Vol. 31, No. 1 Jan. 2 0 1 5

DOI:10.13652/j. issn. 1003-5788. 2015. 01. 018

ICP-AES 法同时测定新疆红枣中的 12 种元素

Determination of twelve elements in jujube by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP—AES)

胨 恺 李瑾瑜 李 琼 李焕荣

CHEN Kai LI Jin-yu LI Qiong LI Huan-rong (新疆农业大学食品科学与药学学院,新疆 乌鲁木齐 830052)

(College of Food Science and Pharmacy, Xinjiang Agricultural University, Urmuqi, Xinjiang 830052, China)

摘要:利用湿法消解分别处理新疆地区3个品种的红枣样 品,采用电感耦合等离子发射光谱法测定红枣中 Na、Mg、 Al, K 等 12 种元素的含量。该方法的相关系数 r > 0.998;元 素测定除个别值外,RSD 均小于 5%。结果表明:新疆红枣 中的矿物质元素含量丰富,尤以 $K(>12~277~\mu g/g)$, Ca(>785 $\mu g/g$), Mg (> 646 $\mu g/g$), Na (425 $\mu g/g$), Al (> 179 $\mu g/g$), Fe($>22 \mu g/g$)含量较高, 阿克苏骏枣和哈密大枣的 K和 Fe 含量均高于其他地区和品种的枣。

关键词:红枣:微量元素;电感耦合等离子发射光谱法;湿法

Abstract: A method was developed using ICP-AES for the simultaneous determination on the content of trace heavy metals including Na, Mg, Al, K, etc in 3 spieces of jujube of Xin Jiang district. The correlation index of method was greater than 0.998; Determination of elements in addition to the individual value, RSD is less than 5%. The results showed that: xinjiang jujube had rich mineral elements content, which especially in K (>12 277 μ g/g), Ca (>785 μ g/g), Mg (> 646 μ g/g), Na (425 μ g/g), Al (>179 μ g/g), Fe (>22 μ g/g) content is higher, the K and Fe content of Aksu jun jujube and Hami jujube were higher than other areas and varieties of jujube.

Keywords: jujube; trace elements; inductively coupled plasma atomic emission spectrometry(ICP-AES); HNO₃ digestion

枣(ziziphus jujuba mill)为鼠李科枣属植物,是中国特有 的果树资源和独具特色的优势果树树种,也是中国当今第一 大干果。截至 2013 年底,新疆红枣种植面积达 4.7 × 10⁵ hm^{2[1]},约占中国总种植面积的 1/3。由于红枣栽培地域 广泛,品种繁多,红枣营养成分及含量(尤其是鲜枣)差异很

基金项目:新疆农业大学校前期资助课题(编号:XJAU201223) 作者简介:陈恺(1985一),男,新疆农业大学实验师,硕士。

E-mail.chenk117@sohu.com

通讯作者:李焕荣 收稿日期:2014-09-21

78

大[2]。红枣的药理作用与其含有丰富的蛋白质、氨基酸、维 生素、黄酮类物质、环磷酸腺苷以及微量元素有着密切的关 系[3]。微量元素在人体内不仅能促进机体合成生命活动所 需的物质,提高生命质量,而且还能提高酶的活性,增强机体 的免疫功能[4],因此,研究不同产地红枣中微量元素的差异, 对于解释红枣的临床应用机理、评定与鉴别红枣的品质等有 重要意义。

元素分析是食品分析的重要内容[5-9]。目前检测枣中 微量元素的方法主要是原子吸收光谱法[10,11],也有学者用电 感耦合等离子质谱法[12],原子吸收光谱法仅能对单一元素 逐一进行分析,检测所需样品量大。电感耦合等离子质谱法 虽然结果满意,但是设备昂贵,对仪器操作和设备维护要求 较高;电感耦合等离子发射光谱法(ICP-AES)是近年来备 受青睐的元素测定方法,具有样品制备简单、分析速度快、动 态线性范围宽、精密度高、能同时快速检测多个元素等特 点[13.14],广泛应用于食品、生物制品和水质分析等方面的研 究。本研究拟采用湿法消解,结合 ICP—AES 对新疆不同地 区红枣栽培品种(灰枣、哈密大枣和骏枣)的 Na、Mg、Al、K、 Ca、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Cd 等无机元素进行测定并分析 其差异性,旨在为新疆红枣的营养价值与安全性提供理论数 据,并为其营养功能的进一步开发研究提供参考。

材料与方法

1.1 材料与试剂

1.1.1 材料

灰枣:分别采自阿克苏地区、和田地区;

骏枣:分别采自哈密地区、和田地区和阿克苏地区;

哈密大枣:采自哈密地区;

以上红枣均于脆熟全红期采摘,每个品种选取优级枣1

kg.

安全与检测 2015 年第 1 期

1.1.2 主要试剂

Na、Mg、Al、K、Ca、Mn、Fe、Co 、Ni 、Cu 、Zn 、Cd 单元素标准储备液: $1~000~\mu g/mL$,国家有色金属及电子材料分析测试中心:

 HNO_3 、 $HClO_4$:优级纯,天津市元立化工有限公司; 试验用水:超纯水(18.2 $M\Omega \cdot cm$),本实验室自制。

1.2 仪器与设备

电感耦合等离子发射光谱仪:ICP-7510型,岛津企业管理(中国)有限公司;

石墨消解仪:SH220型,济南海能仪器股份有限公司; 电子天平:AL204-IC,梅特勒—托利多仪器有限公司; 恒温干燥箱:PHG-9140A型,上海一恒科学仪器有限公

优普超纯水处理系统: UPHW-I-90T, 成都超纯科技有限公司:

超声波发生器:JPCQ1028型,武汉嘉鹏电子有限公司; 研磨机:IKA200型,德国 IKA公司;

所有玻璃器皿洗净后,均用体积比为 $1:10(HNO_3:$ 水)的硝酸溶液浸泡过夜,然后用超纯水浸泡、冲洗。

1.3 方法

1.3.1 样品制备 样品经蒸馏水洗净,用超纯水进一步清洗,切分去核,于 80 ℃恒温干燥箱中烘干至恒重,粉碎过筛,置于干燥器备用。

工作液配制:用体积比为 $1:50(HNO_3: \mathbf{N})$ 的硝酸溶液逐级稀释。

1.3.2 样品处理 分别准确称取粉碎枣粉 3 g,置于 200 mL高温消化管中,分别加入 40 mL 混酸溶液(HClO₄: HNO₃=1:4),连接密封装置后,置于石墨消化炉上,100 $^{\circ}$ 加热消化 1 h,待大量黄烟冒尽后,再升高温度(150 $^{\circ}$)至大量白烟生成,继续消化 1 h,去密封装置赶酸,溶液剩余 $2\sim3$ mL为消化完全。消化液转入容量瓶,超声溶解 30 min,定容至 50 mL,待测。每样做 3 个平行,同时制作空白溶液。

1.3.3 ICP—AES 工作参数 高频输出功率 1.2 kW,冷却 气流量 14 L/min,等离子气流量 1.2 L/min,载气流量 0 .7 L/min,进样:同心雾化器、标准矩管、径向观测。

1.3.4 标准曲线的制作 参照赵燕等[15]的测定方法,取标准储备液,用体积比为 $1:50(\mathrm{HNO_3}:\mathbf{x})$ 的硝酸稀释成不同浓度的混合标准系列。以体积比为 $1:50(\mathrm{HNO_3}:\mathbf{x})$ 的硝酸为空白,在选定的仪器操作条件下对标准溶液进行测定并绘制标准曲线。

2 结果与分析

2.1 分析谱线的选择

样品中各分析元素在 ICP 光源的激发下会发射出大量 谱线,因此在各个元素测定时可选择多条特征谱线,每条谱线都会受到不同程度的干扰。ICP—AES 具有自动背景校

正功能。本试验选取 $2\sim3$ 条特征谱线,根据综合分析选择谱线干扰少,信噪比高、背景浓度低、灵敏度高的最适谱线,结果见表 1。

表 1 各元素最适分析波长

Table 1 Analytical wavelengths of elements

	11	
波长/nm	元素	波长/nm
589.592	Fe	259.940
279.553	Со	228.616
396.153	Ni	231.604
766.491	Cu	327.396
393.366	Zn	213.856
257.610	Cd	226.502
	589. 592 279. 553 396. 153 766. 491 393. 366	589. 592 Fe 279. 553 Co 396. 153 Ni 766. 491 Cu 393. 366 Zn

2.2 标准曲线和线性方程

按 1.3.4 分别配制 0.3,3.0,30.0,60.0,100.0 $\mu g/mL$ 标准溶液,并以体积比为 $1:10(HNO_3:N)$ 的硝酸溶液为标准空白,按照 1.3.3 的仪器参数测定,以质量浓度 $C(\mu g/mL)$ 为纵坐标,信号强度 A(Cts/s) 为横坐标,绘制标准曲线并得出回归方程和相关系数,结果见表 2。

由表 2 可知,各元素标准曲线方程的相关系数分别在 0.998以上,说明标准曲线的线性关系良好,方法符合精度标准为 0.998 以上的要求。

2.3 各元素的检出限和精密度

用空白连续进样测定 10 次,以其结果标准偏差的 3 倍对应的浓度计算各元素的检出限(LOD)和精密度,结果见表 3 。

表 2 各元素含量标准曲线

Table 2 Element standard curve

元素	回归方程	相关系数
Na	$C=2.684\ 6\times A-1.615\ 8$	0.9999
Mg	$C=1.2435\times10^{-2}A-0.8854$	0.9986
Al	$C = 9.610 6 \times 10^{-1} A - 0.993 2$	0.9999
K	$C=3.716\ 1\times10^2A-4.225\ 7$	0.9999
Ca	$C = 4.470 6 \times 10^{-3} A - 1.054 2$	0.9987
Mn	$C=3.426 8\times 10^{-2}A-0.315 7$	0.9998
Fe	$C=1.728\ 0\times10^{-1}A-0.300\ 1$	0.9999
Со	$C=2.959 \ 3\times10^{-1}A-0.373 \ 3$	0.9998
Ni	$C=4.349\ 1\times10^{-1}A-0.398\ 1$	0.9998
Cu	$C=4.3278\times10^{-1}A-0.3452$	0.9999
Zn	$C=1.085\ 2\times10^{-1}A-0.277\ 4$	0.9999
Cd	$C=1.3567\times10^{-1}A-0.1322$	0.9999

表 3 各元素的检出限和精密度

Table 3 Detection limit, precision of each elements

	检出限/	标准偏差	相对标准偏差		
元素	$(\mu \mathbf{g} \cdot \mathbf{m} \mathbf{L}^{-1})$	(S)	$\operatorname{RSD}/\%$		
Na	0.004 5	0.0015	0.42		
Mg	0.0900	0.0300	5.04		
Al	0.005 4	0.0018	0.57		
K	0.000 3	0.000 1	0.20		
Ca	0.5694	0.1898	0.57		
Mn	0.0087	0.002 9	0.91		
Fe	0.0039	0.0013	0.40		
Co	0.0030	0.0010	0.32		
Ni	0.0030	0.0010	0.31		
Cu	0.004 2	0.0014	0.41		
Zn	0.0030	0.0010	0.28		
Cd	0.0036	0.0012	0.35		

2.4 新疆不同地区红枣中元素的测定结果

按照 1.3.2 处理 5 种枣样品,采用 ICP—AES 进行结果 测定,并分别加入 $1~\mu g/mL$ 各标准溶液计算回收率,测定结果见表 4 。

由表 4 可知,除个别地区的 Co 和 Ni 外,其余元素测定值的相对标准偏差 RSD 均小于 5%,表明本试验方法的测定结果精密度良好,各元素的加标回收率为 $97.7\%\sim103.3\%$,结果比较理想。由 DPS 数据处理软件进行显著性差异分析可知,哈密大枣富含 K、Ca、Co,而 Mn 含量较低;阿克苏灰枣 K、Ni 含量低,Cu 含量较高;阿克苏骏枣富含 Mn、Fe、Cu;哈密骏枣富含 Mn、Fe、Zn;和田骏枣富含 Co,而 K、Ca、Cu 含量较低。综合分析,以地区为指标,哈密地区红枣中除 Na 外的常量元素 (K、Ca、Mg) 和微量元素 (Fe、Zn、Cu 、Mn) 含量相对其他地区较高;以红枣品种为指标,各品种的常量元素 K 含量最高,微量元素中 Fe 含量最高,3 个红枣品种间微量元素含量测定对比由高到低顺序为骏枣 > 哈密大枣 > 灰枣。

表 4 样品中微量元素含量 †

Table 4 Samples of trace element in the content (n=3)

	Na			Mg		Al			K			
样品	平均值/	RSD/	回收	平均值/	RSD/	回收	平均值/	RSD/	回收	平均值/	RSD/	回收
	$(\mu \mathbf{g} \cdot \mathbf{g}^{-1})$	%	率/%	$(\mu \mathbf{g} \cdot \mathbf{g}^{-1})$	%	率/%	$(\mu \mathbf{g} \cdot \mathbf{g}^{-1})$	%	率/%	$(\mu \mathbf{g} \cdot \mathbf{g}^{-1})$	%	率/%
和田骏枣	715.117 4 ^{Aa}	0.170 8	98.5	740.177 9 ^{Bb}	0.229 7	99.8	210. 3486ª	4.062 5	97.7	12 871.053 2 ^{Bb}	1.431 1	98.9
阿克苏骏枣	695.904 7 ^{Aa}	1.847 7	99.6	670.926 6 ^{Cc}	4.000 4	98.7	190.225 6ab	4.639 5	99.8	15 007.996 5 ^{Aa}	2.048 1	99.3
阿克苏灰枣	565.385 4 ^{Bc}	1.5316	100.1	646.392 7 ^{Cd}	3.490 9	100.4	194.679 1 ^{ab}	2.380 4	100.2	12 277.344 3 ^{Bb}	1.397 7	99.7
哈密骏枣	596.639 3 ^{Bb}	2.2224	99.6	704.069 6 ^{BbC}	c 1. 043 8	101.8	204.704 8ab	0.868 2	97.8	14 033.593 8 ^{Aa}	4.546 8	100.4
哈密大枣	425.886 5 ^{Cd}	4.136 1	102.5	815. 923 9 ^{Aa}	1.431 9	98.8	179.855 2 ^b	1.548 4	99.6	14 970.649 7 ^{Aa}	3.058 9	97.9
	Ca		N	Mn		I	€e		Со			
样品	平均值/	RSD/	回收	平均值/	RSD/	回收	平均值/	RSD/	回收	平均值/	RSD/	回收
	$(\mu g \cdot g^{-1})$	%	率/%	$(\mu g \cdot g^{-1})$	%	率/%	$(\mu g \cdot g^{-1})$	%	率/%	$(\mu \mathbf{g} \cdot \mathbf{g}^{-1})$	%	率/%
和田骏枣	785.501 1 ^{Bc}	0.844 7	96.8	5.096 5 ^{Bc}	1.763 6	99.7	23. 185 7 ^{Cc}	5.011 2	100.5	0.270 6 ^{Aa}	2.857 3	101.2
阿克苏骏枣	976.158 5 ^{Ab}	4.148 2	97.6	6.606 3 ^{Ab}	3.190 9	99.4	$32.038\ 1^{Aa}$	1.433 7	99.8	0.071 4^{Bc}	3.084 5	100.5
阿克苏灰枣	993.844 7 ^{Ab}	3.962 0	98.5	$4.692~2^{BCd}$	1.574 3	102.3	22.810 0 ^{Cc}	2.689 4	99.7	$0.140~0^{\mathrm{Bb}}$	4.905 9	100.8
哈密骏枣	1 111.411 6 ^{Aa}	1.859 0	97.9	6.978 3 ^{Aa}	0.252 1	98.7	29.819 2 ^{AaBb}	1.854 4	98.6	0.1125^{Bbc}	2.001 9	101.8
哈密大枣	1 000. 262 5 ^{Ab}	3.836 1	99.8	4.436 7 ^{Cd}	3.947 4	100.6	26.577 3 ^{BbC}	3.8994	102.3	0.304 6 ^{Aa}	6.0022	99.8
		Ni		Cu		Zn			Cd			
样品	平均值/	RSD/	回收	平均值/	RSD/	回收	平均值/	RSD/	回收	平均值/	RSD/	回收
	$(\mu \mathbf{g} \cdot \mathbf{g}^{-1})$	%	率/%	$(\mu \mathbf{g} \cdot \mathbf{g}^{-1})$	%	率/%	$(\mu \mathbf{g} \cdot \mathbf{g}^{-1})$	%	率/%	$(\mu \mathbf{g} \cdot \mathbf{g}^{-1})$	%	率/%
和田骏枣	1.632 3 ^{Aa}	1. 254 8	99.7	3.190 8 ^{Cc}	0.9987	100.8	3.900 9 ^{Dd}	2.944 2	99.6	未检出	0	100.7
阿克苏骏枣	1.585 5 ^{AaB}	2.728 8	98.6	5.167 2 ^{Aa}	0.712 1	103.2	8.234 0 ^{Bb}	1.407 1	98.8	未检出	0	99.8
阿克苏灰枣	5.075 OBb	4.771 2	97.8	1.251 1 ^{Aa}	1.708 0	101.5	8.116 5 ^{Bb}	1.627 3	99.5	未检出	0	97.8
哈密骏枣	1.442 6 ^{AaBb}	2.094 8	99.7	4.597 7 ^{Bb}	0.256 0	100.4	8.735 8 ^{Aa}	0.6335	100.6	未检出	0	101.1
哈密大枣	1.701 2 ^{Aa}	7.9369	100.7	4.596 9 ^{Bb}	3.015 9	102.7	7.099 9 ^{Cc}	2.808 2	101.4	未检出	0	102.8

[†] 同列不同小写字母表示差异显著(P < 0.05),不同大写字母表示差异极显著(P < 0.01)。

安全与检测 2015 年第 1 期

3 结论

本试验测定了新疆不同地区的 3 个主栽品种的枣果微量元素。结果表明,红枣中的矿物质元素含量丰富,尤以 K (>12 277 $\mu g/g$),Ca (>785 $\mu g/g$),Mg (>646 $\mu g/g$),Al (>179 $\mu g/g$),Fe (>22 $\mu g/g$),Na (425 $\mu g/g$)含量较高,这和杨艳杰等 [3] 对不同红枣中微量元素含量测定结果保持一致。其中阿克苏骏枣和哈密大枣的 K 含量均高于其他地区和品种的枣,也和张艳红等 [12] 的研究结果相一致。

中国 GB 2762—2012 中规定的 Cd 在水果及其制品中限量指标<0.05 mg/kg,本试验所测定样品是 80 $^{\circ}$ C烘干至恒重的红枣干样,Cd 含量均低于检出限。新疆不同地区的红枣中常量元素 K、Ca、Mg、Na 等含量均丰富,不同地区红枣栽培品种的微量元素含量相差较大,这可能与当地的土壤环境以及施肥、农药使用等状况有关,各个地区的红枣主栽品种中的矿质元素含量与土壤矿物质含量、红枣成熟度等的相关性有待进一步研究。通过湿法消解,结合 ICP—AES 法测定红枣中矿质元素的含量,红枣中含有丰富的矿质元素,可作为补充人体矿物质的膳食来源,具有较高的营养价值。

参考文献

- 1 新疆维吾尔自治区统计局. 新疆统计年鉴 2012[Z]. 北京:中国统计出版社,2013.
- 2 王军,张宝善,陈锦屏,等. 红枣营养成份及其功能的研究[J]. 食品研究与开发,2003,24(2): $68\sim72$.
- 3 杨艳杰,何弘水.不同品种红枣中微量元素的分析[J]. 光谱实验 $\mathbf{z}_{,2008,25(3):484} \sim 486$.
- 4 李志洲,陈均志. 红枣中微量元素含量的测定[J]. 光谱实验室, 2007,24(2):109~112.
- 5 Marczenko Z, Freiser H. Spectrophotometric determination of

- trace elements [J]. Critical Reviews in Analytical Chemistry, 1981, 11(3):195~260.
- 6 Duyck C, Miekeley N, Porto da Silveira C L, et al. The determination of trace elements in crude oil and its heavy fractions by atomic spectrometry [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2007, 62(9):939~951.
- 7 Zhu Zhen-li, Liu Ji-xin, Zhang Si-chun, et al. Determination of Se, Pb, and Sb by atomic fluorescence spectrometry using a new flameless, dielectric barrier discharge atomizer[J]. Spectrochimica Acta Part B; Atomic Spectroscopy, 2008, 63(3);431~436.
- 8 Bianchi F, Maffini M, Mangia A, et al. Experimental design optimization for the ICP—AES determination of Li, Na, K, Al, Fe, Mn and Zn in human serum [J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2007, 43(2):659~665.
- 9 Ashoka S, Peake B, Bremner G, et al. Comparison of digestion methods for ICP—MS determination of trace elements in fish tissues[J]. Analytica Chimica Acta, 2009, 653(2):191~199.
- 10 朱明扬,余莲芳,任欢,等. 8 种干制水产品中 7 种金属元素含量的检测分析[J]. 食品与机械, $2012,28(6),99\sim102$.
- 11 张艳红,陈兆慧,王德萍,等. 红枣中氨基酸和矿质元素含量的测定[J]. 食品科学,2008,29(1):263~266.
- 12 叶嘉荣,任露陆,郭新东,等. 微波消解一电感藕合等离子体质谱 法测定水果中 19 种元素[J]. 食品与机械,2012,28(3):76~79.
- 13 李淳,李双石,章宇宁.不同品种葡萄皮渣中常量元素和微量元素的测定[J]. 食品与机械, $2013,29(6):59\sim62$.
- 14 叶润,刘芳竹,刘剑,等. 微波消解一电感耦合等离子体发射光谱 仪测定大米中铜、锰、铁、钙、镁、钾、钠 8 种元素[J]. 食品科学, $2014,35(6):117\sim120$.
- 15 赵燕,李鑫,李建科,等. 电感耦合等离子发射光谱法测定铅法皮蛋中的多种无机元素[J]. 食品科学,2010,31(24):337~340.

(上接第74页)

- 9 田高友,袁洪福,刘慧颖,等.小波变换用于近红外光谱性质分析[J].分析化学,2004,32(09):1125~1130.
- 11 Haughey S A, Graham S F, Cancouët E, et al. The application of near-infrared reflectance spectroscopy(NIRS) to detect melamine adulteration of soya bean meal [J]. Food Chemistry, 2013, 136(3~4): 1557~1561.
- 12 Decruyenaere V, Froidmont E, Bartiaux-Thill N, et al. Faecal near-infrared reflectance spectroscopy (NIRS) compared with other techniques for estimating the in vivo digestibility and dry matter intake of lactating grazing dairy cows[J]. Animal Feed Science and Technology, 2012, 173(3~4): 220~234.
- 13 Dalle Zotte A, Berzaghi P, Janssonb LM, et al. The use of near-infrared reflectance spectroscopy (NIRS) in the prediction of chemical composition of freeze-dried egg yolk and discrimination between different n-3 PUFA feeding sources[J]. Animal

- Feed Science and Technology, 2006, 128(1 \sim 2): 108 \sim 121.
- 14 张华秀,李晓宁,范伟,等. 近红外光谱结合 Boosting-PLS 快速检测奶粉中蛋白质含量[J]. 计算机与应用化学,2010,27 (9):1197~1200.
- Aoyama S, Toshima T, Saito Y, et al. Maternal breast milk odour induces frontal lobe activation in neonates: A NIRS study [J]. Early Human Development, 2010, 86(9): 541~545.
- Brunet D, Woignier T, Lesueur-Jannoyer M, et al. Determination of soil content in chlordecone (organochlorine pesticide) using near infrared reflectance spectroscopy (NIRS)[J]. Environmental Pollution, 2009, 157(11): 3 120~3 125.
- Bruno-Soares AM, Murrayb I, Patersonb RM, et al. Use of near infrared reflectance spectroscopy (NIRS) for the prediction of the chemical composition and nutritional attributes of green crop cereals[J]. Animal Feed Science and Technology, 1998, 75(1): 15~25.
- 18 张仲源,刘静,管骁,等.近红外光谱分析技术在食品检测中的 应用研究进展[J].食品与发酵工业,2011,37(11):159~165.