cr	0~200	$Y=782.5X+10139.8$	0.998745	139.15	0.027	0.089
Fe	0~2000	$Y=540.7X+6754.5$	0.999993	188.23	0.052	0.174
Mn	0~2000	$Y=5100X+13192.3$	0.999995	117.53	0.003	0.012
Cu	0~2000	$Y=464.8X-104.3$	0.999982	122.47	0.040	0.132
Zn	0~2000	$Y=198.7X+42.6$	0.999991	40.65	0.031	0.102
Se	0~200	$Y=5.966X+51.2$	0.999798	8.27	0.208	0.693

表 5 加标回收和精密度实验结果

元素	本底值(mg/kg)	加标值(mg/kg)	测定值(mg/kg)	回收率(%)	RSD(%)
As	0.36	1.00	1.22	86.0	5.76
		2.50	2.67	92.4	4.15
		5.00	5.13	95.4	2.78
Pb	ND	1.00	0.91	91.0	5.76
		2.50	2.27	90.8	3.28
		5.00	4.72	94.4	2.22
Hg	ND	1.00	0.88	88.0	6.65
		2.50	2.22	88.8	3.71
		5.00	4.68	93.6	2.78
Cd	0.35	1.00	1.29	94.0	3.38
		2.50	2.79	97.6	2.59
		5.00	5.24	97.8	1.83
Cr	1.27	1.00	2.31	104.0	3.02
		2.50	3.83	102.4	1.75
		5.00	6.31	100.8	1.12
Fe	1135.82	10.00	1 146.08	102.6	0.32
		25.00	1 162.03	104.8	0.34
		50.00	1 187.59	103.5	0.30
Mn	10.67	10.00	20.48	98.1	0.74
		25.00	35.51	99.4	0.61
		50.00	60.18	99.0	0.56
Cu	65.60	10.00	75.01	94.1	1.23
		25.00	90.04	97.8	1.00
		50.00	114.2	97.2	0.98
Zn	19.60	10.00	29.32	97.2	1.75
		25.00	44.03	97.7	1.22
		50.00	69.06	98.9	1.07
Se	2.80	1.00	3.85	105.0	3.36
		2.50	5.44	105.6	2.01
		5.00	7.90	102.0	1.72

注: ND 表示低于检出限, 未检出。

表6 鱼粉样品中10种元素测定结果

元素	元素含量(mg/kg)				
	Y1	Y2	Y3	Y4	Y5
As	0.29	0.28	0.36	0.33	ND
Pb	ND	ND	ND	0.20	ND
Hg	ND	ND	ND	ND	ND
Cd	1.27	0.58	0.35	0.79	0.68
Cr	0.66	1.73	1.27	1.99	1.01
Fe	1254.69	1485.38	1135.82	1645.58	2838.76
Mn	10.49	12.86	10.67	11.09	14.46
Cu	122.14	127.52	65.60	65.54	86.57
Zn	42.64	51.14	19.60	22.66	88.50
Se	ND	3.58	2.80	0.73	3.74

注:ND表示低于检出限,未检出。

3 讨论与结论

本研究采用微波消解法处理鱼粉样品,利用ICP-OES测定鱼粉中砷、铅、汞、镉、铬5种重金属和铁、锰、铜、锌、硒5种微量元素。结果表明,10种元素的线性范围较宽,线性关系良好,相关系数均大于0.997,检出限为0.003~0.221 mg/kg,定量限为0.012~0.738 mg/kg,利用该方法测定3个浓度水平的加标样品,加标回收率在86.0%~105.6%之间,多次重复测定的相对标准偏差为0.30%~6.65%,能够满足检测要求。该方法与国家标准中的原子吸收分光光度法、原子荧光光度法相比,可同时测定多种元素,而且操作简单、分析速度快,因此能够降低检测成本,提高工作效率。

从对鱼粉实际样品的检测结果来看,多份样品中检出重金属元素砷、铅、镉、铬,但均在标准规定的限量范围内。样品中检出了含量较高的微量元素,其中铁元素含量最高,在以鱼粉作为饲料原料时,应按农业部2625号公告要求,充分考虑鱼粉中各种微量元素的底含量,从而合理优化饲料配方,调整鱼粉配比和微量元素添加剂的用量,避免饲料产品微量元素超标,保证饲料产品质量安全。

参考文献

[1] 钟舒洁,孙艺.鱼粉中硒含量的测定不确定度分析报告[J].现代食品,2016,(11):122-125.

- [2] 刘雪兰,井庆川,魏祥法,等.肉鸡饲料铜、铁、锌、锰添加水平对生产性能及免疫功能的影响[J].家禽科学,2017,(06):3-7.
- [3] 张敏,郭团结,李俊,等.鱼粉和4种水生动物副产品中微量元素含量分析[J].中国畜牧杂志,2022,58(05):218-220.
- [4] 王丹红,蔡春平,吴文晞,等.进口鱼粉中重金属的监测与风险分析[J].检验检疫科学,2004,(06):32-33.
- [5] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.饲料卫生标准:GB 13078—2017[S].北京:中国标准出版社,2017.
- [6] 叶少媚,李浩洋,陈海莹,等.电感耦合等离子体发射光谱法测定配合饲料中钙、铜、铁、镁、锰、钾、钠和锌含量的方法研究[J].粮食与饲料工业,2015,(10):62-64.
- [7] 周利英,戴璐,倪小波,等.微波消解ICP-AES法同时测定饲料中8种重金属元素[J].饲料工业,2018,39(01):46-48.
- [8] 林起辉,林妮,赵旭,等.高压密闭消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定饲料中钾、钠、钙、镁、铜、铁、锌、锰[J].粮食与饲料工业,2019,(02):56-59.
- [9] 宁月莲,张丽,刘丽君,等.电感耦合等离子体发射光谱法测定奶牛饲料中多种微量元素的含量[J].乳业科学与技术,2019,42(04):25-29.
- [10] 姬桂花,郭超晖,杜志毅,等.不同前处理方式对电感耦合等离子体发射光谱法测定饲料中4种微量元素的影响[J].食品安全质量检测学报,2021,12(11):4394-4399.
- [11] 张丽娜,陈坤.电感耦合等离子体质谱法测定进口鱼粉中8种元素[J].检验检疫学刊,2017,27(05):28-30.
- [12] 钟名琴,黄婷,陈彤,等.基于微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法同时测定饲料中22种元素含量的方法研究[J].国外畜牧学(猪与禽),2022,42(05):58-66.
- [13] 王堃,徐意祥,柳骏.微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定中草药复方饲料添加剂中15种元素[J].中国饲料,2024,(19):117-122.
- [14] 贾铮,彭强,徐思远,等.微波消解-ICP-OES法同步测定饲料中10种微量元素的研究[J].中国饲料,2016,(20):35-37.
- [15] 孙玉梅,段晓婷,吴琦,等.微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法同时测定饲料中13种元素[J].饲料研究,2021,44(06):114-117.
- [16] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.饲料中钙、铜、铁、镁、锰、钾、钠和锌含量的测定原子吸收光谱法:GB/T 13885—2017[S].北京:中国标准出版社,2017.