

电感耦合等离子体质谱检测牡蛎中 17 种无机元素的含量

刘慧燕*, 沈会平, 张志平, 冯笑军, 郭晓琪, 王文祥

(广东环境保护工程职业学院, 佛山 528116)

摘 要: 目的 建立电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)同时测定牡蛎中 17 种无机元素的分析方法。**方法** 样品经微波消解后, 选用 Rh 为内标元素校正基体效应, 用 ICP-MS 进行分析。**结果** 所测 17 种元素的相关系数均不小于 0.9990, 加标回收率在 82.8%~111.0%之间, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)在 1.0%~7.1%之间。**结论** 该方法快捷准确, 可用于牡蛎多种无机元素同时检测。

关键词: 电感耦合等离子体质谱法; 牡蛎; 无机元素

Determination of 17 inorganic elements in oyster by inductively coupled plasma mass spectrometry

LIU Hui-Yan*, SHEN Hui-Ping, ZHANG Zhi-Ping, FENG Xiao-Jun, Guo Xiao-Qi, WANG Wen-Xiang

(Guangdong Polytechnic of Environmental Protection Engineering, Foshan 528116, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the simultaneous determination of 17 inorganic elements in oysters by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). **Methods** After microwave digestion, Rh was selected as the internal standard element to correct matrix effect, and ICP-MS was used for analysis. **Results** The correlation coefficients of the 17 elements were not less than 0.9990. The recoveries were 82.8%–111.0%, and the relative standard deviations (RSDs) were 1.0%–7.1%. **Conclusion** This method can be used to evaluate the mineral elements and safety of oyster due to its properties of rapid and accurate.

KEY WORDS: inductively coupled plasma mass spectrometry; oyster; inorganic element

1 引 言

牡蛎(oyster)是双壳类软体动物, 富含蛋白质、氨基酸、功能性小分子肽及多种矿物质等, 在食品及药用方面都具有极高的应用价值^[1,2]。然而随着工业化进程的加快, 养殖海域污染不断加剧。牡蛎作为滤食性生物, 容易富集

金属元素, 包括重金属元素 Pb、Cd、As、Hg 等, 成为影响牡蛎食品安全的重要威胁^[3]。

常用于测定食品中矿质元素的方法主要有原子吸收光谱法(atomic absorption spectroscopy, AAS)^[4]、电感耦合等离子体原子发射光谱法(inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, ICP-AES)^[5]和电感耦合等离

基金项目: 广州市科技计划项目(201604020067)

Fund: Supported by Guangzhou Science and Technology Project(201604020067)

*通讯作者: 刘慧燕, 讲师, 主要研究方向为食品营养与检测教学科研工作。E-mail: liuhuiyan78@qq.com

*Corresponding author: LIU Hui-Yan, Lecturer, Guangdong Polytechnic of Environmental Protection Engineering, Foshan 528116, China. E-mail: liuhuiyan78@qq.com

子质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)^[6]。其中, ICP-MS 分析速度快、线性范围宽、检出限低、可进行多种元素同时测定的分析技术, 非常适合分析水产食品的多种矿质元素。目前该方法在牡蛎等贝类的元素检测方面已经见文献报道, 方玲等^[7]采用 ICP-MS 检测了华南地区近江牡蛎 Na、Mg、K、Ca、Mn、Cu、Zn、Se、Fe 等 9 中元素, 陈发荣等^[8]采用毛细管电泳-电感耦合等离子体质谱联用法测定干海产品中的 6 种砷形态化合物, 陈红等^[9]等采用微波消解, ICP-MS 法测定贝壳类药材中 17 种微量元素的含量。然而对于同时测定牡蛎肉中常量元素, 微量元素和有害金属元素的方法和含量比较研究较少报道。本研究采用 ICP-MS 法同时测定牡蛎中 Na、K、Mg、Ca、Al、Fe、Cr、Mn、Co、Cu、Zn、As、Se、Mo、Cd、Pb、Hg 等 17 种无机元素的含量, 对提升牡蛎加工制品安全性有非常重要的意义。

2 材料与方法

2.1 实验材料

2.1.1 实验仪器

ICAP Q 电感耦合等离子体质谱仪(美国赛默飞公司); ME204E/02 电子天平(梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司); Millipore Mill-Q 超纯水机(美国 Millipore 公司); MARS Xpress 微波消解仪(美国 CEM 公司); FS-1 电动匀浆机、D-1A-50 冷冻干燥机(江苏天翔仪器有限公司); 101A-2 电热鼓风干燥箱(上海浦东跃欣科学仪器厂)。

2.1.2 实验试剂

Na、K、Mg、Ca、Al、Fe、Cr、Mn、Co、Cu、Zn、As、Se、Mo、Cd、Pb、Hg 等多元素混标(1000 mg/L, 美国 Spex CertiPrep 公司); 内标溶液(Rh 溶液, 钢研纳克检测技术股份有限公司); 硝酸(优级纯, 德国默克公司); 过氧化氢(分析纯, 天津市大茂化学试剂厂); 水为经 Millipore Milli-Q 水处理系统处理去离子水得到的超纯水。

2.1.3 样品来源

牡蛎样品制备: 新鲜牡蛎去壳匀浆后, 冷冻干燥机干燥, 105 ℃烘干至恒重后, 称量样品, 待消解分析。

2.2 实验方法

2.2.1 消解条件及供试品溶液制备

准确称取 0.500 g 样品置于消解罐中, 加入 1.0 mL 过

氧化氢溶液, 5.0 mL 硝酸, 拧紧消解罐盖, 置于微波消解仪消解。微波消解仪消解条件如表 1 所示。冷却后取出, 缓慢打开罐盖排气, 用少量水冲洗内盖, 将消解罐放在控温电热板, 消解后取出置于电热板 180 ℃赶酸至剩余 0.5~1.0 mL, 用去离子水定容至 50 mL。相同步骤制备不含样品的空白溶液。所有样品溶液、空白溶液以及标准溶液在线加入内标溶液。

表 1 微波消解仪条件					
Table 1 Microwave digestion conditions					
序号	1	2	3	4	5
温度/℃	130	150	165	180	200
时间/min	10	5	10	15	10

2.2.2 多元素标准溶液以及内标溶液的配制

标准溶液由多元素混标(1000 mg/L), 5%稀硝酸逐级稀释配置而成; 多元素标准溶液浓度梯度如表 2 中所示。内标铑溶液(Rh 溶液)由单标配置而成, 浓度为 50 mg/L。牡蛎样品中基质较为复杂, 本研究采用内标校正法来消除基体干扰。以铑溶液(Rh 溶液)作为内标, 可较好地校正牡蛎样品的基体效应^[10]。

2.2.3 ICP-MS 条件

射频功率: 1550 W; 采样深度: 5.0 mm; 辅助气和载气(均为氩气)流速分别为: 0.8、1.05 L/min; 冷气流流速: 14.0 L/min; 雾化器类型: 同心雾化器; 雾化室温度: 2 ℃; 扫描方式: 标准模式。

3 结果与分析

3.1 标准曲线和检出限

本实验通过优化仪器检测条件, 采用内标法定量, 减少仪器信号漂移和基体干扰, 达到检测的稳定性和准确性。根据牡蛎肉样品中不同元素的含量, 选择标准液浓度梯度并进行测定得到标准曲线, 通过对样品空白测量 11 次所得测定值的标准偏差的 3 倍所对应的质量浓度为各元素的检出限。从表 3 中可以看出, 17 种元素的线性回归方程相关系数 r^2 均不小于 0.9990, 线性关系良好, 各元素检出限(limit of detection, LOD)在 0.0140~0.8436 μg/L, 方法灵敏度高。

表 2 待测元素的标准溶液浓度梯度(mg/L)						
Table 2 Standard solution concentration gradient of the elements(mg/L)						
元素	标准 1	标准 2	标准 3	标准 4	标准 5	标准 6
Hg	0.1	0.2	0.5	1	5	10
Al、Fe、Cr、Mn、Co、Cu、Zn、As、Se、Mo、Cd、Pb	1	2	5	10	50	100
Ca、K、Na、Mg	10	50	100	200	500	1000

表 3 待测元素线性回归方程、线性范围、相关系数及检出限
Table 3 Linear regression equations, linearity range, correlation coefficients, and LODs of the elements

元素	线性回归方程	线性范围/(mg/L)	r^2	检出限/($\mu\text{g/L}$)
Na	$Y=45667.5529X+1249906.0366$	10~1000	0.9992	0.1395
Mg	$Y=2262.7992X+245593.9261$	10~100	0.9995	0.5220
K	$Y=17040.8457X+2792571.2958$	10~500	0.9994	0.3540
Ca	$Y=366.1737X+931365.8398$	10~500	0.9993	0.8436
Al	$Y=15560.8738X+1867090.8422$	10~500	0.9990	0.2081
Cr	$Y=21748.4265X+22871.0525$	1~100	0.9991	0.1298
Mn	$Y=31826.5806X+5151.0830$	1~500	0.9997	0.0364
Fe	$Y=632.1151X+35871.7356$	1~500	0.9995	0.3685
Co	$Y=20842.1644X+220.0031$	1~50	0.9991	0.2128
Zn	$Y=2852.9695X+1332.5811$	1~500	0.9993	0.6280
Se	$Y=694.6200X+5933.9260$	1~100	0.9992	0.2452
Mo	$Y=4998.5731X+335.0060$	1~100	0.9996	0.3174
Cu	$Y=9250.9784X+3020.3773$	1~500	0.9993	0.2322
As	$Y=2530.4907X+275.0041$	1~500	0.9993	0.0454
Cd	$Y=2930.3426X+5.0000$	1~500	0.9994	0.0196
Pb	$Y=17062.4193X+11773.1885$	1~50	0.9995	0.0140
Hg	$Y=2430.3365X+87.5007$	0.1~10	0.9991	0.0306

3.2 样品加标回收率以及检测结果

对牡蛎样品中每个元素进行 2 个梯度(每个梯度平行量取 3 次)的加标, 进行加标回收率的测定, 结果如表 4 所

示。样品加标平均回收率在 82.8%~111.0%之间, 相对标准偏差(relative standard deviatons, RSDs)值均小于 7.10%, 说明该方法准确度高, 可以满足分析要求。

表 4 待测元素加标回收率及样品检测结果($n=3$)
Table 4 Spike recoveries rate and determine results of the elements($n=3$)

元素	样品加标回收实验				牡蛎(干样)结果/(mg/kg)
	加标浓度/(mg/L)	加标后测定值/(mg/kg)	平均回收率/%	RSD/%	
Na	10	3809.60	90.60	3.72	3.80×10^3
	1000	4762.5	96.25	4.18	
Mg	10	1299.44	94.40	4.25	1.29×10^3
	1000	2218.40	92.84	2.51	
K	10	5629.58	95.80	5.81	5.62×10^3
	1000	6555.60	93.56	2.88	
Ca	10	1599.43	94.30	2.45	1.59×10^3
	1000	2615.80	102.58	5.25	
Al	1	432.18	106.00	6.14	431.12
	100	525.81	94.69	1.85	
Cr	1	2.05	107.00	3.94	0.98
	100	93.83	92.85	5.38	
Mn	1	26.69	93.00	4.22	25.76
	10	43.072	86.56	1.05	

续表 4

元素	样品加标回收实验				牡蛎(干样)结果/(mg/kg)
	加标浓度/(mg/L)	加标后测定值/(mg/kg)	平均回收率/%	RSD/%	
Fe	1	615.60	92.00	4.58	614.68
	100	725.68	111.0	1.68	
Co	0.1	0.345	105.0	2.40	0.24
	1	1.193	95.30	3.76	
Zn	100	333.79	90.58	4.35	243.21
	1000	1204.21	96.10	3.58	
Se	0.1	2.045	85.00	4.83	1.96
	1	2.943	98.30	1.00	
Mo	10	9.84	93.70	1.52	0.47
	100	95.47	95.00	5.80	
Cu	1	4.89	92.00	3.28	3.97
	10	12.72	87.50	3.65	
As	10	17.74	90.70	4.28	8.67
	100	97.17	88.50	5.40	
Cd	1	11.85	98.00	2.36	10.87
	10	21.34	104.70	3.40	
Pb	0.1	0.815	105.00	3.20	0.71
	1	1.654	94.40	5.06	
Hg	0.1	0.132	92.00	5.80	0.04
	1	0.868	82.80	7.10	

通过对实际样品的分析测定,结果如表 4 所示。可知牡蛎肉富含矿物质元素,所测的 17 种元素中常量元素含量从高到低依次为 K、Na、Ca、Mg,微量元素含量从高到低为 Fe、Al、Zn、Mn、Se、Cr、Mo、Co。这与相关文献的研究结果类似^[11-13]。根据 NY 5073-2006《无公害食品水产品中有毒有害物质限量》^[14]和 GB 2762-2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》^[15]如表 5 所示。对照标准,所测试牡蛎样品中的镉元素超标,砷元素有待进一步分析其价态,后续将进一步研究牡蛎加工工艺对其常量元素、微量元素以及重金属元素含量的影响。

表 5 水产品中污染物限量标准及样品检测结果						
Table 5 Contaminant limit standard in aquatic product and sample test result						
元素	Cu	Pb	Cd	Cr	Hg	As
限量标准/(mg/kg)	≤50	≤1.0	≤1.0	≤2.0	≤0.5	≤0.5
样品测定值/(mg/kg)	3.97	0.71	10.87	0.98	0.04	8.67

4 结 论

本研究采用微波消解 ICP-MS 法同时测定牡蛎中常量元素,微量元素以及重金属元素等 17 种金属元素的含量,

通过加标回收对本方法进行方法验证,结果令人满意。牡蛎富含微量元素 Fe、Zn、Mn、Se,同时检出重金属元素镉,砷超出 GB 2762-2017 食品中污染物限量标准,后续研究牡蛎加工工艺将重点关注降低重金属镉,砷的含量的同时,最大限度的保留微量元素,提高牡蛎加工制品的安全性和营养价值。

参考文献

[1] Wang J, Hu J, Cui J, et al. Purification and identification of a ACE inhibitory peptide from oyster proteins hydrolysate and the antihypertensive effect of hydrolysate in spontaneously hypertensive rats [J]. Food Chem, 2008, 111(2): 302-308.

[2] 吉宏武, 苗建银, 邵海艳, 等. 近江牡蛎肉水解物的营养成分及抗疲劳作用研究[J]. 食品科技, 2010, 35(2): 70-73.

Ji HW, Miao JY, Shao HY. Study on the nutritional components and the anti-fatigue effects of hydrolysates of *Ostrea rivularis* meat [J]. Food Sci Technol, 2010, 35(2): 70-73.

[3] 方玲, 马海霞, 李来好, 等. 华南沿海地区近江牡蛎重金属污染调查与评价[J]. 食品与发酵工业, 2018, 44(5): 237-243.

Fang L, Ma HX, Li LH, et al. Investigation and assessment on heavy metals in *Ostrea rivularis* from the coast of south China Sea [J]. Food Ferment Ind, 2018, 44(5): 237-243.

[4] 陈江, 孟卫锋, 任宽, 等. 石墨炉原子吸收光谱法直接测定酱油中的铅 [J]. 现代食品, 2020, (1): 159-162.

- Chen J, Meng WF, Ren K, *et al*. Direct determination of lead in soy sauce by graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. *Mod Food*, 2020, (1): 159–162.
- [5] 刘小根, 曾福华, 曹维强, 等. 石墨炉原子吸收光谱法检测大米中镉含量的方法优化[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(3): 765–768.
- Liu XG, Zeng FH, Cao WQ, *et al*. Optimization of determination of cadmium content in rice by graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10(3): 765–768.
- [6] GB 5009.268-2016 食品安全国家标准 食品中多元素的测定[S].
GB 5009.268-2016 National food safety standard-Determination of multi elements in food [S].
- [7] 方玲, 马海霞, 李来好, 等. 华南地区近江牡蛎营养成分分析及评价[J]. *食品工业科技*, 2018, 39(2): 301–313.
- Fang L, Ma HX, Li LH, *et al*. Analysis and evaluation of nutrient composition in *Ostrea rivularis* from south China sea coast [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2018, 39(2): 301–313.
- [8] 陈发荣, 郑立, 韩力挥, 等. 毛细管电泳-电感耦合等离子体质谱(CE-ICP-MS)联用测定干海产品中的六种砷形态化合物[J]. *食品工业科技*, 2014, 35(19): 304–307.
- Chen FR, Zheng L, Han LH, *et al*. Determination of six arsenic compounds in dried seafood by capillary electrophoresis inductively coupled plasma mass spectrometry (CE-ICP-MS) [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2014, 35(19): 304–307.
- [9] 陈红, 朱蓉, 陈鸿平. ICP-MS 法测定贝壳类药材中的微量元素[J]. *华西药理学杂志*, 2012, 27(4): 465–466.
- Chen H, Zhu R, Chen HP. Determination of trace elements in shellfish by ICP-MS [J]. *West China J Pharm Sci*, 2012, 27(4): 465–466.
- [10] 鄢飞燕, 刘朝, 张鑫. 硫酸沉淀分离-电感耦合等离子体质谱法测定钼矿石中微量钨[J]. *化学分析计量*, 2019, 28(5): 33–36.
- Yan FY, Liu Z, Zhang X. Determination of trace zinc in barium ore by inductively coupled plasma mass spectrometry with sulfuric acid precipitation separation [J]. *Chem Anal Meter*, 2019, 28(5): 33–36.
- [11] Bosnak C, Pruszkowski E. The determination of toxic, essential, and nutritional elements in food matrices using an ICP-MS [J]. *Am Lab*, 2011, 43(6): 11–14.
- [12] 朱怡静, 李琪, 张景晓, 等. 5 种壳色长牡蛎不同组织常规营养成分分析与评价[J]. *中国水产科学*, 2018, 25(2): 354–360.
- Zhu YJ, Li Q, Zhang JX, *et al*. Analysis and evaluation of nutrient compositions in different tissues of Pacific oyster (*Crassostrea gigas*) with five shell colors [J]. *J Fish Sci China*, 2018, 25(2): 354–360.
- [13] 姜画画, 王宁丽, 裴栋, 等. 牡蛎肉营养成分分析及安全性评价[J]. *食品工业*, 2018, (11): 298–299.
- Jiang HH, Wang NL, Pei D, *et al*. Nutrient analysis and safety evaluation of oyster meat [J]. *Food Ind*, 2018, (11): 298–299.
- [14] NY 5073-2006 无公害食品 水产品中有毒有害物质限量[S].
NY 5073-2006 Pollution free food-Limit of toxic and harmful substances in aquatic products [S].
- [15] GB 2762-2017 食品安全国家标准 食品中污染物限量[S].
GB 2762-2017 National food safety standard-Maximum levels of contaminants in foods [S].

(责任编辑: 李磅礴)

作者简介



刘慧燕, 讲师, 主要研究方向为食品营养与检测教学科研工作。
E-mail: liuhuiyan78@qq.com