

彭德乾, 闫超, 吴友根, 等. ICP-MS 法同时测定海南油茶不同部位的 24 种矿质营养元素含量及富集作用[J]. 江苏农业科学, 2019, 47(8): 202-204. doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2019.08.047

ICP-MS 法同时测定海南油茶不同部位的 24 种矿质营养元素含量及富集作用

彭德乾², 闫超¹, 吴友根¹, 张军锋¹, 王灿红³

(1. 海南医学院药学院, 海南海口 571199; 2. 热带生物资源教育部重点实验室/海南大学材料与化工学院, 海南海口 570228;

3. 中国医学科学院药用植物研究所海南分所, 海南海口 570311)

摘要:建立油茶矿质营养元素的测定方法, 并评价海南油茶中的不同部位对栽培土壤中矿质营养元素的富集能力。采用电感耦合等离子体质谱(inductively coupled plasma mass spectrometry, 简称 ICP-MS)法测定海南油茶及其栽培土壤中的矿质营养元素含量。本研究测定海南油茶根、果和叶中的 24 种矿质营养元素(Li、Be、B、Na、Mg、Al、K、Ca、Ti、V、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Ga、Se、Sr、Sn、Ba、Sb、Tl、Bi、Mo), 其中根和果中含量最大的元素是 K, 分别达到 50.47、69.72 mg/kg, 而在叶中含量最大的是 Ca(103.8 mg/kg); Li、Ti、V、Ni、Se、Sb、Bi、Mo 等元素含量较低, 这些结果和生物必需矿质营养元素的含量一致。矿质营养元素的富集系数均存在差异, 表明海南油茶不同部位对矿质营养元素具有不同的富集能力。海南油茶不同部位的矿质营养元素和生物必需矿质营养元素的含量一致, 这可为评价油茶品质和开发利用油茶资源提供重要的试验依据和保障。

关键词:油茶; 电感耦合等离子体质谱; 土壤; 矿质营养元素; 富集

中图分类号: S794.401 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2019)08-0202-03

油茶(*Camellia oleifera*)是山茶科山茶属含油脂量较高且具有经济价值的树种, 在我国海南、广东、广西、湖南等南方省份均有分布^[1]。油茶作为一种野生植物, 其各部位皆可利用, 具有广泛的食用价值且可预防和治疗动脉粥样硬化、冠心病和高血压等疾病^[2-4]。近年来, 油茶的相关产品在市面上不断增多, 同时也备受人们的青睐^[5-6], 据统计, 我国于 2014 年油茶籽的产量约为 200 万 t^[7]。目前, 人们较多地关注油茶的化学成分及其生物活性的研究^[8], 而对其微量营养成分的研究较少。众所周知, 中药所含的微量元素在药效、药性和毒副作用中起着非常重要的作用, 尤其是微量元素可以调节人体机能^[9], 而电感耦合等离子体质谱(inductively coupled plasma mass spectrometry, 简称 ICP-MS)分析技术在矿质营养元素分析中应用非常广泛^[10-12]。为此, 采用 ICP-MS 法测定油茶各部位的矿质营养元素, 通过其富集系数评价油茶各部位对其生长土壤中矿质营养元素的富集能力, 为开发利用油茶资源提供试验依据和保障。

1 材料与方法

1.1 材料

采集海南油茶的根、果和叶以及收集其栽培土壤样品, 用自来水冲洗干净, 再用超纯水清洗 3 次, 晒干, 然后用高速植物组织粉碎机将其打碎, 过 60 目的筛网, 得到各个样品, 装至干净的样品袋, 待用。

1.2 仪器

主要仪器有 X Series 2 型电感耦合等离子质谱仪(美国 Thermo Fisher 公司)、PYP-20L 超纯水机(广州品业有限公司)、MDS-6 型光纤压力自控密闭微波消解系统(上海新仪微波化学科技有限公司)、QE-200 高速中药粉碎机(武义县屹立工具有限公司)、AL204-IC 电子天平(梅特勒-托利多仪器上海有限公司)。

1.3 试剂

主要试剂有 68% 的硝酸和 30% 的双氧水(上海国药集团)、多参数水质分析仪配套试剂(长春吉大小天鹅仪器有限公司)、GSB04 1767—2004 多元素标准溶液。

1.3 方法

1.3.1 样品预处理 分别称量粉碎后的油茶植物各部位 300.0 mg 样品和 50.0 mg 土壤样品, 将其装入干净的聚四氟乙烯消解罐中, 加入 5 mL 68% 硝酸和 3 mL 30% 过氧化氢, 混合均匀, 分别盖紧后在消解罐中进行消解后, 冷却至室温, 将样品转移至 50 mL 容量瓶中, 用超纯水清洗消解罐 3 次并转移至容量中, 最后定容至 50 mL。

1.3.2 标准溶液 ICP-MS 分析标准溶液为国家标准 GSB04 1767—2004 多元素标准溶液。

1.3.3 仪器工作条件 ICP-MS 仪器的工作条件: RF 功率

收稿日期: 2018-09-03

基金项目: 海南省科协青年科技英才创新计划(编号: QCCM201707); 2017 年海南省重大科技计划(编号: ZDKJ2017004); 海南省重大研发专项(编号: ZDYF2016157; 2015ZY24); 海南大学青年基金(编号: hdkyxj201716); 海南医学院高层次人才引进启动基金。

作者简介: 彭德乾(1984—), 男, 海南海口人, 博士, 助理研究员, 主要从事天然产物及其金属配合物的研究。E-mail: pengdeqian2004@163.com。

通信作者: 张军锋, 硕士, 副教授, 从事天然产物及其金属配合物的研究。E-mail: zhangjunfengvip@qq.com。

为 1 200 W,冷却气流量为 16.0 L/min,采样深度为 6.4 mm,载气流量为 1.02 L/min,辅助气流量为 1.0 L/min,提升量为 1.1 mL/min,雾化温度为 3 ℃,扫描方式为跳峰,观测点/峰为 3,循环 3 次,样品分析时间为 60 s;样品通过 12 滚柱进入进样器以 30 r/min 速率进样,经过孔径为 1.0 mm 的采样锥、孔径为 0.7 mm 的截取锥,采样深度为 16.5 mm。

1.3.4 样品测量 用 GSB04 1767—2004 多元素标准溶液在计算机控制及数据处理系统中制作标准曲线。经过 1 μg/L 的 Be、Co、In、U 混合调谐液优化后的仪器进行测定油茶植物的根、果和叶及土壤样品,每个样品重复 3 次,最终测定结果取其平均值(表 1)。

表 1 海南油茶样品矿质营养元素测定结果

元素	空白		根		果		叶	
	均值 (mg/kg)	相对标准偏差 (%)	均值 (mg/kg)	相对标准偏差 (%)	均值 (mg/kg)	相对标准偏差 (%)	均值 (mg/kg)	相对标准偏差 (%)
Li	nd		0.001 4	2.294	nd		nd	
Be	nd		nd		nd		nd	
B	nd		0.038 6	1.025	0.060 6	0.995	0.351 4	1.361
Na	0.814	2.743	3.389	0.621	1.072	2.990	2.419 0	3.197
Mg	0.022	3.085	12.22	1.569	3.677	1.142	17.25	2.650
Al	0.015	1.706	13.36	1.821	4.161	1.612	34.00	1.754
K	0.356	3.359	50.47	0.102	69.72	1.310	77.21	0.703
Ca	nd	1.404	18.43	0.660	12.12	1.203	103.8	1.089
Ti	0.004	2.090	0.115 0	1.363	0.034 0	2.071	0.066 0	2.786
V	nd		0.011 0	0.698	0.001 4	4.885	0.003 1	2.417
Mn	0.000 9	0.043	0.622 4	0.421	0.167 1	0.720	2.973 0	0.296
Fe	0.031	2.152	5.268 0	1.180	1.503 0	1.597	2.108	3.317
Co	0.000 0	3.846	0.002 3	0.590	0.000 6	1.531	0.001 3	0.672
Ni	0.001 4	2.390	0.023 0	0.381	0.047 4	0.767	0.039 1	0.758
Zn	0.001 8	1.774	0.337 6	0.379	0.116 8	0.456	0.247 3	0.518
Ga	0.000 0	2.587	0.005 1	1.211	0.035 0	0.930	0.008 2	0.269
Se	nd		0.002 8	3.704	0.000 5	5.116	0.001 4	2.996
Sr	0.000 3	2.518	0.056 5	0.768	0.031 0	1.150	0.146 9	0.837
Sn	0.000 4	2.682	0.000 7	2.246	0.001 8	1.405	0.001 4	0.905
Sb	nd		0.001 2	0.752	nd		nd	
Ba	0.000 7	5.157	0.126 6	0.801	0.097 3	0.942	0.252 8	0.957
Tl	nd		0.000 9	1.510	0.000 1	0.775	0.000 1	0.966
Bi	nd		nd		nd		nd	
Mo			0.002 9		0.002 6		0.001 4	

注:nd 表示未检出或低于检测限,下表同。

2 结果与分析

2.1 线性关系

根据多元素标准溶液的测试结果绘制作图,得到线性关系良好的标准曲线,其相关性系数为 0.999 9~1.000 0。

2.2 检出限和精密度

往样品加入一定量的各元素标准溶液,测定其回收率。结果表明,其回收率为 94.5%~104.9%(表 2),说明本方法的准确度良好;相对标准偏差小于 3.3%(n=3),表明其精密度基本达到试验要求。

2.3 样品中矿质营养元素的含量

微量元素可以调节人体和植物机能,而油茶可以通过其相关产品为人们所用,所以确定油茶中微量元素的含量关系到人类的健康、油茶产品品质等问题。本研究在使用优化后的仪器设备中测定海南油茶不同部位的 24 种微量元素含量,结果(表 1)表明,在根、果和叶中,除了在叶中 Mn 的含量较大外,其他含量较大的均为 Ca、Na、Mg、Al、K、Fe,其中,根和果中含量最大的元素是 K,分别达到 50.47、69.72 mg/kg,而在叶中含量最大的是 Ca(103.8 mg/kg),这些结果和生物体内的必需矿质营养元素的含量指标一致。Li、Ti、V、Ni、Se、

Sb、Bi、Mo 等元素含量较低,有的甚至低于检测限。以上的这些结果对今后开发利用油茶资源有重要的参考价值。

2.4 油茶对矿质营养元素的富集能力

植物对微量元素有富集作用,其强度可用富集系数($X_{\text{植物}}/X_{\text{土壤}}$)表示。海南油茶不同部位对矿质营养元素的富集系数如表 3 所示。

由表 3 可知,各元素在油茶各部位的富集存在差异,Ca 和 Mn 在叶中的富集系数最大,分别为 51.06、47.42,说明 Ca、Mn 对叶的新陈代谢和功能作用等贡献最大;Mg 在叶(富集系数 6.23)中的富集能力大于果(富集系数 1.33)和根(富集系数 4.41),说明 Mg 对于叶的作用大于其对果或根的作用;Na 在根部的富集系数(13.19)最大,说明 Na 对根部从外界吸收水分的意义重大。还有 K、Ni 和 Sr 的富集系数也较大,说明海南油茶对这几种金属离子具有较大的富集能力。部分元素在油茶各部位的富集差异程度与各部位功能作用和新陈代谢等因素有关。

3 结论

油茶具有广泛的药用价值和药理作用,其相关产品日益受到人们的青睐,矿质营养元素是影响其品质的一个重要方

表 2 海南栽培油茶土壤中的微量元素测定结果

元素	均值 (mg/kg)	加标量 (mg/kg)	加标后量 (mg/kg)	回收率 (%)	相对标准偏差 (%)
Li	0.012 5	0.10	0.113 7	101.1	1.733
Be	0.000 2	0.10	0.105 1	104.9	3.268
B	nd	0.10	0.096 6	96.6	
Na	0.257	10.00	10.068	98.2	2.32
Mg	2.770	5.00	7.897	101.6	0.499
Al	19.54	15.00	34.707	100.5	0.911
K	5.332	10.00	15.384	100.3	1.405
Ca	2.033	5.00	6.782	96.4	1.969
Ti	0.282 0	0.50	0.798 3	102.1	0.852
V	0.053 5	0.10	0.153 2	99.8	0.608
Mn	0.062 7	0.10	0.168 2	103.4	0.645
Fe	15.94	15.00	30.840	99.7	0.089
Co	0.002 7	0.10	0.105 0	102.2	0.992
Ni	0.006 6	0.10	0.105 1	98.6	1.252
Zn	0.102 7	0.10	0.199 9	98.6	0.992
Ga	0.011 1	0.10	0.114 6	103.2	0.804
Se	0.000 9	0.10	0.103 1	102.2	0.913
Sr	0.012 0	0.10	0.111 9	99.9	0.505
Sn	0.000 7	0.10	0.098 7	98.0	0.586
Sb	nd	0.10	0.100 6	100.6	
Ba	0.141 4	0.50	0.662 5	103.3	0.36
Tl	0.000 3	0.10	0.094 8	94.5	1.734
Bi	nd	0.10	0.100 0	100.0	
Mo	0.001 7				

表 3 油茶对矿质营养元素的富集作用

样品	富集系数($X_{\text{植物}}/X_{\text{土壤}}$)																		
	Na	Mg	Al	K	Ca	Ti	V	Mn	Fe	Co	Ni	Zn	Ga	Se	Sr	Sn	Ba	Tl	Mo
根	13.19	4.41	0.68	9.47	9.07	0.41	0.21	9.93	0.33	0.85	3.46	3.29	0.46	2.65	4.71	1.00	0.90	3.00	1.72
果	4.17	1.33	0.21	13.08	5.96	0.12	0.03	2.67	0.09	0.22	7.14	1.14	3.15	0.62	2.58	2.57	0.69	0.33	1.55
叶	9.41	6.23	1.74	14.48	51.06	0.23	0.06	47.42	0.13	0.48	5.89	2.4	0.74	1.28	12.24	2.00	1.79	0.33	0.82

面。本研究采用电感耦合等离子体质谱法测定海南油茶植物中的矿质营养元素含量和评价其富集能力,共检出 24 种矿质营养元素,结果表明海南油茶中的不用部位(根、果、叶)的矿质营养元素(Mg、Na、Mg、Al、K、Fe 等)含量较大,其中根和果中含量最大的元素是 K,分别达到 50.47、69.72 mg/kg,而在叶中含量最大的是 Ca(103.8 mg/kg)。Li、Ti、V、Ni、Se、Sb、Bi、Mo 等元素含量较低,有的甚至低于检测限。海南油茶不同部位对矿质营养元素的富集能力均存在差异。本研究结果可为评价油茶品质和今后开发利用油茶资源提供重要的参考。

参考文献:

[1]贺桂先,李林松,徐林初,等. 油茶的生长特性及其功能价值[J]. 江西林业科技,2007(4):39-42.
[2]高 伟,幸伟年,龚 春,等. 茶油的营养价值和开发前景[J]. 江西林业科技,2013(4):52-55.
[3]汪 玥,何恩铭,王雅英,等. 油茶植物化学成分及药理活性研究进展[J]. 亚热带植物科学,2017(4):394-400.
[4]Ma J L, Zhang R Q, Ye H, et al. Determination of trace element

nutrition and risk assessment of heavy metals in Se - Enriched camellia oleifera by ICP - MS[J]. Asian Journal of Chemistry,2013, 25(15):8833-8834.
[5]董守夫,汪少芸. 油茶籽及其副产品加工利用研究进展[J]. 福建建轻纺,2014(9):32-35.
[6]张友清,刘天祥,万 丹,等. 油茶籽及其副产品开发利用研究进展[J]. 粮食科技与经济,2012(5):47-48.
[7]吕予谦. 油茶壳的综合利用[J]. 林业与生态,2016(7):30-31.
[8]Zhu W F, Wang C L, Ye F, et al. Chemical constituents of the Seed cake of camellia oleifera and their antioxidant and antimelanogenic activities[J]. Chemistry and Biodiversity,2018,15(7):1800137.
[9]曾白林,陈启霞,居明乔. 微量元素与中药功效的相关性分析[J]. 时珍国医国药,2001,12(7):658.
[10]汪 琼,徐增莱,吕 晔. 微波消解 ICP - MS 法测定冬虫夏草中 30 种无机元素的含量[J]. 江苏农业科学,2013,41(2):269-270.
[11]黄建权,胡 欣,张君仁,等. ICP - MS 技术在药物分析中的应用[J]. 中国药房,2006,17(8):624-626.
[12]Hansen M N, Clogston J D . Elemental analysis in biological matrices using ICP - MS[J]. Methods in Molecular Biology,2018, 1682:37-47.