

原子吸收光谱法测定梅干菜中微量元素的含量

卓莉, 刘良凤, 阮尚全 (内江师范学院化学与生命科学学院, 四川内江 641112)

摘要 [目的] 用原子吸收光谱法测定梅干菜中微量元素的含量, 为梅干菜的食用及进一步开发利用提供参考。[方法] 以浙江省丽水市自制的梅干菜为样品, 采用湿法消解对样品进行处理, 用原子吸收光谱法测定了梅干菜中 Ca、Mg、Fe、Mn、Zn、Cu、Pb、Cd 8 种微量元素的含量。[结果] 原子吸收光谱法测定的标准曲线相关系数为 0.997 4~0.999 5, 相对标准偏差为 0.36%~2.80%, 加标回收率为 96.25%~105.68%。测定表明, 梅干菜样品中的 Cu、Zn、Fe、Ca、Mg、Mn、Pb、Cd 含量分别为 0.653、10.687、42.152、707.519、17.786、14.330、0.425 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 微量元素含量高低顺序为 $\text{Ca} > \text{Fe} > \text{Mg} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Cd} > \text{Pb}$ 。[结论] 梅干菜中含有大量的 Ca, 且 Fe 的含量较高, Cd 的含量未超过国家标准限量, 且未检出 Pb, 证明梅干菜中微量元素的含量完全符合国家安全标准, 可放心食用。

关键词 原子吸收光谱法; 梅干菜; 微量元素

中图分类号 O657.31 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2009)21-09836-01

Determination on the Trace Elements in Preserved Vegetable by Atomic Absorption Spectrometry

ZHUO Li et al (College of Chemistry and Life Science, Neijiang Teachers College, Neijiang, Sichuan 641112)

Abstract [Objective] The study aimed to determine the trace elements in preserved vegetable by atomic absorption spectrometry. [Method] With self-made preserved vegetables in Lishui City in Zhejiang Province as tested samples, it was tested by wet digestion and 8 kinds of trace element including the contents of Ca, Mg, Fe, Mn, Zn, Cu, Pb and Cd in preserved vegetable were determined by atomic absorption. [Result] The correlation coefficient of standard curve by atomic absorption spectrometry was 0.997 4~0.999 5, the relative standard deviation (RSD) was 0.36%~2.80% and the recovery was 96.16%~105.56%. The determination showed that contents of Ca, Mg, Fe, Mn, Zn, Cu, Pb and Cd in the samples of preserved vegetable were 0.653, 10.687, 42.152, 707.519, 17.786, 14.330, 0 and 0.425 $\mu\text{g}/\text{kg}$ resp. The order of trace element content was $\text{Ca} > \text{Fe} > \text{Mg} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Cd} > \text{Pb}$. [Conclusion] In preserved vegetable, there was a lot of Ca and the content of Fe was higher; the content of Ca didn't exceed the national limit standard and Pb didn't be detected out, proving that the contents of trace elements in preserved vegetable fully accorded the national safe standard and the preserved vegetable could be edible at ease.

Key words Atomic absorption spectrometry; Preserved vegetable; Trace element

梅干菜是一种客家乡土菜, 又名干冬菜、霉干菜、梅菜。产于浙江和广东以及江苏、安徽、福建一带。梅干菜属于干态腌菜, 在浙江一带, 几乎家家自制, 户户常备, 通年不断。目前其成分研究不多见, 未见有关梅干菜中微量元素含量的分析报道。笔者采用原子吸收光谱法对梅干菜中所含 Zn、Mn、Cu、Mg、Fe、Ca、Pb、Cd 8 种元素进行测定, 为梅干菜食用及进一步开发研究提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料 仪器: TAS-986G 原子吸收分光光度计(北京普析)。试剂: Zn、Cu、Ca、Mg、Mn、Fe、Pb、Cd 标准液(GSB G62020-902601, 1 000 $\mu\text{g}/\text{ml}$), HClO_4 (优级纯), HNO_3 (优级纯), HCl (优级纯), H_2O 为去离子水。样品: 梅干菜(浙江, 丽水, 自制)。

1.2 方法

1.2.1 标准曲线的绘制。 分别准确移取适量标准储备液, 经稀释后, 作为标准曲线溶液系列。各分析元素之间不存在相互干扰的情况, 分析时可以不考虑共存离子间的干扰^[1]。在仪器最佳工作条件下, 以空白溶液作为参比测定, 得标准溶液回归方程及相关系数(表 1)。

1.2.2 样品消解。 将梅干菜用蒸馏水、去离子水洗涤 2 次, 除去表面浮灰和杂质, 于 75 $^{\circ}\text{C}$ 电热鼓风干燥箱烘干至恒重。冷却后研磨混匀, 置于干燥器中, 备用。准确称取一定量的干燥样品于 50 ml 烧杯中, 对样品进行湿法消解^[2-3]。同时做试剂空白。

2 结果与分析

Ca、Mg、Fe、Mn、Zn、Cu 采用火焰法测定, Pb、Cd 采用石

墨炉法测定(氘灯扣除背景)。

表 1 标准曲线回归方程及相关系数

Table 1 Regression equation and correlation coefficient of the standard curve

元素	线性回归方程	相关系数
Element	Linear regression equation	Correlation coefficient
Cu	$A = 0.252 30C + 0.001 56$	$r = 0.999 5$
Zn	$A = 0.388 80C + 0.066 49$	$r = 0.999 5$
Fe	$A = 0.088 46C + 0.006 56$	$r = 0.999 3$
Ca	$A = 0.024 55C + 0.029 75$	$r = 0.998 9$
Mg	$A = 0.862 50C + 0.062 96$	$r = 0.997 4$
Mn	$A = 0.159 20C + 0.007 61$	$r = 0.999 5$
Pb	$A = 3.215 60C + 0.053 12$	$r = 0.999 1$
Cd	$A = 0.032 90C + 0.204 40$	$r = 0.999 3$

为了保证试验的精密度, 在试验过程中样品平行做 5 份, 取其平均值, 测得 Cu、Zn、Fe、Ca、Mg、Mn、Cd 的相对标准偏差分别为 1.80%、0.36%、2.80%、0.50%、0.88%、2.30% 和 0.41%。表明该测定方法可以满足用原子吸收光谱法测定梅干菜样品中各金属元素含量的要求。

由表 2 可知, 各测元素的回收率在 96.25%~105.68%, 相对标准偏差小于 4%, 结果可信, 样品中各共存元素的相互

表 2 样品加标回收

Table 2 The added recovery of samples

元素	样品测得值/ $\mu\text{g}/\text{ml}$	加标量/ $\mu\text{g}/\text{ml}$	测得总量/ $\mu\text{g}/\text{ml}$	回收率/%
Element	Measured value of samples	Added amount	Total amount	Recovery
Cu	2.26	10.00	11.92	96.60
Zn	44.47	40.00	85.02	101.38
Fe	168.66	80.00	253.20	105.68
Ca	141.51	150.00	290.73	99.48
Mg	70.27	20.00	90.31	100.20
Mn	57.33	60.00	117.63	100.50
Cd	4.27	4.00	8.29	100.50
Pb	—	4.00	3.85	96.25

作者简介 卓莉(1979-), 女, 四川犍为人, 讲师, 从事环境分析化学方面的研究。

收稿日期 2009-04-03

辨, 确认其和样品中的共存组分达到完全分离。

2.2 样品前处理 香兰素在甲醇水溶液中具有较大的溶解度, 用40%的甲醇提取效果较理想, 而且用40 ml 40%的甲醇40℃超声振荡提取10 min 可让样品中的香兰素完全溶出, 故试验选用40%甲醇40 ml 超声振荡提取10 min。

巧克力中除待测的香兰素外, 还含油脂性物质, 这类物质在该试验的流动相条件下不能完全洗脱下, 在 C_{18} 柱上残留积累, 使色谱系统的反压增大, 并降低柱效, 故样品分析前需作脱脂处理。笔者先用40%甲醇回流提取样品中的香兰素, 提取液用 C_{18} 固相萃取小柱脱脂的方法。用Waters SPE真空提取装置, 每次可同时处理20个样, 小柱活化和样品预分离的流速均为10 ml/min, 小柱用3 ml 甲醇活化, 然后用10 ml 水洗净小柱上的甲醇, 取40%甲醇的样品提取液通过小柱, 这样油脂性物质保留在小柱上, 而香兰素在该流动相条件下在小柱上不保留, 这样可简便快速地达到样品预分离的目的, 用固相萃取脱过脂的样品可直接进样进行色谱分析。

2.3 回归方程、相关系数及检测限 分别配制浓度为100.0、20.0、4.0和0.8 $\mu\text{g/ml}$ 的香兰素标准溶液, 进样后根据不同浓度的峰面积计算出回归方程, 回归方程为: $A = 4.18 \times 10^5 C + 368$ (A 为峰面积; C 为浓度, 单位为 $\mu\text{g/ml}$), 相关系数 $r = 0.9999$ 。根据信噪比 $S/N = 3$ 得方法的检测限为10 ng/ml。

2.4 样品分析结果 巧克力样品按“1.3”样品前处理的方法处理后按选定色谱条件进样分析, 测定时每样准确称取相

同样品2份, 其中一份为基准, 另一份加入已知量的香兰素标样, 在相同条件下平行测定5次, 通过加入标准的测出量除以标准加入量计算回收率, 并用5次平行测定的结果计算相对标准偏差, 结果见表1。

表1 样品分析及结果

Table 1 The analysis and determination results of samples

巧克力样品 Samples of chocolate	测定值// $\mu\text{g/g}$ Measured value	RSD %	标准回收率//% Standard recovery
1	287	0.46	98
2	412	0.52	103
3	185	0.48	99

注: 加入量为200 μg 。

Note: The added amount is 200 μg .

3 结论

该方法采用固相萃取预分离, 快速分离柱高效液相色谱法测定巧克力中的香兰素, 样品前处理方法简便快速, 且香兰素在1.0 min内可达到基线分离, 分析时间比常规色谱柱节约85%以上。该方法简便快速, 结果可靠, 在一定程度上为巧克力中香兰素的快速测定提供了方法。

参考文献

- [1] 姚焕章. 食品添加剂[M]. 北京: 中国物质出版社, 2001.
- [2] 于世林. 高效液相色谱方法及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 85.
- [3] 黄越, 卢忠魁, 卢刚. 反相高效液相色谱法测定巧克力中香兰素[J]. 中国卫生检验杂志, 2002, 12(5): 566.

(上接第9836页)

影响可忽略^[4]。因此, 可用标准曲线法直接进行样品分析。

在选定的仪器工作条件下, 按试验方法测定样品, 经计算, 样品中Cu、Zn、Fe、Ca、Mg、Mn、Pb、Cd含量分别为0.653、10.687、42.152、707.519、17.786、14.330、0.425 $\mu\text{g/kg}$ 。

由测定结果可知, 梅干菜中含有大量的Ca, 微量元素Fe的含量较高, 金属元素含量高低顺序为: $\text{Ca} > \text{Fe} > \text{Mg} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Cd} > \text{Pb}$ 。

Pb、Cd是重金属元素, 摄入过量将导致中毒。Pb中毒可引起铅性贫血及心脏和血管的改变, 引起血液循环障碍等一系列血液系统疾病, 并对神经系统也有损伤; Cd的毒性仅次于Hg, 能引起肾功能障碍, 干扰免疫球蛋白的制造, 从而降低机体的免疫能力^[5-6]。梅干菜中Pb含量未超过国家标准限量2 mg/kg^[7], Cd含量未超过国家标准限量 $\text{Cd} \leq 0.20$ mg/kg(叶菜、芹菜、食用菌类)^[8]。

3 结论

用原子吸收方法测定梅干菜中的微量元素, 该方法的标准曲线相关系数为0.9974~0.9995, 相对标准偏差为0.36%~2.80%, 加标回收率为96.25%~105.68%。测定结果表明, 浙江梅干菜中含有丰富的人体必需的微量元素, 其中Ca、Fe含量较高。Cd的含量未超过国家标准限量, 且Pb未检出, 说明该梅干菜中微量元素的含量完全符合国家安全标准, 可放心食用。

参考文献

- [1] 程存归, 李丹婷, 刘幸海, 等. 杭白菊与野菊花的微量元素比较研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(1): 156-158.
- [2] 牛江梅, 沈乐琴, 郭桂花. 食品中锰、铁、锌、铜原子吸收测定法的多元消解模式研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2003, 13(5): 584-585.
- [3] 方艳玲, 方艳敏, 张波. 高氯酸在样品消解中的应用[J]. 中国热带医学, 2005(9): 67.
- [4] 刘光东, 纪竹生, 肖波. 原子吸收光谱法测定黄姜中的微量元素[J]. 邵阳师范高等专科学校学报, 2003(6): 26-27.
- [5] 汪群慧, 王雨泽, 姚杰. 环境化学[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1979: 245-249.
- [6] 冯德福. 镉污染与防治[J]. 沈阳化工, 2000, 29(1): 44-45.
- [7] 天津市质量技术监督局, 北京市质量技术监督局, 河北省质量技术监督局, 等. GB18406.1-2001. 农产品安全质量-无公害蔬菜安全要求[S]. 北京: 中国标准出版社, 2001.
- [8] 张莉, 刘玲. 贵阳市售蔬菜重金属含量状况的分析与评价[J]. 贵州农业科学, 2006, 34(S1): 59-60.
- [9] GAO S Y. Determination of the trace element contents in plants using atomic absorption spectrophotometer[J]. Agricultural Science & Technology, 2008, 9(2): 6-9.
- [10] 廖宜湘, 刘临. 原子吸收光谱法测定椿树中微量元素[J]. 微量元素与健康研究, 2008, 25(5): 35-36.
- [11] LI Y W, WANG X M, WEI Z H, et al. Determination on heavy metals content of *Achyranthes bidentata* Blume, through inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)[J]. Agricultural Science & Technology, 2008, 9(5): 145-149.
- [12] 袁琳, 刘临. 原子吸收分光光度法测定车前草中微量元素[J]. 微量元素与健康研究, 2008, 25(5): 20-21.
- [13] YU B. Determination of trace amounts of gold in soil sample using plastic foam enrichment-ICP-MS method[J]. Agricultural Science & Technology, 2008, 9(4): 149-152.