

微波消解-火焰原子吸收光谱法测定三峡库区鲤鱼中 4种重金属元素

王兆丹*, 曲留柱, 韩林, 唐华丽, 肖国生

(重庆三峡学院 生命科学与工程学院, 渝东北特色生物资源开发利用工程中心, 重庆, 404100)

摘 要 建立鲤鱼中4种重金属元素的微波消解-火焰原子吸收测定的方法。利用微波消解处理鲤鱼样品, 使用火焰原子吸收光谱方法测定鲤鱼中 Pb、Cd、Cu 和 Cr 的含量。结果显示, 鲤鱼中 Pb、Cd、Cu 和 Cr 含量分别为 0.361、0.153、5.860、1.273 $\mu\text{g/g}$, 除 Cd 以外, 均在国家限量范围之内; 方法检测线为 0.01~0.12 $\mu\text{g/g}$, 精密密度试验 RSD 为 1.74%~4.56%, 重复性试验 RSD 为 2.89%~5.76%, 加标回收率为 94.1%~121.5%; 与国标检测方法相比, 该方法检测速度快、精密度高。因此, 该测定方法操作简单、速度快, 灵敏准确, 可用于三峡库区鲤鱼中4种重金属元素的测定。

关键词 微波消解; 火焰原子吸收光谱; 三峡库区; 鲤鱼; 重金属

作为我国重要的淡水资源, 三峡库区备受世界关注。自三峡水库蓄水后, 由于支流库湾枯水期的来水量小, 加上水库回水的顶托影响, 在支流回水区的末端, 形成水流缓慢, 局部水域相对静止的库湾, 类似于湖泊型水库, 更利于重金属等污染物的积累^[1]。泥沙在库区大量沉降, 吸附在泥沙中的重金属存在通过底栖生物进入鱼类食物网的可能, 因此, 加大了发生鱼类重金属污染的风险^[2-3]。

三峡地区鱼类资源丰富, 是重要的经济鱼类的原种产地和大量鱼类栖息、摄食、产卵的重要水域^[4-5], 也是库区人们重要的肉类来源之一。重金属因不能被生物降解会在水生生物体中富集并积蓄^[6], 达到一定浓度, 使本来为人们提供丰富食用蛋白的鱼类可能成为浓缩毒物的载体, 进而危及库区消费者的身体健康。重金属危害是多系统, 多器官的^[7], 对神经系统^[8]、免疫系统^[9]、生殖系统以及肝脏^[10]、肾脏^[11]等都有极大的危害。

近年来, 重金属的检测方法发展很快, 有原子吸收光谱法^[12], 电感耦合等离子体原子发射光谱^[13], 质谱法^[14]等。但是, 关于鲤鱼中重金属检测的相关研究较为少见。微波消解制样是近年来产生的一种

新兴而高效的样品预处理技术, 是保证检测结果可靠的关键环节, 常与原子吸收^[15]、等离子质谱等仪器联合^[16], 用于微量金属元素的检测等^[17]。因此, 本文通过微波消解处理鲤鱼样品, 火焰原子吸收光谱法测定其重金属含量, 建立微波消解-火焰原子吸收光谱检测方法。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

Pb、Cd、Cu、Cr 的标准溶液, 浓度 1 000 $\mu\text{g/mL}$, 购自国家有色金属及电子材料分析测试中心; 浓 HNO_3 、浓 HCl (优级纯), 重庆吉元化学有限公司。

鲤鱼, 购自三峡库区渔民, 主要测定可食用价值比较高的鱼肉, 冷冻干燥后粉碎过 100 目筛, 将样品烘干至恒重, 置于玻璃干燥器中备用; 试验用水均为超纯水。

1.2 仪器与设备

安东帕微波消解仪 (型号 Multiwave 3000), 奥地利安东帕有限公司; 岛津原子吸收分光光度计 (型号 AA-6300), 日本岛津公司; 赶酸器 (型号 VB 20), 南京瑞尼克有限公司; 冷冻干燥机 (型号 FD-1A-50), 上海乔跃电子有限公司; 电子分析天平 (型号 BSA224S), 德国赛多利斯集团; 容量瓶等。

1.3 实验方法

1.3.1 样品消解的方法

用万分位分析天平称量冷冻干燥后鲤鱼样品约 0.5 g, 将样品放入聚四氟乙烯消解管中, 加入浓 HNO_3

第一作者: 博士研究生, 副教授 (本文通讯作者, E-mail: wde-
airen07@163.com)。

基金项目: 重庆市教委科学技术研究项目 (KJ1501005); 国家重点研发计划 (2016YFD0400604); 重庆市万州区科技计划项目 (201403064)

收稿日期: 2016-10-31, 改回日期: 2016-12-16

6 mL、浓 HCl 1 mL,然后组装消解管,同时做样品的空白和加标试验。将十六联体消解罐置于微波消解仪中,按预先设定好的微波消解程序进行消解(表 1)。

表 1 微波消解程序

Table 1 Conditions for microwave digestion of samples

步骤	功率/W	爬坡时间/min	保持时间/min	风扇强度
1	600	5	10	1
2	800	10	25	1
3	0	0	15	3

消解结束后,取下聚四氟乙烯内管,放在赶酸器上进行赶酸处理,赶酸器温度设置为 175 ℃,赶

酸至近干,待样品冷却至室温后,将消解液转移用质量分数 1% HNO₃定容至 50 mL 容量瓶,待测。

1.3.2 样品的检测方法

1.3.2.1 标准曲线的绘制

取 1 000 μg/mL 的 Pb、Cd、Cu 和 Cr 的标准溶液稀释后按表 2 配成各元素的系列标准溶液以吸光度值为纵坐标,元素的质量浓度为横坐标,分别绘制 Pb、Cd、Cu 和 Cr 的标准工作曲线,并拟合线性工作方程,测定 10 次空白溶液结果,计算各元素空白溶液标准偏差(s),以 3 倍的标准偏差(3 s)除以斜率计算出检测线(见表 2)。

表 2 标准溶液浓度和工作方程

Table 2 Concentration and working equation of stander solution

元素	标准溶液质量浓度/(μg·mL ⁻¹)					工作方程	相关系数(R ²)	检测线/(μg·g ⁻¹)
Pb	0.0	0.5	1.0	2.0	4.0	$y = 0.0416x + 0.0052$	0.9996	0.06
Cd	0.0	0.2	0.4	0.8	1.6	$y = 0.6264x - 0.0538$	0.9997	0.01
Cu	0.0	0.5	1.0	2.0	4.0	$y = 0.2140x + 0.0173$	0.9998	0.12
Cr	0.0	0.5	1.0	2.0	4.0	$y = 0.1806x - 0.1047$	0.9994	0.05

1.3.2.2 样品检测

用岛津 AA-6300 原子吸收分光光度计测定鲤鱼样品消解液中 Pb、Cd、Cu 和 Cr 的含量。仪器工作条件见表 3。通过式(1)确定样品中金属元素的含量。

表 3 仪器工作条件

Table 3 Working conditions of flame atomic absorption spectrometry

元素	波长/nm	灯电流/mA	狭缝宽/nm	燃烧器高度/mm	燃气流量/(L·min ⁻¹)
Pb	217.5	10	0.5	7	2.0
Cd	228.8	8	0.5	7	1.8
Cu	324.8	6	0.5	7	1.8
Cr	357.9	10	0.5	9	2.8

$$\text{样品中金属元素含量}/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}) = \frac{C \times V \times f}{m} \quad (1)$$

式中:C,样品溶液质量浓度,μg/mL;V,样品溶液定容体积,mL;f,样品溶液稀释倍数;m,样品质量,g。

2 结果与分析

2.1 方法的精密度

准确称取 0.5 g 左右鲤鱼样品,微波消解和赶酸处理后按 1.3.2.2 试验方法测定 Pb、Cd、Cu 和 Cr 的含量,结果显示,鲤鱼中 Pb、Cd、Cu 和 Cr 的含量分别为 0.348、0.147、5.837、1.270 μg/g,测定结果 RSD 为 1.10%~4.56%,均小于 5%,说明该方法的精密度较高。

表 4 精密度试验(n=6)

Table 4 The precision of this method (n=6)

元素	含量/(μg·g ⁻¹)						平均值	RSD/%
	1	2	3	4	5	6		
Pb	0.343	0.367	0.354	0.338	0.335	0.349	0.348	3.37
Cd	0.154	0.147	0.152	0.143	0.140	0.145	0.147	3.68
Cu	5.732	6.014	5.863	5.792	5.854	5.766	5.837	1.74
Cr	1.264	1.354	1.276	1.268	1.279	1.184	1.270	4.56

2.2 方法的重复性

准确称取 6 份 0.5 g 左右的鲤鱼样品,按照上述 1.3 试验方法进行微波消解和测定 Pb、Cd、Cu、Cr 的

含量,结果见表 5。试验结果表明,鲤鱼中 Pb、Cd、Cu 和 Cr 含量分别为 0.361、0.153、5.860、1.273 μg/g,鲤鱼中 Pb、Cd、Cu 和 Cr 的重复性试验的 RSD 为

2.89% ~ 5.76% , 均小于 10% , 说明该方法重复性 较好。

表 5 重复性试验 (n=6)
Tatble 5 The repeatability of this method (n=6)

元素	含量/(μg·g ⁻¹)						RSD/%
	1	2	3	4	5	6	
Pb	0.343	0.374	0.368	0.357	0.365	0.358	3.02
Cd	0.154	0.159	0.152	0.163	0.146	0.141	5.76
Cu	5.732	6.158	5.853	5.687	5.783	5.946	2.89
Cr	1.264	1.324	1.296	1.258	1.283	1.216	3.03

2.3 加标回收率试验

按照上述 1.3 试验方法进行梯度加标回收试验, 试验结果见表 6。由表 6 可知, 鲤鱼样品的加标回收率在 94.1% ~ 121.5% 之间, 满足日常分析质量控制要求。

表 6 回收率实验 (n=6)
Table 6 Average spike recovery rates of samples

元素	加标前/ (μg·g ⁻¹)	加标量/ μg	实测值/ (μg·g ⁻¹)	平均回收 率/%	RSD/%
Pb	0.36	0.5	0.82	95.3	1.7
		1.0	1.28	94.1	5.4
		1.5	1.83	98.3	3.6
Cd	0.15	0.1	0.28	112	1.8
		0.2	0.37	105.7	2.3
		0.5	0.79	121.5	3.7
Cu	5.86	2.5	8.31	99.4	1.6
		5.0	10.73	98.8	3.8
		7.5	13.15	98.4	2.5
Cr	1.27	0.5	1.72	97.2	1.4
		1.0	2.35	103.5	2.7
		1.5	2.84	102.5	1.9

2.4 不同消解方法对比实验

表 7 国标消解法与本法消解测定结果比较 (x̄ ± S, n=6)
Table 7 Comparison of different digestion methods for calcium determination

消解方法	依据	消解时间/h	测定结果/(μg·g ⁻¹)
干法消解	GB 5009.12—2010《食品中铅的测定》	约 5	0.304 ± 1.732
	GB 5009.15—2014《食品中镉的测定》		0.123 ± 2.256
	GB 5009.13—2003《食品中铜的测定》		4.878 ± 1.675
	GB 5009.123—2014《食品中铬的测定》		0.983 ± 1.638
湿法消解	GB 5009.12—2010《食品中铅的测定》	约 2	0.355 ± 1.563 ^a
	GB 5009.15—2014《食品中镉的测定》		0.149 ± 2.368 ^a
	铜无湿法消解国标, 参考 GB 5009.12—2010 的方法		5.787 ± 1.693 ^a
	GB 5009.123—2014《食品中铬的测定》		1.207 ± 1.465 ^a
微波消解	本方法	0.75	0.361 ± 1.346 ^a
			0.153 ± 2.128 ^a
			5.860 ± 1.042 ^a
			1.273 ± 1.874 ^a

注: a 表示与干法消解方法相比差异显著 (P < 0.05)。

将本试验方法与国标推荐的重金属测定方法进行对比, 结果见表 7。由表 7 可知, 相比传统的消解方法, 微波消解和干法方法的检测结果存在显著差异 (P < 0.05), 微波消解方法明显优于干法消解方法; 与湿法消解相比, 检测结果差异不显著, 但是微波消解处理方法的测定结果更为准确, 检测结果略好于湿法方法; 而检测时间和速度明显优于传统消解方法。

3 讨论

3.1 消解剂的选择

常用的微波消解剂有浓 HNO₃、浓 HCl 和 H₂O₂。浓 HNO₃ 具有强酸性和氧化性, 而浓 HCl 相对温和, H₂O₂ 与浓 HNO₃ 配合使用, 起到辅助氧化的作用, 加速氧化的过程, 消解过程比较剧烈。本实验在前期研究基础上, 采用浓 HNO₃ 与浓 HCl 配合使用, 既能达到微波校级的效果, 反应有比较温和, 避免微波过程中爆管的发生, 是理想的微波消解试剂。浓 HNO₃ 与浓 HCl 按照体积比 6:1 的比例添加, 该比例是在其他条件不变的情况下, 改变两者之间比例, 以回收率为指标, 通过实验来最终确定的。

3.2 消解方法的选择

鱼类样品常用的消解方法有微波消解、干法灰化法、湿法消解和酸萃取法。国标推荐的干法灰化法对熔点低的金属元素影响比较大,测定结果偏低。湿法消解法多采用浓硫酸,易形成不溶性化合物,干扰测定结果。上述2种方法速度慢、耗时比较长。而微波消解制样是近年来产生的一种新兴而高效的样品预处理技术,微波消解法具有消解速度快、效果好,是目前固体样品消解处理比较理想方法。因此,本试验采用微波消解处理样品极大缩短消解的时间,因为微波消解技术一方面进行高压消解,另一方面能够快速加热,从而加快样品的消解速度。此外,微波消解方法弥补了传统消解方法处理样品少,处理速度慢、精密度低等缺陷,在提升分析仪器的先进性的同时,也使分析结果的准确度、精密度和效率大为提高。

3.3 鲤鱼重金属含量与国标的对比

将鲤鱼重金属的检测结果与国家限量标准进行对比,鲤鱼中 Pb、Cd、Cu 和 Cr 含量分别为 0.36、0.153、5.860、1.273 $\mu\text{g/g}$ 。GB2762—2012 食品中 Pb、Cd、Cu 和 Cr 的限量标准分别为 0.5、0.1、50、2.0 mg/kg 。由此可知,鲤鱼中除了重金属 Cd 以外,其他的重金属含量都在国家卫生限量范围之内。因此,食用鲤鱼可能存在镉超标的潜在风险,但是具体情况还需进一步的调查研究,此外,与当地居民的消费习惯和体质指数等都有一定的关系。

3.4 方法科学性

在参考前人研究的基础上^[18-20],对试验方法的精密度、重复性和回收率进行了考察。精密度、重复性和回收率实验结果表明该方法精密度、重复性和回收率在可接受的范围之内。但是个别重金属的重复性实验或回收率试验的 RSD 超过 5%,不是特别的理想。另外,对方法的稳定性需要进一步考察,来增加方法的有效性和科学性。

4 结论

微波消解-火焰原子吸收光谱法可用于三峡库区鲤鱼中重金属含量的检测。该方法具有检出限低,准确度高,操作简便,检测速度快,回收率高,劳动强度低等特点,适用于鱼类等水产品中重金属的检测分析。

参 考 文 献

- [1] 林艳华,罗毅平. 三峡库区的水环境污染[J]. 河北农业科学, 2010, 14(7): 84-86, 130.
- [2] 余杨,王雨春,高博,等. 三峡水库 175m 蓄水运行后鱼类汞污染风险研究[J]. 长江流域资源与环境, 2012, 21(5): 547-551.
- [3] 余杨,王雨春,周怀东,等. 三峡库区蓄水初期大宁河鱼类重金属污染特征[J]. 生态学杂志, 2013(7): 1870-1876.
- [4] 王红丽,黎明政,高欣,等. 三峡库区丰都江段鱼类早期资源现状[J]. 水生生物学报, 2015, 39(5): 954-964.
- [5] 武仙竹,肖琳. 三峡地区渔业资源及渔业经济发展的历史考察[J]. 重庆师范大学学报:自然科学版, 2016, 33(1): 47-54.
- [6] JIANG H, QIN D, CHEN Z, et al. Heavy metal levels in fish from heilongjiang river and potential health risk assessment[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2016, 97(4): 536-542.
- [7] ASHAFAQ M, SHARMA P, KHATOON S, et al. Heavy metal-induced systemic dysfunction attenuated by tannic acid[J]. Journal of Environmental Pathology, Toxicology and Oncology: Official Organ of the International Society for Environmental Toxicology and Cancer, 2016, 35(2): 109-120.
- [8] DU M, WANG D. The neurotoxic effects of heavy metal exposure on GABAergic nervous system in nematode *Caenorhabditis elegans* [J]. Environmental Toxicology and Pharmacology, 2009, 27(3): 314-320.
- [9] PRIYADARSHANI S, MADHUSHANI W A, JAYAWARDENA U A, et al. Heavy metal mediated immunomodulation of the Indian green frog, *Euphlyctis hexadactylus* (Anura: Ranidae) in urban wetlands[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2015, 116: 40-49.
- [10] ANNABI A, SAID K, MESSAOUDI I. Heavy metal levels in gonad and liver tissues-effects on the reproductive parameters of natural populations of *Aphanius fasciatus* [J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2013, 20(10): 7309-7319.
- [11] LAVERY T J, KEMPERC M, SANDERSON K, et al. Heavy metal toxicity of kidney and bone tissues in South Australian adult bottlenose dolphins (*Tursiops aduncus*) [J]. Marine Environmental Research, 2009, 67(1): 1-7.
- [12] 李卫群,汪涓涓,徐玲玲,等. 微波消解-原子吸收法测定食品中的钙含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(8): 3193-3196.
- [13] 何晋浙,毛燮杰,史秀之,等. 皮蛋中重金属元素的潜在风险评估[J]. 浙江工业大学学报, 2015, 43(1):

77-82.

- [14] ZHONG S, GENG H, ZHANG F, et al. Risk assessment and prediction of heavy metal pollution in groundwater and river sediment: A case study of a typical agricultural irrigation area in northeast China[J]. International Journal of Analytical Chemistry, 2015, 2015: 921539.
- [15] 糜娟, 吴旻丹. 微波消解-石墨炉原子吸收分光光度法测定粮食中镉含量[J]. 粮食与饲料工业, 2016(2): 67-68, 73.
- [16] ZHENG N, LIU J, WANG Q, et al. Health risk assessment of heavy metal exposure to street dust in the zinc smelting district, northeast of China[J]. The Science of the Total Environment, 2010, 408(4): 726-733.
- [17] 刁玉华. 微波消解-石墨炉原子吸收光谱法测定大米中铬[J]. 中国酿造, 2016(1): 149-151.
- [18] 王呈文, 纪明慧, 舒火明, 等. 微波消解-火焰原子吸收光谱法测定茶叶中的微量元素[J]. 光谱实验室, 2013, 30(3): 1 326-1 330.
- [19] 金黎明, 姜波, 岳玉莲, 等. 微波消解-火焰原子吸收光谱法测定市售3种珍珠粉中金属元素[J]. 食品与发酵工业, 2011, 37(8): 152-154.
- [20] 袁新跃, 陈瑜, 周阳元, 等. 微波消解-石墨炉原子吸收法测定竹笋中铅、镉、铬[J]. 浙江农业科学, 2016, 57(9): 1 495-1 496, 1505.

Determination of four kinds of metal elements in carp in the Three Gorges Reservoir by FAAS with microwave digestion

WANG Zhao-dan*, QU Liu-zhu, HAN Lin, TANG Hua-li, XIAO Guo-sheng

(School of Life Science and Engineering, Chongqing Three Gorges University/ Engineering Center of Characteristic Biological Resources in Northeast of Chongqing, Chongqing 404100, China)

ABSTRACT To establish the detecting method for four heavy metal elements in carp by flame atomic absorption spectrometry (FAAS) with microwave digestion. The carp samples were digested by microwave digestion, the concentration of Pb, Cd, Cu and Cr in carp were detected by flame atomic absorption spectrometry. Results showed the average concentration of Pb, Cd, Cu and Cr in carp was 0.361, 0.153, 5.860, 1.273 $\mu\text{g/g}$. The detected levels of studied metals were below the legal national limited standards except Cd. The detection limits was 0.01-0.12 $\mu\text{g/g}$, the RSD of the precision test was 1.74%-4.56%, the repeatability test was 2.89%-5.76% and the recovery rate of samples was between 94.1%-121.5%. Compared with the national standard, this method is more fast and accurate. Therefore, the advantages of this method are simple, rapid, accurate and can be used for the detection of four heavy metal elements in carp in the Three Gorges Reservoir area.

Key words microwave digestion; flame atomic absorption spectrometry (FAAS); Three Gorges Reservoir; carp; heavy metals