

陈丽,曾艳霞,沙鸥,等.雪莲果中多种微量元素含量的测定[J].江苏农业科学,2013,41(11):326-328.

雪莲果中多种微量元素含量的测定

陈丽¹,曾艳霞¹,沙鸥²,孙凡²

(1.江苏省海洋资源开发研究院,江苏连云港 222005; 2.淮海工学院化工学院,江苏连云港 222005)

摘要:采用浓硝酸微波消解雪莲果样品,全谱直读电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)同时测定试样中镉、铬、铜、铅、钡、铁、镍、锰、锌等微量元素含量。该法的相对标准偏差<20%(镍22.4%除外),加标回收率在85.0%~97.9%,方法简单、快速、准确、精密度好。结果表明,雪莲果中镉、铬、铜、铅重金属含量在GB 2762—2005《食品中污染物限量》标准范围内,同时钡、铁、镍、锰、锌含量分别为0.281、1.288、1.044、0.260、0.691mg/kg,表明雪莲果含有丰富的营养。

关键词:雪莲果;原子发射光谱;微量元素

中图分类号:TS201.2;R284.2

文献标志码:A

文章编号:1002-1302(2013)11-0326-03

雪莲果(*Smallanthus sonchifolius*)别称菊薯,原产于南美洲安第斯山脉。雪莲果首先被新西兰引入,后来传入日本、巴西、韩国等地^[1-3]。近年来,我国已在云南、福建、海南、贵州、湖南、湖北、山东、河南、河北9个省引种栽培成功^[4-5]。

雪莲果的食用部分为块根,外形像番薯,几乎不含淀粉,生食、炒食或煮食均可,口感脆嫩、味甜、爽口,结合了苹果与西瓜的风味,有“地下水果”之称。大量研究报道,雪莲果含有很高的果寡糖(又称为低聚果糖),占干物质的60%~70%。富含的果寡糖具有润肠通便,调理肠胃,降低血糖、血

脂、血压,有效抑制胆固醇和糖尿病,增强机体免疫和防癌等功效。所以,雪莲果很适合现代人食用,特别是心脑血管、消化道疾病患者,属于一种具有时代性的功能食品^[6-11]。

采用全谱直读电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES法)测定了市售雪莲果中的多种微量元素含量,与其他测定方法相比,ICP-AES法具有准确、快速、检出限低、灵敏度高、线性范围宽、待测元素不受污染等特点。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

样品:购于连云港大润发超市。标准储备液:22种元素混标GBW(E)060671为国家标准溶液(NCS),标准储备液浓度为20mg/L。试剂:高氯酸(优级纯)、浓硝酸(优级纯),国药集团化学试剂有限公司;实验室自制超纯水(Millore-Q装置处理)。

收稿日期:2013-04-28

基金项目:江苏省环保课题(编号:2012010);江苏省连云港市科技计划(编号:CN1208);江苏省高校优势学科建设工程。

作者简介:陈丽(1970—),女,山东兖州人,副教授,研究方向为应用海洋生物学。E-mail:13961380000@163.com。

应温度90℃,pH值10.5,催化剂加入量为0.055g。pH值对磺化反应的影响主要体现在随着pH值的升高,析出木质素颗粒大小在逐渐减小。也就是说,反应物分子的比表面积在不断地增大,这有利于磺化反应的进行。由化学动力学可知,随着温度的升高化学反应速率在不断地加快,但温度越高,一方面高温所消耗的能源较多,另一方面,木质素在温度超过100℃时易发生热脆,在更高温度下还会发生分解并炭化,副反应增多,不利于产物的形成。

综上所述,纤维素乙醇废渣中木质素磺化的最佳工艺条件为:反应温度90℃,pH值10.5,催化剂加入量0.055g,即在此条件下合成的木质素磺酸钠的磺化度最高。

3 结论

综上所述,在常压条件下,经过工艺条件因素的正交试验优化,确定纤维素乙醇废渣中木质素的磺化最佳条件为:温度90℃,pH值10.5,催化剂FeCl₃用量0.055g。

参考文献:

[1]曲音波.纤维素乙醇产业化[J].化学进展,2007,19(7):

1098-1108.

[2]文新亚,李燕松,张志鹏,等.酶解木质纤维素的预处理技术研究进展[J].酿酒科技,2006(8):97-100.

[3]王丹,林建强,张萧,等.直接生物转化纤维素类资源生产燃料乙醇的研究进展[J].山东农业大学学报:自然科学版,2002,33(4):525-529.

[4]于斌,齐鲁.木质纤维素生产燃料乙醇的研究现状[J].化工进展,2006,25(3):244-249.

[5]江朝华,蔡安兰,严生,等.高性能水泥助磨剂的研究[J].硅酸盐学报,2001,29(6):507-511.

[6]江朝华,蔡安兰,严生,等.硅酸盐类水泥助磨剂的实验研究[J].硅酸盐通报,2001,20(1):10-13.

[7]李凤起,朱书全.木质素表面活性剂及木质素磺酸盐的化学改性方法[J].精细石油化工,2001(2):15-17.

[8]穆环珍,黄衍初,杨问波,等.碱法蔗渣制浆黑液木质素磺化反应研究[J].环境化学,2003,22(4):377-379.

[9]杨益琴,李忠正.改性木材硫酸盐木质素制备染料分散剂的研究[J].林产化学与工业,2003,23(4):31-36.

[10]刘会基,舒余德.木质素磺化的研究[J].化工时刊,2000(12):7-10.

1.2 仪器

全谱直读电感耦合等离子体原子发射光谱仪:美国 Thermo fisher 公司 iCAP 6300 型,RF 功率 1 150 W,辅助气流量 0.5 L/min,冷却气流量 13 L/min,载气流量一般,冲洗泵速 50 r/min,分析泵速 50 r/min。分析天平:Sartorius 1/10 000 天平,型号 BS323S。微波消解仪:奥地利 Anton Paar 公司,型号 multiwave 3000。

1.3 样品处理^[12-15]

1.3.1 样品预处理 样品去除外皮并超纯水洗净,切成小块绞碎均匀,于 105 ℃ 恒温烘箱中烘干至恒重,研磨成粉末干品备用。

1.3.2 微波消解 准确称取干品 0.200 0 g,加入浓硝酸 6 mL,盖好内管盖过夜进行预消化,次日于消解罐中根据设定程序进行消解,消解完成后赶酸 1 h,1% HNO₃ 定容至 50.00 mL。平行消化 3 份样品,同时制备分析空白液。消解程序见表 1。

表 1 微波消解程序				
程序步骤	功率 (W)	爬坡时间 (min)	保持时间 (min)	风扇
1	200	5	5	1
2	600	15	20	1
3	0	0	15	3

2 结果与分析

2.1 谱线选择

ICP-OES 对每个元素测定可以选择多条特征谱线,并具有同步自动背景校正功能。本试验选择 2~3 条谱线,根据干扰少、精密度好、信噪比高、信号强度高的原则确定最适合谱线,选择的谱线波长及级次如下: Cd 214. 438 {457}、Cr 267. 716 {126}、Cu 327. 396 {103}、Pb 220. 353 {453}、Ba 233. 527 {445}、Fe 259. 940 {130}、Mn 279. 482 {121}、Ni 341. 476 {99}、Zn 206. 200 {404}。

2.2 方法检出限确定

空白测定 11 次,确定方法检出限,以 3 倍信噪比 ($D = 3s$) 确定方法检测限(表 2)。

表 2 方法检测限		
微量元素种类	标准偏差 (mg/L)	检测限 (mg/L)
Cd	0.000 1	0.000 3
Cr	0.000 2	0.000 6
Cu	0.000 1	0.000 3
Pb	0.000 3	0.000 9
Ba	0.000 1	0.000 3
Fe	0.000 4	0.001 2
Mn	0.000 2	0.000 6
Ni	0.001 1	0.003 3
Zn	0.000 1	0.000 3

2.3 标准曲线与线性方程

配制标准系列工作液:以混标使用液为母液,1% HNO₃ 配 0.01、0.05、0.1、0.2、1.00 mg/L 工作液,并以 1% HNO₃ 为标准空白,分别测定各元素标准系列工作液的曝光值。以浓

度 C (mg/L) 为横坐标,曝光值 A 为纵坐标绘制标准工作曲线,得出回归方程和相关系数(表 3)。由表 3 可知,各元素标准工作曲线相关系数分别均为 0.998 以上,表明工作曲线的线性关系较好,该测定方法符合精度要求。

表 3 测定重金属含量工作曲线				
微量元素种类	波长 (nm)	级数	曝光值 (Cts/s)	相关系数 (r)
Cd	214. 438	457	$A = 55\ 917C + 25.3$	0.999 8
Cr	267. 716	126	$A = 31\ 066C - 2.7$	0.999 9
Cu	327. 396	103	$A = 29\ 944C - 74.7$	0.999 6
Pb	220. 353	453	$A = 4\ 266C - 2.8$	0.999 7
Ba	233. 527	445	$A = 30\ 579C + 9.4$	0.999 2
Fe	259. 940	130	$A = 33\ 527C + 16.1$	0.999 1
Mn	279. 482	121	$A = 35\ 386C + 3.4$	0.999 8
Ni	341. 476	99	$A = 7\ 505C - 41.0$	0.999 8
Zn	206. 200	404	$A = 22\ 705C + 14.0$	0.998 0

2.3 加标回收试验

以 0.1 mg/L 混标为加标液,准确量取待测液 5.00 mL 于 50.00 mL 比色管中,加入 5.00 mL 加标液,充分混匀后上机测定,测定结果见表 4。由表 4 结果可知,试验所测回收率在 85.0%~97.9% 之间,符合 GB/T 23942—2009《化学试剂 电感耦合等离子体原子发射光谱法通则》要求,表明该测定方法准确度高。

表 4 重金属含量加标回收试验					
微量元素种类	波长 (nm)	样品本底值 (μg)	加标量 (μg)	回收值 (μg)	回收率 (%)
Cd	214. 438	0.002 5	0.500	0.485	96.5
Cr	267. 716	0.165 0	0.500	0.648	96.6
Cu	327. 396	0.202 0	0.500	0.692	97.9
Pb	220. 353	0.008 5	0.500	0.478	93.9
Ba	233. 527	0.085 5	0.500	0.565	95.9
Fe	259. 940	0.605 0	0.500	1.058	90.6
Mn	279. 482	0.298 0	0.500	0.782	96.9
Ni	341. 476	0.091 5	0.500	0.564	94.5
Zn	206. 200	0.200 0	0.500	0.682	96.3

2.4 不同处理方法的样品含量测定结果及精密度

微波消解处理样品后,同时测定多种微量元素,测定结果见表 5,除镍以外,各元素测定值的相对标准偏差 (RSD) < 20.0%,表明测定结果精密度好。

表 5 金属含量测定结果 ($n = 3$)			
元素	平均含量 (mg/kg)	RSD (%)	污染物限量 (mg/kg) ^[16]
Cd	0.009	11.20	<0.05
Cr	0.096	14.70	<0.5
Cu	0.699	1.47	<10
Pb	0.022	19.60	<0.1
Ba	0.281	7.21	
Fe	1.288	3.62	
Mn	1.044	1.68	
Ni	0.26	22.40	
Zn	0.691	1.61	

3 讨论与结论

建立快速测定雪莲果中微量元素含量的方法,对水果重金属安全检测及营养价值分析具有重要意义。铜构成许多含铜酶及含铜的生物活性蛋白质,含铜酶对中枢神经系统的功能、智力、精神状态、防御功能及内分泌功能等均有重要影响,铜偏高对人体影响不大。但铜偏高数倍,则可能导致铜中毒,根据 GB 2762—2005《食品中污染物限量》,食品中铜含量应小于 10 mg/kg。铅是污染物中毒性很大并且以神经毒性为主的重金属元素,它可随着汽车排放的尾气及城市污水而污染空气和土壤,进而污染蔬菜及水果,并通过食物链危害人类身体健康。镉被人体吸收后主要分布在肝与肾中,与低分子蛋白质结合成金属蛋白,镉中毒主要表现为肾脏功能的损害和肺部的损伤,导致肾皮质坏死、肾小管损害、肺气肿、肺水肿,还可以引起心脏扩张和高血压。营养元素中,铁是红细胞合成的必要元素,缺铁是贫血的主要原因。锰参与多种酶的合成和激活,还能改善脂质代谢,保护心脑血管。锌是很多酶的组分,缺锌会导致儿童智力发育障碍^[16-17]。

微波消解与化学消解法相比,具有快速、试剂用量少、空白值低、对易挥发物质回收率高、环保、对环境污染小的优点。本试验采用浓硝酸为试剂,微波消解消化雪莲果样品,通过 8 位转子的超高温高压微波消解仪程序升温,40 min 内即可使样品消解完全,并对仪器及后续检测没有影响,用酸少,消解速度快,可减少易挥发元素的损失,非常适用该样品的前处理。试验中发现, $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ 的消解体系与纯硝酸体系都能够消解完全样品至澄清液,为避免引入更多的杂质,本试验选择只加硝酸消化。此外,考虑到溶液中酸的含量会影响溶液的黏度和表面张力可能降低雾化效率,谱线强度值也会随之下降,因此在保证能够充分消解样品的前提下应尽量少用酸,试验结果我们选择加酸量为 6 mL。

食品中铬通常用原子吸收火焰法测定,但铬需要的激发温度高,而原子吸收的原子温度低,导致原子化不完全,测定结果偏低,而 ICP 由于激发温度高,是测定铬、钼等高温元素的好方法。我们选择美国热电公司的原子发射光谱仪(6300 型)进行多元素检测,每个元素选择 3 个波长谱线,根据干扰少、精密度好、信噪比高、信号强度高的原则确定最适合谱线,如铜的 324 谱线被 P 干扰,试验中我们选定的定量谱线为 327 谱线。在选定试验条件下,本方法各元素最低检出限为 0.003 mg/kg,相对标准偏差为 1.47% ~ 19.6%,回收率为 85.0% ~ 97.9%,标准曲线在 0.01 ~ 1.0 $\mu\text{g/mL}$ 范围内呈良好的线性关系($r=0.999$, 锌为 0.998),能够同时准确测定样品中多种重金属及营养元素的含量。

本试验建立的微波消解样品、电感耦合等离子体原子发射光谱法测定雪莲果微量元素含量的方法,具有操作简单、快速、灵敏度高优点,对于测定其他水果中多种微量元素含量同样具有实用价值。结果表明,雪莲果中镉、铬、铜、铅重金属含量测定结果与 GB 2762—2005《食品中污染物限量》比较,均

在允许量范围内,表明测定样品的微量重金属含量在食品安全范围。营养元素中,铁、锰的含量较高(> 1 mg/kg),其次是锌,镍的含量最低。本试验采用的分析方法简单,结果准确,精密度好,也适用于其他水果中重金属含量测定。

参考文献:

- [1] Research D D, yacon D O. *Smallanthus sonchifolius* production in New Zealand[J]. Acta Horticulturae, 2005, 670: 79-85.
- [2] Vilhena S, Camara M C, Kakihara, et al. Yacon cultivation in Brazil [J]. Horticultural Brasileira, 2000, 18(1): 5-8.
- [3] Kononkov P F, Gins V K. Prospects for introduction of yacon in Russia[J]. Russian Agricultural Sciences, 1998, 9: 26-28.
- [4] 李美桂, 谢文龙, 李健. “雪莲果”的植物学正身与价值[J]. 福建果树, 2007(4): 28-29.
- [5] 徐明亮, 董惠. 雪莲果的开发与利用探究[J]. 凯里学院学报, 2008, 26(6): 99-101.
- [6] Lobo A R, Colli C, Alvares E P, et al. Effects of fructans - containing yacon (*Smallanthus sonchifolius* Poepp et Endl.) flour on caecum mucosal morphometry, calcium and magnesium balance, and bone calcium retention in growing rats[J]. British Journal of Nutrition, 2007, 97(4): 776-785.
- [7] Oliveira M, Nishimoto E K. Evaluation of the development of yacon plants (*Polymnia sonchifolia*) and characterization of the carbohydrates by HPLC[J]. Brazilian Journal of Food Technology, 2004, 7(1/2): 215-220.
- [8] 陈燕, 王文平, 曾艺琼. 雪莲果的化学成分研究及应用[J]. 贵州工业大学学报: 自然科学版, 2008, 37(4): 175-177.
- [9] Valentová K, Sersen F, Ulrichová J. Radical scavenging and anti-lipoperoxidative activities of *Smallanthus sonchifolius* leaf extracts [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2005, 53(14): 5577-5582.
- [10] Valentova K, Cvak L, Muck A, et al. Antioxidant activity of extracts from the leaves of *Smallanthus sonchifolius* [J]. European Journal of Nutrition, 2003, 42(1): 61-66.
- [11] 汪禄祥, 黎其万, 刘家富, 等. 云南雪莲果的营养成分及质量安全评价[J]. 广东农业科学, 2008(5): 22-24.
- [12] 曾宪津, 李秋堂, 刘春兰, 等. 生物样品中的微波-消解电感耦合等离子体原子发射光谱多元素同时分析[J]. 分析化学, 1991, 19(5): 57-62.
- [13] 王叔醇. 食品卫生检验技术手册[M]. 3 版. 北京: 化学工业出版社, 2002: 190.
- [14] 曾艳霞, 马卫兴. 火焰原子吸收光谱法测定连海木耳中 3 种重金属[J]. 理化检验: 化学分册, 2011, 47(7): 784-785.
- [15] 曾艳霞, 马卫兴. 火焰原子吸收光谱法测定海菜中重金属含量[J]. 理化检验: 化学分册, 2011, 47(5): 600-603.
- [16] 许云华, 邵世光, 张雷. 铅污染对条斑紫菜的毒害影响[J]. 淮阴师范学院学报: 自然科学版, 2005, 4(3): 236-239, 243.
- [17] 朱凤鸣, 刘芳, 邹学贤. 昆明西郊镉污染对人体健康的影响[J]. 中国卫生检验杂志, 2002, 12(5): 602-603.