

# 天津地区 5 种大樱桃中金属元素含量的比较

张 强, 陈秋生\*, 刘烨潼, 殷 萍

(天津市农业质量标准与检测技术研究所, 天津 300381)

**摘 要:** **目的** 比较天津地区种植的 5 个大樱桃品种中的元素含量。**方法** 采用电热板湿法消解-电感耦合等离子体光谱法, 以国家标准物质苹果为质控样品, 建立一种针对大樱桃中 18 种元素进行定量分析方法。**结果** 标准物质的测定值均在参考证书值范围内, 加标回收率在 87.9%~106.4%之间, 表明所建立的方法准确、可靠。大樱桃中含有人体所必需的微量元素, 重金属含量低于国家限量指标。**结论** 5 个大樱桃品种之间, 无论元素总量, 还是 K、Fe、Ca 三种元素含量, 在不同品种间均存在显著差异( $P<0.05$ ), 为我国居民的膳食消费提供更科学的评价和指导。

**关键词:** 天津地区; 大樱桃; 电感耦合等离子体光谱; 微量元素

## Comparison of metal elements content of 5 kinds of *Cerasus pseudocerasus* in Tianjin area

ZHANG Qiang, CHEN Qiu-Sheng\*, LIU Ye-Tong, YIN Ping

(Tianjin Institute of Agricultural Quality Standard and Testing Technology Research, Tianjin 300381, China)

**ABSTRACT: Objective** To compare the element content of the 5 kinds of *Cerasus pseudocerasus* varieties grown in Tianjin. **Methods** A quantitative analysis method for 18 elements in *Cerasus pseudocerasus* was established by hot plate wet digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry. **Results** The determination results of standard reference materials conformed with the certified values, the recoveries of standard addition were between 87.9% and 106.4%, and so the results showed that the established method was accurate and reliable. The *Cerasus pseudocerasus* contained the essential trace elements for the human body, and the content of heavy metals was lower than the national limit indicator. **Conclusion** There are significant differences among different varieties, no matter the total amount of elements or the contents of K, Fe, Ca. The paper provides more scientific evaluation and guidance for the dietary consumption of Chinese residents.

**KEY WORDS:** Tianjin area; *Cerasus pseudocerasus*; inductively coupled plasma mass spectrometry; inorganic elements

## 1 引 言

大樱桃(*Cerasus pseudocerasus*), 别名车厘子, 蔷薇科

樱属植物, 果实大、色泽鲜艳、口感酸甜、具有丰富的营养价值。大樱桃自 1870 年成功引种我国以来, 在北京、天津、山东等北方地区进行大量广泛种植, 并陆续引种不同

基金项目: 天津市重点研发计划项目(17YFXTZC00040)

Fund: Supported by Tianjin Emphasis Research and Development Projects (17YFXTZC00040)

\*通讯作者: 陈秋生, 硕士, 副研究员, 主要研究方向为农产品质量安全检测技术及风险评估。E-mail: tjzbscqs@126.com

\*Corresponding author: CHEN Qiu-Sheng, Master, Associate Professor, Tianjin Institute of Agricultural Quality Standard and Testing Technology, Huada Road, 17th kilometeric marker of Jinjing Speedway, Xiqing District, Tianjin 300381, China. E-mail: tjzbscqs@126.com

品种,市场需求量大,具有较高的经济效益。我国以鲜食樱桃栽培为主,占栽培品种95%以上,在我国栽培的鲜食品种中以红灯、拉宾斯、美早、萨米脱等为主,其中红灯最多,约占我国樱桃产量的35%<sup>[1,2]</sup>。

众所周知,农产品品质是良种选择和果品选优的重要依据<sup>[3,4]</sup>。大樱桃具有较高的营养价值<sup>[5]</sup>。据文献报道<sup>[6-10]</sup>,与其他果品相比,大樱桃中含有丰富的矿物质元素,但是关于大樱桃不同品种间的微量元素分布研究较少。

本研究以天津蓟州区种植的5个大樱桃品种:红灯、萨米脱、拉宾斯、美早、黄蜜为试材,采用电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)<sup>[11-14]</sup>,对大樱桃中18种金属元素进行分析,以期为进一步完善其营养评价体系提供理论依据,明确其含量。

## 2 材料与方法

### 2.1 实验材料

实验于2018年5月在蓟州区樱桃种植园中进行,采用单株小区取样方法,每个品种各个方位的果穗上随机采集若干个无病虫害、无机械损伤的外围果实,且品种和生长年限等情况保持一致,每个品种取樱桃果实200g,每个樱桃园采样点为9个,装入样品袋中立即冷冻保藏。

### 2.2 仪器与试剂

Agilent 7900 电感耦合等离子体质谱仪(附带 Babington 高盐雾化器)(美国 Agilent 公司); ED54 电热板(美国 LabTech 公司); 101-2AB 电热鼓风干燥箱(天津泰斯特仪器有限公司); MILLI-Q 超纯水仪(美国 Millipore 公司); HR1704 搅拌器(飞利浦公司)。

标准溶液:(编号:5183-4688)1000 ppm Fe、K、Ca、Na、Mg; 10 ppm Ag、Al、As、Ba、Be、Cd、Co、Cr、Cu、Mn、Mo、Ni、Pb、Sb、Se、Tl、V、Zn、Th、U, 介质为5% HNO<sub>3</sub> 溶液(美国安捷伦科技有限公司); 硝酸(德国 Merck 公司)。

### 2.3 实验方法

#### 2.3.1 样品的前处理

将大樱桃果实去籽后,用搅拌器打成匀浆,称取5~7g(精确到0.0001g)于玻璃管中,加入10mL HNO<sub>3</sub>置于电热板上,120℃左右加热消解至澄清,开盖赶酸至1.0~2.0mL时取下冷却,用超纯水定容,至25.00mL,充分混匀后待测,每个样品做3个平行样,结果取3个样平均值,同时做样品空白实验。

#### 2.3.2 样品的测定

仪器点火稳定后,使用10μg/L的Li、Co、Y、Ce、Tl调谐液,对仪器灵敏度、氧化物、双电荷、分辨率等各项指标进行优化,随后引入内标(1mg/L Li、Sc、Ge、Y、In、Tb、Bi),观察内标灵敏度,进行脉冲/模拟双模式调谐

(P/A调谐),符合要求后,保存调谐参数。编辑测定方法、干扰方程及选择各测定元素,内标(1mg/L Rh)校正元素相对标准偏差(RSD小于3%),样品管依次引入试剂空白、标准溶液、样品空白、样品溶液进行检测。

### 2.4 实验条件

仪器操作条件如表1所示。

表1 ICP-MS的仪器工作参数  
Table 1 Working parameters for ICP-MS

项目	工作参数
射频功率(RF power)	1150 W
冷却气流量(flow rate of plasma gas)	15.0 L/min
辅助气流量(flow rate of auxiliary gas)	1.0 L/min
载气流量(flow rate of carrier gas)	1.10 L/min
样品提升速率(sampling rate)	1.0 mL/min
采样深度(sampling depth)	8.0 mm
分析模式(analytical mode)	全定量
积分时间(integration time)	0.3 s
数据采集模式(acquisition mode)	跳峰
扫描次数(No.of replicates)	3

### 2.5 数据统计

分析结果的表示依据GB 5009.268-2016《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》<sup>[15]</sup>。

## 3 结果与分析

### 3.1 方法的检出限和精密度

在选定的实验条件下,连续测定样品空白溶液(2% HNO<sub>3</sub>)11次,计算各元素的检出限(3倍的标准偏差),结果见表2。

表2 方法检出限(ng/mL)  
Table 2 Detection limit of the method (ng/mL)

元素	检出限	元素	检出限
Na	3.83	Cu	0.32
Mg	3.33	Zn	0.44
K	2.21	As	0.038
Ca	3.62	Se	0.39
V	0.23	Ag	0.056
Cr	1.22	Cd	0.011
Mn	0.90	Sb	0.006
Fe	4.56	Ba	2.35
Ni	0.27	Pb	0.22

### 3.2 加标回收实验

为了验证方法的准确性和可行性,采用与樱桃样品相同的操作步骤和实验条件,以国家标准物质苹果(GBW10019)为样品进行加标回收实验,结果见表3。从表3中可以看出,测定值均在参考值范围内,加标实验的回收率在87.9%~106.4%之间,表明所建立的方法准确、可靠。

**表 3 国家标准物质苹果(GBW10019)的测定值、参考值及加标回收率(n=3)**

**Table 3 The national reference material of apple (GBW10019) measured value, reference value and the recovery of standard addition (n=3)**

元素	测定值 /(mg/kg)	参考值 /(mg/kg)	加标量 /(mg/kg)	加标后测定值 /(mg/kg)	回收率 /%
Na	1152	1160±90	100	1245	92.5
Mg	396	390±60	100	499	102.6
K	7665	7700±40	100	7784	99.5
Ca	481	490±10	100	577	96.3
V	0.021	(0.028)	1	0.922	90.1
Cr	0.27	0.30±0.06	1	1.255	98.5
Mn	2.9	2.7±0.2	1	3.882	98.2
Fe	17	16±2	100	123.4	106.4
Co	0.022	0.026±0.006	1	0.915	89.3
Ni	0.12	0.14±0.05	1	1.099	97.9
Cu	2.6	2.5±0.2	1	3.568	96.8
Zn	2.3	2.1±0.4	1	3.282	98.2
As	0.021	0.020±0.004	1	0.986	96.5
Se	0.012	(0.018)	1	0.975	96.3
Ag	0.009	—	1	0.888	87.9
Cd	0.045	0.0058±0.0012	1	0.981	93.6
Sb	0.005	(0.006)	1	1.031	102.6
Ba	2.6	2.5±0.3	1	3.653	105.3
Pb	0.069	0.084±0.032	1	1.085	101.6

### 3.3 不同品种大樱桃的元素分析

不同品种大樱桃中微量元素的含量,结果见表4。大樱桃一直以铁含量高而著称,数据中铁的含量在4.36~8.40 mg/kg之间,最高值与最低值之间相差接近一倍,铁是合成血红蛋白、肌红蛋白的原料,同时是许多酶的组成成分和氧化反应酶的激活剂,因而铁含量高的大樱桃品种更具有特殊的食用价值。钙是人体必需的元素,参与新陈代谢,不足则会影响生长发育,丰富的钙质对婴幼儿的成长与预防老年人骨质疏松更具重要意义。5种大樱桃中钙

的平均含量为75 mg/kg,但红灯、黄蜜2个品种在100 mg/kg以上,其变异系数为38.30%,如表5。

钾、钠、镁是人们熟知的中量元素,如果人体内长期缺少这些元素,会引起多种疾病,对健康尤为不利。所以目前饮食方面,越来越关注多种营养元素平衡关系,而在5个品种大樱桃中,3种元素之和在2778~5825 mg/kg之间,含量则是K>Mg>Na, K、Na含量在不同品种间差异显著,其变异系数范围为24.64%~93.20%。锰、铜、锌是被公认不可或缺的微量元素,在人体中所占比例较小,但不容忽视。在不同品种微量元素含量中,Zn>Cu>Mn, Zn、Cu含量在各品种间离散程度很小,其变异系数范围为0.458%~1.544%。硒近几年越来越受关注,被认为人体必需元素中的抗癌之王,大樱桃中硒的含量在0.0018~0.0027 mg/kg之间,其变异系数仅为16.86%。

所选大樱桃样品中的重金属元素,均低于GB 2762-2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》(Cd≤0.05 mg/kg; Pb≤0.2 mg/kg)的要求。各品种大樱桃18种元素含量之和在2829~5945 mg/kg之间,说明品种是影响大樱桃中微量元素含量的重要因素之一。

**表 4 大樱桃样品的微量元素**  
**Table 4 The inorganic elements of sweet cherry**

元素	红灯 /(mg/kg)	萨米脱 /(mg/kg)	拉宾斯 /(mg/kg)	美早 /(mg/kg)	黄蜜 /(mg/kg)
Na	33.2	18.4	26.7	53.1	144.0
Mg	304.9	182.7	192.0	223.1	303.7
K	5486.6	2577.2	2821.3	3127.1	4325.2
Ca	109.6	43.9	55.8	65.0	100.9
V	0.0361	0.0348	0.0341	0.0325	0.0329
Cr	0.0533	0.0539	0.0485	0.0501	0.0584
Mn	0.426	0.267	0.224	0.104	1.062
Fe	8.404	5.631	4.360	4.854	8.147
Ni	0.005	0.005	0.006	0.006	0.007
Cu	0.599	0.367	0.303	0.521	0.458
Zn	1.327	1.001	0.752	1.125	1.544
As	0.0064	0.0039	0.0025	0.0134	0.0125
Se	0.0018	0.0027	0.0020	0.0021	0.0025
Mo	0.0104	0.0093	0.0060	0.0082	0.0086
Cd	0.0099	0.0096	0.0098	0.0084	0.0088
Sb	0.0030	0.0029	0.0029	0.0027	0.0027
Ba	0.0839	0.0753	0.3628	0.1397	0.1400
Pb	0.0309	0.0114	0.0249	0.0311	0.0204

表5 不同品种大樱桃中元素含量水平  
Table 5 The element level of different varieties sweet cherry

元素	均值/(mg/kg)	范围/(mg/kg)	标准差	变异系数/%
Na	55.08	18.4~144.0	51.33	93.20
Mg	241.3	182.7~304.9	59.44	24.64
K	3667	2577.2~5486.6	1218	33.22
Ca	75.04	43.9~109.6	28.74	38.30
V	0.0341	0.0329~0.0361	0.0015	4.27
Cr	0.0528	0.0485~0.0584	0.0038	7.25
Mn	0.4166	0.104~1.062	0.3788	90.92
Fe	6.287	4.360~8.404	1.891	30.08
Ni	0.0058	0.005~0.007	0.0008	14.43
Cu	0.4496	0.303~0.599	0.1181	26.27
Zn	1.149	0.752~1.544	0.3032	26.37
As	0.0077	0.0025~0.0134	0.0050	64.51
Se	0.0022	0.0018~0.0027	0.0004	16.86
Mo	0.0085	0.0060~0.0104	0.0016	19.15
Cd	0.0093	0.0084~0.0099	0.0007	7.13
Sb	0.0028	0.0027~0.0030	0.0001	5.04
Ba	0.1603	0.0753~0.3628	0.1172	73.09
Pb	0.0237	0.0114~0.0311	0.0082	34.68

2017年9月公布,2018年4月1日实施的中华人民共和国卫生行业标准 WS/T 578.3-2017《中国居民膳食营养素参考摄入量 第3部分:微量元素》<sup>[16]</sup>中规定了中国居民膳食微量元素的参考摄入量,其成年人推荐摄入量分别为铁 12~20 mg/d、锌 7.5~12.5 mg/d、硒 60 μg/d、铜 0.8 mg/d、铬 30 μg/d 等参数,从而为我国居民的膳食消费提供更科学的评价和指导。

不同品种大樱桃元素含量的测量尺度相差较大,直接使用标准差来进行比较不合适,所以选择变异系数,其范围为 4.27%~93.20%,且各种元素含量离散程度较大。适宜的微量元素在人体的生命活动中发挥着重要的作用,但摄入不足或者过量均会不同程度的引起人体的异常甚至发生疾病,但自身不能合成,只能从食物中获取。以上研究结果表明,在不同品种大樱桃中,总的矿质元素含量存在一定差异,但与其他果品相比,大樱桃中矿质元素含量丰富,可作为人体必需元素的主要来源。

## 4 结论

随着市场经济的高速发展,大樱桃的栽培面积发展迅速,且具有较好的市场前景<sup>[17,18]</sup>。农民想要真正致富,必须依赖农产品的销售来增收。通过挖掘当地特色的,对

经济有较明显带动作用的特色农产品,开展品质评价鉴定工作,顺利的帮助更多农产品走出去,走向市场,带动农民增收。实施质量兴农战略,提高农业发展质量和效益,有利于促进农业全面转型升级,增强发展的内生动力和可持续性,为乡村振兴提供新动能、开拓新局面。

本研究采取电热板湿法消解、ICP-MS 同时测定天津市不同品种大樱桃中的微量元素,方法的灵敏度、稳定性、检出限等指标均符合试验分析要求和方法学建立的标准,能够满足多元素分析的要求,为更好的了解大樱桃中的营养成分,指导育种以及科学食用大樱桃提供了科学参考依据。

对5个供试品种中微量元素含量进行分析发现,大樱桃中含有人体所必需的微量元素,重金属含量低于国家限量指标。大樱桃中富含 K、Fe、Ca 三种矿质元素,在不同品种间存在显著差异;其次, Mg、Zn、Cu 的含量也较高, Zn、Cu 含量在各品种间无明显差异, Na、Mn 的含量则差异较大;从元素总量来看,“红灯”远高于其他红樱桃品种。果实的品质影响其价值,综合外观因素,“红灯”与“黄蜜”具有较高的食用价值和保健功效,可在该地区大力发展,对加速我市优势农产品的资源利用和提高其育种价值有着极其重要的理论意义和实际作用。

## 参考文献

- [1] 韩礼星, 黄贞光, 赵改荣, 等. 我国甜樱桃产业发展现状和展望[J]. 中国果树, 2008, (1): 58-60.  
Han LX, Huang ZG, Zhao GR, et al. Sweet cherry industry development situation and prospect in China [J]. China Fruits, 2008, (1): 58-60.
- [2] 王田利. 中国大樱桃产业的发展历史、现状及前景[J]. 山西果树, 2014, 158(2): 45-47.  
Wang TL. Development of China's sweet cherry history, situation and prospect [J]. Shanxi Fruits, 2014, 158(2): 45-47.
- [3] 包九零, 乔光, 刘沛宇, 等. 不同品种大樱桃果实品质的评价[J]. 华中农业大学学报, 2016, 35(3): 12-16.  
Bao JL, Qiao G, Liu PY, et al. Evaluating fruit qualities of different sweet cherry cultivars [J]. J Huazhong Agric Univ, 2016, 35(3): 12-16.
- [4] 陈秋生, 杨喆, 张强, 等. 果品中的营养功能性成分研究进展[J]. 湖北农业科学, 2019, 58(18): 9-13, 21.  
Chen QS, Yang Z, Zhang Q, et al. Research progress on nutrition and functional components in fruit [J]. Hubei Agric Sci, 2019, 58(18): 9-13, 21.
- [5] 蔡宇良, 李珊, 陈怡平, 等. 不同甜樱桃品种果实主要内含物测试与分析[J]. 西北植物学报, 2005, 25(2): 304-310.  
Cai YL, Li S, Chen YQ, et al. Determination and analysis of main fruit inclusions of different varieties of prunus avium [J]. Acta Bot Boreal-Occident Sin, 2005, 25(2): 304-310.
- [6] Bentabol M. Differentiation of blossom and honeydew honeys using multivariate analysis on the physicochemical parameters and sugar composition [J]. Food Chem, 2011, 126: 664-672.
- [7] Jordi T, Amparo G. Differences in the glucose and fructose consumption profiles in diverse Saccharomyces wine species and their hybrids during

- grape juice fermentation [J]. *Int J Food Microbiol*, 2009, 134: 237–243.
- [8] Wei P, Delphine J. Kinetics of sugars, organic acids and acetaldehyde during simultaneous yeast–bacterial fermentations of white wine at different pH values [J]. *Food Res Int*, 2011, 44: 660–666.
- [9] 陈秋生, 张强, 谢蕴琳, 等. 我国葡萄质量安全标准体系现状、问题分析与对策[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(17): 5935–5939.  
Chen QS, Zhang Q, Xie YL, *et al.* Present situation, problems analysis and countermeasures of grape quality and safety standard system in China [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10(17): 5935–5939.
- [10] 孙绮旋, 魏星, 刘珣, 等. 原子光谱/元素质谱在生命分析中的应用进展[J]. *光谱学与光谱分析*, 2019, 39(5): 1340–1345.  
Sun QX, Wei X, Liu X, *et al.* Atomic spectrometry/elemental mass spectrometry in bioanalytical chemistry: A review [J]. *Spectrosc Spectral Anal*, 2019, 39(5): 1340–1345.
- [11] 陈兰珍, 芮玉奎, 赵静, 等. 应用 ICP–MS 测定不同种类蜂蜜中的微量元素和重金属[J]. *光谱学与光谱分析*, 2008, 28(6): 1403–1405.  
Chen LZ, Rui YK, Zhao J, *et al.* Application of ICP–MS to detection of trace elements and heavy metals in different kinds of honey [J]. *Spectrosc Spectral Anal*, 2008, 28(6): 1403–1405.
- [12] 王国庆, 魏丽芳, 董春红, 等. 不同品质怀地黄中金属元素含量的 ICP–MS 测定及其比较[J]. *光谱学与光谱分析*, 2009, 29(12): 3392–3394.  
Wang GQ, Wei LF, Dong CH, *et al.* Determination and comparison of metal elements in *Huai radix rehmanniae* at different grades by ICP–MS [J]. *Spectrosc Spectral Anal*, 2009, 29(12): 3392–3394.
- [13] 葛庆联, 高玉时, 蒲俊华, 等. 不同品种鸡蛋矿物质元素含量的比较研究[J]. *食品研究与开发*, 2014, 35(8): 9–11.  
Ge QL, Gao YS, Pu JH, *et al.* Compare of mineral elements constituents in different breeds eggs [J]. *Food Res Dev*, 2014, 35(8): 9–11.
- [14] 刘忠妹, 许木果, 丁华平, 等. 不同品种辣木中微量元素的分布特征[J]. *中国农学通报*, 2016, 32(10): 85–89.  
Liu ZM, Xu MG, Ding HP, *et al.* Distribution characteristics of microelements in different moringa varieties [J]. *Chin Agric Sci Bull*, 2016, 32(10): 85–89.
- [15] GB 5009. 268–2016 食品安全国家标准 食品中多元素的测定[S].  
GB 5009. 268–2016 National food safety standard-Determination of multielement in food samples [S].
- [16] WS/T 578. 3–2017 中国居民膳食营养素参考摄入量 第 3 部分: 微量元素[S].  
WS/T 578. 3–2017 Chinese dietary reference intakes Part 3: Trace element [S].
- [17] 高永. 北方日光温室栽培关键因素对大樱桃生长生理特性的影响及其耐盐性[D]. 天津: 天津农学院, 2012.  
Gao Y. Effects of the key cultivation factors on growth and physiological character and saline tolerance of sweet cherry [D]. Tianjin: Tianjin Agricultural University, 2012.
- [18] 郑洁. 我国不同品种金柑主要营养及功能成分研究[D]. 重庆: 西南大学, 2015.  
Zheng J. Nutritional and functional compounds of major varieties of kumquat in China [D]. Chongqing: Southwest University, 2015.

(责任编辑: 王 欣)

## 作者简介



张 强, 硕士, 助理研究员, 主要研究方向为农产品质量安全。  
E-mail: vity444@126.com



陈秋生, 硕士, 副研究员, 主要研究方向为农产品质量安全检测技术及风险评估。  
E-mail: tjzbscqs@126.com