

# 微波消解-火焰原子吸收法检测肉制品中的锌元素

许敏伟\*, 陈 靓, 赵 演

(无锡市产品质量监督检验中心, 无锡 214101)

**摘 要:** **目的** 建立基于微波消解前处理的火焰原子吸收法(FAAS)检测肉制品中锌元素,以评价其替代国标中干法灰化前处理的可能性。**方法** 通过优化消化液配比、消解时间、温度三个关键指标,与国标中干法灰化后测得的肉制品中的锌元素浓度相比较。**结果** 微波消解恒温条件最终确定为 20 min 180 °C, 消化液为 8.0 mL HNO<sub>3</sub> 及 2.0 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 回收率 99.50%~102.50%, 相对标准偏差 1.26%~2.91%; 并用此法对无锡市场上有关动物蛋白制品中锌含量进行普查,发现猪肉制品、蛋制品和鱼肉制品中锌含量分别为 30.25~78.44 mg/kg, 10.95~26.41 mg/kg 和 14.37~33.75 mg/kg。**结论** 在动物蛋白制品中锌元素的检测中,微波消解预处理可以取代干法灰化预处理,具有操作时间短,污染几率小,回收率高等优点。

**关键词:** 锌; 微波消解; 干法灰化; 火焰原子吸收分光光度法; 肉制品

## Detection of zinc in meat products by microwave digestion-flame atomic absorption spectrometry

XU Min-Wei\*, CHEN Liang, ZHAO Yan

(Wuxi City Product Quality Supervision and Inspection Institute, Wuxi 214101, China)

**ABSTRACT: Objective** To evaluate the feasibility of detecting zinc (Zn) in meat products by flame atomic absorption spectrometry (FAAS) based on the pre-processing of microwave digestion, instead of dry-ashing pretreatment. **Methods** The liquid ratio, time and temperature in microwave digestion were optimized, and comparing with the concentration of zinc in meat products by dry-ashing pretreatment. **Results** The optimized constant temperature condition was finally determined as of 180 °C for 20 min and the liquid was 8.0 mL of HNO<sub>3</sub> and 2.0 mL of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. The recovery was 99.50%~102.50% and the relative standard deviation (RSD) was 1.26%~2.91%. Zn contents in meat products from Wuxi market were investigated, and the contents of Zn in pork, egg and fish products were 30.25~78.44 mg/kg, 10.95~26.41 mg/kg and 14.37~33.75 mg/kg, respectively. **Conclusion** It is feasible to replace the dry-ashing pretreatment by microwave digestion in the detection of Zn contents in meat products, with the advantages of shorter reaction time, lower polluted probability and higher recovery.

**KEY WORDS:** Zn; microwave digestion; dry-ashing pretreatment; flame atomic absorption spectrometry; meat products

锌是人体必需的微量元素之一,长期以来在人类生存和经济生活中都发挥着重要的作用,是维持

机体生长发育、维持人体正常的味觉功能与食欲,促进正常发育不可缺少的元素之一。然而,锌摄入量过

\*通讯作者: 许敏伟, 硕士, 理化检验室主任, 工程师, 主要研究方向为食品安全。E-mail: xuminwei2008@yahoo.com.cn

\*Corresponding author: XU Min-Wei, Engineering, Wuxi City Product Quality Supervision and Inspection Institute, No.8, Chunxin East Road, Wuxi 214101, China. E-mail: xuminwei2008@yahoo.com.cn

多也可致中毒,如食入锌过多可引起急性锌中毒,有呕吐、腹泻等胃肠道症状;动物实验可致肝、肾功能及免疫力受损<sup>[1]</sup>。肉制品罐头卫生标准 GB13100-2005 中的锌限量要求为 $\leq 100$  mg/kg,鱼肉制品罐头卫生标准 GB14939-2005 中的锌限量要求为 50 mg/kg。

微量元素检测传统的前处理方法主要是干法消化法和湿法消化法。湿法消化费时费力,常用于挥发性元素检测的前处理。GB5009.14-2003 中,肉制品的锌元素多采用火焰原子吸收分光光度法(flame atomic absorption spectrometry, FAAS),并以干法灰化作为前处理的方法,然而,由于样品中大量脂肪和蛋白质等的干扰,因此,干法消化法需要消耗大量的试剂,易造成污染和损失,并增加引入误差的几率<sup>[2,3]</sup>。微波消解技术是近年来兴起的一种样品前处理方法,具有快速、分解彻底、元素挥发损失极少、酸耗量少等优点,已成为目前较为理想的一种食品中重金属元素测定的前处理方法<sup>[4-6]</sup>。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

2012 年三凤桥、南斋庄、陆稿荐、双汇、金锣、旺润、鑫阳、雅利等熟食制品生产厂商在市场上销售的熟食制品:香肠、酱排骨、鱼、鹌鹑蛋等。

### 1.2 试剂

硝酸、过氧化氢和盐酸均为优级纯(国药集团化学试剂有限公司);超纯水(飘之霖有限公司);Zn 标液为(1000  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , 国家标准物质研究中心);所用器皿均用 10%硝酸溶液浸泡过夜,纯水洗净备用。

锌标准溶液的配制:每次吸取 1000 mg/L 锌标准储备液 1.0 mL 于 100 mL 容量瓶中,加 2%硝酸至刻度。如此经多次稀释成每毫升含 0.5、1.0、1.5、2.0  $\mu\text{g}$  锌的标准使用液。

### 1.3 仪器与工作参数

日立 Z2300 火焰原子吸收分光光度计,波长 213.9 nm,灯电流 5 mA,狭缝 1.3 nm,乙炔流量调至最佳状态。

马弗炉,运行温度为(480 $\pm$ 25)  $^{\circ}\text{C}$ ,灰化 4 h。

美国 CEM 微波消解仪,其运行功率为 800 W。消解时间与功率待优化。

## 1.4 样品消解方法

### 1.4.1 干法消化法

准确称取 3~5 g 试样(精确到 0.001 g)于瓷坩埚中碳化,然后在马弗炉中灰化。具体操作参考国标 GB/T5009.14-2003。

### 1.4.2 微波消解法

准确称量均质的试样 0.3000~0.5000 g,精确至 0.001 g,于聚四氟乙烯内罐,加入消化液,微波消解后在箱内自然冷却至室温,用滴管将消化液洗入 25 mL 比色管中,用水少量多次洗涤罐,洗液合并于比色管中并定容至刻度,混匀备用;同时作空白对照。

### 1.4.3 微波消解条件的选择

按照 1.4.2 的方法,采用相同的温度和时间进行消解,消解液的配比和用量如表 1 所示。

表 1 消化液的组成成分比例  
Table 1 The composition ratio of digestion liquid.

HNO <sub>3</sub> (mL)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mL)
6.0	3.5
7.0	3.0
7.5	2.5
8.0	2.0
8.5	2.0

温度和时间的选择。比较 120  $^{\circ}\text{C}$ 、140  $^{\circ}\text{C}$ 、160  $^{\circ}\text{C}$ 、180  $^{\circ}\text{C}$  和 200  $^{\circ}\text{C}$  下微波消解 20 min 和 30 min 后检测到 Zn 的浓度。

### 1.4.4 标准曲线的制作

配制浓度为 0、0.5、1.0、1.5、2.0、5.0 mg/L 的标液,用 FAAS 测定,以各色谱峰面积为纵坐标  $Y$ ,对应的浓度为横坐标  $X$ ,绘制标准曲线。测得的标准曲线方程为  $Y=0.299X-0.003$ ,线性相关系数为  $R^2=0.999$ 。

### 1.4.5 方法的灵敏度、精密度和回收率

检测限:选择浓度为 2.0 mg/L 的 Zn 标液来测检测限,(浓度  $C$  一般大于估计检出限的 100 倍),连续测量 12 次,记录相应的吸光度平均值  $A$ ,求出标准偏差  $\delta$  的值,用公式:  $DL=3\delta C/A$ ,求出检出限  $DL$ ,确定 FAAS 检测 Zn 的灵敏度。加标回收实验:首先采用 1.4.2 方法和优化的参数处理相关熟食制品,FAAS 检测 Zn 的含量,然后向样品中添加 Zn,添加量为本底含量的 0.5~2.0 倍,计算回收率。相对标准偏差

(RSD%): 每个样品称量 5 个平行样, 精确到 0.001 g, 用相应的前处理方式消解后, 用 FAAS 检测锌的 RSD。

### 1.5 样品中 Zn 的测定

采用 1.4.1 中的干法消化法和 1.4.2 中的微波消解法和优化的参数样品, 用 FAAS 法检测锌的含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 微波消解条件的优化

根据消化液的状态选择消化剂的配比和用量, 结果表明 8.0 mL HNO<sub>3</sub>-2.0 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的用量下进行微波消解, 样品均能消解完全, 消解液澄清透明。

微波消解时间和温度是决定消化效果的两个重要因素, 图 1 中显示了微波消解持续时间在 20 min 及 30 min 时, 不同持续温度下最终测得肉制品中锌浓度的变化值, 当温度在 160 °C 时, 微波消解需维持 30 min 才能够达到最佳消解状态, 而当温度在 180 °C 时, 微波消解持续 20 min 即可达到最佳状态, 由于目前国家对食品检测比较重视, 食品检测任务繁重, 因此在微波消解温度提高 20 °C 的条件下, 每批次的消解时间节省 10 min 是比较重要的一个条件优化。本实验最终采用了微波消解 180 °C 持续 20 min 的消解条件。

### 2.2 方法的灵敏度、精密度和回收率

采用 1.4.5 中的方法, 测得微波消解法的检出限为 0.025 mg/L, 利用微波消解法前处理市售香肠, 并用 AAS 法进行测量, 回收率(表 2) 范围为

99.50%~102.50%, 满足实验要求。

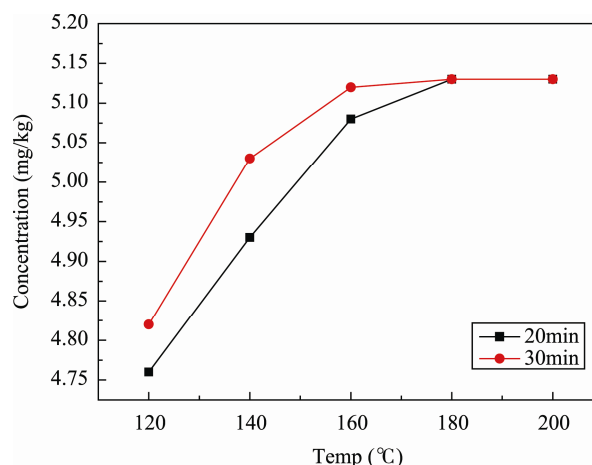


图 1 微波消解时间与温度的优化

Fig. 1 The optimization of microwave digestion time and temperature

根据表 3 中数据可以看出, 微波消解法测得的香肠中锌元素的含量略高于干法灰化后测得的数值, 相差数值在 5% 左右, 根据实验过程分析, 虽然干法灰化称样量较大, 但是操作过程需要经过炭化、灰化、溶解、定容等多个步骤, 每个步骤的操作均会带来一定的损失, 引入的负偏差较大, 而微波消解利用密闭容器消解, 相对的低温和高压也减少了目标元素的损失; 同时, 每种香肠的 5 个微波消解平行样与 5 个干法灰化平行样, 测得微波消解的相对标准偏差 RSD 在 1.16%~2.91%, 而干法灰化的 RSD 则为 2.71%~3.39%, 表明微波消解的精密度高于干法灰化。

表 2 微波消解回收率(n=5)

Table 2 The recovery rate of microwave digestion(n=5)

微波消解			
Zn 含量(mg/kg)	加标量(mg/kg)	加标后 Zn 含量(mg/kg)	回收率(%)
4.25	4	8.26	100.25
4.63	4	8.69	101.50
7.17	4	11.27	102.50
4.95	4	8.93	99.50
5.67	4	9.74	101.75

### 2.3 基于微波消解-FAAS 法对市售三类动物制品中锌元素含量的比较

利用微波消解-FAAS 法对市场上的肉制品中的锌含量进行比较(表 4), 猪肉制品以无锡特产酱排骨为主, 其锌含量范围为 30.25~78.44 mg/kg; 蛋制品以鹌鹑蛋为主, 其锌含量范围为 10.95~26.41 mg/kg; 鱼肉制品以太湖淡水鱼为主, 其锌含量范围为 14.37~33.75 mg/kg。从总体水平上看三类肉制品中, 猪肉制品锌含量水平最高, 均符合 GB13100-2005 中的  $Zn \leq 100$  mg/kg。蛋制品的锌含量总体水平虽然略低于鱼肉制品, 但仍是人体利用食物补充锌元素的不错选择。

表 3 干法灰化和微波消解对锌含量检测的比较( $n=5$ )  
Table 3 The comparison of detection of zinc between dry-ashing and microwave digestion( $n=5$ )

	Zn 含量(mg/kg)	
	干法灰化	微波消解
香肠 1	4.16±0.14	4.25±0.05
香肠 2	4.49±0.13	4.63±0.12
香肠 3	6.89±0.19	7.17±0.12
香肠 4	4.84±0.16	4.95±0.14
香肠 5	5.52±0.17	5.67±0.07

表 4 微波消解-FAAS 法测得三类动物制品中锌元素含量  
Table 4 The Zinc contents in three kinds of meat detected by microwave digestion-FAAS

猪肉制品(mg/kg)	蛋制品(mg/kg)	鱼肉制品(mg/kg)
30.25	10.95	14.37
36.24	14.01	20.32
39.12	16.57	21.79
48.77	19.40	28.49
51.20	22.60	33.75
56.93	23.41	
68.07	25.86	
78.44	26.23	

### 3 结 论

微波消解与干法灰化相比, 在测定肉制品中锌元素时具有操作时间短, 污染几率小, 回收率高等优势, 效果良好, 由于食品锌元素检测的国标 GB/T5009.14-2003 中暂时未提及微波消解方法, 导致食品检测部门无法提高效率。本文建立了微波消解

及 FAAS 法联用的锌元素测定方法, 与干法灰化比较后, 验证了微波消解代替干法灰化在肉制品中锌元素检测实验中的可行性, 最终微波消解的检出限为 0.025 mg/L, 回收率为 99.50%~102.50%, RSD < 3%。利用微波消解法, 对无锡市售产品进行普查, 猪肉制品锌含量水平最高, 鱼肉制品锌含量水平次之, 蛋制品锌含量水平略低于鱼肉制品。

### 参考文献

- [1] 李梅, 其其格, 高娃, 等. 蛋黄粉中锌元素含量检测方法的研究[J]. 中国食品工业, 2011, 6: 45-46.  
Li M, Qi QG, Gao W, *et al.* Study on Detection Method of Zinc in Egg Yolk Powder [J]. China Food Ind, 2011, 6: 45-46.
- [2] GB/T5009-2003 食品安全国家标准[S].  
GB/T5009-2003 National food safety standard [S].
- [3] 刘华. 微波消解技术在分析食品中微量元素方面的应用[J]. 中国卫生检验杂志, 2001, 11(4): 406-408.  
Liu H. The technical application of the method breaking down the food sample in the special microwave oven for analyzing micro-element [J]. Chin J Health Lab Technol, 2001, 11(4): 406-408.
- [4] 刘冬莲, 容绍英, 李炳焕, 等. 微波消解-氢化物发生-ICP-AES 法测定藏药湿生扁蕾中痕量砷[J]. 微量元素与健康研究, 2007, 24(2): 42-43.  
Liu DL, Ke SY, Li BH, *et al.* Determination of trace arsenic in herbal gentianopsis paludosa by microwave digestion hydride generation-ICP-AES [J]. Stud Trace Elem Health, 2007, 24(2): 42-43.
- [5] 其其格, 高娃, 乌尼尔, 等. 原子吸收法测定乳粉中钙含量测量结果不确定度评定[J]. 食品安全质量检测学报, 2013, 4(2): 485-488.  
Qi QG, Gao W, Wu NE, *et al.* Evaluation of the measurement uncertainty for the determination of calcium using atomic absorption spectrometry [J]. J Food Safe Qual, 2013, 4(2): 485-488.
- [6] 张慧, 高勤芬, 李鑫, 等. 微波消解-ICP-AES 法同时测定火腿中多种元素[J]. 食品与机械, 2010, 26(1): 61-63.  
Zhang H, Gao QF, Li X, *et al.* Simultaneous determination of multi-elements in ham by microwave digestion and ICP-AES [J]. Food Mach, 2010, 26(1): 61-63.

(责任编辑: 张宏梁)

### 作者简介



许敏伟, 硕士, 理化检验室主任, 工程师, 主要研究方向为食品安全。  
E-mail: xuminwei2008@yahoo.com.cn