

泸州桂圆果肉中微量元素含量分析

王寅¹, 文秋¹, 张坤^{2*}, 何妍君¹, 吴永强¹

(1. 泸州市疾病预防控制中心, 泸州 646000; 2. 四川国检检测有限责任公司, 泸州 646000)

摘要: **目的** 确定泸州产桂圆肉中微量元素的含量。**方法** 采用微波消解, 电感耦合等离子体光谱质谱联用仪和电感耦合等离子体光谱仪对桂圆肉中16种微量元素进行检测。**结果** 泸州本地产桂圆肉中钾平均含量高达20 g/kg; 其次是钙和镁, 平均约为600 mg/kg; 钠的平均含量约40 mg/kg; 铁、硼、铜、锌、含量均大于10 mg/kg; 锰的含量约为5 mg/kg。同时含有微量的镍、钼、钴、硒、铬、锡; 在方法检出限范围内, 未检测到钒。**结论** 泸州桂圆中含有人体必需的微量元素, 同时含有丰富的钾、钙、镁。

关键词: 泸州桂圆; 微量元素; 钾; 硒

Analysis of trace elements in Luzhou longan pulp

WANG Yin¹, WEN Qiu¹, ZHANG Kun^{2*}, HE Yan-Jun¹, WU Yong-Qiang¹

(1. *Luzhou Center for Disease Control and Prevention, Luzhou 646000, China;*
2. *Sichuan National Inspection and Testing Co., Ltd., Luzhou 646000, China*)

ABSTRACT: Objective To determine the content of trace elements in longan pulp of Luzhou. **Methods** Sixteen kinds of trace elements were detected by microwave digestion and inductively coupled plasma spectrometry-mass spectrometer and inductively coupled plasma spectrometer. **Results** The average potassium content in Luzhou longan pulp was as high as 20 g/kg and calcium and magnesium followed, with an average of about 600 mg/kg. The average sodium content was about 40 mg/kg, the iron, boron, copper, zinc content was more than 10 mg/kg, and manganese content was about 5 mg/kg. There were also containing trace amounts of nickel, molybdenum, cobalt, selenium, chromium, tin. Vanadium was not detected within the limit of detection of the method. **Conclusion** Luzhou longan contains essential trace elements in the human body and is rich in potassium, calcium and magnesium.

KEY WORDS: Luzhou longan; trace elements; potassium; selenium

1 引言

泸州地处川南地带, 位于长江上游河畔, 辖区内有数条支流汇入, 水资源十分丰富。其地形囊括了平原、丘陵和山地, 加之气候适宜, 盛产水果, 其中以桂圆为最。泸州的桂圆种植历史悠久。桂圆, 亦称龙眼, 品种丰富, 口感细腻温和, 鲜食干食均可, 还可做药用, 深得市民喜爱。同时, 桂圆的食用价值与药用价值一直深受关注, 它富含多种人体必需氨基酸和微量元素, 已知微量元素在人体中发挥着特

殊生理功能的作用。现代医学也表明, 癌症发病率与人体内缺乏钾、锌、铁、镁、铜有很大关系^[1]。这些元素在人体中均发挥着举足轻重的作用, 钾可以调节细胞内适宜的渗透压和体液的酸碱平衡, 参与细胞内糖和蛋白质的代谢。钙和镁是人体中需求量较大的元素, 钙组成全身的骨骼和牙齿, 能促进体内某些酶的活动, 调节酶的活性作用; 镁是细胞内的主要阳离子, 在神经肌肉的机能正常运作、血糖转化等过程中扮演着重要角色; 目前对桂圆壳、桂圆核中的微量元素报道较多, 对桂圆肉的微量元素检测分析报道较少, 特别是

*通讯作者: 张坤, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: 93418685@qq.com

*Corresponding author: ZHANG Kun, Senior Engineer, Sichuan National Inspection and Testing Co., Ltd., 17 Section 1, Kangcheng Road, Jiangyang District, Luzhou 646000, China. E-mail: 93418685@qq.com

泸州本地桂圆,几乎没有对其果肉中微量元素含量及作用研究的报道,可能是因为桂圆自然生长时,挂果分大小年,常会出现一年丰收一年低产的现象,产量不稳定,且种植相对较分散,未能引起人们的重视,而近年来,桂圆在泸州地区的产量及种植面积已较 10 年前有了成倍的变化,截止 2017 年,种植面积 29.9 万亩,产量 8 万吨左右^[2],产量是 2008 年的 8 倍。本研究通过分析泸州本地桂圆的微量元素含量,为桂圆食用药用价值研究提供数据支持。

2 材料与方 法

2.1 仪器与试剂

2.1.1 仪 器

YJL-CO12 搅拌机(九阳股份有限公司); ST30 红外干燥箱(武汉松涛仪器公司); MARS 微波消解仪(美国 CEM 公司); AL204-IC 万分之一电子天平(梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司); BHW-09C 赶酸器(上海博通公司); PxodigyXP 电感耦合等离子体光谱仪、NexION2000-B 电感耦合等离子体光谱质谱联用仪(美国 PE 公司)。

2.1.2 试 剂

浓硝酸(电子 up 级,成都科隆化学品有限公司); 内标物质: 钇(1000 mg/mL, 国家有色金属及电子材料分析测试中心); 铈(10 mg/mL, 美国 PE 公司); 标准物质: 钾、镁、钙、铁、锰、铜、锌、钠、镍、钴、铬浓度为 1 mg/mL, 硼、钼、钒、硒、锡浓度为 0.1 mg/mL, 均购置于国家标准物质中心,使用时用 1%的硝酸溶液稀释成 10 μg/mL 的使用液; 生物成分标准物质: 四川大米(GBW10044, GSB-22, 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所)。

2.2 样品处理

2.2.1 采样方法

在泸州桂圆栽种较多的 4 个地区(黄叙、官渡、张坝、海潮)进行样品采集,为确保样品品种的可靠性,在询问了桂圆所属人样品详情后,由实验人员上树亲自采摘,包装后送回实验室,一共采集到 17 个样品 8 个品种的新鲜桂圆作为检测样品。品种为蜀冠、泸早、泸丰、八月香、早优、

大乌圆、实生桂圆、海潮香桂圆。

2.2.2 样品制备

参照《火焰原子吸收光谱法测定龙眼肉中微量元素》^[3]的方法对样品进行制样,称取已搅碎的果肉约 100 g,用烘箱 105 °C 烘干至恒重,打碎成粉末 100 目筛子过筛。准确称取 0.4000 g 左右(精确至 0.0001)至消解罐中,加入 3 mL 硝酸放置至少 2 h 进行预消化,再加入 5 mL 硝酸进行微波消解,消解完成后取出在赶酸器上赶酸,最后用容量瓶定容至 50 mL,同时做空白实验,对于浓度较大的钾元素在此基础上,再稀释 25 倍用于检测。

2.3 测定方法

2.3.1 检测方法

参照《2018 年国家食品污染物和有害因素风险监测工作手册》^[4]-初级食用农产品中多元素分析的标准操作程序、《ICP-MS 分析不同产地侧柏叶中 18 种重金属及微量元素》^[5]及《ICP-MS 法测定石台县山茶茱中微量元素》^[6]进行多元素分析。采用 GB/T 5009.92-2016《食品中钙的测定》^[7]、GB/T 5009.92-2017《食品中钾、钠的测定》^[8]、GB/T 5009.92-2016《食品中铁、镁、锰的测定》^[9]、GB/T 5009.13-2017《食品中铜的测定》^[10]、GB/T 5009.14-2017《食品中锌的测定》^[11]进行相应元素的测定。

2.3.2 仪器工作条件

PxodigyXP 电感耦合等离子体光谱仪,优化后工作参数为:射频功率 1100 W,检测器温度 33.9 °C,光室温度 -40 °C,进样速度 1.2 mL/min,冷却气流量 19 L/min,辅助气流量 0.1 L/min,水平观测模式。

NexION2000-B 电感耦合等离子体光谱质谱联用仪,分析前使用 1 μg/L 的调谐液调谐仪器参数,调谐后的工作参数为:射频功率 1150 W,雾化气流量 0.98 L/min,辅助气流量 1.2 L/min,等离子体气流量 15 L/min,采样深度 0 mm, Ni 采样锥和截取锥,测量停留时间 50 ms,重复次数 3 次。

为了排除干扰,再针对不同的元素选择了不同的测定工作模式和不同的内标元素,参数见表 1。

表 1 电感耦合等离子体光谱质谱联用仪工作条件
Table 1 Working conditions of ICP-MS

元素	mass	内标物	内标物浓度/(μg/L)	测定模式	反应气体	反应气体流量/(L/min)	RPq
镍(Ni)	59.9332				/	/	0.25
钴(Co)	58.9332	钇(Y)88.9054	10.00	标准模式 Standrad	/	/	0.25
锡(Sn)	117.902				/	/	0.25
钼(Mo)	94.9058				/	/	0.25
钒(V)	50.944	铈(Rh)102.905	10.00	反应模式	氦气	0.7	0.45
铬(Cr)	51.9405	钇(Y)88.9054	10.00	反应模式	氦气	0.7	0.45
硒(Se)	SeO(96)	钇(Y)88.9054	10.00	反应模式	氧气	0.5	0.7

MARS 微波消解仪, 消解程序分三步, 第一步, 最大功率 1600 W, 功率 100%, 爬升时间 10 min, 温度 100 °C, 保持 10 min; 第二步, 最大功率 1600 W, 功率 100%, 爬升时间 8 min, 温度 120 °C, 保持 10 min; 第三步, 最大功率 1600 W, 功率 100%, 爬升时间 10 min, 温度 180 °C, 保持 25 min。

2.3.3 数据分析方法

采用秩和检验分析数据。

2.4 标准曲线

通过预实验判断样品中各组分的粗略浓度, 根据其组分含量的多少, 为了精确定量, 将标准曲线分成 3 组线性范围来配制, 标准分组及浓度范围见表 2。

表 2 标准曲线浓度范围
Table 2 Standard curve concentration range

浓度 梯度	钙、钾、镁 (mg/L)	铁、锰、铜、锌、 钠、硼(mg/L)	镍、钼、钴、钒、 硒、铬、锡/(μg/L)
1	0	0	0
2	5.00	0.20	0.50
3	10.00	0.50	1.00
4	20.00	1.00	2.50
5	30.00	1.50	5.00
6	40.00	2.00	7.50

3 结果与分析

3.1 方法结果

3.1.1 标准曲线

标准物质按要求配制好后上机检测, 在使用已调试好的仪器条件下及梯度范围内, 线性良好, 相关系数符合要求, 除锌为 0.9987, 其余均在 0.999~1 之间, 具体数据见表 3。

3.1.2 方法精密度、回收率、检出限测定

选择同一样品已制好的粉末, 称取 6 份, 按照 2.2.2 的样品处理程序, 进行检测, 做方法精密度, 计算其相对标准偏差(relative standard deviation, RSD), 16 个元素的 RSD 在 0.55%~2.65%, 见表 3。

在此样品结果的基础上, 做回收率实验, 称取样品粉末 6 份, 分别加入适量的标准溶液, 按照 2.2.2 的程序处理样品, 进行检测, 加入标液的量及检测结果见表 3。同时做样品空白 11 次, 同样用 2.2.2 的程序进行处理, 得出 RSD 及各元素的检出限, 结果显示: 方法精密度、平均回收率都符合要求, 见表 3。

3.1.3 方法准确度实验

参照《微波消解-ICP-MS 测定 40 种中药材中的 5 种有毒元素》^[12]做方法准确度试验, 用已知浓度的标准物质内控样进行分析, 同时测定 3 份样品及样品空白, 检测结果同标准物质证书比较, 检测结果在证书误差范围内, 说明整个检测方法准确度好, 结果可靠, 具体数据见表 4。

表 3 标准曲线回归方程和相关系数
Table 3 Standard curve regression equation and correlation coefficient

元素	线性方程	相关系数	RSD/%	检出限/(mg/kg)	加标量	平均回收率/%
钙	$Y=17.777X+1.748$	1	1.25	1.20	10(mg/L)	97.4
镁	$Y=25.2X+35.67$	0.9999	1.02	0.50	10(mg/L)	92.7
钾	$Y=386.3X-7.442$	1	2.45	2.50	10(mg/L)	107
铁	$Y=12.72X+20.98$	0.9994	0.99	1.25	600(μg/L)	98.9
锰	$Y=82.46X+11$	0.9996	1.12	1.35	600(μg/L)	102
铜	$Y=324.37X+57.82$	0.9998	0.85	2.05	600(μg/L)	105
锌	$Y=15.98X+19.42$	0.9987	1.21	2.15	600(μg/L)	98.1
硼	$Y=4.425X+5.197$	0.9998	1.52	1.47	600(μg/L)	108
钠	$Y=141.3X+4.412$	0.9996	0.88	0.65	600(μg/L)	104
镍	$Y=0.010X+0.000$	0.9999	2.03	0.06	5(μg/L)	96.3
钼	$Y=0.013X+0.000$	0.9994	2.15	0.06	5(μg/L)	105
钒	$Y=0.013X+0.000$	0.9999	0.55	0.06	5(μg/L)	106
硒	$Y=0.082X+0.000$	0.9999	1.79	0.06	5(μg/L)	98.5
钴	$Y=0.051X+0.000$	0.9999	2.65	0.06	5(μg/L)	106
锡	$Y=0.026X+0.000$	0.9998	2.45	0.06	5(μg/L)	103
铬	$Y=0.415X+0.000$	0.9998	2.00	0.06	5(μg/L)	97.5

3.2 样品数据分析

本研究对实际样品分 3 次进行了重复性实验检测, 同时进行了空白测定, 得出了样品的平均微量元素含量, 见表 5。此次检测的桂圆品种共 8 种, 分别为蜀冠、泸丰、泸早、早优、大乌圆、八月香、海潮香桂圆、实生桂圆。泸州本地产桂圆中钾含量最丰富, 平均含量高达 20 g/kg; 其次是钙和镁, 平均约为 600 mg/kg; 钠的平均含量也在 40 mg/kg; 铁、硼、铜、锌、含量均大于 10 mg/kg; 锰的含量约为 5 mg/kg, 同时

含有微量的镍、钼、钴、硒、铬、锡; 在方法检出限范围内, 未检测到钒的含量。将 8 个品种的 15 个元素(钒未检出)的检测结果通过秩和检验分析, 发现除了锰、锌、钾的含量差异不具有统计学意义, 其余 12 个元素均具有统计学差异($P < 0.05$), 结果见表 6, 说明各品种间所含微量元素具有一定的差异。具体来看, 香桂圆的镍元素含量明显高于其他 7 个品种, 八月香和早优的硒含量较高, 泸早含有丰富的钠, 泸丰的平均钾含量最高, 达到 20 g/kg(以干粉重计)。

表 4 大米标准物质分析结果(mg/kg)
Table 4 Results of standard material analysis of rice (mg/kg)

	铁	锰	铜	锌	镍	硼	钼	钠
参考值	14.4±2.0	11.5±0.6	2.6±0.1	14.6±0.6	0.2±0.06	1.06±0.08	0.61±0.03	11.0±2.5
分析值	13.8±1.0	11.2±0.2	2.63±0.1	14.7±0.4	0.22±0.02	1.02±0.03	0.62±0.02	11.2±1.2

表 5 微量元素含量
Table 5 Value of trace elements

元素	蜀冠/(mg/kg)	泸丰/(mg/kg)	泸早/(mg/kg)	早优/(mg/kg)	大乌圆/(mg/kg)	实生桂圆/(mg/kg)	八月香/(mg/kg)	香桂圆/(mg/kg)
铁	11.3	7.10	11.1	11.0	8.95~14.5	9.5~11.8	13.2	9.61~17.4
锰	2.76	2.40	3.55	3.65	2.14~2.89	2.03~3.71	3.52	1.90~6.33
铜	6.60	7.81	6.93	9.82	5.60~6.00	6.50~10.0	13.1	5.41~14.6
锌	8.11	8.08	11.8	11.8	6.10~11.0	6.28~15.9	9.24	5.34~15.9
钠	16.6	14.6	34.9	19.1	19.0~21.9	20.6~44.1	25.7	17.9~26.8
硼	9.40	8.40	12.6	16.0	4.56~11.7	6.40~13.7	6.69	5.96~9.56
钾	16407	20455	19044	18593	16447~21114	15407~24289	18384	15544~22108
钙	790	452.9	991	1197	503.7~660	290~674	557	288~691
镁	675	640	726	924	567~667	487~864	808	512~844
镍	0.813	0.537	0.613	0.795	0.466~0.665	0.456~0.976	0.723	1.31~1.55
钼	0.047	0.034	0.047	0.121	0.046~0.066	0.017~0.067	0.158	0.02~0.087
钒	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
钴	0.012	0.011	0.018	0.015	0.01~0.014	0.014~0.019	0.026	0.03~0.095
硒	0.067	0.036	0.041	0.119	0.024~0.041	0.010~0.072	0.131	0.01~0.072
铬	0.097	0.088	0.10	0.17	0.098~0.436	0.097~0.222	0.189	0.119~0.273
锡	0.056	0.033	0.043	0.056	0.051~0.105	0.051~0.085	0.071	0.04~0.071

表 6 秩和检验结果
Table 6 Test results of rank-sum

元素	显著性	元素	显著性	元素	显著性
铁	$P=0.042<0.05$	硼	$P=0.022<0.05$	钼	$P=0.018<0.05$
锰	$P=0.081>0.05$	钾	$P=0.114>0.05$	钴	$P=0.018<0.05$
铜	$P=0.024<0.05$	钙	$P=0.005<0.05$	硒	$P=0.009<0.05$
锌	$P=0.186>0.05$	镁	$P=0.029<0.05$	铬	$P=0.019<0.05$
钠	$P=0.003<0.05$	镍	$P=0.008<0.05$	锡	$P=0.027<0.05$

4 结论与讨论

本研究通过对泸州本地桂圆肉的微量元素检测, 认为:
(1) 泸州桂圆中微量元素含量丰富。在本次检测的 16 种微量元素中, 除钒以外, 其余 15 种元素在桂圆肉中均有不同含量检出, 含量最高的是钾, 其次是钙和镁。世界卫生组织确认的人体必需微量元素有 14 种^[13], 本次从桂圆肉中检出 10 种, 分别是铁、铜、锌、钴、锰、铬、硒、镍、钼、锡。(2) 不同品种的桂圆微量元素含量不同。所检测的元素中发现铁、铜、硼、钠、钙、镁、镍、钼、钴、硒、铬、锡有显著差异($P<0.05$), 说明不同品种在微量元素的含量上存在差异, 可能是在生长过程中对各种元素的需求不同所致。(3) 此次检测的 8 个品种的桂圆均有硒检出, 八月香和早优含有相对较高的硒, 说明这 2 个品种的桂圆对硒元素具有更好的富集。越来越多医学证明, 硒对人体健康起着至关重要的作用, 硒具有抗氧化作用, 能够增强免疫力, 同时与恶性肿瘤呈明显的负相关关系^[14]。综上所述, 泸州桂圆除“果大、皮薄、肉厚、核小、味甜、气香”^[15]的优点外, 还含有必需微量元素, 同时八月香和早优含有较高含量的硒, 说明适当的食用桂圆可以对微量元素进行补充。

参考文献

[1] 薛瑞, 曹敏, 翟秀峰, 等. 干桂圆中金属元素的测定[J]. 光谱实验室, 2011, (6): 2841-2845.
Xue R, Cao M, Zhai XF, et al. Determination of metal elements in dried longyan [J]. Spectrum Lab, 2011, (6): 2841-2845.

[2] 李清波, 韩旭, 李景明, 等. 泸州龙眼产业发展现状与对策[J]. 中国热带农业, 2018, 6(85): 20-23.
Li QB, Han X, Li JM, et al. The status quo and countermeasures of the development of the Longan industry in Zhangzhou [J]. Trop Agric China, 2018, 6(85): 20-23.

[3] 黎中良, 黄志伟, 韦庆敏. 火焰原子吸收光谱法测定龙眼肉中微量元素[J]. 光谱实验室, 2006, 23(5): 1066-1069.
Li ZL, Huang ZW, Wei QM. Determination of trace elements in longan

meat by flame atomic absorption spectrometry [J]. Spectrum Lab, 2006, 23(5): 1066-1069.

[4] 化学污染物及有害因素检测手册编写工作组. 2018 年国家食品污染物和有害因素风险监测工作手册[Z].
Working Group on the Preparation of Chemical Contaminants and Harmful Factors Testing Manual. 2018 National food contaminants and hazardous factors risk monitoring workbook [Z].

[5] 张平, 马潇, 马明童, 等. ICP-MS 分析不同产地侧柏叶中 18 种重金属及微量元素[J]. 中国实验方剂学杂志, 2018, 24(7): 75-81.
Zhang P, Ma X, Ma MT, et al. ICP-MS analysis of 18 heavy metals and trace elements in platycladus orientalis leaves from different habitats [J]. Chin J Exp Formulas, 2018, 24(7): 75-81.

[6] 鞠康, 张雪艳, 梅桂林, 等. ICP-MS 法测定石台县山茶英中微量元素[J]. 绥化学院学报, 2019, 39(3): 148-151.
Ju K, Zhang XY, Mei GL, et al. ICP-MS determination of trace elements in cornus officinalis in Shitai county [J]. J Suihua Acad, 2019, 39(3): 148-151.

[7] GB/T 5009.92-2016 食品安全国家标准 食品中钙的测定[S].
GB/T 5009.92-2016 National food safety standard-Determination of calcium in food [S].

[8] GB/T 5009.92-2017 食品安全国家标准 食品中钾、钠的测定[S].
GB/T 5009.92-2017 National food safety standard-Determination of potassium and sodium in food [S].

[9] GB/T 5009.92-2016 食品安全国家标准 食品中铁、镁、锰的测定[S].
GB/T 5009.92-2016 National food safety standard-Determination of iron, magnesium and manganese in food [S].

[10] GB/T 5009.13-2017 食品安全国家标准 食品中铜的测定[S].
GB/T 5009.13-2017 National food safety standard-Determination of copper in food [S].

[11] GB/T 5009.14-2017 食品安全国家标准 食品中锌的测定[S].
GB/T 5009.14-2017 National food safety standard-Determination of zinc in food [S].

[12] 李文龙, 荆森, 陈军辉, 等. 微博消解-ICP-MS 测定 40 种中药材中的 5 种有毒元素[J]. 分析实验室, 2008, 27(2): 6-9.
Li WL, Jing M, Chen JH, et al. Microblogging digestion-ICP-MS determination of 5 toxic elements in 40 Chinese herbal medicines [J].

Anall Lab, 2008, 27(2): 6-9.

- [13] 何培之, 王世驹, 李续娥. 普通化学[M]. 北京: 科学出版社, 2001.
He PZ, Wang SJ, Li XE. General chemistry [M]. Beijing: Science Press, 2001.
- [14] 史丽英. 人体必需微量元素-硒[J]. 微量元素与健康研究, 2005, 22(4): 61-63.
Shi LY. Human body essential trace elements-selenium [J]. Trace Elem Health Stud, 2005, 22(4): 61-63.
- [15] 雷定昌. 话说“泸州桂圆”[J]. 四川农场, 2005, 1: 32-34.
Lei DC. Say "Luzhou Guiyuan" [J]. Sichuan Farm, 2005, 1: 32-34.

(责任编辑: 苏笑芳)

作者简介

王寅, 硕士, 主管技师, 主要研究方向为卫生理化检验。
E-mail: 23832248@qq.com

张坤, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。
E-mail: 93418685@qq.com