

杨卫民,杜京旗,赵 君. 火焰原子吸收光谱法测定不同产地枣果中的矿质元素[J]. 江苏农业科学,2015,43(9):331-334.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2015.09.107

火焰原子吸收光谱法测定不同产地枣果中的矿质元素

杨卫民,杜京旗,赵 君
(吕梁学院生命科学系,山西吕梁 033001)

摘要:通过正交法确定火焰原子吸收光谱法的试验参数,测定不同产地枣果及木枣皮花青素粗提取物中矿质元素的含量。用正交法考察了 TAS-990 原子吸收分光光度计的灯电流、乙炔流量、燃烧器高度、光谱带宽等 4 个重要工作参数,确定了测量钾(K)、钙(Ca)、镁(Mg)、铁(Fe)、锰(Mn)、铜(Cu)、锌(Zn)等 7 种矿质元素的最佳工作参数。结果表明,5 种枣果中矿质元素的含量差异明显,柳林木枣、台湾牛奶枣、新疆灰枣、河北赞皇枣、新疆和田骏枣、柳林木枣皮花青素粗提取物中矿质元素 K、Ca、Mg、Fe、Mn、Cu、Zn 的含量分别为:745.75、745.62、694.70、739.35、721.30、1 567.54 mg/kg;16.65、16.65、58.35、141.65、225.00、16.65 mg/kg;24.00、18.65、13.35、21.85、16.50、70.18 mg/kg;60.20、51.90、50.95、50.95、41.65、609.21 mg/kg;14.88、16.90、30.85、25.55、52.15、130.70 mg/kg;12.50、4.05、4.02、8.25、4.06、91.23 mg/kg;24.40、21.95、57.45、24.40、29.30、176.75 mg/kg。相对标准偏差(RSD)值均在 10% 以内,精密度良好;矿质元素加样回收率均达到 95% 以上,表现出较好的稳定性,符合试验要求。可以得出结论:5 种不同产地枣果中 7 种矿质元素含量均较为丰富,其中柳林木枣 K、Cu、Fe、Mg 等 4 种元素含量较高;木枣皮花青素粗提取物中 7 种矿质元素含量均明显高于其他 5 种枣果。

关键词:枣果;正交法;火焰原子吸收光谱法;矿质元素

中图分类号: S665.101 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2015)09-0331-03

我国枣资源十分丰富,枣果种类繁多,栽培面积已达 100 多万 hm^2 ,主要分布在黄河中下游的山西、陕西、河北、山东、河南 5 省及新疆的阿克苏地区。枣年产量 100 多万 t,占世界总产量的 99%,优质无公害鲜枣有近 100% 的国际贸易市场^[1]。枣果不仅营养丰富、味道鲜美,而且具有独特的药用价值,为药膳珍品^[2-3]。王军等研究表明,枣中含有丰富的矿质元素,如钾(K)、钙(Ca)、钠(Na)、镁(Mg)、锰(Mn)、铜(Cu)、锌(Zn)、铁(Fe)等,它们的存在与大部分营养物质都有着密切的关系^[4-5]。目前已有对个别枣果中矿质元素含量的测定研究,而有关不同地域的枣果中矿质元素含量的差异则鲜有报道。本研究测定了 5 种枣果以及木枣皮花青素粗提取物中的 7 种矿质元素含量,同时研究了原子吸收分光光度计测定不同矿质元素的最佳工作条件、准确性、精密度及介质硝酸浓度对各元素测定结果的影响。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

试剂:硝酸、高氯酸,国产分析纯;K、Ca、Mg、Fe、Mn、Cu、Zn 国家标准溶液(1 000 $\mu\text{g/mL}$),由国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院提供。

仪器:TAS-990 原子吸收分光光度计(北京普析通用仪器有限公司);乙炔气钢瓶、KY-1 型 K、Ca、Mg、Fe、Mn、Cu、Zn 空心阴极灯(北京曙光电子光源仪器有限公司);JD-200-3 型电子天平(沈阳龙腾电子有限公司);ZY-121203 型中扬超纯水机(北京中扬永康环保科技有限公司);KDN-04 型消化炉(上海新嘉电子有限公司);DS-T250 型高速多功能粉碎机。

试验材料:柳林木枣、台湾牛奶枣、新疆灰枣、新疆和田骏枣、河北赞皇枣,购买于山西省吕梁市集贸市场。

1.2 正交试验确定枣中矿质元素的操作条件

1.2.1 标准系列溶液的配制 K 标准系列溶液的配制:取 K 标准溶液(1 000 $\mu\text{g/mL}$)1.00 mL 置于 1 000 mL 容量瓶中,用 7% HNO_3 稀释定容至刻度,摇匀;分别取 0.00、2.50、5.00、7.50、10.00 mL 置于 5 个 25 mL 容量瓶中,用 7% 的 HNO_3 定容至刻度,摇匀,即得标准系列浓度 0.00、0.10、0.20、0.30、0.40 $\mu\text{g/mL}$ 。其他标准系列溶液的配制方法同 K。Ca 为 0.00、2.00、4.00、6.00、8.00 $\mu\text{g/mL}$;Mg 为 0.00、0.10、0.20、0.30、0.40 $\mu\text{g/mL}$;Fe 为 0.00、0.50、1.00、3.00、5.00 $\mu\text{g/mL}$;Mn 为 0.00、0.50、1.00、1.50、2.00 $\mu\text{g/mL}$;Cu 为 0.00、0.50、1.00、2.00、3.00 $\mu\text{g/mL}$;Zn 为 0.00、0.10、0.20、0.30、0.40 $\mu\text{g/mL}$ 。

1.2.2 设计正交表 根据 TAS-990 原子吸收分光光度计操作使用说明书和参考相关文献,用已配好的 K、Ca、Mg、Fe、Mn、Cu、Zn 标准系列溶液中的 0.5 $\mu\text{g/mL}$ 作为仪器操作条件选择的试验溶液,空白对照用 7% HNO_3 溶液。随机选择各因素各水平,用 $L_9(3^4)$ 正交表^[6]考察灯电流(mA)、乙炔流量(mL/min)、燃烧器高度(mm)、光谱带宽(nm)对测定结果的影响,因素水平见表 1。

收稿日期:2014-09-17

基金项目:山西省科技产业化环境建设项目(编号:2013071031-2);
山西省高等学校科技创新项目(201106);吕梁市科技攻关项目
(编号:201201);吕梁学院自然科学校内基金(编号:
ZRXX201203)。

作者简介:杨卫民(1960—),男,山西文水人,硕士,教授,主要从事植物次生物质代谢研究。E-mail:yangweimin0318@sina.com。

表 1 正交试验设计的因素和水平

元素	水平	A:灯电流 (mA)	B:乙炔流量 (mL/min)	C:燃烧器高度 (mm)	D:光谱带宽 (nm)
K	1	1	1 600	4	0.2
	2	2	1 800	5	0.4
	3	3	2 000	6	2.0
Ca	1	2	1 800	4	0.4
	2	3	2 000	5	0.2
	3	4	2 200	6	2.0
Mg	1	1	1 500	5	0.4
	2	2	1 600	6	2.0
	3	3	1 700	7	0.2
Fe	1	4	2 000	8	2.0
	2	5	2 300	12	0.4
	3	6	2 400	10	0.2
Mn	1	1	1 500	6	0.2
	2	2	1 600	7	0.4
	3	3	1 700	8	2.0
Cu	1	1	1 400	5	0.4
	2	2	1 500	6	2.0
	3	3	1 600	7	0.2
Zn	1	1	1 100	5	0.3
	2	2	1 200	6	0.4
	3	3	1 300	7	0.5

1.2.3 吸光度的测定 根据正交表 $L_9(3^4)$ 设计方案,调节 TAS-990 原子吸收分光光度计各工作参数,设定 K、Ca、Mg、Fe、Mn、Cu、Zn 吸收波长分别为 766.5、422.7、285.2、248.3、279.5、324.7、213.9 nm。空气压力均为 0.24 MPa,乙炔压力、空气流量分别为 0.05 MPa、6.0 L/min。对灯电流、乙炔流量、狭缝宽度、燃烧器高度等 4 个因素按照表 $L_9(3^4)$ 进行不同的组合,并进行吸光度的测定。

1.3 不同地域枣果中矿质元素含量的测定

1.3.1 器皿处理和样品消解 用 20% HNO_3 浸泡玻璃器材 24 h 以上,再用超纯水充分冲洗,于 60 ℃ 烘箱干燥后备用。准确称取 5 种枣粉、木枣皮花青素粗提物各 2.0 g,各 3 份,置于 250 mL 的烧杯中,分别加入 30 mL 混酸(硝酸:高氯酸=4:1)后作封口处理,于室温下过夜。消化炉消解至无色近干,产物呈白色结晶状即可。再用 7% 硝酸溶解消解产物,定容至 100 mL 容量瓶中。

1.3.2 矿质元素标准曲线的绘制 根据各矿质元素最佳仪器工作条件,对 K、Ca、Mg、Fe、Mn、Cu、Zn 等 7 种矿质元素 30 种标准系列溶液进行逐一测定,自动生成标准曲线(表 2)。

表 2 线性回归方程、相关系数和线性范围

元素	线性回归方程	相关系数	线性范围 ($\mu\text{g/mL}$)
Cu	$y=0.023\ 6x+0.000\ 1$	0.998 42	0.000~3.000
Mn	$y=0.009\ 4x-0.000\ 8$	0.998 64	0.000~2.000
Mg	$y=0.046\ 9x-0.001\ 5$	0.995 13	0.000~0.400
K	$y=0.047\ 0x-0.001\ 0$	0.990 41	0.000~0.400
Ca	$y=0.001\ 2x-0.001\ 4$	0.998 41	0.000~15.000
Fe	$y=0.005\ 4x-0.001\ 5$	0.998 92	0.000~5.000
Zn	$y=0.081\ 7x-0.001\ 9$	0.999 36	0.000~0.500

1.3.3 样品的测定 按照仪器操作参数,取样品各 7 份于

10 mL 的分样瓶中,共计 105 个待测分样瓶,依次进行测定,根据回归线性方程计算出矿质元素的含量。

1.3.4 介质硝酸浓度对矿质元素测定的影响 分别配制 0.5 $\mu\text{g/mL}$ 各矿质元素的不同浓度(1%~10%)硝酸溶液,按照选定的最佳仪器工作条件,测定矿质元素含量。

1.3.5 精密度与回收率 精密度用相对标准偏差(RSD)衡量,精密度计算公式如下^[7]:

$$S=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n(S_i-\bar{S})^2}{n-1}};\tag{1}$$

$$RSD=\frac{S}{\bar{S}}\times 100\%.\tag{2}$$

式中: S 为浓度, $\mu\text{g/mL}$; S_i 为第 i 份待测液浓度, $\mu\text{g/mL}$; n 为待测液的份数; \bar{S} 为平均浓度, $\mu\text{g/mL}$ 。

回收率计算公式如下^[8]:

回收率=(加标试样测定值-试样测定值)/加标量 \times 100%。

2 结果与分析

2.1 正交试验方案的确定

2.1.1 正交试验方案与结果 正交试验的方案与试验结果见表 3,计算结果见表 4。

表 3 正交试验方案和试验结果

试验号	不同因素对应的水平				吸光度						
	A	B	C	D	K	Ca	Mg	Fe	Mn	Cu	Zn
1	1	1	1	1	0.142	0.234	0.196	0.133	0.434	0.232	0.119
2	1	2	2	2	0.136	0.330	0.128	0.434	0.298	0.335	0.144
3	1	3	3	3	0.138	0.119	0.294	0.332	0.119	0.119	0.231
4	2	1	2	3	0.144	0.434	0.119	0.330	0.145	0.434	0.298
5	2	2	3	1	0.135	0.235	0.144	0.225	0.120	0.235	0.247
6	2	3	1	2	0.143	0.278	0.231	0.265	0.434	0.278	0.199
7	3	1	3	2	0.145	0.263	0.298	0.119	0.330	0.144	0.434
8	3	2	1	3	0.133	0.354	0.247	0.156	0.144	0.434	0.119
9	3	3	2	1	0.137	0.381	0.199	0.126	0.432	0.298	0.335

2.1.2 正交试验结果分析 对于多种的因素,比较各水平指标,根据吸光度高低确定最佳条件。对表 4 所列数据进行综合分析,确定各元素测定条件的最佳组合,详见表 5。

结合 $L_9(3^4)$ 正交设计的方案,考察了 TAS-990 原子吸收分光光度计灯电流、乙炔流量、燃烧器高度、光谱带宽 4 个对测量结果影响较大的仪器工作参数,确定了测量 K、Ca、Mg、Fe、Mn、Cu、Zn 等 7 种矿质元素的较好仪器工作参数,详见表 5。

2.2 枣果中矿质元素含量

按照选定的最佳仪器操作条件,测定了 5 种枣和木枣皮花青素中矿质元素的含量。从表 6 可知,5 种枣中均含有丰富的 K、Ca、Mg、Fe、Mn、Cu、Zn。其中柳林木枣 K、Cu、Fe、Mg 含量最高;和田骏枣 Mn、Ca 含量最高;新疆灰枣 Zn 含量最高。

不同产地的枣果中矿质元素含量有一定的差异,其中 K、Ca、Mg、Fe 含量差异较大。从表 6 中发现,木枣皮花青素粗提物中 6 种矿质元素含量均高于木枣果品,由此可见,枣中矿质元素大多富集在枣皮中。

表 4 正交试验计算结果

类别	K 的吸光度			
	A	B	C	D
k_1	0.139	0.144	0.139	0.138
k_2	0.141	0.135	0.139	0.141
k_3	0.138	0.139	0.139	0.138
R	0.003	0.009	0.000	0.003
类别	Ca 的吸光度			
	A	B	C	D
k_1	0.228	0.310	0.289	0.283
k_2	0.316	0.306	0.382	0.290
k_3	0.333	0.259	0.206	0.302
R	0.105	0.051	0.176	0.019
类别	Mg 的吸光度			
	A	B	C	D
k_1	0.206	0.204	0.225	0.180
k_2	0.165	0.173	0.149	0.219
k_3	0.248	0.241	0.245	0.220
R	0.083	0.068	0.096	0.040
类别	Fe 的吸光度			
	A	B	C	D
k_1	0.300	0.194	0.185	0.161
k_2	0.273	0.272	0.297	0.273
k_3	0.134	0.241	0.225	0.273
R	0.166	0.078	0.112	0.112
类别	Mn 的吸光度			
	A	B	C	D
k_1	0.284	0.303	0.337	0.329
k_2	0.233	0.187	0.292	0.354
k_3	0.302	0.328	0.190	0.136
R	0.069	0.141	0.147	0.218
类别	Cu 的吸光度			
	A	B	C	D
k_1	0.229	0.270	0.315	0.255
k_2	0.316	0.335	0.356	0.252
k_3	0.292	0.232	0.166	0.329
R	0.087	0.103	0.190	0.077
类别	Zn 的吸光度			
	A	B	C	D
k_1	0.165	0.284	0.146	0.234
k_2	0.248	0.170	0.259	0.259
k_3	0.296	0.255	0.304	0.216
R	0.131	0.114	0.158	0.043

表 5 火焰原子吸收法测定各元素的最佳仪器条件

元素	波长 (nm)	光谱带宽 (nm)	灯电流 (mA)	滤波 系数	燃烧器高 度(mm)	空气压力 (MPa)	乙炔流量 (mL/min)
K	766.5	0.4	2	1.0	5	0.22	1 600
Ca	422.7	2.0	4	0.6	5	0.20	1 800
Mg	285.2	2.0	3	0.6	7	0.24	1 700
Fe	248.3	2.0	4	0.6	12	0.22	2 300
Mn	279.5	0.4	3	0.3	6	2.50	1 700
Cu	324.7	2.0	2	0.6	6	0.22	1 500
Zn	213.9	0.4	3	1.0	7	0.24	1 100

表 6 样品中矿质元素含量

品种	含量(mg/kg)						
	Cu	Mn	Mg	K	Ca	Fe	Zn
木枣	12.50	14.88	24.00	745.75	16.65	60.20	24.40
牛奶枣	4.05	14.90	18.65	745.62	16.65	51.90	21.95
灰枣	4.02	30.85	13.35	694.70	58.35	50.95	57.45
赞皇枣	8.25	25.55	21.85	739.35	141.65	50.95	24.40
骏枣	4.06	52.15	16.50	721.30	225.00	41.65	29.30
木枣皮花青 素粗提物	91.23	130.70	70.18	1 567.54	16.65	609.21	176.75

2.3 介质硝酸浓度对矿质元素测定的影响

介质硝酸浓度在较低范围(1% ~ 10%)内,对各矿质元素测定结果影响可忽略不计,本试验选用的测定介质为7%的硝酸,结果见表7。

表 7 硝酸浓度对矿质元素测定的影响

元素	含量(μg/mL)
K	0.500 0 ± 0.000 2
Ca	0.500 0 ± 0.000 9
Mg	0.500 0 ± 0.006 3
Fe	0.500 0 ± 0.001 3
Mn	0.500 0 ± 0.000 8
Cu	0.500 0 ± 0.000 6
Zn	0.500 0 ± 0.000 8

2.4 精密度与回收率

根据精密度计算公式,对各样品均做3次平行测定,其结果见表8。结果表明,各元素测定数据相对标准偏差(RSD)均在10%以内,精密度良好,符合测定要求。

表 8 精密度试验结果

元素	样品含量(μg/mL)				RSD (%)
	重复1	重复2	重复3	平均值	
K	14.915	14.820	15.136	14.957	3.06
Ca	2.833	2.852	2.817	2.834	7.64
Mg	0.480	0.457	0.493	0.476	4.79
Fe	1.204	1.019	1.329	1.204	9.57
Mn	0.298	0.283	0.312	0.297	6.19
Cu	0.250	0.241	0.262	0.251	5.06
Zn	0.488	0.439	0.503	0.476	3.70

由表9可知,各被测矿质元素平均回收率在96.20% ~ 106.30%,各矿质元素的分析结果均表现出较好的稳定性,说明研究选用火焰原子吸收法测定5种枣果中7种矿质元素结果准确可靠。

表 9 回收率试验结果

元素	含量 (μg/mL)	加标量 (μg/mL)	测定值 (μg/mL)	回收率 (%)
K	14.957	0.5	15.451	98.76
Ca	2.834	0.5	3.332	99.50
Mg	0.476	0.5	1.001	104.90
Fe	1.204	0.5	1.685	96.20
Mn	0.297	0.5	0.799	100.30
Cu	0.251	0.5	0.749	99.70
Zn	0.476	0.5	1.008	106.30

裴丽娜,陈明,葛艳. 基于层析分析法的凡纳滨对虾品质评价因素分析[J]. 江苏农业科学,2015,43(9):334-337.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2015.09.108

基于层析分析法的凡纳滨对虾品质评价因素分析

裴丽娜,陈明,葛艳
(上海海洋大学信息学院,上海 201306)

摘要:在构建凡纳滨对虾品质评价指标体系的基础上,借助层析分析法对凡纳滨对虾品质评价因素进行定量分析,通过综合评价分析,得出评价凡纳滨对虾品质的重要因素是化学评价和微生物评价。其中,最重要的是蛋白质、脂肪含量以及菌类数量和菌类种类,由此提出了有针对性的建议。

关键词:凡纳滨对虾;品质;评价;层次分析法;因素

中图分类号:TS207 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2015)09-0334-04

凡纳滨对虾(*Penaeus vannamei*)是当今世界养殖产量最高的三大虾类之一,也是我国养殖面积最广、养殖产量最高的对虾^[1]。人们对凡纳滨对虾的消费需求由此也由数量型转向质量型,消费者更关心的是能反映虾肉风味、质地、营养、安全等指标的虾肉品质。然而,凡纳滨对虾与其他水产品类似,都具有非常强的可替代性,一旦发生质量问题,消费者会立即选用其他水产品或者农产品代替,这样凡纳滨对虾供应链上的各个企业,尤其是大面积养殖企业会遭遇惨重的损失。

凡纳滨对虾捕捞上岸后很快失活,虾体细菌总数在数小

时甚至数十分钟内迅速升高,其体内发生一系列生理代谢变化,虾体极易出现黑变,品质急剧下降;在贮藏保鲜、深度加工和运输物流中也存在同样的风险,这些风险都会影响凡纳滨对虾包括品相和商品价值在内的虾肉品质。另外,近年来,发达国家对我国出口凡纳滨对虾的品质、卫生、安全等技术要求越来越严格,而我国检验技术和水产品综合评价技术相对落后,标准体系尚未完全确立,使得品质评价成为限制我国出口的一大重要障碍。因此,针对凡纳滨对虾品质的研究显得尤为重要。目前关于凡纳滨对虾品质研究中,熊青等利用保鲜剂等化学手段实现了品质保持^[2],陈杭君等从捕前禁食、超高压、干燥等物理手段的角度研究了品质保持的方法^[3-4],李卉等运用冰温、涂膜、气调保鲜物理和化学相结合手段展开研究^[5-6],凌萍华等则采取外界手段、建模等方法进行了研究^[7-8]。

但目前针对凡纳滨对虾的品质评价研究仍相对薄弱。在现有研究中,有从感官、理化指标范围等单向角度进行评价的研究,有综合评价研究。但综合评价中涉及多角度的检测数

收稿日期:2014-08-25

基金项目:国家科技支撑计划(编号:2013BAD19B06);上海海洋大学博士启动基金(编号:A1-0209-13-0105415)。

作者简介:裴丽娜(1991—),女,硕士研究生,主要从事水产品供应链、冷链物流研究。E-mail:413964125@qq.com。

通信作者:葛艳,博士,副教授,主要从事水产品供应链研究。E-mail:yge@shou.edu.cn。

3 结论与讨论

结合 $L_9(3^4)$ 正交设计的方案,考察了TAS-990原子吸收分光光度计灯电流、乙炔流量、燃烧器高度、光谱带宽等4个对测量结果影响较大的仪器工作参数,确立了该仪器测量K、Ca、Mg、Fe、Mn、Cu、Zn等7种矿质元素的最佳参数。

柳林木枣、牛奶枣、新疆灰枣、赞皇枣、骏枣中K、Ca、Mg、Fe、Mn、Cu、Zn等7种矿质元素含量均较为丰富,但含量差异明显。其中柳林木枣中K、Cu、Fe、Mg等4种矿质元素含量最高,显示出柳林木枣果种的优良,这与柳林木枣生长在黄河的洪积土矿物质含量极为丰富的滩地密切相关。

与木枣果品相比较,木枣果皮花青素粗提取物中有6种矿质元素含量明显增高,说明矿质元素大量富集在枣皮中;Ca含量相对偏低的原因可能与枣成熟时细胞壁中Ca流失有关。

7种矿质元素测定数据相对标准偏差(RSD)均在10%以内,精密度良好;平均回收率在96.2%~106.3%,均大于95%,表现出较好的稳定性。表明火焰原子吸收法测定枣果中矿质元素含量结果准确、可靠,符合试验要求。

参考文献:

- [1]夏树让,孙培博,欧广良. 优质无公害鲜枣标准化生产新技术[M]. 北京:科学技术文献出版社,2010.
- [2]山县登. 微量元素与人体健康[M]. 乔志清,译. 北京:地质出版社,1987.
- [3]雷昌贵,陈锦屏,卢大新. 红枣的营养成分及其保健功能[J]. 现代生物医学进展,2006,6(3):56-58.
- [4]王军,张宝善,陈锦屏. 红枣营养成分及其功能的研究[J]. 食品研究与开发,2003,24(2):68-72.
- [5]解蕾. 原子吸收光谱法测定人头发中微量元素的方法研究[D]. 青岛:青岛大学,2010.
- [6]毛远. 原子吸收测定红枣矿质元素的预处理[J]. 果树科学,1992,23(4):246-248.
- [7]张利敏,陈福北,邹爱兰,等. 火焰原子吸收光谱法测定干姜中13种金属元素[J]. 中国调味品,2010,35(6):106-107,117.
- [8]盛丽,韩小茜,王海霞. 正交试验确定原子吸收分光光度法测定锰的操作条件[J]. 当代化工,2006,35(6):433-435,438.