

## 松花粉中 16 种常量和微量元素的 TXRF 对比分析

陈伟<sup>1,2</sup>, 韩晓锋<sup>1</sup>, 吕建刚<sup>1</sup>, 刘伟伟<sup>3</sup>, 田宇絃<sup>1</sup>, 邬旭然<sup>1\*</sup>

1. 烟台大学化学化工学院, 山东 烟台 264005
2. 烟台经济技术开发区疾病预防控制中心, 山东 烟台 264006
3. 烟台新时代健康产业有限公司, 山东 烟台 264006

**摘要** 采用微波消解前处理, 全反射 X 射线荧光分析法(TXRF)同时测定松花粉中 16 种元素, 并对马尾松、云南松、油松、黑松、赤松等五种松花粉中 16 种元素含量进行了测定与比较。结果表明: 五种松花粉中都含有这 16 种元素; Ca, Ti, Mn, Zn 和 Rb 等五种元素平均含量在不同树种间均存在极显著性差异( $p \leq 0.01$ ); K, V, Fe, Co, Cu 和 Sr 等六种元素平均含量在不同树种间均存在显著性差异( $p \leq 0.05$ ); Cr, Ni, As, Pb 和 Se 等五种元素平均含量在不同树种间不存在显著性差异( $p > 0.05$ ); 研究还表明松花粉具有温性或偏寒凉性药的元素谱征。研究结果可以初步断定, 松花粉中这 16 种元素的含量和树种有关, 和生长环境、地域等密切相关。

**关键词** 松花粉; 元素分析; 微波消解; 全反射 X 射线荧光分析法(TXRF)

**中图分类号:** O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2012)08-2250-04

### 引言

松花粉是高效功能型保健食品, 它可以全面调理人体各个系统, 对人类健康极为有益。1990 年以来王开发等对我国常见的花粉营养成分进行了全面而系统的研究<sup>[1]</sup>, 其中包含关于花粉中矿物元素的研究<sup>[2,3]</sup>, 获得了宝贵的数据, 但对不同树种松花粉中多种矿物元素及含量测定的研究不多, 另外, 中药材的寒凉温热四性与其所含的微量元素种类和含量密切相关<sup>[4-7]</sup>。为了探讨松花粉中矿物元素含量的异同, 采用微波消解-全反射 X 射线荧光分析法(TXRF, 方法学研究另文进行讨论)对不同树种松花粉样品中 K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Pb, Se, Rb 和 Sr 等 16 种元素的含量进行测定, 数据经过 SPSS 软件统计分析, 所得结论对松花粉的中药配伍、质量控制以及选择松花粉中某类元素作为功效因子提供了可靠的依据。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器和试剂

TXRF8 型全反射 X 射线荧光分析仪(北京普析通用仪

器有限责任公司, 课题组参照文献[8, 9], 用 X-123 硅漂移探测器对其进行升级); TXRF 仪器工作参数为: 负高压 40 keV, 瞬间电流 40 mA, 测试时间 600 s, QXAS X 荧光光谱分析软件<sup>[10]</sup>, 采用内标法计算单一元素的含量。MARS2010 微波消解系统(美国 CEM 公司); ECH-II 微机控温加热板(上海新仪微波化学科技有限公司); K 等单元素标准溶液(国家钢铁材料测试中心); 花粉成分分析标准物质(GBW10026, 简称花粉标准物质, 国家标准物质研究中心); 松花粉(烟台新时代健康产业有限公司提供); 高纯硝酸和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(德国 Merck); 所有器皿均经 1+1 的硝酸浸泡过夜后清洗。实验用水为超纯水(美国密理博公司, Q-POD Element 精制器制得)。

#### 1.2 方法

称取 0.3 g 松花粉于微波消解罐中, 加入 8 mL 硝酸, 浸泡过夜后, 加入 0.5 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 按照 100 °C (3 min)  $\xrightarrow{5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$  180 °C (50 min) 程序进行消解, 再加入 0.5 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 在微机控温加热板上浓缩, 定容至 5 mL, 经稀释后, 加入 100  $\mu\text{L}$  10 mg · L<sup>-1</sup> 的 Ga 内标溶液, 然后取一定量的样品置于样品托上烘干后, 按照预定仪器条件进行测定。

#### 1.3 统计方法

各种松花粉中相同元素间的数据采用 SPSS 18.0(试用

收稿日期: 2012-02-29, 修订日期: 2012-05-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(21045005)资助

作者简介: 陈伟, 1978 年生, 烟台大学化学化工学院硕士研究生

\* 通讯联系人 e-mail: ytdxwxr@126.com

e-mail: chenwei400@126.com

版)ANOVA 邓肯氏(Duncan's)进行差异分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 元素的检出限

参照文献[11, 12]推荐的方法和公式,在选定的仪器条件下对花粉标准物质(GBW10026)进行测定,分别计算微波消解-TXRF 法测定花粉标准物质的仪器检出限(LLD)和方

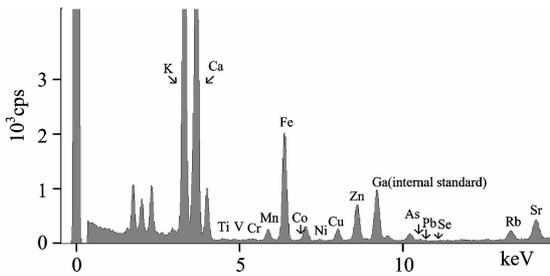


Fig. 1 TXRF spectrum of the certified reference material (GBW10026) with microwave digestion

法检出限(LDM),结果见表 1,花粉标准物质 TXRF 谱图见图 1。

Table 1 LLD and LDM of TXRF method (n=11, internal standard method)

元素	检出限 / (mg · L <sup>-1</sup> )	定量下限 / (mg · kg <sup>-1</sup> )	元素	检出限 / (mg · L <sup>-1</sup> )	定量下限 / (mg · kg <sup>-1</sup> )
K	0.043	0.143	Ni	0.002	0.007
Ca	0.027	0.090	Cu	0.002	0.007
Ti	0.009	0.030	Zn	0.002	0.007
V	0.011	0.037	As	0.001	0.003
Cr	0.006	0.020	Pb	0.002	0.007
Mn	0.005	0.017	Se	0.001	0.003
Fe	0.004	0.013	Rb	0.002	0.007
Co	0.002	0.007	Sr	0.002	0.007

### 2.2 不同树种松花粉中 16 种元素平均含量比较

取马尾松、云南松、油松、黑松、赤松等五种不同树种的松花粉,依照方法 1.2 进行测定,结果见表 2。

Table 2 Contant of 16 elements in the different pine pollen (mg · kg<sup>-1</sup>, n=3)

元素	赤松	黑松	云南松	马尾松	油松	平均值
K	5 284 ± 479 <sup>c</sup>	7 676 ± 305 <sup>a</sup>	6 672 ± 951 <sup>b</sup>	6 901 ± 157 <sup>ab</sup>	7 080 ± 290 <sup>ab</sup>	6 723 ± 930
Ca	749.4 ± 33.8 <sup>A</sup>	478.1 ± 71.0 <sup>C</sup>	612.5 ± 28.1 <sup>B</sup>	705.9 ± 12.3 <sup>A</sup>	491.3 ± 10.5 <sup>C</sup>	607.4 ± 117.9
Ti	52.9 ± 2.4 <sup>A</sup>	42.8 ± 1.6 <sup>B</sup>	51.3 ± 1.8 <sup>A</sup>	42.9 ± 2.4 <sup>B</sup>	32.6 ± 1.8 <sup>C</sup>	44.5 ± 7.7
V	0.32 ± 0.02 <sup>c</sup>	0.28 ± 0.02 <sup>c</sup>	0.39 ± 0.02 <sup>b</sup>	0.43 ± 0.02 <sup>ab</sup>	0.44 ± 0.03 <sup>a</sup>	0.37 ± 0.07
Cr	0.37 ± 0.01 <sup>b</sup>	0.38 ± 0.02 <sup>b</sup>	0.47 ± 0.08 <sup>a</sup>	0.43 ± 0.04 <sup>b</sup>	0.45 ± 0.08 <sup>b</sup>	0.42 ± 0.06
Mn	67.6 ± 0.1 <sup>B</sup>	101.4 ± 9.0 <sup>A</sup>	103.2 ± 9.3 <sup>A</sup>	108.4 ± 4.2 <sup>A</sup>	49.0 ± 1.7 <sup>C</sup>	85.9 ± 24.8
Fe	302.8 ± 3.5 <sup>a</sup>	210.8 ± 16.9 <sup>c</sup>	221.2 ± 12.5 <sup>bc</sup>	254.8 ± 11.5 <sup>b</sup>	282.6 ± 43.2 <sup>b</sup>	254.4 ± 40.8
Co	0.47 ± 0.03 <sup>b</sup>	0.39 ± 0.02 <sup>c</sup>	0.62 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.43 ± 0.07 <sup>bc</sup>	0.52 ± 0.04 <sup>b</sup>	0.49 ± 0.14
Ni	1.02 ± 0.18 <sup>b</sup>	1.13 ± 0.08 <sup>b</sup>	1.66 ± 0.03 <sup>a</sup>	1.85 ± 0.13 <sup>a</sup>	1.16 ± 0.05 <sup>b</sup>	1.36 ± 0.35
Cu	3.39 ± 0.09 <sup>ab</sup>	3.98 ± 0.53 <sup>a</sup>	2.53 ± 0.17 <sup>c</sup>	3.25 ± 0.52 <sup>b</sup>	3.15 ± 0.08 <sup>bc</sup>	3.26 ± 0.56
Zn	22.3 ± 1.4 <sup>AB</sup>	25.8 ± 2.0 <sup>A</sup>	15.1 ± 1.2 <sup>C</sup>	16.4 ± 1.1 <sup>C</sup>	21.8 ± 0.9 <sup>B</sup>	20.3 ± 4.3
As	0.18 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.11 ± 0.01 <sup>b</sup>	0.16 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.17 ± 0.02 <sup>a</sup>	0.10 ± 0.01 <sup>b</sup>	0.14 ± 0.04
Pb	0.48 ± 0.20 <sup>b</sup>	0.49 ± 0.03 <sup>b</sup>	0.78 ± 0.20 <sup>a</sup>	0.32 ± 0.09 <sup>b</sup>	0.77 ± 0.11 <sup>a</sup>	0.57 ± 0.22
Se	0.10 ± 0.03 <sup>a</sup>	0.08 ± 0.01 <sup>ab</sup>	0.07 ± 0.01 <sup>ab</sup>	0.09 ± 0 <sup>a</sup>	0.06 ± 0.01 <sup>b</sup>	0.08 ± 0.02
Rb	8.95 ± 0.10 <sup>B</sup>	9.28 ± 0.18 <sup>B</sup>	9.26 ± 0.41 <sup>B</sup>	3.82 ± 0.14 <sup>C</sup>	12.89 ± 0.22 <sup>A</sup>	8.84 ± 3.01
Sr	2.77 ± 0.14 <sup>b</sup>	2.75 ± 0.12 <sup>b</sup>	4.10 ± 0.20 <sup>a</sup>	1.63 ± 0.13 <sup>c</sup>	2.69 ± 0.12 <sup>b</sup>	2.79 ± 0.82

注: abc 代表  $p < 0.05$ ; ABC 代表  $p < 0.01$ ; 同行数据肩标相同字母表示平均值之间差异性不显著

从表 2 可以看出,各树种松花粉中 K 含量均为最高,与文献[13]报道一致,K 元素平均含量在这五种树种间存在显著性差异( $p < 0.05$ )。K 元素与贮藏器官有着密切的关系,这有利于松花粉中营养物质的积累,且 K 元素平均含量明显高于文献[14]报道的 Na 元素平均含量,这有利于人体内多余 Na 的排出。五种松花粉中普遍含有较高的 Rb,国内外也曾有[15]报道过花粉中铷的含量,结果均与文献[16]报道的抗癌类中草药中 Rb 的含量相当,铷除了具有和钾一样的活性外,还具有调节情感和行为的功

能,对治疗抑郁症、抗癌、保护心血管系统等也有很好的效果,但未见有关于松花粉中铷应用研究的报道。

和 491.3 mg · kg<sup>-1</sup> ( $p < 0.01$ )。

从表 2 可以看出,所测松花粉中 V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se, Rb 和 Sr 等 11 种人体必需的微量元素,除 V, Cr, Ni 和 Se 以外其他七种元素的平均含量在赤松、黑松、云南松、马尾松和油松五种树种间均存在显著性差异( $p < 0.05$ )。赤松松花粉中 Fe 元素的含量显著高于黑松松花粉;黑松、云南松和马尾松松花粉中 Mn 元素平均含量,均极显著高于油松松花粉;黑松松花粉中 Zn 元素平均含量,极显著高于云南松和马尾松松花粉;黑松松花粉中 Cu 元素含量,显著高于云南松松花粉;云南松松花粉中 Sr 元素平均含量显著高于马尾松松花粉。

五种松花粉中 Zn、Cu 元素平均含量均呈 Zn 高 Cu 低的现象,这与癌症患者血清中 Zn 低 Cu 高的现象相反,因此松

花粉有利于调节体内的铜锌平衡,可能起到抗癌的作用。五种松花粉中 Fe 的平均含量都大于 Mn 的平均含量,这说明松花粉具有温性或偏寒凉性药的元素谱征<sup>[15]</sup>,关于不同树种、不同产地松花粉之间的温热性差异将在以后的工作中进一步讨论。

从表 2 还可以看出,所测松花粉中 Ti, As 和 Pb 等其他常见元素平均含量由高到低依次是 Ti>Pb>As。云南松和油松松花粉中 Pb 元素平均含量均高于  $0.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,这可能地域、生长环境等密切相关。

### 3 结 论

利用微波消解前处理,全反射 X 射线荧光分析法同时测定了松花粉中 16 种元素,该方法快速、有效。不同树种松花粉中均含有 K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Pb, Se, Rb 和 Sr 等 16 种元素; Ca, Ti, Mn, Zn 和 Rb

等五种元素平均含量在不同树种间均存在极显著性差异( $p \leq 0.01$ ); K, V, Fe, Co, Cu 和 Sr 等六种元素平均含量在不同树种间均存在显著性差异( $p \leq 0.05$ ); Cr, Ni, As, Pb 和 Se 等五种元素平均含量在不同树种间不存在显著性差异( $p > 0.05$ )。五种松花粉中 Zn 和 Cu 元素平均含量比值呈 Zn 高 Cu 低,有利于调节体内的铜锌平衡,可能起到抗癌的作用。五种松花粉 Fe 的平均含量都大于 Mn 的平均含量,都具有温性或偏寒凉性药的元素谱征。从本研究结果可以初步断定,松花粉中这些元素的含量,除和树种有关以外,和生长环境、地域等密切相关。研究结果为质量控制和选择合适树种的松花粉作为保健食品原料提供了可靠的依据。

**致谢:**感谢北京普析通用仪器有限责任公司郑清林、吴英良、付献等大力协助和中国医学科学院药用植物研究所陈君研究员、徐常青副研究员、刘赛博士的热情支持。烟台大学 2011 届应化专业毕业生田宁宁参与了部分工作,在此表示感谢。

### References

- [1] ZHI Chong-yuan, WANG Kai-fa(支崇远, 王开发). Chinese Journal of Natural Medicine(中国自然医学杂志), 2004, 6(2): 81.
- [2] LIU Jian-xiang, LI Ying, LIU Qiu-ping, et al(刘建祥, 李 英, 刘秋萍, 等). Science and Technology of Food Industry(食品工业科技), 2008, 29(10): 266.
- [3] Pepponi G, Lazzeri P, Coghe N, et al. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2004, 59(8): 1205.
- [4] GUAN Jing-huan, JIANG Bao-lin(管竞环, 江宝林). Chinese Medical Journal(中国医药学报), 1990, 5(5): 40.
- [5] QI Jun-sheng, XU Hui-bi(祁俊生, 徐辉碧). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 1998, 26(11): 1309.
- [6] ZHAO Ke-xin, WANG Shu-hui(赵可新, 王淑惠). Primary Journal of Chinese Materia Medica(基层中药杂志), 1996, 10(3): 27.
- [7] QIN Jun-fa, CHEN Pan-hua(秦俊法, 陈磐华). Guangdong Trace Elements Science(广东微量元素科学), 2010, 17(11): 1.
- [8] NING Fang-min, WU Xu-ran, TIAN Yu-hong, et al(宁方敏, 邬旭然, 田宇纭, 等). Journal of Yantai University(Natural Science and Engineering Edition)(烟台大学学报·自然科学与工程版), 2011, 24(2): 136.
- [9] NING Fang-min, XU Jian-yuan, TAN Ji-lian, et al(宁方敏, 徐建元, 谭继廉, 等). Nuclear Electronics & Detection Technology(核电子学与探测技术), 2010, 30(12): 1637.
- [10] MA Guo-li, LI Yu-jie, TIAN Yu-hong, et al(马国立, 李宇杰, 田宇纭, 等). Nuclear Techniques(核技术), 2005, 28(1): 73.
- [11] JI Ang, ZHUO Shang-jun, LI Guo-hui(吉 昂, 卓尚军, 李国会). Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry(能量色散 X 射线荧光光谱). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 2011. 257.
- [12] LIANG Guo-li, DENG Sai-wen, WU Xiao-jun, et al(梁国立, 邓赛文, 吴晓军, 等). Rock and Mineral Analysis(岩矿测试), 2003, 22(4): 291.
- [13] CHEN Xi-gen(陈希根). Food Science(食品科学), 1995, 16(6): 24.
- [14] ZHANG Wen-chun, YANG Hong-fan(张文春, 杨宏藩). Shaanxi Forest Science and Technology(陕西林业科技), 1997, (3): 7.
- [15] Kump P, Neemer M. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 1996, 51(5): 499.
- [16] XU Chang-qing, LIU Sai, CHEN Jun, et al(徐常青, 刘 赛, 陈 君, 等). The First "Chinese Honeysuckle Flower Festival" and Honeysuckle & Summit Forum. Linyi Shandong(首届"中国金银花节"暨金银花高峰论坛, 山东临沂). 2011.

## Determination of 16 Elements in the Different Pine Pollen by TXRF

CHEN Wei<sup>1, 2</sup>, HAN Xiao-feng<sup>1</sup>, LÜ Jian-gang<sup>1</sup>, LIU Wei-wei<sup>3</sup>, TIAN Yu-hong<sup>1</sup>, WU Xu-ran<sup>1\*</sup>

1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Yantai University, Yantai 264005, China

2. Yantai Economy Technology Development Zone Center for Disease Control & Prevention, Yantai 264006, China

3. Yantai New Era Health Industry Co., Ltd., Yantai 264006, China

**Abstract** After microwave digestion, 16 elements in pine pollen were simultaneously determined by TXRF. The results show that all the 16 elements were found in all pine pollens. There was a significant difference in the average content of the element such as Ca, Ti, Mn, Zn and Rb between different groups of pine pollen ( $P \leq 0.01$ ). There was a difference in the average content of the element such as K, V, Fe, Co, Cu and Sr between them ( $P \leq 0.05$ ). And there was no difference in the average content of the element such as Cr, Ni, As, Pb and Se between them. The results also show that pine pollen has the spectral characteristics of warm property or cold property drug. They were closely related to the tree species and the growth environment or the growth area.

**Keywords** Pine pollen; Element analysis; Microwave digestion; TXRF

(Received Feb. 29, 2012; accepted May 16, 2012)

\* Corresponding author