

电感耦合等离子体发射光谱测定 食用植物油中的重金属元素

江波¹, 陈林²

(1. 长江师范学院 现代农业与生物工程学院, 重庆 涪陵 408100; 2. 湖南省中医药研究院 中药研究所, 长沙 410013)

摘要: 研究快速准确测定食用植物油中重金属元素的方法。采用微波消解对食用植物油样品进行预处理, 在多模式进样系统(MSIS)的双重模式下, 采用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)测定其中可形成蒸气重金属元素As、Sb、Hg和不可形成蒸气重金属元素Ni、Cd、Pb的含量。选择盐酸对样品进行酸化并还原氧化态元素, 通过在线加入L-半胱氨酸/酒石酸提高可形成蒸气元素的蒸气发生效率, 利用快速自动曲线拟合技术(FACT)消除光谱干扰。方法的检出限(LOD)为0.63~20.60 μg/kg, 加标回收率为97.0%~104%, 相对标准偏差(RSD)为1.5%~2.6%。该方法在分析可形成蒸气元素和不可形成蒸气元素时无需切换不同进样系统, 能满足食用植物油中微量重金属元素的高通量分析需要。

关键词: 食用植物油; 重金属; 电感耦合等离子体发射光谱; 多模式进样系统; 快速自动曲线拟合技术

中图分类号: TS225; TQ646

文献标识码: A

文章编号: 1003-7969(2022)01-0126-05

Determination of heavy metal elements in edible vegetable oils by inductively coupled plasma optical emission spectrometry

JIANG Bo¹, CHEN Lin²

(1. School of Advanced Agriculture and Bioengineering, Yangtze Normal University, Fuling 408100, Chongqing, China; 2. Institute of Chinese Materia Medica, Hunan Academy of Traditional Chinese Medicine, Changsha 410013, China)

Abstract: A rapid and accurate method for the determination of heavy metals in edible vegetable oils was investigated. Edible vegetable oils were pretreated with microwave digestion. In the dual mode of multimode sample introduction system (MSIS), the contents of vapor forming heavy metal elements As, Sb and Hg and non-vapor forming heavy metal elements Ni, Cd and Pb were determined by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). Hydrochloric acid was selected to acidify the sample and reduce the oxidized elements in the sample. L-cysteine/tartaric acid was added online to improve the vapor generation efficiency. Fast automatic curve fitting technology (FACT) was used to eliminate spectral interference. The method detection limit (LOD) was 0.63-20.60 μg/kg, the recovery rate was 97.0%-104%, and the relative standard deviation (RSD) was 1.5%-2.6%. The method does

not need to switch between different sampling systems when analyzing vapor forming elements and non-vapor forming elements, which can meet the needs of high throughput analysis of trace heavy metal elements in edible vegetable oils.

Key words: edible vegetable oils; heavy metal; inductively coupled plasma optical emission spectrometry; multimode sample introduction system; fast automatic curve fitting technology

收稿日期: 2021-03-11; 修回日期: 2021-03-23

基金项目: 国家自然科学基金项目(81603400); 长沙市杰出创新青年培养计划(kq1802017); 长沙市科技计划项目(kq1901067); 湖南省中医药研究院科研项目(201805); 重庆市自然科学基金项目(cstc2018jcyjAx0594)

作者简介: 江波(1974), 男, 副教授, 硕士, 主要从事农产品资源保护与利用的研究工作(E-mail) jblmz74@163.com。

通信作者: 陈林, 助理研究员(E-mail) lchencs@163.com。

食用植物油的品质主要取决于其烹调性能,但所含的金属和类金属元素影响食用植物油的新鲜度、稳定性、贮藏期和安全性^[1],尤其是食用植物油中存在的重金属元素,即使在低浓度情况下,长时间食用也会造成重金属积蓄中毒,与吸入和皮肤接触等其他接触方式相比,食品摄入已被确认为人类接触重金属元素的主要途径^[2-3]。我国食品安全国家标准(GB 2762—2017)对食用植物油中的重金属元素含量制定了Pb小于等于0.1 mg/kg、As小于等于0.1 mg/kg的标准。因此,准确测定食用植物油中重金属元素的含量,对于正确评估其对健康构成危害的程度具有重要意义。

用于测定食用植物油中重金属元素的各种原子光谱技术中,原子吸收光谱(AAS)和原子荧光光谱(AFS)属于单元素分析方法^[4-6],不适合大批量样品中多元素的快速测定;电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)具有检测限低、灵敏度高且能进行多元素快速测定的分析特性^[7-9],但ICP-MS对于高盐基质样品耐受能力差,仪器价格昂贵,分析运行成本高;电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)可以耐受高达30%的总固溶体(TDS),能同时进行多元素测定并能提供较低检测限^[10-12],但对于电离能较高重金属元素(如As、Hg、Sb)的分析,即使在高温电感耦合等离子体(ICP)中,这些元素的电离效率也不高,导致发射光谱信号强度较低,而通过蒸气发生反应装置将这些元素以蒸气的形式引入ICP,能显著提高分析灵敏度,降低检出限^[13],但需要额外配备蒸气发生装置,与不可形成蒸气元素同时测定时需复杂烦琐地更换进样系统,影响样品测定效率和分析通量。多模式进样系统(MSIS)兼具传统雾化和蒸气发生双重功能,能同时测定可形成蒸气和不可形成蒸气元素。本文采用微波消解对食用植物油进行预处理,在多模式进样系统(MSIS)的双重模式下,采用ICP-OES测定食用植物油中可形成蒸气重金属元素As、Sb、Hg和不可形成蒸气重金属元素Ni、Cd、Pb的含量,旨在为准确测定食用植物油中的多种重金属元素提供快速分析方法。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

Ni、As、Cd、Sb、Hg、Pb单元素标准溶液(1 000 mg/L),国家标准物质中心;NaOH(分析纯)、NaBH₄(分析纯)、L-半胱氨酸(生物试剂)、酒石酸(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;HNO₃(质量分数

65%)、H₂O₂(质量分数30%)、HCl(质量分数37%),德国Merck公司;实验用水为超纯水;花生油(产地山东)、玉米油(产地山东)、橄榄油(产地云南)、核桃油(产地云南)、菜籽油(产地重庆)、葵花籽油(产地重庆)、芝麻油(产地重庆)、大豆油(产地吉林)、山茶油(产地湖南)、亚麻籽油(产地青海),国内大型超市。

1.1.2 仪器与设备

Agilent5110型ICP-OES仪(配备含SeaSpray雾化器的MSIS附件、SPS4自动进样器),美国Agilent公司;MARs5微波消解仪,美国CEM公司;Milli-Q超纯水处理系统,美国Millipore公司;NexION350型ICP-MS仪,美国PerkinElmer公司。

1.2 实验方法

1.2.1 样品处理

称取约0.4 g食用植物油样品于微波消解反应罐中,依次加入5 mL HNO₃和2 mL H₂O₂,敞开罐盖预消解30 min,密封反应罐,采用升温模式分三步消解:①最大功率1 600 W,爬坡时间5 min,目标温度120℃;②最大功率1 600 W,爬坡时间3 min,目标温度150℃,保持时间5 min;③最大功率1 600 W,爬坡时间5 min,目标温度180℃,保持时间15 min。微波消解后,将样品转移至烧杯中沸水浴赶酸近干,用体积分数15%的HCl转移至25 mL的聚乙烯容量瓶中定容,摇匀后静置30 min,待测。同时按照相同的消解程序制得样品校准溶液和空白溶液。

1.2.2 ICP-OES测定

采用单元素标准溶液配制质量浓度分别为0.0、5.0、20、50、100 μg/L的多元素标准溶液,按照1.2.1方法进行消解后,采用ICP-OES在MSIS双重模式下进行测定(见图1)。

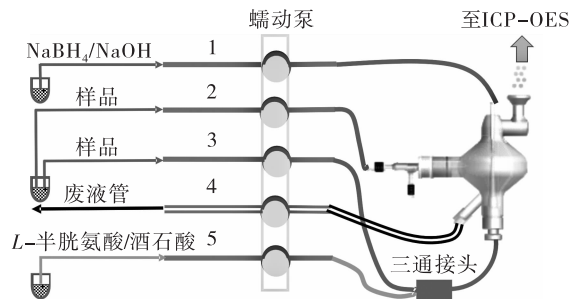


图1 用于双重模式的多模式进样系统(MSIS)

样品溶液分两路进入雾化室,一路经通道2进入MSIS雾化室,进行传统雾化分析不可形成蒸气重金属元素Ni、Cd、Pb,另一路经通道3与通道5的

预还原剂(2%的L-半胱氨酸溶液和4%的酒石酸溶液)通过三通接头均匀混合后进入MSIS雾化室底部,与来自通道1进入MSIS雾化室顶部的还原剂(1.5%的 NaBH_4 溶液和0.5%的 NaOH 溶液)进行蒸气发生反应,分析可形成蒸气重金属元素As、Sb、Hg,雾化室产生的废液经通道4排出。

ICP-OES条件:RF功率1400W;等离子体流速12.0L/min;辅助气流速1.0L/min;雾化气流速0.6L/min;泵速20r/min;读取时间20s;重复次数3次;样品提升延迟35s;稳定时间20s;冲洗时间50s;背景及干扰校正,快速自动曲线拟合技术(FACT)。

2 结果与讨论

2.1 蒸气发生条件的选择

As和Sb通常以稳定的高价态As(V)和Sb(V)存在,不易形成相应的氢化物,需先将As(V)和Sb(V)还原为低价态As(III)和Sb(III),然后采用 NaBH_4 与As(III)和Sb(III)反应生成相应氢化物蒸气。HCl兼具酸化样品和还原分析物双重作用,是蒸气发生的常用试剂。固定 NaBH_4 体积分数为1.5%,考察了不同体积分数HCl对As、Sb、Hg信号强度的影响,结果见图2。

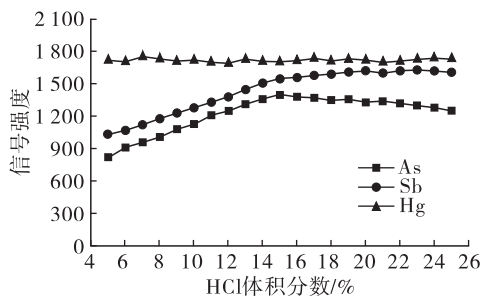


图2 HCl体积分数对As、Sb、Hg信号强度的影响

由图2可以看出:在HCl体积分数5%~15%范围内,As和Sb的信号强度随HCl体积分数增大而增大,而Hg的信号强度几乎不变;当HCl体积分数达到15%以后,Sb的信号强度继续缓慢增大,Hg的信号强度仍然保持平稳,而As的信号强度开始下降。因此,本实验折中选择15%的HCl为酸化样品和还原分析物介质,并通过在线加入2%L-半胱氨酸溶液和4%酒石酸溶液组成的预还原剂补偿分析过程中的信号损失,提高蒸气发生效率,稳定分析信号。

在酸性条件下, NaBH_4 作为还原剂能与酸反应,为蒸气发生反应提供氢源。考察了不同体积分数 NaBH_4 对As、Sb、Hg信号强度的影响,结果见图3。

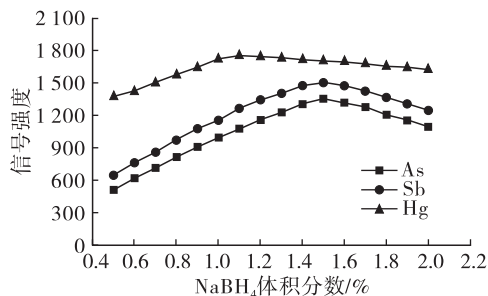


图3 NaBH_4 体积分数对As、Sb、Hg信号强度的影响

由图3可以看出,当 NaBH_4 体积分数分别为1.5%、1.5%、1.1%时,As、Sb、Hg的信号强度最大,之后随 NaBH_4 体积分数的增大,三者信号强度开始下降,但Hg的信号强度下降幅度较小。因此,本实验选择1.5%的 NaBH_4 溶液为还原介质,并加入0.5%的 NaOH 溶液防止 NaBH_4 水解。

2.2 光谱干扰及校正

根据ICP-OES自带ICP Expert软件对发射谱线的优先排序,确定分析元素的发射谱线波长,虽然大多数元素可以通过波长选择避开光谱干扰,但有部分元素可用于分析的所有发射谱线均存在光谱重叠干扰,且所有分析元素均存在背景干扰,需进行干扰校正。软件推荐Pb发射谱线的优先排序为220.353、182.143、217.000、283.305nm,其中220.353nm和182.143nm为离子线,217.000nm和283.305nm为原子线,在高温ICP中,Pb的高强度谱线以离子形式存在。实验选择发射强度最高的离子线220.353nm为分析谱线,但样品中的Fe在220.352nm处存在离子线,而食用植物油样品中Fe含量通常比Pb含量高,选择Pb220.353nm为分析谱线则Fe220.352nm的光谱重叠干扰不容忽视。本实验采用快速自动曲线拟合技术(FACT)对所有分析元素存在的光谱干扰进行校正,依次对空白溶液、分析元素和干扰元素标准溶液进行测定,根据获得的光谱响应数据解卷积建立FACT模型,将分析谱线从干扰谱线中分离出来,从而实现光谱重叠干扰的实时校正^[14]。由于FACT模型中包含了空白溶液的光谱响应数据,因此采用FACT还同时校正了所有分析元素的背景干扰。

2.3 校准曲线与检出限

本实验在测定食用植物油中可形成蒸气和不可形成蒸气重金属元素时,均采用标准曲线法进行定量分析。在优化的实验条件下,对空白溶液重复测定11次,根据测定结果3倍标准偏差所对应浓度、样品称样量和定容体积换算为方法的检出限。元素

的分析波长、标准曲线方程和方法的检出限见表1。系良好,相关系数均大于0.9997,检出限为0.63~20.60 μg/kg。

表1 元素的分析波长、标准曲线方程和方法的检出限

元素	分析波长/nm	标准曲线方程	线性范围/(μg/L)	相关系数	检出限/(μg/kg)
Ni	231.604	$y = 59.0x - 4.16$	0.11 ~ 100	0.9999	6.87
As	188.980	$y = 30.1x + 0.97$	0.15 ~ 100	0.9999	9.38
Cd	228.802	$y = 41.4x - 0.21$	0.07 ~ 100	1.0000	4.38
Sb	206.834	$y = 18.6x + 1.73$	0.21 ~ 100	0.9998	13.10
Hg	194.164	$y = 25.5x + 0.39$	0.01 ~ 100	1.0000	0.63
Pb	220.353	$y = 14.8x + 2.64$	0.33 ~ 100	0.9999	20.60

2.4 方法对比分析

采用本方法和国家标准(GB 5009.268—2016)中第一法(ICP-MS)对同一食用植物油样品平行测定6次,计算两种分析方法测量值的相对误差(RE),并对样品进行加标回收实验,计算各元素的加标回收率和相对标准偏差(RSD),通过与ICP-MS对比分析对本方法进行评价,结果见表2。由表2可以看出,本方法的测量值与ICP-MS基本一致,RE在-3.7%~2.2%之间,表明分析结果

的可信度高,本方法加标回收率为97.0%~104%,RSD为1.5%~2.6%,表明分析结果准确可靠。虽然ICP-MS比ICP-OES具有更低的检出限,但本方法分析性能与ICP-MS相当,对于高TDS样品的ICP-MS分析,为防止高盐基质在质谱锥孔沉积影响分析结果的稳定性和准确性,进行高倍稀释易产生较大误差,操作复杂烦琐,而采用本方法可以直接进行高TDS样品的分析,操作简单快速,通用性更强。

表2 本方法与ICP-MS的对比分析结果(n=6)

元素	测量值/(μg/kg)		RE/%	RSD/%		加标值/(μg/kg)	加标测量值/(μg/kg)		回收率/%	
	本方法	ICP-MS		本方法	ICP-MS		本方法	ICP-MS	本方法	ICP-MS
Ni	28.3 ± 0.6	28.7 ± 0.5	-1.4	2.2	1.8	20.0	47.7 ± 1.0	48.4 ± 1.3	97.0	98.5
As	13.0 ± 0.3	13.5 ± 0.2	-3.7	2.6	1.6	20.0	33.5 ± 0.6	33.0 ± 0.7	103.0	97.5
Cd	6.51 ± 0.10	6.45 ± 0.16	0.9	1.5	2.5	5.0	11.7 ± 0.1	11.3 ± 0.1	104.0	97.0
Sb	26.0 ± 0.5	25.6 ± 0.5	1.6	1.8	1.9	20.0	45.7 ± 1.1	46.1 ± 0.7	98.5	103.0
Hg	2.09 ± 0.05	2.13 ± 0.06	-1.9	2.4	2.8	5.0	6.98 ± 0.15	7.05 ± 0.13	97.8	98.4
Pb	32.5 ± 0.6	31.8 ± 0.8	2.2	1.8	2.6	20.0	53.1 ± 1.0	52.8 ± 0.8	103.0	105.0

2.5 实际样品分析

采用本方法对来自不同产地的10种食用植物

油样品进行了重金属元素分析,每个样品重复测定6次,结果见表3。

表3 食用植物油样品中重金属元素的测定结果(n=6)

样品	产地	Ni	As	Cd	Sb	Hg	Pb
花生油	山东	28.3 ± 0.6	13.0 ± 0.3	6.51 ± 0.10	26.0 ± 0.5	2.09 ± 0.05	32.5 ± 0.6
玉米油	山东	19.5 ± 0.8	40.9 ± 1.4	5.79 ± 0.16	18.2 ± 0.3	4.38 ± 0.12	50.1 ± 1.3
橄榄油	云南	21.7 ± 0.4	ND	ND	ND	1.64 ± 0.05	28.8 ± 0.7
核桃油	云南	39.2 ± 1.2	23.0 ± 0.6	ND	20.1 ± 0.4	2.71 ± 0.08	41.5 ± 1.3
菜籽油	重庆	10.5 ± 0.2	36.3 ± 0.8	11.7 ± 0.3	ND	3.05 ± 0.10	60.2 ± 1.1
葵花籽油	重庆	54.0 ± 1.3	16.5 ± 0.3	ND	23.3 ± 0.5	ND	25.6 ± 0.6
芝麻油	重庆	33.4 ± 0.6	ND	8.02 ± 0.11	ND	4.87 ± 0.16	36.0 ± 0.8
大豆油	吉林	41.8 ± 0.9	27.1 ± 0.5	ND	16.7 ± 0.3	3.56 ± 0.09	25.3 ± 0.5
山茶油	湖南	75.6 ± 1.5	20.2 ± 0.4	9.18 ± 0.23	31.4 ± 0.5	2.84 ± 0.07	43.5 ± 0.9
亚麻籽油	青海	46.2 ± 0.9	30.7 ± 0.8	5.12 ± 0.08	ND	1.20 ± 0.03	39.2 ± 0.8

注:ND表示低于检出限。

由表 3 可知:10 种食用植物油中重金属元素的含量随种类不同存在很大差异,Ni 在山茶油中的含量最高,在菜籽油中的含量最低;As 在玉米油中含量最高,在橄榄油和芝麻油中未检出;Cd 在菜籽油中的含量最高,在橄榄油、核桃油、葵花籽油和大豆油中未检出;Sb 在山茶油中的含量最高,在橄榄油、菜籽油、芝麻油和亚麻籽油中未检出;Hg 在芝麻油中的含量最高,在葵花籽油中未检出;Pb 在菜籽油中的含量最高,在大豆油中的含量最低。10 种食用植物油中均检出了 Ni 和 Pb,花生油、玉米油和山茶油中均检出了 6 种重金属元素。10 种食用植物油样品中 As 和 Pb 的含量均低于 GB 2762—2017 的最高限量($Pb \leq 0.1 \text{ mg/kg}$ 、 $As \leq 0.1 \text{ mg/kg}$)标准,植物油中 Ni、Cd、Sb、Hg 的含量虽然没有限量标准,但均处于小于 0.1 mg/kg 的极低水平。

3 结论

采用 ICP-OES 在 MSIS 双重模式下分析食用植物油中重金属元素含量,能同时测定可形成蒸气和不可形成蒸气重金属元素,有效避免更换进样系统,提高了可形成蒸气元素的灵敏度和样品的分析速度。利用 FACT 同时消除了光谱重叠干扰和背景干扰,提高了分析准确性,本方法用于食用植物油样品中重金属元素测定的加标回收率为 $97.0\% \sim 104\%$,与国标法对比分析进一步验证了方法的准确性。本方法的最大优点是提高了分析测试效率,这对于高通量分析食用植物油样品中重金属元素的含量至关重要。

参考文献:

[1] NIU B, ZHANG H, ZHOU G Y, et al. Safety risk assessment and early warning of chemical contamination in vegetable oil [J/OL]. Food Control, 2021, 125: 107907 [2021-03-11]. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2021.107970>.

[2] 邱会东, 赵波, 张红, 等. 食用植物油中重金属分析方法的研究进展[J]. 中国油脂, 2017, 42(1): 76-79.

[3] ZHU F, FAN W, WANG X, et al. Health risk assessment of eight heavy metals in nine varieties of edible vegetable oils consumed in China [J]. Food Chem Toxicol, 2011, 49: 3081-3085.

[4] TRINDADE A S N, DANTAS A F, LIMA D C, et al. Multivariate optimization of ultrasound-assisted extraction for determination of Cu, Fe, Ni and Zn in vegetable oils by high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry [J]. Food Chem, 2015, 185: 145-150.

[5] ALMEIDA J S, ANUNCIACAO T A, BRANDAO G C, et al. Ultrasound-assisted single-drop microextraction for the determination of cadmium in vegetable oils using high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry [J]. Spectrochim B, 2015, 107: 159-163.

[6] VALASQUES G S, DOS SANTOS A M P, DA SILVA D L F, et al. Extraction induced by emulsion breaking for As, Se and Hg determination in crude palm oil by vapor generation - AFS [J/OL]. Food Chem, 2020, 318: 126473 [2021-03-11]. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126473>.

[7] MIRON C, SANCHEZ R, PRATS S, et al. Total polyphenol content and metals determination in Spanish virgin olive oils by means of a dispersive liquid-liquid aerosol phase extraction method and ICP-MS [J]. Anal Chim Acta, 2020, 1094: 34-46.

[8] 周世龙, 张榴萍, 钱国平, 等. ICP-MS 和原子荧光光谱测定油脂中总砷的关键点控制和差异性研究 [J]. 中国油脂, 2019, 44(7): 140-143.

[9] 李彭, 邵志颖, 夏季, 等. 破乳诱导萃取-ICP-MS 法测定食用油中镉的含量 [J]. 食品科学, 2018, 39(24): 284-288.

[10] MARTINEZ S, SANCHEZ R, LEFEBVRE J, et al. Multielemental analysis of vegetable oils and fats by means of ICP-OES following a dilution and shot methodology [J]. J Anal At Spectrom, 2020, 35(9): 1897-1909.

[11] LIMCHOOWONG N, SRICHAROEN P, TECHAWONGSTIEN S, et al. Using bio-dispersive solution of chitosan for green dispersive liquid-liquid microextraction of trace amounts of Cu (II) in edible oils prior to analysis by ICP-OES [J]. Food Chem, 2017, 230: 398-404.

[12] CHAVES E S, DE LOOS - VOLLEBREGT M T C, CURTIUS A J, et al. Determination of trace elements in biodiesel and vegetable oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry following alcohol dilution [J]. Spectrochim B, 2011, 66(9/10): 733-739.

[13] TANABE C K, HOPFER H, GILLELAND G, et al. Total arsenic analysis in Californian wines with hydride generation - microwave plasma - atomic emission spectroscopy (HG - MP - AES) [J]. J Anal At Spectrom, 2016, 31(6): 1223-1227.

[14] CZARNECKI S, DURING R A. Closed - vessel miniaturised microwave - assisted EDTA extraction to determine trace metals in plant materials [J]. Int J Environ Anal Chem, 2014, 94(8): 801-811.