

Application News

No. AD-0238K

Simultaneous ICP Atomic Emission Spectrometer ICPE-9820

EN 15621에 따른 동물 사료의 원소성분 함량분석: ICPE-9820 (Determination of Elemental Composition of Animal Feed by ICP-OES According to EN 15621)

➤ 개요

이 연구에서는 SHIMADZU ICPE-9820을 이용하여 다양한 종류의 동물 사료에서 22종(As, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, No, P, Pb, S, Se, Sr, V, Zn)의 원소 농도를 측정할 수 있는 빠르고 신뢰할 수 있는 ICP-OES 방법을 소개하고자 한다. 시료 준비 및 분석은 유럽 표준 EN 15621에 따라 수행되었다.

➤ 서론

세계적으로 동물 사료에 대한 수요가 증가함에 따라 사료 공급자와 소비자 모두에게 영양가 있고 균형 잡힌 양질의 사료를 제공하는 것이 산업에서 필수적이다. 사료 공급자는 이용 가능한 자원을 효율적으로 활용하여 원소 함량 분석 정보를 바탕으로 동물에게 가장 적합한 사료를 선택해야 한다. 또한, 환경오염이나 사료 가공으로 인한 사료 중의 유해한 중금속 및 오염물질의 존재는 동물의 건강 뿐만 아니라 인간의 건강에도 악영향을 미칠 수 있다.

원소 정량 분석을 위한 다양한 방법 중 ICP-OES(그림 1)는 높은 감도, 낮은 검출한계, 다중원소 동시 분석 기능 및 높은 매트릭스 저항성으로 인해 가장 선호하는 분석 방법 중 하나이다. 이 뉴스레터에서는 동물사료의 시료 채취 및 분석 방법에 대해 EN 15621 지침에 따라 ICP-OES 분석법을 개발하고, 최적화하였다. 이 ICP 시험법은 다양한 시판용 동물 사료에 대해서 필수 및 독성 원소를 분석하기 위해 평가하여 적용하였다.



그림 1. ICPE™-9820

➤ 실험

시료 준비

이 뉴스레터에서는 강아지 사료 3종, 고양이 사료 3종, 토끼 사료 2종을 포함하여 총 8종의 고체 동물 사료를 시료로 하여 분석하였다. 플라스틱 지퍼락 포장에서 건조 사료 샘플 1.0 g을 취해 분석용 저울을 사용하여 무게를 측정하였다. 사료 시료를 HNO₃ 6mL, H₂O₂ 1mL와 함께 마이크로웨이브 용기에 넣고, [표 1]과 같은 조건으로 분해하였다. 분해된 시료는 Polypropylene vial 에 옮겨 초순수로 100 mL까지 채운 후, ICP-OES로 분석하였다. 마이크로웨이브 분해 후, 모든 사료 시료는 전체 분해되었다.

분석 조건

분석은 Mini plasma torch, nebulizer, cyclonic chamber가 장착된 Shimadzu ICPE-9820를 사용하였으며, 세부 기기 구성 및 분석 조건은 [표2]에 나타내었다.

[표 1] 마이크로웨이브 조건

Step	Time(min)	Power	Temperature(°C)
1	15	1800 W	Ramp to 200
2	15	1800 W	Hold at 200
3	30	Cool down	

[표 2] 기기 구성 및 ICP 분석 조건

Parameter	Settings
Torch	Mini-Torch
Nebulizer	Concentric Type
Chamber	Cyclone Chamber
Peristaltic Pump	Inside
RF Power(kW)	1.20 kW
Plasma Gas (L/min)	10.0
Auxiliary Gas (L/min)	0.60
Carrier Gas (L/min)	0.60
Exposure time (s)	15
Sensitivity	Wide Range
View Direction	Axial/Radial
Solvent Rinse Time (s)	10 (low), 0 (high)
Sample Rinse Time (s)	15 (low), 0 (high)

검정곡선

고농도 질산(65 %)과 과산화수소(30 %)는 미량금속 등급을 사용하였으며, 초순수는 Milli-Q 증류장치를 사용하여 얻었다. 검정곡선을 위한 표준물질은 Merck사와 sigma-Aldrich사의 단일원소 제품을 혼합하여 조제하였다.

검정곡선용 표준물질은 사료시료에서 검출된 농도를 바탕으로 1 % 질산(HNO₃)을 용매로 제조하였으며, 내부표준물질은 농도 1 mg/L의 Yttrium을 사용하였다. 화학적 간섭을 최소화하기 위해 검정곡선을 두 그룹으로 나눠 작성하였다.

[표 3] 원소별 표준물질 검량농도 (단위: mg/L)

	Set 1			
	Std. 1	Std. 2	Std. 3	Std. 4
As	0.08	0.4	0.8	2
B	0.08	0.4	0.8	2
Cd	0.08	0.4	0.8	2
Co	0.08	0.4	0.8	2
Cr	0.08	0.4	0.8	2
Cu	0.08	0.4	0.8	2
Mn	0.4	2	4	10
Mo	0.08	0.4	0.8	2
Ni	0.08	0.4	0.8	2
S	20	100	200	500
Se	0.08	0.4	0.8	2
V	0.08	0.4	0.8	2

	Set 1			
	Std. 1	Std. 2	Std. 3	Std. 4
Ba	0.08	0.4	0.8	2
Ca	20	100	200	500
Fe	0.4	2	4	10
K	20	100	200	500
Mg	4	20	40	100
Na	20	100	200	500
P	20	100	200	500
Pb	0.08	0.4	0.8	2
Sr	0.08	0.4	0.8	2
Zn	0.4	2	4	10

➤ 결과 및 고찰

직선성 및 검출한계

모든 검정곡선은 $r > 0.9995$ 로 우수한 직선성을 보였다[표4]. LOD와 LOQ는 검량용 공시료(blank)를 10 번 반복 측정된 값에 대해 표준편차의 3 배, 10 배를 이용하여 산출하였다. 낮은 LOD 및 LOQ는 미량 원소를 정량 할 수 있다는 것을 의미한다.

동물사료 시료의 정량 결과

8 개의 동물사료 시료 중 22 개의 원소에 대한 정량 결과를 측정하여 [표 5]에 나타내었다. As, Cd, Pb와 같은 독성 원소는 검출되지 않거나 낮은 농도로 검출되었다.

[표 4] 원소, 파장, 상관계수(r), 정량한계 및 검출한계 (단위: mg/L)

Element	Wavelength(nm)	View Mode	r	LOD	LOQ
As	193.759	Axial	0.99994	0.018	0.07
B	249.773	Axial	0.99999	0.001	0.003
Ba	230.424	Axial	0.99996	0.00008	0.003
Ca	315.887	Radial	0.99978	0.014	0.05
Cd	226.502	Axial	1.00000	0.0004	0.0013
Co	238.892	Axial	0.99994	0.0015	0.005
Cr	267.716	Axial	1.00000	0.001	0.004
Cu	324.754	Axial	1.00000	0.0008	0.003
Fe	238.204	Axial	0.99999	0.0006	0.002
K	766.490	Radial	0.99942	0.4	1.2
Mg	285.213	Radial	0.99954	0.005	0.015
Mn	259.373	Axial	0.99999	0.0003	0.0009
Mo	202.030	Axial	0.99996	0.0019	0.007
Na	589.592	Radial	0.99999	0.04	0.11
Ni	231.604	Axial	1.00000	0.001	0.004
P	213.618	Axial	0.99992	0.007	0.03
Pb	220.353	Axial	1.00000	0.004	0.01
S	180.731	Axial	0.99997	0.04	0.13
Se	203.985	Axial	0.99984	0.03	0.08
Sr	216.596	Axial	0.99999	0.0016	0.006
V	292.402	Axial	0.99999	0.0005	0.0016
Zn	202.548	Axial	0.99997	0.001	0.004

[표 5] 사료시료의 정량 결과 및 MDLs(단위: mg/kg)

Element	Cat 1	Cat 2	Cat 3	Dog 1	Dog 2	Dog 3	Rabbit 1	Rabbit 2	MDL ^b
As	N.D. ^a	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	7
B	1.9	3.1	11.1	5.3	1.2	10.1	12.4	14.5	0.3
Ba	1.8	2.2	11.7	<MDL ^c	1.6	0.8	5.1	9.8	0.3
Ca	10000	7410	16000	123	1590	555	6500	13600	5
Cd	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.2	0.13
Co	N.D.	N.D.	<MDL	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.5
Cr	0.4	0.4	2.3	<MDL	<MDL	<MDL	0.83	2.3	0.4
Cu	3.7	3.7	11.9	2.0	2.8	3.0	15.9	9.2	0.3
Fe	62.2	73.8	540	22.8	39.7	19.6	232	321	0.2
K	7580	4320	9610	11700	4340	6800	4680	9390	120
Mg	818	1170	1450	1360	727	1230	1380	2450	1.5
Mn	10.5	8.8	74.2	1.2	18.3	4.1	86.9	52.4	0.09
Mo	1.0	0.9	1.5	1.6	1.0	1.2	1.3	1.4	0.7
Na	13700	6160	585	3810	9000	6030	738	1990	11
Ni	N.D.	N.D.	1.3	N.D.	N.D.	0.6	2.1	0.8	0.4
P	10500	7960	10100	6710	4930	3790	3080	5110	3
Pb	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1
S	4640	4390	5940	7750	4280	4200	2160	3390	13
Se	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	8
Sr	6.1	19.3	55.9	1.4	1.8	3.1	8.9	37.4	0.6
V	N.D.	N.D.	2.2	N.D.	N.D.	N.D.	0.4	1.5	0.16
Zn	32	52.4	264	23.7	21.7	16.5	66.8	62.7	0.4

a, N.D. : 불검출

b, MDL : 방법검출한계는 정량한계(LOQ) x 회석배수(DF)로 계산됨.

c, <MDL : 방법검출한계

회수율 및 정밀도

정확도는 회수율 테스트로 평가하였다. 각 원소별 첨가농도는 동물사료 시료에서 검출된 농도로 결정되었으며, [표 6]에 나타내었다.

회수율은 다양한 시료의 매질에서 (83 - 115) % 수준으로 나타나 동물사료 시료 분석을 위한 ICP-OES 시험법의 견고성을 입증하였다. 모든 분석 물질에 대해 %RSD가 3 % 미만으로 우수한 정밀도를 보였다.

[표 6] 회수율 결과, RSD%(n=3) 및 첨가 농도

Element	Spiked Conc. (mg/L)	Cat 1		Dog 1		Rabbit 1	
		Recovery	%RSD	Recovery	%RSD	Recovery	%RSD
As	0.2	99%	2.17	92%	0.19	100%	2.37
B	0.2	95%	0.51	94%	0.28	94%	0.38
Ba	0.2	85%	0.44	85%	0.63	86%	0.82
Ca	50	91%	0.13	94%	0.34	88%	0.30
Cd	0.2	90%	0.77	90%	0.39	91%	0.35
Co	0.2	88%	0.60	88%	0.39	89%	0.17
Cr	0.2	95%	0.70	93%	0.32	94%	0.34
Cu	0.2	91%	0.22	89%	0.18	93%	0.24
Fe	1.0	85%	0.53	85%	1.09	94%	0.18
K	50	97%	0.77	110%	0.40	115%	0.50
Mg	10	91%	1.34	92%	0.36	87%	0.42
Mn	1.0	86%	0.42	86%	0.33	87%	0.46
Mo	0.2	99%	0.57	98%	0.57	98%	0.43
Na	50	94%	1.27	97%	0.72	104%	0.58
Ni	0.2	85%	1.03	86%	0.21	85%	0.44
P	50	85%	0.32	87%	0.62	85%	0.26
Pb	0.2	87%	1.11	87%	0.83	86%	0.88
S	50	101%	0.72	100%	0.74	97%	0.24
Se	0.2	107%	2.87	103%	2.14	106%	2.28
Sr	0.2	86%	0.22	87%	0.14	87%	1.12
V	0.2	99%	0.65	98%	0.31	98%	0.28
Zn	1.0	86%	0.55	83%	0.19	84%	0.15

장기적 안정성

연속적으로 검정표준물질을 측정하여 장기적 안정성을 평가하였다. 측정은 30 분 간격으로 이루어졌으며, 값은 t=0을 기준으로 정규화 하였다. 그림 2.는 모든 정규화 된 회수율 값이 0.8 - 1.2 사이에 분포함에 따라 2.5 시간 동안 22개의 원소가 안정하다는 것을 보여준다. 그림 3.은 기기 감도변화를 모니터링 하기 위해 4 시간동안 내부표준물질 Y의 안정성을 정규화하여 도식화한 것이다. 4시간 동안 감도변화는 5 % 미만으로 나타났으며, 이를 통해 ICP-OES의 우수한 안정성을 증명하였다.

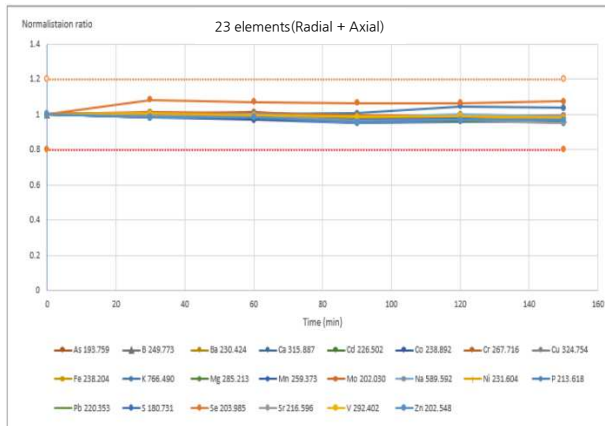


그림 2. 2.5시간동안 22 종 원소의 회수율

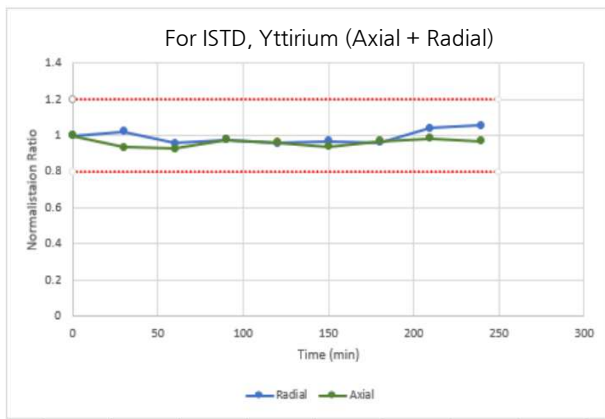


그림 3. 4시간 동안 내부표준물질 Y의 안정성

▶ 결론

이 연구는 개발한 ICP-OES 시험법을 EN-15621 지침에 따라 동물사료 중 22 개 원소를 마이크로웨이브로 분해한 후 Shimadzu ICPE-9820로 분석한 것을 소개한다. Axial 및 Radial View 모드는 원소들의 특성과 농도 범위에 맞춰 사용하였다.

동물사료 분석에 대해 우수한 직선성, 반복성, 안정성 및 낮은 방법검출한계(MDL)를 바탕으로 Shimadzu ICPE-9820의 성능을 입증하였다. 다양한 매질의 동물사료 시료에서 83 % ~ 115 %의 만족스러운 회수율을 달성하였다. 최적화된 ICP-OES 시험법은 동물사료의 영양소와 독성성분을 측정에 있어서 높은 시료 처리량, 정확성 및 신뢰성 있는 방법을 제공할 것이다.

▶ References

1. De Jonge, L.H. & Jackson, F.S. 2013. The feed analysis laboratory: Establishment and quality control. Setting up a feed analysis laboratory , and implementing a quality assurance system compliant with ISO/IEC17025:2005. H.P.S. Makkar, ed. Animal Production and Health Guidelines No. 15. Rome, FAO.
2. Da Costa, S.S.L., Pereira, A.C.L., Passos, E.A., Alves, J.D.P.H., Gracia, C.A.B. and Araujo, R.G.O., 2013. Multivariate optimization of an analytical method for the analysis of dog and cat foods by ICP-OES. Talanta, 108, p.157-164.
3. European Standard EN 15621, EN 15621:2017 E, European Committee for Standardization (CEN), 2017.