

石墨湿法消解-电感耦合等离子体质谱法检测 云南夕阳葵花子中6种微量元素的含量

申颖¹, 李洁¹, 农蕊瑜¹, 师真¹, 尚城², 李文廷^{1*}

(1. 昆明市疾病预防控制中心, 昆明 650228; 2. 昆明医科大学公共卫生学院, 昆明 650500)

摘要: **目的** 建立石墨湿法消解-电感耦合等离子体质谱法检测云南夕阳葵花子中镁、钙、锰、铁、铜、锌6种金属微量元素的含量。**方法** 以浓硝酸为消解液, 石墨消解仪对样品进行前处理, 电感耦合等离子体质谱同时测定瓜子中的6种金属元素, 内标法定量。**结果** 6种元素均在0~100 μg/L的浓度范围内线性关系良好($r > 0.99$), 加标回收率为87.12%~104.35%, 相对标准偏差为1.84%~3.31%, 质控样测定结果均在参考值允许范围内, 瓜子样品中6种元素均有检出, 但是夕阳葵花子中的元素含量相对更高。**结论** 该检测方法具有较好的精密度和准确度, 检测方便快捷, 适用于瓜子中金属元素含量的检测。云南云南夕阳葵花子中含有更为丰富的6种有益微量元素, 日常适量食用能帮助人体平衡对微量营养元素的需求。

关键词: 夕阳葵花子; 微量元素; 电感耦合等离子质谱法

Determination of 6 trace elements in Xiyang sunflower seeds of Yunnan province by graphite wet digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry

SHEN Ying¹, LI Jie¹, NONG Rui-Yu¹, SHI Zhen¹, SHANG Cheng², LI Wen-Ting^{1*}

(1. Kunming Center for Disease Control and Prevention, Kunming 650228, China;
2. School of Public Health, Kunming Medical University, Kunming 650500, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of magnesium, calcium, manganese, iron, copper and zinc in the Xiyang sunflower seeds of Yunnan province by graphite wet digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry. **Methods** The sample was pretreated with concentrated nitric acid as the digestion solution and the graphite furnace digestion analyzer. Totally 6 metal elements in the melon seeds were simultaneously determined by inductively coupled plasma mass spectrometry and quantitated by internal standard method. **Results** The 6 kinds of elements had good linear relationships in the range of 0–100 μg/L ($r > 0.99$). The standard recoveries were 87.12%–104.35%, with the relative standard deviations of 1.84%–3.31%. The results of the quality control samples were all within the allowable range of reference values and 6 elements in the seeds were detected, but the content of the elements in the Xiyang sunflower seeds were relatively higher. **Conclusion** The detection method has good precision and accuracy, and the detection is convenient and quick, and is suitable for detecting the content

基金项目: 昆明市卫生科技人才培养项目暨“十百千”工程培养计划(2018-sw(后备)-20)、昆明市卫生计生科研项目(2017-12-06-003)

Fund: Supported by the Kunming Health Science and Technology Talents Training Project (2018-sw(reserve)-20) and the Kunming Health and Family Planning Research Project (2017-12-06-003)

*通讯作者: 李文廷, 主管技师, 主要研究方向为食品理化检验。E-mail: lwt0883@qq.com

*Corresponding author: LI Wen-Ting, Technician, Kunming Center for Disease Control and Prevention, Ziyun Road, Kunming 650228, China. E-mail: lwt0883@qq.com

of metal elements in the seeds. Yunnan Xiyang sunflower seeds contain more abundant 6 kinds of beneficial trace elements, and daily consumption can help the body balance the demand for micronutrients.

KEY WORDS: Xiyang sunflower seeds; trace elements; inductively coupled plasma mass spectrometry

1 引言

坚果中富含大量的优质蛋白、脂肪、矿物质等营养成分, 其中瓜子又是日常生活中最常食用的一种, 瓜子中所含钙、镁、锰、铁、铜、锌是人体所需的无机元素^[1-6]。钙作为人体硬组织的重要组成部分, 摄取不足时会影响到机体骨组织的形成; 镁离子主要作用于心脏功能和肌肉收缩过程, 并且是许多酶反应的激活剂, 参与人体能量传递反应过程, 缺乏时机体代谢会出现障碍^[7]; 锰作为人体可能必需微量元素^[8], 是人体多种代谢中重要酶的组成成分和激活剂, 参与多种专一代谢过程; 铁含量丰富, 在人体内广泛存在, 但主要存在于血红蛋白和肌红蛋白中, 是血红蛋白和肌红蛋白运输氧的过程中不可缺少的重要载体, 机体缺铁会导致缺铁性贫血等; 锌的生物学功效也不可忽视, 在人体组织中的含量仅次于铁, 锌能维持人体正常食欲, 增强人体免疫力, 加速创伤愈合等; 铜是多种酶的活动中心, 存在与铁相似的生物学功能, 主要存在形式为红细胞内的铜酶或含铜蛋白, 且对铁的代谢有调节作用, 缺铜会出现营养性贫血症、骨质疏松等^[9,10]。云南晋宁夕阳葵花子于 2013 年 4 月 15 日被原中华人民共和国农业部正式批准“夕阳葵花子”实施农产品地理标志登记保护, 红皮瓜子在当地又称为水果葵花籽、甜红瓜子, 传统瓜子或是黑皮或是白皮, 从口感上看, 红皮瓜子不同于黑瓜子的香脆, 口感偏甜偏糯, 生吃不易上火; 由于红皮瓜子的种植受气候、水土等方面原因的限制, 目前只有少部分地方种植^[11]。

目前瓜子类坚果中微量元素的检测方法主要有原子吸收光谱法(atomic absorption spectroscopy, AAS)、电感耦合等离子体光谱法(inductively coupled plasma spectroscopy, ICP)及电感耦合等离子体光谱串联质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS), AAS 的灵敏度相对较低, ICP 具有较高的灵敏度但准确度不及 ICP-MS, 而 ICP-MS 通过内标法定量, 其灵敏度及准确度都较为突出^[12-15], 样品的常用消解方法有微波、干法灰化及湿法消解, 干法灰化消解容易产生目标检测物损失, 湿法消解损耗较多的酸以及所用时间较长, 微波虽然具有较高效的特点但时间亦较长。目前关于云南晋宁夕阳葵花子中微量元素的检测相关研究较少。

本文采取石墨湿法消解进行样品前处理, 电感耦合等离子体质谱法检测云南晋宁夕阳葵花子中的 6 种微量元素, 为夕阳葵花子微量元素的研究提供参考。

2 材料与方法

2.1 样品

此次实验样品为购于超市的生瓜子和经炒制的瓜子, 以及分两批次于云南晋宁夕阳镇购买当地种植的新鲜红皮生瓜子。

2.2 仪器与试剂

2.2.1 实验所用仪器设备

NexLON350X 电感耦合等离子体质谱仪(美国 PerkinElmer 公司); ED36 石墨消解仪(北京莱伯泰科仪器有限公司); XS205DU 分析天平(瑞士 Mettler Toledo 公司); Ariumpro DI 纯水处理终端机(威立雅水处理技术(上海)有限公司)。

2.2.2 实验所用试剂

硝酸(优级纯, 四川西陇化工股份有限公司); 金属混标标准溶液(1000 $\mu\text{g/mL}$, 美国 PE 公司); 灌木枝叶成分分析标准物质(批号: GBW07603)、生物成分分析标准物质(大米)(批号: GBW10043)(钢铁研究总院分析测试研究所)。

2.3 实验方法

2.3.1 样品前处理

将瓜子样品可食部分进行研磨粉碎, 精确称取 1.0 g (精确至 0.001 g)置于 50 mL 塑料离心管中, 加入 5 mL 的浓硝酸, 混匀后加盖放置过夜, 然后放入消解条件设置为 2000 W、120 $^{\circ}\text{C}$ 的石墨消解仪消解至待测液透亮无肉眼可见物, 加纯水定容至 50 mL 供测定。同时做两份空白对照。

2.3.2 标准溶液的配制

量取镁、钙、锰、铁、铜、锌混合标准储备溶液, 用 2%硝酸溶液稀释成 1 $\mu\text{g/mL}$ 的标准使用液, 再分别配制浓度为 5、10、20、30、50、100 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准系列, 标准系列配制浓度见表 1。

表 1 标准溶液的配制
Table 1 Preparation of standard series solutions

浓度/ $(\mu\text{g/L})$	0	5	10	20	30	50	100
混标使用液体积 /mL	0.00	0.25	0.5	1	1.5	2.5	5
2%硝酸溶液体积 /mL	50.0	49.75	49.5	49	48.5	47.5	45

2.3.3 仪器工作条件

ICP-MS 仪器工作条件参考表 2。

表 2 ICP-MS 工作条件
Table 2 Operating conditions of ICP-MS

仪器参数	参数值	仪器参数	参数值
射频功率	1400 W	采样锥	Ni 0.8 mm
采样深度	8.5 mm	截取锥	Ni 0.4 mm
等离子体气	13.5 L/min	积分时间	10 ms
辅助器	0.8 L/min	雾化室温度	3 °C
载气	0.85 L/min	重复测量次数	3
氧化物	< 2.0%	扫描模式	全定量分析
双电荷	< 3.0%		

3 结果与分析

3.1 消解方法的优化

本次实验取样 1.0 g 加 5 mL 浓硝酸于 50 mL 离心管进行石墨消解; 相比较于常用的微波消解、湿法消解及干灰化法消解, 此次实验取样加酸后加盖于室温放置过夜预消解后再放入石墨消解仪中进行 4 h 消解即可加水定容备测, 能有效缩短样品消解时间, 且离心管带盖消解样品无损失, 硝酸的挥发量减少, 在保证样品能消解完全的前提下所用酸量也因此减少, 整个消解过程都较为平稳, 无需人员看管, 对于样品量较大的实验室, 能有效提高实验效

率。消解方法优化情况见表 3。

3.2 线性范围与检出限

配制标准系列后分别进行测量分析, 6 种元素在 0~100 µg/L 的浓度范围内均有良好的线性。将仪器调至稳定状态后, 测定 10 次试剂空白溶液的浓度, 由测定所得浓度结果计算标准偏差, 采用 3 倍标准偏差和 10 倍标准偏差分别作为方法的检出限和定量下限, 详细信息如表 4 所示。

3.3 精密度和加标回收率

将 30 µg/L 镁、钙、锰、铁、铜、锌标准溶液分别进行 6 次平行测定, 利用测定结果的相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)考察仪器精密度的, 由所得结果计算出上述 6 种元素的相对标准偏差依次为 3.27%、3.14%、2.08%、3.37%、2.08%、2.94%, 表明本次实验测定的精密度较好。

另取 1 份样品准确称取 9 份, 分别加入 0.2、0.4、0.7 mL 浓度为 1.0 µg/mL 的混标溶液定容至 10mL, 得到浓度依次为 20、40、70 µg/L 的加标样品(每个浓度为 3 份), 以此上机进行加标回收实验, 通过 3 份浓度计算方法的精密度。由表 5 可见, 在低浓度时的回收率在 89.73%~100.65%, 中浓度的回收率在 87.63%~104.35%, 高浓度的回收率在 87.12%~101.23%, 3 个浓度的加标回收率均在可接受的范围内, 方法的精密度良好。

3.4 质量控制实验

为确保本次实验结果的准确性, 测定样品的同时还进行了质控样的检测。分别称取 1.0 g(精确至 0.001 g)灌木枝叶成分分析标准物质的质控样(GBW07603)和以大米为基质的质控样(GBW10043), 以与检测样品相同的处理方法和消解条件进行消解处理后上机检测, 测定所得两种基质的质控样中 6 种元素浓度均在标准值范围内, 表明此次实验检测数据的准确性较好。质控样测定含量详见表 6。

表 3 消解方法的优化
Table 3 Optimization of digestion methods

取样量及加酸体积的确定			消解方法比较	
取样量/g	加酸体积/mL	效果		
1.0	10	定容至 50 mL 后酸的浓度过大, 造成本底值过高, 对仪器损伤也较大	微波消解	对样品量限制严格(不能超过 0.5 g), 冷却时间长
1.0	5	样品消解完全, 酸度较为合适(本次实验采用)	湿法消解	用酸量大, 易引进过多杂质, 消解时间长
2.0	5	取样量过大, 取样加酸后样品会溢出损失, 且消解不完全	干灰化法	待测元素挥发损失及吸附损失严重
2.0	10	取样量过大, 取样加酸后样品会溢出损失, 消解完全所需时间过长	石墨消解	用酸量少, 样品无损失, 消解时间仅需 4 h (本次实验采用)

表 4 标准系列线性关系及方法检出限
Table 4 Linear relationship of standard series and method detection limit

检测元素	线性方程	相关系数 r	检出限/(mg/kg)	定量限/(mg/kg)
镁	$Y=548088X-567.13$	0.9995	2.97×10^{-6}	9.90×10^{-6}
钙	$Y=13372X-11.307$	0.9994	2.66×10^{-5}	8.87×10^{-5}
锰	$Y=3602572X-1167.8$	0.9995	5.63×10^{-6}	1.88×10^{-5}
铁	$Y=138854X-271.47$	0.9994	4.01×10^{-6}	1.34×10^{-5}
铜	$Y=600076X-164.53$	0.9992	4.82×10^{-6}	1.61×10^{-5}
锌	$Y=648639X-1778.6$	0.9994	1.44×10^{-6}	4.79×10^{-6}

表 5 精密度和加标回收率($n=3$)
Table 5 Precisions and spike recovery($n=3$)

检测组分	(检测值-本底值)/($\mu\text{g/L}$)	回收率/%	RSD/%
镁	18.63	93.16	3.31
	38.34	95.85	3.15
	61.26	87.52	3.16
钙	17.95	89.73	3.28
	38.45	96.12	3.19
	63.45	90.64	3.14
锰	18.68	93.41	2.46
	41.74	104.35	2.16
	68.19	97.42	2.07
铁	18.51	92.57	2.98
	35.05	87.63	3.01
	62.63	89.47	2.86
铜	20.13	100.65	1.96
	37.15	92.87	2.01
	60.98	87.12	1.84
锌	19.73	98.64	3.13
	41.66	104.16	2.97
	70.86	101.23	3.06

表 6 质控样测定结果
Table 6 Measurement results of quality control samples

质控样基质	检测组分	测定值	标准值/(mg/kg)	不确定度/(mg/kg)
灌木枝叶成分	镁	2.87	2.84	0.1
	钙	7.14	7.02	0.22
	锰	42.8	43.2	0.9
	铁	341	349	13
	铜	7.37	7.45	0.3
	锌	23.2	23.0	0.7
大米	镁	0.041	0.042	0.002
	钙	0.011	0.011	0.001
	锰	10.2	10.6	0.6
	铁	7.9	7.5	2
	铜	1.68	1.70	0.1
	锌	13.2	13.0	0.6

3.5 实际样品检测

分别对生瓜子、炒制瓜子及瓜子壳进行测定, 采用内标法定量, 内标元素选择为铋(Bi)、锗(Ge)、铟(In)、锂(Li⁶)、铈(Rh)、铼(Re), 通过内标曲线, 仪器自动计算出检测结果, 所得结果见表 7。结果可见, 样品中均有检出对人体有益的镁、钙、锰、铁、铜、锌 6 种元素。以元素来看, 镁元素的

检测结果远远高于其他元素,含量最为丰富;钙的含量其次,而铁和锌的检测结果显示无显著差异,同时还检测出较低含量的锰和铜。以样品取样分类来看,云南晋宁红皮生瓜子样品中检测出的镁、钙和锌的含量均明显高于超市的瓜子及家

中瓜子样品的含量,红皮瓜子的食用价值更优,对红皮生瓜子壳单独取样虽然也检测出一定量的微量元素,但是检测的元素含量主要还是集中于瓜子仁中;对比还发现,经炒制的瓜子中 6 种元素的含量均高于生瓜子中的含量。

表 7 瓜子样品中 6 种元素检测结果
Table 7 Test results of six elements in melon seeds

编号	样品	镁/(mg/kg)	钙/(mg/kg)	锰/(mg/kg)	铁/(mg/kg)	铜/(mg/kg)	锌/(mg/kg)
1	超市炒制瓜子仁	2001.76	91.64	20.44	32.14	10.42	27.66
2	1号超市生瓜子仁	1433.00	80.75	15.86	27.79	9.11	22.37
3	2号超市生瓜子仁	1726.15	77.57	17.58	28.74	8.99	23.15
4	第一批红瓜子仁	2425.24	112.17	18.23	37.11	14.55	49.58
5	第二批红瓜子仁	2014.04	101.82	34.55	32.63	11.12	36.69
6	第二批红瓜子壳	702.05	107.67	7.40	11.95	4.68	11.14

4 结论与讨论

本实验通过使用石墨消解-电感耦合等离子体质谱法同时检测瓜子样品中所含的 6 种对人体有益的微量元素,该方法对样品的前处理较为简单,消解样品成本低、操作便捷、溶样时间较短,也有效提高了实验效率,且检测结果的精密度和准确度良好,能够满足多种元素同时检测的需求。实验样品检测数据表明,瓜子中均含有微量营养元素镁、钙、锰、铁、铜、锌,尤其是云南晋宁红皮生瓜子中的微量元素含量更为丰富,是补脑、益智的佳品,日常适量食用能对人体平衡微量元素的需求有积极作用^[16-18]。但是由于瓜子作为零食,有一部分经过炒制时加入了糖、盐等调味品进行调味,元素含量虽然比生瓜子的高,但是食用过多会出现口干舌燥、口腔溃疡等上火症状^[19,20],因此建议在购买瓜子的时候尽量选择未经炒制的生瓜子。

参考文献

- 陈伟, 赵玉英, 董建国, 等. 葵花粕与葵花籽中微量元素含量的测定[J]. 内蒙古民族大学学报(自然汉文版), 2011, 26(3): 271-273.
Chen W, Zhao YY, Dong JG, *et al.* Monitor of trace elements in sunflower seedmeals and sunflower seeds [J]. J Inner Mongol Univ Nat (Nat Chin Vers), 2011, 26(3): 271-273.
- 半落青天. 舌尖上的中药-坚果[J]. 中国药店, 2014, (20): 93.
Banluo QT. The Chinese medicine on the tip of the tongue-nut [J]. Chin Pharm, 2014, (20): 93.
- 张利锋, 张欣辉, 张洁, 等. 郑州市售坚果中有害元素含量的分析[J]. 中国卫生检验杂志, 2015, (20): 3556-3558.
Zhang LF, Zhang XY, Zhang J, *et al.* Analysis of harmful elements content in market-sale nuts from Zhengzhou [J]. Chin J Health Inspect, 2015, (20): 3556-3558.
- 赵建平, 宋晓霞. 把传统食品“炒”香[J]. 食品安全导刊, 2016, (12Z): 31-33.
Zhao JP, Song XX. "Frying" the traditional food [J]. Chin Food Saf Magz, 2016, (12Z): 31-33.
- 冬季健康快讯: 瓜子虽小药用价值高[J]. 河北农机, 2015, (2): 66.
Winter health news: Although the melon seeds have small medicinal value [J]. Hebei Agric Mach, 2015, (2): 66.
- 魏国涛, 王亦军, 高翠丽, 等. 微波消解-FAAS 法测定五种坚果中微量元素的研究[J]. 广东微量元素科学, 2012, 19(11): 16-21.
Wei GT, Wang YJ, Gao CL, *et al.* Determination of trace elements in five nuts by microwave digestion-FAAS method [J]. Guangdong J Trac Elem, 2012, 19(11): 16-21.
- 关复敏, 杜中梅, 贾天柱. 黄瓜子中无机元素分析[J]. 中外医疗, 2008, 27(12): 118-119.
Guan FM, Du ZM, Jia TZ. Analysis of inorganic elements in cucumber seeds [J]. Chin For Med Treat, 2008, 27(12): 118-119.
- 杨波, 付迎. 食用坚果中锰的含量分析[J]. 微量元素与健康研究, 2004, 21(2): 64.
Yang B, Fu Y. Analysis of manganese content in edible nuts [J]. Trac Elements Health Res, 2004, 21(2): 64.
- 牛芸民, 杨天林. 若干重要微量元素生物化学功能及其与人体健康的关系[J]. 微量元素与健康研究, 2014, 31(2): 78-80.
Niu YM, Yang TL. Biochemical functions of some important trace metal elements and their relationship with human health [J]. Trace Elem Health Res, 2014, 31(2): 78-80.

- [10] 魏国涛. 常见坚果中微量元素和 α -VE 含量的分析方法研究[D]. 青岛: 青岛大学, 2013.
Wei GT. Study on analytical methods of trace elements and α -VE content in common nuts [D]. Qingdao: Qingdao University, 2013.
- [11] 杨亮. 夕阳葵花子质量控制技术规范[J]. 云南农业, 2017, (3): 34-35.
Yang L. Technical specification for quality control of Xiyang sunflower seeds [J]. Yunnan Agric, 2017, (3): 34-35.
- [12] 刘宏伟, 朱乾华, 谢华林. 南瓜子中微量元素的组成研究[J]. 食品科技, 2012, (11): 67-69.
Liu HW, Zhu QH, Xie HL. Study on the composition of trace elements in pumpkin seeds [J]. Food Sci Technol, 2012, (11): 67-69.
- [13] 秦庆芳. 微波消解-ICP-MS 法测定葵花籽壳、仁中 Mg、Al 含量[J]. 食品与生物技术学报, 2015, 34(10): 1114-1119.
Qin QF. Determination of Mg and Al in sunflower seed shell and nuts by microwave digestion-ICP-MS [J]. J Food Sci Biotechnol, 2015, 34(10): 1114-1119.
- [14] 李清清, 赵艳菊, 施敬文. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定坚果中钒、钴、钼含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, (4): 374-378.
Li QQ, Zhao YJ, Shi JW. Determination of vanadium, cobalt and molybdenum in nuts by microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2017, (4): 374-378.
- [15] 聂西度, 符靛. 电感耦合等离子体质谱法测定坚果中微量元素[J]. 食品科学, 2013, 34(10): 227-230.
Nie XD, Fu L. Determination of trace elements in nuts by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Food Sci, 2013, 34(10): 227-230.
- [16] 唐永, 梁慧, 姚晓青, 等. 四种坚果中有益元素的微波消解-FAAS 法的测定[J]. 广东石油化工学院学报, 2016, 26(1): 31-34.
Tang Y, Liang H, Yao XQ, *et al.* Determination of beneficial elements in four nuts by microwave digestion-FAAS method [J]. J Guangdong Univ Petrol Chem Technol, 2016, 26(1): 31-34.
- [17] 郑泽民. ICP-OES 法测定南瓜中的微量元素含量[J]. 化工管理, 2016, (3): 104.
Zheng ZM. Determination of trace elements in pumpkin by ICP-OES [J]. Chem Ind Manag, 2016, (3): 104.
- [18] 聂西度, 符靛. ICP-OES 法测定坚果中微量元素的研究[J]. 食品工业科技, 2012, 33(20): 66-69.
Nie XD, Fu L. Determination of trace elements in nuts by ICP-OES [J]. Sci Technol Food Ind, 2012, 33(20): 66-69.
- [19] 周娜, 白艳艳, 陈丽惠, 等. 厦门市售坚果中重金属元素和黄曲霉毒素含量的测定及质量安全评价[J]. 中国卫生检验杂志, 2014, (15): 2252-2254.
Zhou N, Bai YY, Chen LH, *et al.* Quality safety assessment of roasted seeds and nuts in Xiamen [J]. China J Health Inspect, 2014, (15): 2252-2254.
- [20] 陶宪凝. 吃把葵花籽养颜保健康[J]. 中医健康养生, 2018, 4(12): 24.
Tao XN. Eat sunflower seeds to maintain health and health [J]. TCM-Health Life-Nurtur, 2018, 4(12): 24.

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介



申颖, 主要研究方向为食品和水质的质量与安全。

E-mail: 33250275@qq.com



李文廷, 硕士, 主管技师, 主要研究方向为食品和水质的质量与安全。

E-mail: lwt0883@qq.com