

实验技术与方法

电感耦合等离子体-质谱法测定居民肉类膳食中碘的方法研究

张妮娜,刘丽萍,吴可欣,王正

(北京市疾病预防控制中心,北京 100013)

摘要:目的 建立测定肉类膳食中碘的电感耦合等离子体-质谱法(ICP-MS),并对我国14个省份居民肉类膳食进行测定。方法 样品用四甲基氢氧化铵-双氧水溶液在60℃超声提取3h,冷冻脱脂、甲酸沉淀蛋白后,以 ^{128}Te 为内标元素,ICP-MS法测定肉类膳食中碘含量。结果 方法线性范围为1~200 $\mu\text{g/L}$, $r=0.999\ 8$,检出限2.3 $\mu\text{g/kg}$, $RSD\leq 5.7\%$ ($n=7$),加标回收率为80.0%~96.6%。结论 该方法高效、可行,适用于肉类膳食中碘的测定,为居民肉类膳食中碘含量监测工作提供技术支持。

关键词:碘; 肉类膳食; ICP-MS; 食品安全

中图分类号:R155; R155.55; TQ124.6; TS251.5 文献标志码:A 文章编号:1004-8456(2014)02-0153-03

DOI:10.13590/j.cjfh.2014.02.012

Determination of dietary iodine in meat by inductively coupled plasma-mass spectrometry

ZHANG Ni-na, LIU Li-ping, WU Ke-xin, WANG Zheng

(Beijing Center for Disease Control and Prevention, Beijing 100013, China)

Abstract: Objective The method for the determination of dietary iodine in meat was developed by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). **Methods** The samples were extracted by tetramethylammonium hydroxide and hydrogen peroxide in ultrasonic bathing at 60 °C for 3 h and analyzed by ICP-MS after removing fat and protein. ^{128}Te was used to eliminate the matrix interference. **Results** Under the optimal conditions, this method showed excellent linearity in the range from 1 to 200 $\mu\text{g/L}$ with a correlation coefficient of 0.999 8. The limit of detection was 2.3 $\mu\text{g/kg}$. The relative standard deviations were no more than 5.7% ($n=7$). The average recoveries of iodine were in the range from 80.0% to 96.6%. **Conclusion** This method was efficient and practicable for determining dietary iodine in meat.

Key words: Iodine; meat dietary; ICP-MS; food safety

碘是人体必需的微量元素,对人体的生长发育和新陈代谢,尤其对维持甲状腺正常生理功能具有重要作用。碘含量与人体甲状腺健康之间为“U”型曲线关系^[1],碘摄入不足或过量都可导致甲状腺疾病发生,前者引发碘缺乏病(IDD),后者引发碘过多病(IED)。中国营养学会公布的成人碘推荐摄入量(RNI)为150 $\mu\text{g/d}$ ^[2]。WHO认为,每日碘摄入量在1 000 μg 以下是安全的,碘摄入量保持在150~300 $\mu\text{g/d}$ 可以保证所有人群处于安全范围。研究表明^[3],人体从饮用水中摄入的碘只占总摄入量的20%左右,其余80%左右来自食品和空气。自然界食物中碘含量普遍偏低,为满足人体正常需要量,食用加碘食盐成为最普及的补碘方式。建立准确可靠的

膳食中碘的分析方法,监测居民碘的膳食摄入量,对有效预防甲状腺疾病的发生具有十分重要的意义。

碘的测定方法主要有分光光度法^[4]、原子吸收法^[5]、电化学法^[6]、原子荧光法^[7]等。近些年也出现采用ICP-OES^[8]、GC-MS^[9]、ICP-MS^[10]等方法测定食盐、牛奶、奶粉中的碘。ICP-MS法具有灵敏度高、精密性好、检测速度快等优点,已应用于啤酒、果汁^[11]、矿泉水^[12]和乳制品^[13]等简单基质样品的检测。由于肉类膳食样品中蛋白质和脂肪含量高,在烹调过程中添加食用油,基体复杂不易处理,且样品中碘含量较低,目前尚未见肉类膳食中碘测定的报道。本研究采用弱碱溶液对样品进行超声提取,对样品净化条件进行了优化,结合电感耦合等离子体质谱法测定碘含量,并将该方法应用于14个不同省份居民肉类膳食样品中碘的测定。

收稿日期:2013-08-13

作者简介:张妮娜 女 主管检验师 研究方向为无机质谱、光谱分析

E-mail:znms@sina.com

通讯作者:刘丽萍 女 主任技师 研究方向为光谱、质谱研究

E-mail:liulp@bjcdc.org

1 材料与方法

1.1 主要仪器与试剂

Agilent 7500a 电感耦合等离子体质谱仪(配备

Babington 雾化器、石英双通道雾化室、Piltier 半导体控温于(2.0 ± 0.1) °C, 石英一体化炬管, 2.5 mm 中心通道, 美国安捷伦)、Milliplus 2150 型超纯水处理系统(电阻率 18.2 MΩ·cm, 美国密利博)、KQ-500 DV 数控超声波清洗器、IKA MS3 basic 微量震荡器(德国 IKA)。

碘酸钾(编号: GBW06110b, 中国计量科学研究院); 碘标准储备液: 将碘酸钾在 105 °C 烘干 2 h, 冷却后, 准确称取 0.337 2 g 于 100 ml 容量瓶中, 溶解后定容, 该储备液浓度为 2 000 mg/L; 碘标准溶液: 准确移取碘标准储备液逐级稀释至 1.0 mg/L; TMAH(25%, 美国 Alfa-Aesar)、甲酸、过氧化氢(30%); 质谱调谐液:⁷Li、⁵⁹Co、⁸⁹Y、¹⁴⁰Ce、²⁰⁵Ti 浓度均为 10 μg/L(美国安捷伦); 碲标准溶液[编号: GBW(E)080595, 中国计量科学研究院]浓度为 1.0 mg/ml, 使用前用 1% HNO₃ 稀释为 1.0 mg/L 做内标溶液; 标准参考物质 NIST1546 和 NIST1548a(美国国家标准局), 所用试剂均为优级纯, 试验用水为超纯水。

1.2 方法

1.2.1 样品前处理

将样品打碎、混匀, 称取 1.0 ~ 1.5 g(精确至 0.000 1 g) 于 50 ml 离心管中, 依次加入 3.0 ml TMAH、1 ml H₂O₂ 和 4 ml 水, 震荡混匀。60 °C 加热超声 3 h, 冷却后定容至 35 ml, 9 000 r/min 离心 10 min。置于 -18 °C 冷冻 3 h, 取出去掉上层脂肪。解冻后取中间层溶液 10 ml, 加入 1 ~ 2 滴甲酸沉淀蛋白, 9 000 r/min 离心 10 min, 取上清液经 0.45 μm 水系滤膜过滤, 供 ICP-MS 测定。

1.2.2 标准溶液的配制

分别准确移取适量碘标准溶液(1.0 mg/L) 至 100 ml 容量瓶中, 加 2 ml TMAH, 配制成 0、1.0、5.0、10.0、50.0、100.0、150.0、200.0 μg/L 的系列标准溶液。

1.2.3 仪器工作参数

仪器状态稳定后, 使用 10 μg/L 的⁷Li、⁵⁹Co、⁸⁹Y、¹⁴⁰Ce、²⁰⁵Ti 调谐液对仪器灵敏度、氧化物、双电荷、分辨率等指标进行优化, 通过 RF 功率、载气流速、采样深度等调谐参数的设定, 使仪器达到最佳状态。以¹²⁸Te 为内标, 测定¹²⁷I。每次进样读数 3 次, 取平均值。仪器参数见表 1。

表 1 ICP-MS 工作条件

Table 1 ICP-MS operation parameters

仪器参数	数值
射频功率/W	1 380
载气流速/(L/min)	1.13
采样深度/mm	6.0
样品提升率/(ml/min)	0.4
采样锥/截取锥/mm	孔径 1.0/孔径 0.4

2 结果与分析

2.1 样品前处理优化

选择适当的样品前处理方法是保证测定结果准确性的前提。无机元素分析常用的干灰化法操作繁琐, 极易造成元素的损失; 酸消解法^[14-15]虽然实现了快速检测, 但对消解温度和消解液酸度要求较高。在弱碱性介质中, 采用碱提取法可降低 ICP-MS 测定碘的记忆效应^[16]。本试验采用 TMAH-H₂O₂ 混合溶液对肉类膳食中碘的提取条件开展进一步优化研究。

2.1.1 提取液用量

取 5 份平行样品分别加入 0.5、1.0、2.0、3.0、4.0 ml TMAH, 60 °C 超声 3 h, 用 ICP-MS 测定碘含量, 结果表明 TMAH 用量 > 2.0 ml 后, 提取效率达到最大, 形成平台, 故选择 3 ml。H₂O₂ 对提取效率影响不大, 但可缩短提取时间, 故选择 1 ml。为使样品充分浸润, 减缓反应剧烈程度, 加入 4 ml 水, 使溶液总体积为 8 ml。根据试验结果确定提取液用量为 1.0 ~ 1.5 g 样品加入 3 ml TMAH、1 ml H₂O₂ 和 4 ml 水。

2.1.2 净化

肉类膳食属高脂肪、高蛋白食品, 在烹饪过程中又添加食用油, 因此样品经 TMAH-H₂O₂ 提取后, 提取液富含脂类和蛋白质, 含杂质较多, 需进一步净化。提取液中加入正己烷, 经多次萃取, 但脱脂效果不完全。本试验采用冷冻脱脂, 将离心后的提取液置于 -18 °C 冷冻 3 h, 可有效除去脂肪层。同时加入适量甲酸沉淀蛋白, 进一步减少杂质干扰。

2.2 线性范围及检出限

在标准系列 1 ~ 200 μg/L 范围, 测得工作曲线的回归方程为: $y = 0.051x + 0.022$ ($r = 0.999 8$), 线性范围宽。检出限 = $[3\sigma / (S - B)] \times C$, 其中 σ 为试剂空白的标准偏差, S 为一定已知浓度碘标准溶液的信号强度, B 为试剂空白的信号强度, C 为碘标准溶液的浓度。本试验采用浓度为 10 μg/L 的碘标准溶液测定信号强度, 计算得到碘元素的检出限为 2.3 μg/kg。

2.3 方法精密性

对碘含量浓度分别为 0.20、0.64 和 0.95 μg/kg 的肉类膳食样品进行 7 次平行测定, 样品 RSD 分别为 5.7%、4.3% 和 3.9% (见表 2)。

2.4 方法准确度

在膳食样品中分别添加浓度为 0.10、0.15、0.30 μg/kg 的碘标准溶液(样品本底值为 0.16 mg/kg)。测得加标回收率为 80.0% ~ 96.6% (见表 3)。采用 1.2.3 方法测定肉类 NIST1546 和膳食 NIST1548a 标准参考物质中碘元素含量, 其结果均在参考值范围内(见表 4)。

表2 肉类膳食样品测定的精密度结果(n=7)

Table 2 Precision of meat dietary samples

样品	样品测定值/(mg/kg)							均值/(mg/kg)	RSD/%
	1	2	3	4	5	6	7		
低浓度	0.20	0.18	0.21	0.19	0.21	0.20	0.19	0.20	5.7
中浓度	0.61	0.62	0.65	0.69	0.65	0.62	0.63	0.64	4.3
高浓度	0.95	0.94	1.01	0.91	0.96	0.91	0.98	0.95	3.9

表3 肉类膳食样品加标回收率

Table 3 Recovery of meat dietary samples

加标量/(mg/kg)	测定值/(mg/kg)	回收率/%
0.10	0.24	80.0
0.10	0.25	90.0
0.15	0.29	86.6
0.15	0.30	93.3
0.30	0.43	90.0
0.30	0.45	96.6

表4 标准参考物质测定结果(n=3,mg/kg)

Table 4 Analytical results of certified reference material

标准物质	参考值	测定值
NIST1546	0.24	0.20 ± 0.05
NIST1548a	0.759 ± 0.103	0.663 ± 0.126

2.5 样品测定

对我国东南沿海及中西部 14 个省份居民肉类膳食样品(编号 1~14)和市售肉制品(猪肉、鸡肉、午餐肉和肉肠)按所建方法处理后的测定结果见表 5。结果表明,我国 14 个省份居民肉类膳食中碘的含量在 0.16~0.95 mg/kg 之间,不同地区居民的膳食中碘含量差别很大。从超市采集的冰鲜猪肉和鸡肉样品中碘含量非常低,而市售加工肉制品午餐肉和肉肠中碘含量与膳食中碘含量水平相当,说明肉类膳食中碘主要来源于烹调过程添加的加碘食盐。以辣、咸口味为主的地区,其肉类膳食中碘含量水平较高;而以甜、鲜口味为主的地区,肉类膳食中碘含量水平则较低,体现出不同地区居民的饮食习惯差异。

表5 样品碘含量测定结果(n=3,mg/kg)

Table 5 The iodine content of samples

样品	测定结果	样品	测定结果	样品	测定结果
1	0.20	7	0.64	13	0.26
2	0.16	8	0.27	14	0.27
3	0.40	9	0.95	猪肉	0.002
4	0.36	10	0.36	鸡肉	0.003
5	0.20	11	0.54	午餐肉	0.23
6	0.37	12	0.46	肉肠	0.67

3 小结

本研究采用 ICP-MS 测定肉类膳食中的碘,样品以 TMAH-H₂O₂ 为消解液进行超声提取,提取液

经冷冻脱脂、甲酸沉淀蛋白净化,可有效降低样品基质对测定的干扰,提高了方法的精密度。应用该方法测定 2 种标准物质中的碘,测定结果均在参考值范围内。该方法准确、可靠,适用于肉类膳食等复杂基体样品中碘的测定。

参考文献

[1] 于志恒,胡宣扬,朱惠民. 碘的生态学和甲状腺肿[J]. 河北医学院学报,1981,2(3):134-140.

[2] 中国营养学会. 中国居民膳食营养素参考摄入量[M]. 北京:中国轻工业出版社,2001.

[3] 王夔. 生命科学中的微量元素(下卷)[M]. 北京:中国计量出版社,1992:217.

[4] 董学芝,晋晓苹,赵永福,等. 催化光度法测定蔬菜中微量碘的研究[J]. 分析试验室,2007,26(5):92-95.

[5] 孙汉文,孙智敏,张德强. 火焰原子吸收光谱法间接测定碘[J]. 光谱学与光谱分析,2000,20(4):537-539.

[6] 朱化雨,宋兴良. 微分伏安法测定微量碘[J]. 理化检验:化学分册,2007,43(5):380-382.

[7] 姜能座. 断续流动注射-催化原子荧光光谱法测定碘[J]. 分析化学,2003,31(8):965-968.

[8] 范哲锋,靳晓涛,王亚峰. 电感耦合等离子体发射光谱法测定碘的研究[J]. 光谱学与光谱分析,2001,21(3):370-372.

[9] 李贝妮,陆尚恺,麻寒娜,等. 新型活性炭纤维固相萃取衍生化与 GC-MS 联用测定牛奶中碘[J]. 分析试验室,2008,27(8):67-70.

[10] Fernández-Sánchez L M, Bermejo-Barrera P, Fraga-Bermudez J M, et al. Determination of iodine in human milk and infant formulas[J]. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, 2007,21(1):10-13.

[11] 吕超,刘丽萍,谭玲. 电感耦合等离子体质谱法测定饮料、啤酒及果汁中的碘[J]. 中国食品卫生杂志,2010,22(4):347-350.

[12] 谭玲,刘丽萍,吕超,等. 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定矿泉水的碘[J]. 中国卫生检验杂志,2009,19(12):2750-2751.

[13] 刘丽萍,吕超,谭玲,等. 电感耦合等离子体质谱法测定乳制品中碘含量的方法研究[J]. 质谱学报,2010,31(3):138-142.

[14] Hedayati M, Ordoorkhani A, Daneshpour M S, et al. Rapid acid digestion and simple microplate method for milk iodine determination[J]. Journal of Clinical Laboratory Analysis,2007,21(5):286-292.

[15] Haldimann M, Eastgate A, Zimmerli B. Improved measurement of iodine in food samples using inductively coupled plasma isotope dilution mass spectrometry[J]. Analyst,2000,125:1977-1982.

[16] 黄光明,窦银萍,张静梅,等. 电感耦合等离子体质谱法同时测定地下水中硼溴碘[J]. 岩矿测试,2008,27(1):25-28.