

微波消解-电感耦合等离子体质谱法同时测定 山楂汁饮料中 20 种无机元素

王继双, 董亚蕾, 吴 迪, 王海燕*

(中国食品药品检定研究院, 北京 100050)

摘 要: 目的 建立微波消解-电感耦合等离子体质谱法同时测定山楂汁饮料中 20 种无机元素的分析方法。

方法 用微波消解法对山楂汁饮料样品进行处理, 采用电感耦合等离子体质谱法, 通过在线添加内标进行校正的方式对样品进行测定, 优化前处理方法和仪器参数条件, 对方法学进行考察, 最后采用该方法测定 4 批市售山楂汁饮料中 20 种无机元素的含量。**结果** 该方法在一定线性范围内, 线性关系良好, 相关系数均大于 0.9980, 检出限为 0.00001~0.07 mg/L, 精密度为 0.9%~3.1%($n=6$), 平均回收率在 84.6%~107.1%之间。**结论** 该方法灵敏、可靠、便捷, 适合山楂汁饮料中多种无机元素的检测。

关键词: 山楂汁饮料; 微波消解; 电感耦合等离子体质谱法; 无机元素

Simultaneous determination of 20 kinds of inorganic elements in hawthorn juice by microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry

WANG Ji-Shuang, DONG Ya-Lei, WU Di, WANG Hai-Yan*

(National Institutes for Food and Drug Control, Beijing 100050, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the simultaneous determination of 20 kinds of inorganic elements in hawthorn juice by microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry(ICP-MS). **Methods** The hawthorn juice samples were processed by microwave digestion method, and then determined by ICP-MS with on-line calibration by adding internal standard, the pre-treatment method and the instrument parameters were optimized, the methodology was investigated, and the method was used to determine 20 kinds of inorganic elements in 4 batches of commercially available hawthorn juice beverages. **Results** This method had good linearity in a certain range. The correlation coefficients were higher than 0.9980, the detection limits were 0.00001–0.07 mg/L, the precisions were in the range of 0.9%–3.1%($n=6$), and the recoveries were in the range of 84.6%–107.1%. **Conclusion** This method is sensitive, reliable and convenient, and is suitable for the determination of various inorganic elements in hawthorn juice beverage.

KEY WORDS: hawthorn juice; microwave digestion; inductively coupled plasma mass spectrometry; inorganic element

*通信作者: 王海燕, 博士, 副研究员, 主要研究方向为食品化妆品质量与安全。E-mail: summerwhy163@163.com

*Corresponding author: WANG Hai-Yan, Ph.D, Associate Professor, National Institutes for Food and Drug Control, No.2, TiantanXili, Dongcheng District, Beijing 100050, China. E-mail: summerwhy163@163.com

0 引言

山楂又名山里红,为蔷薇科山楂属植物,在我国种植广泛,通常所说山楂为其成熟果实。山楂被列入国家《既是食品又是药品的物品名单》^[1],具有很高的综合利用价值,被广泛应用在食品、保健食品和药品中。现代研究证明,山楂中含有丰富的维生素、黄酮类、三萜类、原花青素、有机酸、膳食纤维和矿物质等,具有多种药理活性,对治疗心脑血管疾病、抗菌抑菌、消食健脾、防癌抗癌、降低血糖等有重要的作用^[2-4]。《本草经集注》记载山楂具有消食健胃、行气散瘀、化浊降脂的功效^[2],山楂在日常生活中被广泛应用,主要还是因为有消食健胃的功效。

随着饮料市场的多元化,果蔬汁健康饮品的兴起,山楂逐渐被开发为饮品,并因其具有多种保健功效及味道酸甜爽口,在饮料市场中占有一席之地。多年来,对山楂成分的研究侧重于黄酮类等有机物质,对无机元素关注不够^[5],尤其是山楂汁饮料中无机元素的含量报道很少见到。人体内的无机元素分为宏量元素和微量元素,其中宏量元素包括钾(K)、钙(Ca)、钠(Na)、镁(Mg)、磷(P)和氯(Cl)等,微量元素包括铁(Fe)、锌(Zn)、铜(Cu)、锰(Mn)、铬(Cr)、钴(Co)、钼(Mo)、硒(Se)、镍(Ni)、钒(V)、锡(Sn)、氟(F)、碘(I)和硅(Si)等^[6],部分元素 18~50 岁中国居民膳食参考摄入量^[7]见表 1 和表 2。宏量元素存在于所有细胞中,能调节体液、血压、神经传导和免疫,使人体的生理机能维持正常^[6,8],微量元素是很多酶的组成部分或者激活剂,参与激素作用,影响核酸代谢,是人体功能调节的重要元素,微量元素缺乏会导致蛋白合成受阻,代谢障碍和疾病发生^[9-11]。例如 Fe 是血红蛋白和肌红蛋白的重要组成部分,参与造血、氧化还原和电子传递等多种代谢过程;Mn 是多种酶的组成部分,可以调节内分泌,促进生长发育,参与糖和脂肪代谢等;Zn 参与多种酶、DNA 和 RNA 的合成,缺 Zn 会导致婴幼儿发育缓慢等^[12]。因此测定山楂汁饮料中无机元素的含量,对指导人们合理购买饮用山楂汁饮料有重要的作用。

无机元素的检测主要有原子吸收分光光度法、原子荧光光谱法、电感耦合等离子体发射光谱法和电感耦合等离子体质谱法等。原子吸收分光光度法和原子荧光光谱法是经典的无机分析技术,具有仪器操作简单,灵敏度相对较高的优点,但只能同时测定一种或几种元素,对于多元素的测定要耗费大量时间;电感耦合等离子体发射光谱法能同时测定多种元素,但对于痕量元素灵敏度不够,检出能力低;电感耦合等离子体质谱法因可以同时测定多种元素,具有更宽的线性范围、更好的精密度、更低的检出限,得到广泛的应用,成为无机元素测定的主流方法^[13-16]。样品前处理方法有干灰化法、湿消解法、微波消解法等。干灰

化法和湿消解法都有设备简单,经济成本低,能同时处理较大样本量的优点,但干灰化法不适用于易挥发元素,且灰化时间长易引入杂质,湿消解法强酸和氧化剂用量大易产生危险和污染环境,且消解时间长;微波消解法效率高、试剂消耗少,空白污染低,易挥发元素损失小,在前处理方面应用广泛^[17]。因此本研究采用微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定山楂汁饮料中 20 种无机元素,以期为人们合理购买饮用山楂汁饮料提供指导帮助。

表 1 宏量元素参考摄入量
Table 1 Reference intake of macro-elements

元素	RNI(AI)/(mg/d)
⁴⁴ Ca	800
³⁹ K	2000
²³ Na	1500
²⁴ Mg	330

注: RNI 为推荐摄入量,涉及 Ca、Mg 元素; AI 为适宜摄入量,涉及 K、Na 元素。

表 2 微量元素参考摄入量
Table 2 Reference intake of trace elements

元素	男	女
⁵⁷ Fe/(mg/d)	12	20
⁶⁶ Zn/(mg/d)	12.5	7.5
⁶³ Cu/(mg/d)	0.8	
⁵² Cr/(μg/d)	30	
⁵⁵ Mn/(mg/d)	4.5	
⁹⁵ Mo/(μg/d)	100	

注: Fe、Zn、Cu、Mo 元素为推荐摄入量; Cr、Mn 元素为适宜摄入量。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

iCap-Q 型电感耦合等离子体质谱仪(美国 Thermo Fisher Scientific 公司); topex⁺型微波消解仪、G-400 智能控温电加热器(上海屹尧仪器科技发展有限公司); Advance RO+Pro VF 型超纯水系统(德国 Sartorius 公司); AL204 型电子天平(瑞士 Mettler Toledo 公司)。

硝酸、过氧化氢(优级纯,国药集团化学试剂有限公司); 多元素混合标准储备液[浓度见表 3, 硼(B)、钠(Na)、镁(Mg)、钾(K)、钙(Ca)、钒(V)、铬(Cr)、锰(Mn)、铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)、铜(Cu)、锌(Zn)、砷(As)、锶(Sr)、钼(Mo)、镉(Cd)、锑(Sb)、铊(Tl)、铅(Pb)]、内标标准储备液[⁷²Ge、

^{89}Y 、 ^{103}Rh 、 ^{115}In 、 ^{185}Re](1000 $\mu\text{g/mL}$, 美国 Inorganic Ventures 公司); 质谱调谐液[锂(Li)、钴(Co)、铟(In)、铀(U)、钡(Ba)、铈(Ce)](1.0 $\mu\text{g/L}$, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司)。

4 批山楂汁饮料, 购于当地超市。

1.2 实验方法

1.2.1 样品前处理

精密量取 1.0 mL 样品于清洗好的聚四氟乙烯消解罐中, 加入 5.0 mL 硝酸, 放置在恒温加热器上, 100 $^{\circ}\text{C}$ 加热 30 min 进行预消解。待冷却至室温后密封, 放入微波消解仪中进行消解。消解程序如下: 起始温度 80 $^{\circ}\text{C}$ 保持 5 min, 升至 100 $^{\circ}\text{C}$ 保持 3 min, 升至 130 $^{\circ}\text{C}$ 保持 5 min, 升至 160 $^{\circ}\text{C}$ 保持 3 min, 升至 190 $^{\circ}\text{C}$ 保持 20 min。消解结束后, 冷却至室温, 开盖, 将消解管放置在恒温加热器上, 于 100 $^{\circ}\text{C}$ 下加热赶酸 20 min, 冷却至室温, 用超纯水洗涤消解管, 并定容至 25 mL 待测。相同操作制备样品空白。

1.2.2 标准溶液配制

用 5%稀硝酸溶液将内标标准储备液稀释成浓度为 10 $\mu\text{g/L}$ 的内标标准溶液。

精密量取适量多元素混合标准储备液, 用 5%稀硝酸逐级稀释, 得到不同浓度的系列标准溶液, 各元素的浓度梯度见表 3。

1.3 仪器工作参数及样品的测定

用调谐液对仪器进行调谐, 使仪器分辨率、灵敏度、双电荷、氧化物等指标达到要求。

优化后仪器的参考条件: 射频功率为 1550 W, 等离子体流速为 14 L/min, 雾化气流速为 0.8 L/min, 雾化室温度为 3 $^{\circ}\text{C}$, 采样锥和截取锥类型为镍锥, 采样深度为 5 mm, 模式为碰撞反应模式, 碰撞气为 He, 流速为 4.2 mL/min, 泵速为 40 r/min, 驻留时间为 0.02 s, 重复采集次数为 3 次。

按照操作程序, 依次测定标准曲线溶液、样品空白溶液和样品溶液, 同时在线引入内标标准溶液。扣除背景吸收后, 计算得到样品中各元素的含量。

2 结果与分析

2.1 实验条件的优化

2.1.1 消解溶液的选择

无机酸的黏度能影响样品的雾化效率和元素原子的激发, 因此一般选用黏度较小的 HNO_3 ^[18], 本研究选择 HNO_3 为主要消解用酸, H_2O_2 为辅助消解用酸, 考察了 HNO_3 和 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 体系对样品的消解效果。分别用 5 MI HNO_3 、6 mL HNO_3 、5 mL HNO_3 +1 mL H_2O_2 、5 mL HNO_3 +2 mL H_2O_2 对 1 mL 样品进行消解, 结果消解溶液都为澄清状态, 含量测定结果见表 4。从表 4 中可以看出, 各元素含量测试结果差别不大, 但加 H_2O_2 的空白溶液有 Cr、Ni、Mo 杂质, 考虑到节约用酸及酸浓度大对仪器有损害, 且单一用酸能减少消解过程带入的杂质干扰, 因此最后选用 5 mL HNO_3 对样品进行消解。

2.1.2 干扰的消除

影响 ICP-MS 测定的干扰因素主要是质谱干扰和非质谱干扰。质谱干扰主要为同量异位素、双电荷、多原子离子、氧化物干扰等。本研究采用优化仪器参数、应用动能歧视模式降低其干扰。非质谱干扰分为基体干扰和物理干扰。基体干扰是指复杂的基体成分影响了被测元素的质谱信号, 导致了信号的增强或抑制^[19-21]。因此本研究采用在线加入内标的方法消除基体干扰。内标校正元素包括 ^{72}Ge 、 ^{89}Y 、 ^{103}Rh 、 ^{115}In 、 ^{185}Re , 其中质量数 11~75 的元素以 ^{72}Ge 为内标, 质量数 88 的元素以 ^{89}Y 为内标, 质量数 95~111 的元素以 ^{103}Rh 为内标, 质量数 121 的元素以 ^{115}In 为内标, 质量数 205~208 的元素以 ^{185}Re 为内标。物理干扰指仪器锥口盐的沉积等, 通过及时清洗可以消除。

表 3 各元素浓度梯度
Table 3 Concentration gradient of each element

浓度点	B、Mn、Cu、Zn /($\mu\text{g/L}$)	Na、Mg、K、Ca /(mg/L)	Mo、Sb/($\mu\text{g/L}$)	V、Cr、Co、Ni、As、 Cd、Tl、Pb/($\mu\text{g/L}$)	Sr/($\mu\text{g/L}$)	Fe/(mg/L)
1	10	0.4	0.1	1	20	0.1
2	50	2.0	0.5	5	100	0.5
3	100	4.0	1.0	10	200	1.0
4	300	12.0	3.0	30	600	3.0
5	500	20.0	5.0	50	1000	5.0
储备液浓度	50000	2000	500	5000	100000	500

2.2 线性关系

在优化好的实验条件下,依次测定各元素的系列标准溶液。以各元素标准溶液的浓度为横坐标,与相应内标计数值的比值为纵坐标,进行线性拟合,绘制标准曲线,结果见表 5。20 种元素的线性范围宽,相关系数 r 均大于 0.9980,在各自线性范围内线性关系良好。

2.3 检出限、定量限与精密度

对空白溶液样品进行 20 次连续测定,计算各元素响

应值的标准偏差(standard deviation, SD),以 3 倍标准偏差与相应标准曲线斜率的比值计算仪器检出限,以 10 倍标准偏差与相应标准曲线斜率的比值计算仪器定量限。按取样量 1.0 mL,定容至 25 mL 计,计算各元素的方法检出限与方法定量限,结果见表 6。以相同条件制备样品,平行测定 6 次,计算各元素测定值的相对标准偏差(relative standard deviation, RSD),RSD 范围为 0.9%~3.1%($n=6$),说明该方法精密度良好。

表 4 不同前处理方法样品含量测定结果(mg/L)
Table 4 Determination results of sample content by different pretreatment methods (mg/L)

元素	5 mL HNO ₃	6 mL HNO ₃	5 mL HNO ₃ +1 mLH ₂ O ₂	5 mL HNO ₃ +2 mLH ₂ O ₂
¹¹ B	1.42	1.40	1.44	1.39
²³ Na	165	170	163	158
²⁴ Mg	44.6	46.0	44.2	43.1
³⁹ K	534	512	561	542
⁴⁴ Ca	78.9	73.5	79.1	77.3
⁵¹ V	0.00315	0.00407	0.00341	0.00319
⁵² Cr	0.0178	0.0171	ND	0.0659
⁵⁵ Mn	0.370	0.388	0.359	0.352
⁵⁷ Fe	1.93	1.73	1.80	1.76
⁵⁹ Co	0.00408	0.00425	0.00385	0.00383
⁶⁰ Ni	0.0340	0.0301	ND	0.206
⁶³ Cu	0.137	0.130	0.107	0.103
⁶⁶ Zn	0.189	0.177	0.176	0.169
⁷⁵ As	0.00147	0.00122	0.00171	0.00183
⁸⁸ Sr	0.259	0.258	0.255	0.245
⁹⁵ Mo	—	—	ND	0.0608
¹¹¹ Cd	0.000646	0.000624	0.000602	0.000535
¹²¹ Sb	ND	ND	ND	ND
²⁰⁵ Tl	0.0000906	0.0000913	0.000105	0.000104
²⁰⁸ Pb	0.00380	0.00366	0.00291	0.00320

注:“ND”为未检出,“—”为检出低于定量限。

表 5 各元素线性范围、线性方程和相关系数
Table 5 Linear ranges, linear equations and correlation coefficients of each element

元素	线性范围	线性方程	相关系数 r
¹¹ B	10~500 μg/L	$Y=77.3427X+339.7489$	1.0000
²³ Na	0.4~20.0 mg/L	$Y=2147308.9367X+20279.3717$	0.9999
²⁴ Mg	0.4~20.0 mg/L	$Y=885754.9863X+3116.9825$	1.0000
³⁹ K	0.4~20.0 mg/L	$Y=681786.8018X+40838.0765$	0.9998
⁴⁴ Ca	0.4~20.0 mg/L	$Y=56559.1140X+1023.4570$	0.9999
⁵¹ V	1~50 μg/L	$Y=15604.9419X+48.5382$	1.0000

表 5(续)			
元素	线性范围	线性方程	相关系数 r
^{52}Cr	1~50 $\mu\text{g/L}$	$Y=23289.8328X+1561.6868$	0.9999
^{55}Mn	10~500 $\mu\text{g/L}$	$Y=11756.8588X+536.6665$	0.9999
^{57}Fe	0.1~5 mg/L	$Y=563867.7101X+801.5919$	0.9981
^{59}Co	1~50 $\mu\text{g/L}$	$Y=44037.6347X+72.3151$	0.9999
^{60}Ni	1~50 $\mu\text{g/L}$	$Y=11679.5907X+1960.1356$	0.9998
^{63}Cu	10~500 $\mu\text{g/L}$	$Y=32000.3151X+4381.2492$	0.9999
^{66}Zn	10~500 $\mu\text{g/L}$	$Y=3932.2438X+2691.6303$	0.9999
^{75}As	1~50 $\mu\text{g/L}$	$Y=1924.2433X+6.5796$	0.9998
^{88}Sr	20~1000 $\mu\text{g/L}$	$Y=12598.1365X+1319.3181$	0.9999
^{95}Mo	0.1~5.0 $\mu\text{g/L}$	$Y=21470.0651X+366.0186$	0.9999
^{111}Cd	1~50 $\mu\text{g/L}$	$Y=10829.5036X+6.7550$	0.9999
^{121}Sb	0.1~5.0 $\mu\text{g/L}$	$Y=19454.6746X+70.2284$	0.9999
^{205}Tl	1~50 $\mu\text{g/L}$	$Y=250998.2681X+35.0890$	0.9999
^{208}Pb	1~50 $\mu\text{g/L}$	$Y=175080.5911X+3514.5286$	0.9999

表 6 各元素检出限、定量限与精密度					
Table 6 Detection limit, quantitative limit and precision of each element					
元素	仪器检出限	仪器定量限	方法检出限	方法定量限	RSD/%
^{11}B	0.7 $\mu\text{g/L}$	2 $\mu\text{g/L}$	0.02 mg/L	0.06 mg/L	2.6
^{23}Na	0.0008 mg/L	0.003 mg/L	0.02 mg/L	0.06 mg/L	2.4
^{24}Mg	0.0005 mg/L	0.002 mg/L	0.01 mg/L	0.05 mg/L	2.8
^{39}K	0.003 mg/L	0.009 mg/L	0.07 mg/L	0.2 mg/L	3.0
^{44}Ca	0.002 mg/L	0.006 mg/L	0.05 mg/L	0.2 mg/L	2.8
^{51}V	0.005 $\mu\text{g/L}$	0.02 $\mu\text{g/L}$	0.0001 mg/L	0.0004 mg/L	2.8
^{52}Cr	0.03 $\mu\text{g/L}$	0.1 $\mu\text{g/L}$	0.0007 mg/L	0.002 mg/L	3.1
^{55}Mn	0.03 $\mu\text{g/L}$	0.09 $\mu\text{g/L}$	0.0007 mg/L	0.002 mg/L	3.1
^{57}Fe	0.001 mg/L	0.003 mg/L	0.02 mg/L	0.08 mg/L	3.1
^{59}Co	0.003 $\mu\text{g/L}$	0.009 $\mu\text{g/L}$	0.00007 mg/L	0.0002 mg/L	2.8
^{60}Ni	0.03 $\mu\text{g/L}$	0.1 $\mu\text{g/L}$	0.0008 mg/L	0.003 mg/L	2.9
^{63}Cu	0.02 $\mu\text{g/L}$	0.05 $\mu\text{g/L}$	0.0004 mg/L	0.001 mg/L	3.0
^{66}Zn	0.1 $\mu\text{g/L}$	0.4 $\mu\text{g/L}$	0.003 mg/L	0.01 mg/L	3.0
^{75}As	0.007 $\mu\text{g/L}$	0.02 $\mu\text{g/L}$	0.0002 mg/L	0.0006 mg/L	2.2
^{88}Sr	0.02 $\mu\text{g/L}$	0.06 $\mu\text{g/L}$	0.0004 mg/L	0.001 mg/L	2.4
^{95}Mo	0.009 $\mu\text{g/L}$	0.03 $\mu\text{g/L}$	0.0002 mg/L	0.0007 mg/L	1.7
^{111}Cd	0.002 $\mu\text{g/L}$	0.007 $\mu\text{g/L}$	0.00005 mg/L	0.0002 mg/L	1.7
^{121}Sb	0.008 $\mu\text{g/L}$	0.03 $\mu\text{g/L}$	0.0002 mg/L	0.0007 mg/L	2.6
^{205}Tl	0.0004 $\mu\text{g/L}$	0.001 $\mu\text{g/L}$	0.00001 mg/L	0.00004 mg/L	1.3
^{208}Pb	0.005 $\mu\text{g/L}$	0.02 $\mu\text{g/L}$	0.0001 mg/L	0.0004 mg/L	0.9

注: 仪器检出限和定量限平行测定次数 $n=20$; 方法检出限和定量限平行测定次数 $n=20$; 样品平行测定次数 $n=6$ 。

2.4 加标回收率

实验考察了低、中、高 3 个浓度水平的加标回收情况,每个浓度水平重复 6 次,分别计算平均回收率和 RSD,结果见表 7。结果表明,20 种元素低浓度平均回收率范围为 87.5%~107.1%, RSD 在 1.4%~4.9%(n=6)之间,中浓度平均回收率范围为 85.6%~101%, RSD 在 0.8%~3.1%(n=6)之间,高浓度平均回收率范围为 84.6%~106.9%(n=6), RSD 在 1.3%~3.8%(n=6)之间,说明该方法满足检测的要求。

表 7 各元素加标回收率(n=6)
Table 7 Standard recovery rates of each element(n=6)

元素	加标浓度	平均回收率/%	RSD/%
B/(μg/L)	5	94.3	3.7
	50	94.9	2.4
	200	96.9	2.4
Na/(mg/L)	0.4	100.0	2.7
	2	95.9	2.2
	8	100.1	1.9
Mg/(mg/L)	0.4	104.9	2.6
	2	101.0	2.1
	8	104.3	2.2
K/(mg/L)	1.6	96.8	3.5
	4	96.8	1.9
	8	101.8	2.3
Ca/(mg/L)	0.4	100.8	3.0
	2	96.5	2.1
	8	100.9	2.3
V/(μg/L)	1	101.8	2.4
	5	99.2	1.1
	20	100.8	2.2
Cr/(μg/L)	1	106.8	4.8
	5	97.7	1.2
	20	99.6	2.3
Mn/(μg/L)	5	95.6	1.9
	10	99.9	2.3
	200	105.5	2.5
Fe/(mg/L)	0.1	99.7	2.8
	0.5	95.5	1.1
	2	94.6	2.4

表 7(续)

元素	加标浓度	平均回收率/%	RSD/%
Co/(μg/L)	1	103.2	2.0
	5	100.1	0.8
	20	99.7	2.5
Ni/(μg/L)	0.5	97.6	4.1
	1	93.2	2.8
	20	106.9	3.8
Cu/(μg/L)	10	93.8	1.7
	50	92.1	0.9
	200	95.9	1.5
Zn/(μg/L)	5	89.4	2.0
	10	93.0	2.8
	200	84.6	2.1
As/(μg/L)	4	94.6	4.8
	10	91.8	1.5
	20	93.8	1.7
Sr/(μg/L)	10	94.9	1.4
	20	97.7	2.5
	400	98.8	1.9
Mo/(μg/L)	0.1	107.1	4.9
	0.5	95.6	2.5
	2	96.0	2.1
Cd/(μg/L)	1	87.5	2.1
	5	85.6	2.3
	20	88.9	1.4
Sb/(μg/L)	0.1	96.6	3.5
	0.5	86.6	3.1
	2	85.7	2.9
Tl/(μg/L)	1	96.0	1.8
	5	94.6	2.7
	20	99.4	1.4
Pb/(μg/L)	1	102.3	1.9
	5	95.4	2.3
	20	99.8	1.3

2.5 样品测定

依据本方法, 测定了 4 批市售山楂汁饮料中 20 种无机元素的含量, 结果见表 8。从表 8 结果可知, 山楂汁饮料中, 含量最多的为 K、Na、Ca 和 Mg 四种宏量元素。Fe 的含量为 0.749~1.85 mg/L, Mn 的含量为 0.161~0.341 mg/L, Zn 的含量为 0.0939~0.171 mg/L, Cu 的含量为 0.0606~0.121 mg/L, 都是人体必需的微量元素。B 的含量为 0.618~1.74 mg/L, Sr 的含量为 0.175~0.622 mg/L, B 和 Sr 也是人体健康所需的元素, B 对人体生理功能有重要作用, 影响 Ca、Cu、Mg、雌激素、葡萄糖等物质的代谢, B 还是 F 中毒的解毒剂, 世界卫生组织建议成人的 B 摄入量为 1~13 mg/d^[12]。Sr 主要存在于骨骼中, 可以抗骨质疏松, 减少骨折的发生^[22]。GB 2672—2017《食品安全国家标准食品中污染物限量》规定, 果蔬汁类饮料中铅的限值为 0.05mg/L, 4 批山楂汁饮料中铅的含量均符合国标的规定。其他元素或未检出, 或含量极低。由此可以看出, 山楂汁饮料中的无机元素主要是对人体健康有益的元素, 适合日常饮用。

表 8 样品中各元素含量测定结果(mg/L)
Table 8 Determination results of elements in the samples(mg/L)

元素	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4
¹¹ B	0.791	1.74	0.618	1.32
²³ Na	115	122	167	158
²⁴ Mg	23.9	42.2	20.6	41.6
³⁹ K	385	606	325	539
⁴⁴ Ca	51.5	51.0	40.2	75.9
⁵¹ V	0.00165	0.00477	0.00269	0.00321
⁵² Cr	0.0136	0.0287	0.0166	0.0145
⁵⁵ Mn	0.161	0.209	0.182	0.341
⁵⁷ Fe	1.30	0.749	1.52	1.85
⁵⁹ Co	0.00225	0.00554	0.00250	0.00390
⁶⁰ Ni	0.0206	0.0144	0.0257	0.0332
⁶³ Cu	0.0636	0.0735	0.0606	0.121
⁶⁶ Zn	0.108	0.125	0.0939	0.171
⁷⁵ As	0.000612	0.00209	0.00125	0.00133
⁸⁸ Sr	0.175	0.622	0.278	0.239
⁹⁵ Mo	ND	0.00141	0.00341	ND
¹¹¹ Cd	0.000442	ND	0.000442	0.000532
¹²¹ Sb	ND	—	0.00107	ND
²⁰⁵ Tl	0.0000654	0.000108	0.0000812	0.0000998
²⁰⁸ Pb	0.00290	0.00240	0.00200	0.00330

注: “ND”为未检出, “—”为检出低于定量限。

3 结论与讨论

本研究采用微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定了山楂汁饮料中 20 种无机元素, 对前处理和仪器条件进行优化, 对检测方法进行考察, 方法线性关系良好, 检出限低, 回收率高, 精密度好, 能够快速检测出山楂汁饮料中的多种无机元素。山楂汁饮料中含有多种人体所需的有益元素, 含量比较多的为 K、Na、Ca、Mg 等宏量元素, 同时还含有 Fe、Mn、Cu、Zn 等多种人体所需的微量元素, 适合人们日常饮用。本研究可以为山楂汁饮料的营养成分研究提供依据, 也为人们合理饮用山楂汁饮料提供参考。

参考文献

[1] 中华人民共和国卫生部. 卫生部关于进一步规范保健食品原料管理的通知 [EB/OL]. [2002-03-11]. <http://www.nhc.gov.cn/sps/s3593/200810/bc239ea3d226449b86379f645dfd881d.shtml>.
Ministry of Health of the People's Republic of China. Notice of the ministry of health on further standardizing the management of health food raw materials [EB/OL]. [2002-03-11]. <http://www.nhc.gov.cn/sps/s3593/200810/bc239ea3d226449b86379f645dfd881d.shtml>.

[2] 封若雨, 朱新宇, 张苗苗. 近五年山楂药理作用研究进展[J]. 中国中医基础医学杂志, 2019, 25(5): 715–718.
FENG RY, ZHU XY, ZHANG MM. Research progress on pharmacological function of hawthorn in the past five years [J]. J Basic Chin Med, 2019, 25(5): 715–718.

[3] 史国玉, 武卫红, 商庆节, 等. 药食两用山楂的药理作用及保健应用研究进展[J]. 现代食品, 2020, (15): 126–128.
SHI GY, WU WH, SHANG QJ, *et al.* Research on the pharmacological and health care application of hawthorn [J]. Mod Food, 2020, (15): 126–128.

[4] 刘田, 崔同, 高哲, 等. 山楂膳食纤维的研究进展[J]. 食品研究与开发, 2020, 41(6): 199–204.
LIU T, CUI T, GAO Z, *et al.* Recent advances in dietary fiber of hawthorn [J]. Food Res Dev, 2020, 41(6): 199–204.

[5] 姚瑶, 孙博睿, 吕金华, 等. 市售山楂食品中微量元素的测定[J]. 西华大学学报(自然科学版), 2018, 37(5): 51–55.
YAO Y, SUN BR, LV JH, *et al.* Determination of trace elements in marketing hawthorn food [J]. J XihuaUniv (Nat Sci Ed), 2018, 37(5): 51–55.

[6] 邵雅芳. 稻米的营养功能特点[J]. 中国稻米, 2020, 26(6): 1–11.
SHAO YF. Nutritional and functional characteristics of rice grain [J]. Chin Rice, 2020, 26(6): 1–11.

[7] 中国营养学会. 中国居民膳食营养素参考摄入量(2013 版)[M]. 北京: 科学出版社, 2014.
Chinese Nutrition Society. Chinese dietary reference intakes(2013) [M]. Beijing: Science Press, 2014.

[8] 吴红旗, 杨冰, 石芸, 等. 炒决明子中无机元素的含量测定[J]. 江西科学, 2017, 35(5): 676–681, 693.
WU HQ, YANG B, SHI Y, *et al.* Determination of inorganic elements in prepared semen cassia [J]. Jiangxi Sci, 2017, 35(5): 676–681, 693.

[9] 严文滨, 郭雅玲, 江昕田, 等. 乌龙茶中的微量元素及其检测技术研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(4): 1312–1318.

- YAN WB, GUO YL, JIANG XT, *et al.* Research progress of trace elements in oolong tea and its detection technology [J]. *J Food Saf Qual*, 2017, 8(4): 1312–1318.
- [10] 郭锐, 刘晓媛, 余正勇, 等. 国内不同地区部分野生香菇中矿质元素的含量测定及比较[J]. *安徽农业科学*, 2019, 47(6): 191–192.
- GUO R, LIU XY, YU ZY, *et al.* Determination and comparison of mineral elements in some wild *Letinous edodes* from different regions of China [J]. *J Anhui Agric Sci*, 2019, 47(6): 191–192.
- [11] 杨晓阳, 岳媛, 黄红, 等. ICP-MS 及 AAS 法测定川明参的无机营养元素[J]. *中药材*, 2017, 40(12): 2788–2794.
- YANG XY, YUE Y, HUANG H, *et al.* Assay of inorganic nutrient elements in Chuanmingshen violaceum roots by ICP-MS and AAS [J]. *J Chin Med Mater*, 2017, 40(12): 2788–2794.
- [12] 马彦平, 石磊, 何源. 微量元素铁、锰、硼、锌、铜、钼营养与人体健康[J]. *肥料与健康*, 2020, 47(5): 12–17.
- MA YP, SHI L, HE Y. Trace elements iron, manganese, boron, zinc, copper, molybdenum and human health [J]. *Fertil Health*, 2020, 47(5): 12–17.
- [13] 杨红本, 杨凡, 胡赠彬, 等. 食品中无机元素分析方法研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2017, 8(10): 3935–3943.
- YANG HB, YANG F, HU ZB, *et al.* Advances in the analysis methods of inorganic elements in foods [J]. *J Food Saf Qual*, 2017, 8(10): 3935–3943.
- [14] 陈慧, 王雪婷, 夏梦, 等. ICP-MS 法同时测定进口饮料中 21 种无机元素[J]. *食品研究与开发*, 2017, 38(6): 121–126.
- CHEN H, WANG XT, XIA M, *et al.* Simultaneous determination of 21 inorganic elements in imported drinks by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Food Res Dev*, 2017, 38(6): 121–126.
- [15] 李樾, 邓文娟, 陈景周, 等. 超级微波消解-ICP-OES/ICP-MS 测定特殊医学用途配方食品中 13 种元素[J]. *广东化工*, 2020, 47(13): 157–160.
- LI L, DENG WJ, CHEN JZ, *et al.* Determination of 13 elements in food for special medical purpose by super microwave digestion coupled with ICP-OES and ICP-MS [J]. *Guangdong Chem Ind*, 2020, 47(13): 157–160.
- [16] 蒙华毅. 化妆品中重金属元素检测方法的研究进展[J]. *山东化工*, 2020, 49: 98–101.
- MENG HY. Research progress in the detection of heavy metals in cosmetics [J]. *Shandong Chem Ind*, 2020, 49: 98–101.
- [17] 宋道冲, 庞金玲, 黄晓佳. 食品中重金属检测及样品前处理方法研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(15): 4958–4966.
- SONG XC, PANG JL, HUANG XJ. Research progress on the detection of heavy metals and sample preparation methods in food samples [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(15): 4958–4966.
- [18] 薛梅, 邢常瑞, 孙梦璐, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法同时测定桃胶中 22 种矿物元素含量[J]. *安徽农业大学学报*, 2020, 47(4): 505–512.
- XUE M, XING CR, SUN ML, *et al.* Simultaneous determination of 22 elements in peach gum by microwave digestion and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) [J]. *J Anhui Agric Univ*, 2020, 47(4): 505–512.
- [19] 李梦怡, 董喆, 费丽娜, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定保健食品中的 9 种元素[J]. *食品安全质量检测学报*, 2016, 7(3): 944–950.
- LI MY, DONG Z, FEI LN, *et al.* Determination of 9 kinds of elements in health food by microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2016, 7(3): 944–950.
- [20] 陈皆全, 蒋平香. ICP-MS 在食品检测中的干扰及其消除[J]. *农产品加工*, 2020, (8): 59–61.
- CHEN JQ, JIANG PX. Interference of ICP-MS in food inspection and its elimination [J]. *Acad Period Farm Prod Process*, 2020, (8): 59–61.
- [21] 蔡学建, 陈锋, 杨玲, 等. 内标法在 ICP-MS 中的应用[J]. *广州化工*, 2015, 43(4): 156–157, 204.
- CAI XJ, CHEN F, YANG L, *et al.* Application of internal standard method in ICP-MS [J]. *Guangzhou Chem Ind*, 2015, 43(4): 156–157, 204.
- [22] 尹洪顺, 陈开. 同型半胱氨酸与人体必需微量元素关系的研究进展[J]. *血管与腔内血管外科杂志*, 2020, 6(3): 264–269.
- YIN HS, CHEN K. Advances in the relationship between homocysteine and essential microelement in human body [J]. *J Vasc Endovasc Surg*, 2020, 6(3): 264–269.

(责任编辑: 于梦娇)

作者简介



王继双, 硕士, 助理研究员, 主要研究方向为食品化妆品质量与安全。
E-mail: wjsddu@sina.com



王海燕, 博士, 副研究员, 主要研究方向为食品化妆品质量与安全。
E-mail: summerwhy163@163.com