

面包果中微量元素的质谱分析

刘宏伟¹, 谢华林^{2,*}

(1. 湖南工学院材料与化学工程学院, 湖南衡阳 421002;

2. 长江师范学院化学化工学院, 重庆 408100)

摘要: 采用 $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ 混合酸微波消解制样, 用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法同时测定面包果中 Na、Mg、P、Ca、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Pb 共 14 种微量元素的含量。详细地研究了样品的前处理条件和质谱干扰, 选用 Rh 为内标元素校正基体效应和信号漂移, 该方法对 14 种待测元素的检出限为 $0.006 \sim 0.251 \mu\text{g/L}$, 加标回收率在 $90.60\% \sim 109.20\%$ 之间, 相对标准偏差(RSD)均小于 3.82% , 结果准确可靠。该法可为面包果中微量元素的快速检测提供科学依据。

关键词: 面包果, 微波消解, 电感耦合等离子体-质谱法, 微量元素

Determination of trace elements in breadfruit by ICP-MS

LIU Hong-wei¹, XIE Hua-lin^{2,*}

(1. College of Material and Chemical Engineering, Hunan Institute of Technology, Hengyang 421002, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Yangtze Normal University, Chongqing 408100, China)

Abstract: Samples of breadfruit were digested by microwave digestion, and trace elements amounts of Na, Mg, P, Ca, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se and Pb in sample solutions were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Sample preparation was achieved by digestion with $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ in a closed-vessel microwave system. The pretreatment of sample and the mass spectrometry interferences were studied. Rh as internal standard element was used to compensate matrix effect and signal drift. Under the optimal conditions, the detection limits of the 14 elements were in the range of $0.006 \sim 0.251 \mu\text{g/L}$. The recovery was $90.60\% \sim 109.20\%$ by adding standard recovery experiment, and the relative standard deviation (RSD) was less than 3.82% for all the elements. This method was simple, sensitive and precise, which could satisfy the sample examination request and provide scientific rationale for determining trace elements of breadfruit.

Key words: breadfruit; microwave digestion; inductively coupled plasma mass spectrometry; trace elements

中图分类号: TS207.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2013)17-0310-04

面包果是热带多年生常绿面包树果实, 是介于水果和木本粮食之间的一种食品, 果肉及种子中淀粉含量高, 并富含蛋白质、碳水化合物、矿物质、维生素及丰富的膳食纤维^[1]。近年来, 在绿色食品和无公害作物的呼声下, 食品的食用安全性与营养特性已成为人们关注的热点。然而, 随着工业的不断发展, 环境污染的加剧, 导致食品中重金属和微量元素含量超标, 并被人体所食用, 危害人类的健康。面包果中微量元素的种类和含量受其种植地域的土壤状况、气候、环境等因素的影响较大, 研究面包果中微量元素的含量一方面可以确定其营养价值水平, 另一方面也可以通过微量元素的分布状况来初步推断其来源, 目前, 有关面包果中微量元素的相关研究已

有报道^[1], 但相关分析方法的研究尚未见报道。多种微量元素的快速分析主要采用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法和电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法^[2-6], 其中 ICP-MS 法比 ICP-OES 法具有更高的灵敏度和高更低的检出限, 并且谱线简单, 广泛应用于食品分析与检验^[7-11]。本文首先利用密闭消解和微波加热对样品进行前处理, 有效地防止了面包果中易挥发性待测元素的损失, 然后采用 ICP-MS 法测定了面包果中 Na、Mg、P、Ca、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Pb 等 14 种微量元素, 对于综合利用面包果的食用价值、正确认识面包果中微量元素的组成分布及其生物效应均具有十分重要的意义。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

Na、Mg、P、Ca、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Pb、Rh 单元素标准溶液 国家标准物质研究中心; 质量分数分别为 68% 的 HNO_3 和 30% 的 H_2O_2 均为优级纯, 上海久亿化学试剂厂; 实验用水 超纯水

收稿日期: 2013-02-20 * 通讯联系人

作者简介: 刘宏伟(1969-), 男, 硕士, 高级实验师, 主要从事食品分析方法的研究。

基金项目: 湖南省自然科学基金项目(13JJ3123); 湖南省重点学科建设项目。

(电阻率 $\geq 18.2\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$)。

7500c 电感耦合等离子体质谱仪 美国 Agilent 公司; Milli-Q 超纯水机 美国 Millipore 公司; CEM MARS X 高通量密闭微波消解系统 美国培安公司。

1.2 实验方法

1.2.1 样品处理 准确称面包果果肉 0.5000g 于微波消解罐内, 加入质量分数为 68% 的 HNO_3 5mL 和质量分数为 30% 的 H_2O_2 2mL, 放置 15~20min 后放入消解炉内进行消解, 微波消解采用升温控制模式, 微波消解程序见表 1, 消解结束后用超纯水转移至 50mL 容量瓶中, 同时做空白溶液。所有待测样品溶液、标准溶液和空白溶液均通过双蠕动泵管进样系统在线加入 $50\mu\text{g/L}$ 的 Rh 内标溶液。

表 1 微波消解工作条件

Table 1 Working conditions for microwave digestion of breadfruit sample

步骤	功率 (W)	爬升时间 (min)	压力 (kPa)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	保持时间 (min)
1	600	10	1137.675	150	2
2	600	10	1344.525	190	5

1.2.2 同位素的选择 待测元素同位素的选择按丰度大、干扰小、灵敏度高的原则, 确定本实验各待测元素的同位素及其丰度为: ^{23}Na (100%)、 ^{24}Mg (78.99%)、 ^{31}P (100%)、 ^{40}Ca (96.94%)、 ^{52}Cr (83.79%)、 ^{55}Mn (100%)、 ^{56}Fe (91.75%)、 ^{59}Co (100%)、 ^{60}Ni (26.10%)、 ^{63}Cu (69.17%)、 ^{64}Zn (48.63%)、 ^{75}As (100%)、 ^{78}Se (23.77%)、 ^{208}Pb (52.4%)。

1.2.3 仪器的工作条件 仪器的调谐主要指灵敏度、稳定性、氧化物等干扰水平, 调节仪器的优化工作参数为: 功率 1350W, 冷却气流量 15.0L/min, 雾化气流速 0.65L/min, H_2 流量 4.0mL/min, He 流量 5.0mL/min, 样品提升量 0.1mL/min, 采样深度 7.5mm, 软提取模式。稀释待测样品溶液至测定范围, 分别对待测样品溶液、标准溶液和空白溶液依次进行测定。

2 结果与讨论

2.1 样品处理条件

面包果主要基质为淀粉、蛋白质、碳水化合物和膳食纤维, 经过反复实验表明, 样品的取样量为 0.5000g, 加入质量分数为 68% 的 HNO_3 5mL 和质量分数为 30% 的 H_2O_2 2mL, 浸泡 15~20min 后, 按表 1 所设微波消解程序在 30min 内即可消解完全, 样品消解液清澈透明, 样品处理过程具有消解速度快、容易操作控制、污染小等特点。

2.2 干扰影响及校正

面包果中矿物质元素含量丰富, 基体组成复杂, 在 ICP-MS 分析过程中易形成质谱干扰, 这些干扰的影响程度大小不一。本实验采用 ORS 技术, 考察了 Normal、He 碰撞和 H_2 反应三种质谱工作模式对待测元素分析信号强度的影响, 除待测元素 Mg 和 Pb 所受轻微质谱干扰可以忽略外, 其余所有待测元素均

存在不容忽视的质谱干扰, Mg 和 Pb 采用 Normal 模式, Na、Ca、Cr、Fe、Se 等 5 个待测元素选择 H_2 反应工作模式, P、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As 元素则选择 He 碰撞工作模式; 而高浓度基体成分(元素)对待测元素的离子流造成抑制现象的基体效应主要取决于基体元素的绝对量而非基体元素与待测元素的相对比例, 面包果中主要成分为有机化合物, 无机矿物质元素的含量较低, 基体成分对待测元素所产生的基体效应较小, 本文采用内标法对基体效应进行补偿校正, 由于 Rh 元素在面包果中含量极低, 电离能较适中, 具有一定的通用性, 故本实验选择加入 $50\mu\text{g/L}$ Rh 元素作为内标, 并结合使用高效的屏蔽炬技术, 较好地校正了基体效应。

2.3 检出限和测定下限

以样品空白溶液重复测定 11 次, 计算标准偏差, 取 3 倍标准偏差所对应的浓度为各待测元素的检出限; 用样品空白溶液重复测定 11 次的标准偏差的 10 倍所对应的浓度为各待测元素的测定下限, 结果见表 2。各待测元素的检出限为: $0.006\sim 0.251\mu\text{g/L}$, 测定下限为: $0.020\sim 0.828\mu\text{g/L}$ 。

表 2 检出限和方法的测定下限

Table 2 Detection limit of the instrument and determination minimum limit of the method

元素	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	元素	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下限 ($\mu\text{g/L}$)
Na	0.028	0.092	Co	0.006	0.020
Mg	0.009	0.030	Ni	0.014	0.046
P	0.251	0.828	Cu	0.012	0.040
Ca	0.206	0.680	Zn	0.197	0.657
Cr	0.020	0.066	As	0.021	0.070
Mn	0.075	0.225	Se	0.035	0.117
Fe	0.232	0.766	Pb	0.018	0.060

2.4 方法准确度

为检验本方法的准确度, 在面包果样品中加入一定浓度的 Na、Mg、P、Ca、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Pb 标准溶液, 采用微波消解处理后, 在优化的实验条件下对样品重复测定 11 次, 分析结果见表 3, 所有待测元素的加标回收率在 90.60%~109.20% 之间, 相对标准偏差不超过 3.81%, 表明方法具有良好的准确度和精密性。

2.5 样品分析

应用上述方法分析来自不同产地的 8 个面包果样品, 从表 4 可以看出, 面包果中含有多种微量元素, 并具有较大差异性, 面包果中磷的含量较高, 平均值为 $713.43\mu\text{g/g}$, 但样品 1 中磷的含量较低; 面包果中镁和钙元素的含量相当, 仅次于磷的含量, 平均值分别为 508.93 和 $459.76\mu\text{g/g}$, 8 个样品中两种元素的分布差异不明显; 面包果中钠的平均含量为 $206.07\mu\text{g/g}$, 其中样品 2 中钠含量较低; 面包果中重金属元素 Ni 平均含量为 $0.45\mu\text{g/g}$, 而国内食品中重金属 Ni 的限量仅见《氢化植物油及氢化植物油为主的产品》的限量标准为 $1.0\mu\text{g/g}$ (GB2762-2012), 面

表3 加标回收率和精密度

Table 3 Recovery of standard addition and precision

元素	加标值 ($\mu\text{g/g}$)	测定值 ($\mu\text{g/g}$)	回收率 (%)	RSD (%)	元素	加标值 ($\mu\text{g/g}$)	测定值 ($\mu\text{g/g}$)	回收率 (%)	RSD (%)
Na	500.00	493.22	98.64	3.81	Co	5.00	4.73	94.60	1.59
Mg	500.00	531.43	106.29	1.76	Ni	5.00	4.81	96.20	2.36
P	500.00	484.69	96.94	2.45	Cu	5.00	5.46	109.20	2.03
Ca	500.00	497.52	99.50	1.86	Zn	5.00	5.17	103.40	1.35
Cr	5.00	4.79	95.80	2.26	As	5.00	4.61	92.20	2.20
Mn	5.00	5.28	105.60	1.35	Se	5.00	4.53	90.60	2.36
Fe	5.00	5.34	106.80	2.72	Pb	5.00	5.16	103.20	1.82

表4 样品分析结果($\mu\text{g/g}$)Table 4 Analytical results of samples($\mu\text{g/g}$)

元素	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6	样品 7	样品 8
Na	316.28	51.73	265.21	133.45	186.23	271.95	231.64	192.06
Mg	489.70	582.62	462.13	521.91	510.85	469.32	551.68	483.53
P	286.39	472.08	1215.76	1043.22	795.26	436.72	525.38	932.63
Ca	562.32	348.81	479.05	391.60	382.73	423.50	601.97	488.12
Cr	0.073	ND	ND	0.29	ND	0.34	0.085	0.092
Mn	3.25	5.71	4.61	3.83	5.12	4.67	3.49	5.73
Fe	29.21	15.32	22.06	17.96	38.36	19.05	32.10	26.39
Co	ND	0.003	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Ni	0.92	0.61	0.45	0.26	0.073	0.35	0.52	0.38
Cu	1.43	2.28	1.89	3.04	2.51	1.72	3.34	1.99
Zn	4.81	3.46	8.13	5.67	3.79	5.11	7.06	5.32
As	0.028	ND	0.011	0.009	0.063	0.041	0.023	0.015
Se	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Pb	0.041	0.073	0.012	0.034	0.13	0.084	0.058	0.039

注：“ND”：小于该元素的检出限。

包果中其它重金属元素的含量远低于我国食品国标限量规定标准,食用安全。

3 结论

本实验应用微波消解-ICP-MS法测定了面包果中Na、Mg、P、Ca、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Pb等14种微量元素。实验结果表明,所有待测元素的加标回收率在90.60%~109.20%之间,11次测定的RSD均不超过3.81%,测定结果准确度高,精密度好。不同产地的8个面包果样品的分析数据显示,面包果中含有丰富的磷、钙、镁、钠等微量营养元素,重金属元素含量很低,不同产地面包果中微量元素的含量差异较大,具有明显的地域性。

参考文献

- [1]符红梅,谭乐和.面包果的应用价值及开发利用前景[J].中国南方果树,2008,37(4):43-44.
- [2]Lante A, Lomolino G, Cagnin M, *et al.* Content and characterisation of minerals in milk and in Crescenza and Squacquerone Italian fresh cheeses by ICP-OES[J]. Food Control, 2006, 17(3):229-233.
- [3]Mesko M F, Mello P A, Bizzi C A, *et al.* Iodine determination in food by inductively coupled plasma mass spectrometry after

digestion by microwave-induced combustion[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2010, 398(2):1125-1131.

[4]Suleiman J S, Hu B, Peng H, *et al.* Separation/preconcentration of trace amounts of Cr, Cu and Pb in environmental samples by magnetic solid-phase extraction with Bismuthiol-II-immobilized magnetic nanoparticles and their determination by ICP-OES[J]. Talanta, 2009, 77(5):1579-1583.

[5]生吉萍,刘灿,申琳. ICP-OES法分析桑椹果实成熟过程中14种矿物元素含量的变化[J].光谱学与光谱分析, 2009, 29(9):2574-2576.

[6]Kohlmeyer U, Jantzen E, Kuballa J, *et al.* Benefits of high resolution IC-ICP-MS for the routine analysis of inorganic and organic arsenic species in food products of marine and terrestrial origin[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2003, 377(1):6-13.

[7]Nardi E P, Evangelista F S, Tormen L, *et al.* The use of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) for the determination of toxic and essential elements in different types of food samples[J]. Food Chemistry, 2009, 112(3):727-732.

[8]Herwig N, Stephan K, Panne U, *et al.* Multi-element screening in milk and feed by SF-ICP-MS[J]. Food Chemistry, 2011, 124

顶空固相微萃取-气质联用法 测定鳊鱼肌肉中的挥发性风味成分

胡静¹, 张凤桦^{2,3}, 刘耀敏², 王公应^{1,*}

(1. 中国科学院成都有机化学研究所, 四川成都 610041;

2. 通威股份有限公司, 四川成都 610041;

3. 上海海洋大学食品学院, 上海 201306)

摘要: 采用顶空固相微萃取法 (HS-SPME)-气相色谱质谱联用法 (GC-MS) 分离鉴定了鳊鱼肌肉的挥发性风味物质。试验筛选了固相微萃取纤维头, 优化了顶空固相微萃取的操作条件; 用 75 μ m 碳分子筛/聚二甲基硅氧烷 (CAR-PDMS) 纤维头, 于 80 $^{\circ}$ C 下鳊鱼肌肉样品顶空吸附 40min, 250 $^{\circ}$ C 下解析 5min, 采用 GC-MS 对解析物进行分离鉴定。结果表明, 鳊鱼肌肉共鉴别出 37 种挥发性成分, 其中含量较高的是醛、醇、酮类化合物, 根据分析出的挥发性成分的风味特征可知对鳊鱼肌肉挥发性风味贡献较大的物质有己醛、庚醛、壬醛、1-辛烯-3-醇、2,5-辛二酮等。

关键词: 顶空-固相微萃取, 气相色谱-质谱, 挥发性成分, 鳊鱼

Determination of volatile flavor components of *Siniperca chuatsi* (Basilewsky) meat by head space solid phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry

HU Jing¹, ZHANG Feng-ping^{2,3}, LIU Yao-min², WANG Gong-ying^{1,*}

(1. Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China;

2. Tongwei Co., Ltd., Chengdu 610041, China;

3. College of Food Science and Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai, 201306, China)

Abstract: The volatile flavor composition of *Siniperca chuatsi* (Basilewsky) meat was analyzed by headspace solid phase micro-extraction (HS-SPME) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Volatile flavor compounds of *Siniperca chuatsi* (Basilewsky) meat were isolated and identified successfully by capillary gas chromatography-mass spectrometry. A 75 μ m Carboxen-poly (dimethylsiloxane) (CAR-PDMS) fibre was selected to be the optimum fiber between two fibers. The Optimized adsorption time was 40min at 80 $^{\circ}$ C, and desorption time was 5min at 250 $^{\circ}$ C. 37 volatile compounds were detected from *Siniperca chuatsi* (Basilewsky) meat. Alcohol and ketone were the major flavor compounds of *Siniperca chuatsi* (Basilewsky) meat, and hexanal, heptanal, nonanal, hexadecanal, 1-octen-3-ol etc and 2,5-Octanedione made a greater contribution to the odor characteristics of *Siniperca chuatsi* (Basilewsky) meat.

Key words: headspace solid phase micro-extraction (HS-SPME); gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); volatile flavor compounds; *Siniperca chuatsi* (Basilewsky)

中图分类号: TS201.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2013)17-0313-04

鳊鱼, 又称鳊鱼、鳌花鱼, 是鲈形目中的淡水底

栖凶猛鱼类, 主要分布于我国的东部各大水系及其附属湖泊, 在俄罗斯远东地区、朝鲜半岛、日本和越南等也有分布, 其摄食习性十分奇特, 自开食起终生以活鱼虾为食^[1]。鳊鱼肉质细嫩、少刺、味鲜美, 自古以来就是宴席上的美味佳肴。目前国内对鳊鱼肌肉

收稿日期: 2013-01-23 * 通讯联系人

作者简介: 胡静 (1977-), 女, 本科, 副研究员, 研究方向: 分析化学。

基金项目: 四川省科技支撑计划项目 (2011NZ0071)。

(3): 1223-1230.

[9] 于振, 荆森, 陈登云, 等. 微波消解 ICP-MS 同时测定海产品中的 15 种元素含量 [J]. 海洋科学, 2009, 33(1): 8-12.

[10] Evans P, Elahi S, Lee K, et al. A rapid and accurate method for the determination of plutonium in food using magnetic sector

ICP-MS with an ultra-sonic nebuliser and ion chromatography [J]. Journal of Environmental Monitoring, 2003, 5(1): 175-179.

[11] 黄小龙, 何小青, 张念, 等. ICP-MS 法测定多种微量元素用于地理标志产品苹果的鉴定 [J]. 食品科学, 2010, 31(8): 171-173.