

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

薛梅, 邢常瑞, 孙梦璐, 李彭

(南京财经大学食品科学与工程学院/江苏省粮油品质控制及加工技术重点实验室/江苏省现代粮食流通与安全协同创新中心, 南京 210023)

摘要: 为建立电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS) 对桃胶矿物元素的测定方法, 以浓硝酸-H₂O₂ 为消解液, 采用微波消解法处理样品, 使用 ICP-MS 同时测定 3 种桃胶中 Na、Mg、Al、K、Ca、Mn、Fe、Cu、Zn、Sr、Ba、B、Ti、V、Cr、Ni、Pb、As、Se、Mo、Cd 和 Sb 共 22 种矿物元素含量, 以内标法改善基体效应及干扰。结果表明, ICP-MS 法测定元素线性相关系数为 0.999 5 ~ 1.000 0; 方法检出限为 0.001 9~21.623 2 μg·L⁻¹; 加标回收率为 96.2%~103.3%; 精密度为 0.84% ~ 4.50%。该分析方法快速、简便、准确、灵敏度高, 能够满足桃胶中多元素同时快速分析。通过元素分析, 不同种类桃胶矿物元素含量存在显著差异; 有害元素 Cd、Pb、As 含量均低于国家标准规定限量, 未发现桃胶存在安全风险。

关键词: 微波消解; 电感耦合等离子体质谱; 桃胶; 元素含量

中图分类号: TS201.2; S662.1

文献标识码: A

文章编号: 1672-352X (2020)04-0505-08

Simultaneous determination of 22 elements in peach gum by microwave digestion and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)

XUE Mei, XING Changrui, SUN Menglu, LI Peng

(Cooperative Innovation Center for Modern Grain Circulation and Security of Jiangsu Province/ Key Laboratory of Grains and Oils Quality Control and Processing/College of Food Science and Engineering, Nanjing University of Finance and Economic, Nanjing 210023)

Abstract: In order to develop a method for the simultaneous determination of 22 elements in peach gum by ICP-MS, HNO₃-H₂O₂ was used to achieve the complete decomposition of three kinds of peach gums, and their elements of Na, Mg, Al, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Sr, Ba, B, Ti, V, Cr, Ni, Pb, As, Se, Mo, Cd and Sb were determined by ICP-MS simultaneously. The effects of the matrix were improved by the internal standard method. The results showed: the linear coefficients of all elements were above 0.999 5; the limits of detection were in the range of 0.001 9 - 21.623 2 μg·L⁻¹; the recoveries of the method were 96.2%-103.3%; the precision ranged from 0.84% to 4.50%. This developed method has the advantage of speediness, convenience, accuracy and superior sensitivity, which can meet the determination requirements of simultaneous and rapid analysis of multi-elements in peach gum. Through the analysis of elements, the contents of mineral elements in different kinds of peach gum are significantly different; the contents of Cd, Pb and As are lower than the national standard limit, and no safety risk has been found.

Key words: microwave digestion; ICP-MS; peach gum; element content

桃胶为桃 *Prunus persica* (L.) Batsch 或山桃 *Prunus davidiana* (Carr.) Franch 等蔷薇科植物的树干受机械创伤 (虫咬、切伤等) 或致病后渗出的胶质半透明物质, 呈红棕色、黄褐色、淡黄色或白色半透明块状, 主要成分为多糖、蛋白质等, 能够溶

胀于水, 但不易完全溶解^[1]。桃胶在我国医药方面应用起步较早, 中医研究认为, 桃胶味苦、性平, 益气、和血、止渴, 具有活血消肿、通淋止痛的效果, 临床应用于血淋、石淋、痢疾、腹泻、疼痛等症^[2]。现代药理研究证实, 桃胶对糖尿病患者具有

收稿日期: 2019-10-31

基金项目: 江苏省高校优势学科建设工程项目 (PAPD) 资助。

作者简介: 薛梅, 实验师。E-mail: xuemei163163@163.com

降低血糖的作用^[3],此外,桃胶能够抗菌抗氧化^[4]、改善小鼠中精子的生成^[5]。桃胶作为桃树的主要副产品,在食品领域,因其具有良好的流变学特性,故桃胶可代替或部分代替合成食用胶,作为食品添加剂来改变食品的物性^[6-7]。此外,桃胶还可以广泛应用于环保、化工、化妆品、电子等领域^[8-11],具有较大的开发潜力和利用价值。

我国桃树栽培范围广,主要集中在安徽、江苏、浙江、山东、贵州等地,桃胶资源也十分丰富。据报道,中国桃胶的年产量超过 100 亿 t^[10]。然而,由于开发研究不够深入,桃胶作为中国特有的天然食用树脂资源,存在有胶不收、弃之不用问题,这使得它成为一个巨大的废物流,也是对生态和经济的一大挑战。近年来,国内外对桃胶的化学成分和理化性质^[12]、桃胶多糖的提取^[7]、药理活性^[2,13]等方面已有相关研究报道,然而目前尚未见对桃胶的质量控制标准,对其营养活性成分、多糖结构、矿物元素种类和含量、生物活性机理等也没有深入研究。

近年来,无机元素分析常用方法有电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[14]、电感耦合等离子体发射光谱法^[15]、原子吸收及原子荧光法^[16]等,其中,电感耦合等离子体质谱法兴起于 20 世纪末,并逐步发展、应用于多元素分析,该方法具有灵敏度高、检测速度快、线性范围宽、谱线简单、干扰少、精密度高等优点^[17],可实现对多种元素的同时、快速定量测定。前处理方面,常用的样品消解方法有微波消解法、湿式消解法、高温密闭消解法、干式灰化法和高温熔融法^[18],其中,微波消解法最为快速、高效,并具有用酸少、安全、污染程度低等优点。

冯纪南等^[19]对桃胶进行灰化预处理,用电感耦合等离子体光谱法测定了其中 11 种矿物元素含量。但是,采用微波消解-ICP-MS 法探究桃胶的多种矿物元素含量尚鲜见报道。鉴于此,作者以江苏无锡桃胶、山东肥城桃胶、安徽宿州桃胶为试材,采用微波消解-ICP-MS 法研究桃胶中矿物元素的含量,建立桃胶中 22 种元素的分析测定方法,以期对桃胶中多种元素的分析测定提供参考,为进一步对桃胶的生物活性研究和生产制备工艺提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料与试剂

3 种桃胶分别采自江苏省无锡市阳山水蜜桃树(品种为阳山蜜露,样品 1)、山东省肥城市肥桃树(品种为白里,样品 2)和安徽省宿州市砀山黄桃树(品种为锦绣,样品 3),采集时间为 2019 年 6—7 月。

HNO₃ (GR, 德国 Merck 公司); H₂O₂ (GR); Mg、K、Ca 元素单标准液,浓度为 1 000 μg·mL⁻¹,使用时用 2% 硝酸-超纯水(V/V)稀释,源于国家有色金属及电子材料分析测试中心; Na、Al、Mn、Fe、Cu、Zn、Sr、Ba、B、Ti、V、Cr、Ni、Pb、As、Se、Mo、Cd 和 Sb 元素混合标准液,浓度为 100 μg·mL⁻¹,使用时用 2% 硝酸-超纯水(V/V)稀释,购于美国 Agilent 公司;质谱调谐液(1 μg·L⁻¹, Ce、Co、Li、Tl、Y, 美国 Agilent 公司);混合内标液(500 μg·L⁻¹, Bi、Ge、In、Sc, 美国 Agilent 公司);所有试验用水均为超纯水,所有玻璃仪器均以 20% 硝酸-超纯水(V/V)浸泡 24 h 以上。

表 1 微波消解程序

Table 1 Microwave digestion program

步骤 Step	功率/W Power	温度/℃ Temperature	爬升时间/min Ramping time	保持时间/min Holding time
1	1 600	130	10	5
2	1 600	160	5	5
3	1 600	185	5	5

1.2 仪器与设备

电感耦合等离子体质谱仪(7700x, 美国 Agilent 公司),微波消解仪(MARS 6 CLASSIC, 美国 CEM 公司),纯水机(Millipore-Q, 美国 Millipore 公司),冷冻干燥机(FreeZone 12L, 美国 LABCONCO 公司)。

1.3 试验方法

1.3.1 标准曲线的绘制 仪器调谐合格后,将混合

标准工作溶液以 1% 硝酸-超纯水(V/V)稀释至相应标准系列浓度,引入电感耦合等离子体质谱仪中,测定待测元素和内标元素的信号响应值,以待测元素的浓度为横坐标,待测元素与所选内标元素响应信号值的比值为纵坐标,绘制标准曲线。

1.3.2 样品预处理 将新鲜桃胶洗净去杂质,冷冻干燥后磨成粉末。分别称取 0.50 g 试样,于 55 mL 消解管中,加入 5 mL HNO₃ 和 2 mL H₂O₂,密封后

放置于微波消解系统进行消解, 微波消解程序见表 1。消解结束后, 将澄清消化液转移至容量瓶中, 定容至 10 mL, 样品做 6 个重复, 每个重复 6 个平行, 同时制备空白样品, 配制标准曲线溶液。

表 2 ICP-MS 分析条件

Table 2 Analysis conditions for ICP-MS

控制条件 Control condition	参数 Parameter
功率 Power	1 550 W
冷却气流速 Plasma Ar flow	15.0 L·min ⁻¹
载气流速 Carrier Ar flow	1.0 L·min ⁻¹
四级杆偏压 Quadrupole bias	16.0 V
八级杆偏压 Octopole bias	18.0 V
分辨率 Resolution	0.7 amu
蠕动泵转速 Speed of peristaltic pump	0.1 r·min ⁻¹
采样模式 Sampling mode	时间分辨分析 (TRA)
调谐模式 Tuning mode	HE 模式
积分时间 Integration time	0.3 s
样品提升时间 Sampling time	60 s
样品稳定时间 Dwell time	30 s

1.3.3 ICP-MS 仪器工作参数 按照仪器标准操作步骤对仪器进行启动项调谐、质量校准、氦气流量及其他操作条件的调试。选择仪器合适的操作条件, 包括雾化器流速、检测器和离子透镜电压射频入射功率等, 在调谐仪器达到测定要求后, 在线引入内标溶液时, 观测内标灵敏度, 使仪器产生的信号强度为 200 000~500 000 cps 较合适, 测定 P/A 因子 (脉冲/模拟转换系数) 符合要求。ICP-MS 分析工作条件见表 2。

1.3.4 仪器调谐 ICP-MS 预热后, 在标准模式下引入 1 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的调谐液, 对仪器性能进行调谐, 达到合格状态: 质量轴 (Li7、Y89、Ti205) 范围均为 ± 0.1 amu, 分辨率 (10%峰宽) 为 0.70~0.80 amu, 灵敏度 (计数) 为 Li7 ≥ 3 000、Y89 ≥ 10 000、Ti205 ≥ 6 000, 氧化物 (156/140) $\leq 2.0\%$, 双电荷 (70/140) $\leq 3.0\%$ 。继续引入 1 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的调谐液, 在氦气模式下将批处理方法调谐到最佳状态。

1.3.5 数据处理 采用 SPSS 22.0 软件对不同产地桃胶元素含量进行分析, 多重比较采用邓肯氏新复极差法 ($P < 0.05$)。

2 结果与分析

2.1 样品前处理条件的优化

样品预处理常用方法主要有微波消解法、湿式

消解法和干式灰化法。干式灰化法在高温灰化过程中会造成元素挥发损失, 不适于微量元素的检测。本研究比较了湿式消解法和微波消解法, 这两种方法均能使样品完全消解, 但湿式消解法用酸量大、耗时长、酸污染重, 每 0.5 g 样品需耗用 10 mL 浓硝酸, 经过 4~5 h 才能完全消解, 故确定采用微波消解法进行样品预处理。微波消解样品大多采用硝酸、盐酸、硫酸、 H_2O_2 及其混合酸。对于电感耦合等离子体 (ICP) 而言, 无机酸的加入容易导致溶液黏度和元素原子激发状态的改变, 而硫酸黏度较大, 不利于样品在等离子体中的雾化, 应尽量选择黏度较小的硝酸或盐酸。本研究设计 3 组消解体系: 浓硝酸, 浓硝酸-浓盐酸, 浓硝酸- H_2O_2 。取 0.5 g 桃胶, 分别加入表 1 列出的微波消解体系进行微波消解, 前面 2 组消解液出现浑浊, 第 3 组消解液澄清透明, 消解效果良好。 H_2O_2 的加入有助于桃胶样品中有机物的氧化脱色, 提高消解时的压强, 加速消解。消解剂用量表明, 当加入 5 mL 浓硝酸和 2 mL H_2O_2 , 经过 15 min, 样品消解完全。

2.2 质谱条件的优化

2.2.1 质谱干扰优化 质谱干扰包括同量异位素重叠干扰、多原子离子干扰、难熔氧化物离子干扰和双电荷离子干扰。

同量异位素重叠干扰主要靠同位素选择来避免。每一种元素有一个或多个同位素, 不同元素的同位素具有相同的质量时, 在质谱图上同一位置出现质谱峰, 无法区别该质谱峰为何种元素, 就形成了同量异位素的干扰, 因此选择适合的同位素是获得准确分析结果的关键。本次测定的 22 种元素中, 除了 Na、Al、Mn、As 只有一个质量数外, 其他元素都有多种同位素, 针对不同质量数的同位素在自然界中的含量可能引起的多原子干扰情况, 选择相关系数好和响应值高的质量数为分析用的同位素, 选择结果见表 3。

在实际工作中, 多原子离子重叠干扰比其他干扰更为严重。多原子离子的干扰是由等离子体样品本身酸或溶剂中引入的 Ar、H、C、N、O、S、Cl 和样品本底元素在等离子体中发生离子分子反应而结合形成的。它又可分为等离子体形成的多原子分子干扰、难熔氧化物干扰和双电荷干扰^[20]。本试验采用四级杆碰撞/反应池 (氦气模式, 流速 5.0 mL·min⁻¹) 克服多原子离子对分析元素引起的重叠干扰。氧化物和双电荷对检测元素的干扰是比较常见的问题, 由于所有稳定/亚稳定分子解离为原子和离子的过程为吸热反应, 而 CeO 是所有氧化物中最难解离的, 在 ICP-MS 分析中,

CeO^+/Ce^+ 为氧化物指标。在仪器分析灵敏度调试时, 确认 $CeO^+/Ce^+ \leq 3\%$, 氧化物对元素的测定干扰可忽略不计。只有第二电离能较低的元素才形成双电荷干扰, 如碱土金属。本试验在选择被测元素质量数时, 避免

选择容易产生双电荷干扰的质量数, 如 Ca (44)、Zn (70)。此外, 在进样之前进行仪器灵敏度调试, 确认双电荷 $\leq 2\%$, 双电荷干扰也可忽略不计^[21]。

表 3 待测元素和相应内标元素
Table 3 Elements to be tested and internal standard elements

元素 Element	质子数 Proton number	内标元素 Internal-standard element	元素 Element	质子数 Proton number	内标元素 Internal-standard element
B	11	Sc	Ni	60	Ge
Na	23	Sc	Cu	63	Ge
Mg	24	Sc	Zn	66	Ge
Al	27	Sc	As	75	Ge
K	39	Sc	Se	82	Ge
Ca	40	Sc	Sr	88	Ge
Ti	47	Sc	Mo	95	In
V	50	Sc	Cd	111	In
Cr	52	Sc	Sb	121	In
Mn	55	Sc	Ba	137	In
Fe	57	Ge	Pb	208	Bi

表 4 22种元素的线性方程、相关系数及检出限
Table 4 Standard curves, linear correlation coefficients and limits of detection of 22 elements

元素 Element	线性范围/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Linear range	线性方程 Linear equation	相关系数 Correlation coefficient	检出/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Detection limit
B	0 ~ 50	$y=7.063\ 1\text{E}-4\ x + 0.001\ 2$	0.999 5	1.903 1
Na	0 ~ 20 000	$y=0.010\ 9\ x - 0.341\ 4$	0.999 7	4.099 1
Mg	0 ~ 500 000	$y=0.004\ 7\ x - 0.410\ 8$	0.999 6	0.572 0
Al	0 ~ 20 000	$y=0.001\ 4\ x + 0.006\ 8$	0.999 8	1.862 3
K	0 ~ 500 000	$y=0.002\ 4\ x + 0.053\ 4$	0.999 7	2.141 4
Ca	0 ~ 500 000	$y=7.961\ 4\ \text{E}6\ x - 0.010\ 2$	0.999 6	21.623 2
Ti	0 ~ 50	$y=0.001\ 5\ x + 2.055\ 0\ \text{E}-4$	0.999 9	0.036 7
V	0 ~ 50	$y=0.066\ 8\ x + 3.800\ 8\ \text{E}-5$	0.999 9	0.021 2
Cr	0 ~ 50	$y=0.106\ 0\ x + 0.097\ 2$	0.999 6	0.154 3
Mn	0 ~ 20 000	$y=0.031\ 7\ x + 0.008\ 1$	0.999 7	0.489 7
Fe	0 ~ 20 000	$y=0.139\ 1\ x + 2.779\ 0$	0.999 9	1.134 5
Ni	0 ~ 50	$y=0.139\ 4\ x + 0.100\ 3$	0.999 9	0.070 5
Cu	0 ~ 20 000	$y=0.348\ 7\ x + 0.203\ 6$	0.999 8	0.166 4
Zn	0 ~ 20 000	$y=0.041\ 7\ x + 0.492\ 3$	0.999 9	0.082 9
As	0 ~ 5	$y=0.026\ 5\ x + 0.003\ 7$	0.999 9	0.009 5
Se	0 ~ 5	$y=7.996\ 2\ \text{E}-4\ x + 1.747\ 7\ \text{E}-4$	0.999 9	0.012 0
Sr	0 ~ 20 000	$y=0.006\ 6\ x - 0.004\ 4$	1.000 0	0.051 1
Mo	0 ~ 5	$y=0.017\ 9\ x + 2.122\ 8\ \text{E}-4$	1.000 0	0.003 7
Cd	0 ~ 5	$y=0.006\ 9\ x + 1.168\ 7\ \text{E}-4$	1.000 0	0.006 6
Sb	0 ~ 5	$y=0.012\ 2\ x + 9.875\ 3\ \text{E}-5$	1.000 0	0.001 9
Ba	0 ~ 20 000	$y=0.003\ 0\ x + 9.393\ 2\ \text{E}-4$	1.000 0	0.025 6
Pb	0 ~ 5	$y=3.118\ 9\ \text{E}-5\ x + 1.710\ 4\ \text{E}-5$	0.999 8	0.009 5

2.2.2 非质谱干扰 非质谱干扰较为复杂, 又称为基体效应, 主要来源于样品基体或酸溶剂中的元素和等离子体用的氩气中的杂质。非质谱干扰大致可分为两类: 一类是抑制和增强效应, 另一类是由高

含量总溶解固体引起的物理效应^[22]。一般情况下, 干扰的程度与样品基体的性质及复杂程度有关, 桃胶基体复杂, 在样品测定过程中干扰较为严重。为校正此类基体效应的影响, 减少分析信号的漂移,

通过内标加入进行定量校正。基于测定同位素丰度最大原则和谱线干扰最少原则, 通过文献调研和实验对比选择合适内标, 由于 Sc、Ge、In、Bi 作为内标元素可以覆盖低中高质量数的待测元素, 而这些

元素又不是样品所测定的元素, 它们不仅能有效地校正分析信号的漂移, 而且对分析信号具有显著的补偿作用^[23]。本试验选用的内标元素见表 3。

表 5 添加回收率和精密度试验结果 ($n=6$)
Table 5 Determination results of precision and recovery rates ($n=6$)

元素 Element	本底值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Background	加标浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Labelled concentration	测定浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Determination concentration	回收率/% Recovery	RSD/%
B	22.535 0	10	32.321 2	97.9	4.30
		50	71.748 3	98.4	2.80
Na	917.589 1	100	1 016.581 5	99.0	1.10
		1 000	1 992.620 3	100.5	1.60
Mg	60 826.636 9	50 000	110 189.745 1	98.7	2.00
		500 000	559 754.241 9	99.8	2.20
Al	1 450.716 7	100	1 549.523 6	98.8	2.70
		1 000	2 443.087 9	99.2	1.90
K	262 150.306 2	50 000	310 263.863 5	96.2	4.50
		500 000	752 690.032 7	98.1	3.20
Ca	125 350.712 3	50 000	176 143.049 3	101.6	2.80
		500 000	618 442.372 2	98.6	4.40
Ti	26.527 4	10	36.285 6	97.6	2.60
		50	75.080 9	97.2	1.80
V	6.515 1	10	16.263 6	97.5	3.70
		50	55.680 7	98.3	2.90
Cr	12.256 5	10	22.194 4	98.3	3.30
		50	61.734 6	99.4	2.40
Mn	412.772 9	100	511.794 1	99.0	1.90
		1 000	1 398.613 3	98.6	2.40
Fe	104.110 7	100	202.883 2	98.8	4.10
		1 000	1 095.430 4	99.1	2.50
Ni	15.304 8	10	25.088 0	97.9	3.00
		50	63.908 3	97.2	2.20
Cu	53.182 6	10	62.961 4	97.8	3.90
		50	102.445 3	98.5	3.00
Zn	198.769 3	100	296.297 5	97.5	3.40
		1 000	1 166.911 1	96.8	4.20
As	0.102 3	0.1	0.201 1	98.8	2.60
		1.0	1.084 0	98.1	1.50
Se	1.265 2	1.0	2.242 6	97.7	3.20
		5.0	6.194 3	98.6	2.20
Sr	795.937 6	100	893.989 4	98.0	1.30
		1 000	1 767.918 1	97.2	1.70
Mo	2.347 8	1.0	3.324 0	97.6	1.40
		5.0	7.256 2	98.2	0.84
Cd	0.734 6	0.1	0.833 0	98.4	3.60
		1.0	1.736 6	100.2	2.80
Sb	0.272 3	0.1	0.369 5	97.2	4.10
		1.0	1.237 6	96.5	2.00
Ba	326.526 5	100	425.655 0	99.1	2.60
		1 000	1 328.400 7	102.4	3.00
Pb	3.469 3	1.0	4.502 4	103.3	4.30
		5.0	8.610 3	102.8	3.20

2.3 元素线性关系和检出限

以2%硝酸-超纯水(V/V)溶液逐级稀释和配制各元素的混合标准溶液。Mg、K、Ca的元素浓度梯度依次为0、10 000、50 000、100 000、200 000和500 000 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, Na、Al、Mn、Fe、Cu、Zn、Sr及Ba的元素浓度梯度依次为0、200、1 000、5 000、10 000和20 000 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, B、Ti、V、Cr及Ni的元素浓度梯度依次为0、1.0、5.0、10.0、20.0和50.0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, As、Se、Mo、Cd、Sb和Pb的元素浓度梯

度依次为0、0.1、0.5、1.0、2.0和5.0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。配制完标准溶液后,进样分析,做校准曲线。按仪器工作条件对混合标准溶液系列进行测定,将样品处理过程的空白溶液连续测定10次,以标准偏差的3倍计算仪器检出限。22种元素的线性回归方程、检出限及相关系数见表4。由表4可知,各元素校正曲线线性相关系数均大于0.999 5,所有元素的检出限在0.001 9~21.623 2 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,表明方法的灵敏度较高,可满足桃胶中多种元素分析测定的要求。

表6 桃胶中矿物元素含量($n=6$)

Table 6 Element content in peach gums ($n=6$)

元素 Element	样品 1 Sample 1	样品 2 Sample 2	样品 3 Sample 3
B	0.449 3±0.023 2 ^a	0.227 7±0.014 2 ^b	0.506 7±0.029 7 ^a
Na	18.539 8±0.701 1 ^a	25.469 4±1.106 2 ^b	19.071 6±0.942 4 ^a
Mg	1 228.993 1±28.350 3 ^a	1 168.865 5±17.591 4 ^a	1 385.849 8±24.962 2 ^b
Al	31.858 5±0.962 4 ^a	29.494 2±1.110 5 ^a	28.821 1±0.780 9 ^a
K	522 8.109 4±135.360 7 ^a	4 652.603 2±133.554 5 ^b	5 928.731 4±117.843 1 ^c
Ca	252 5.481 8±125.061 2 ^a	227 8.889 6±107.335 9 ^a	178 5.656 1±88.545 7 ^b
Ti	0.527 4±0.048 1 ^a	0.678 4±0.054 2 ^b	0.606 2±0.035 5 ^b
V	0.132 1±0.021 8 ^a	0.050 6±0.007 8 ^b	0.047 7±0.008 7 ^b
Cr	0.258 1±0.012 5 ^a	0.300 8±0.014 2 ^b	0.241 4±0.012 2 ^a
Mn	8.859 8±0.156 3 ^a	4.685 5±0.151 3 ^b	7.103 2±0.230 5 ^c
Fe	2.157 0±0.087 4 ^a	1.295 7±0.045 5 ^b	1.366 5±0.048 5 ^b
Ni	0.314 8±0.024 2 ^a	0.256 6±0.016 4 ^b	0.289 8±0.015 5 ^c
Cu	1.167 9±0.095 8 ^a	1.212 6±0.067 2 ^a	1.128 4±0.089 4 ^a
Zn	4.758 7±0.187 5 ^a	3.252 5±0.172 1 ^b	1.106 7±0.183 6 ^c
As	0.002 3±0.001 5 ^a	0.001 8±0.001 2 ^a	0.002 1±0.001 2 ^a
Se	0.025 2±0.003 3 ^a	0.019 6±0.001 9 ^b	0.014 7±0.004 1 ^b
Sr	15.814 5±0.214 9 ^a	12.563 1±0.432 5 ^b	16.457 7±0.257 8 ^c
Mo	0.048 0±0.002 9 ^a	0.051 1±0.004 0 ^b	0.034 7±0.003 2 ^b
Cd	0.014 8±0.001 5 ^{ab}	0.012 0±0.001 5 ^a	0.015 4±0.001 1 ^b
Sb	0.005 3±0.002 1 ^a	0.003 8±0.001 0 ^a	0.007 5±0.003 2 ^a
Ba	6.540 8±0.257 9 ^a	14.519 9±0.511 1 ^b	12.714 7±0.303 8 ^c
Pb	0.072 2±0.003 1 ^a	0.063 3±0.001 8 ^b	0.077 4±0.0024 1 ^a

注:同行不同字母表示差异显著($P<0.05$)

Note: Different letters in the same line indicate significant differences ($P<0.05$)

2.4 回收率和精密度试验

为了检验方法的准确性,根据样品中各元素的含量不同,以样品1消解样品为基质,分5组不同的加标量进行加标回收和精密度试验,每组分2个水平的加标浓度。第1组: Mg、K和Ca,加标后标品浓度为50 000和500 000 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$;第2组: Al、Mn、Fe、Na、Zn、Sr、及Ba,加标后标品浓度为100和1 000 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$;第3组: B、Ti、V、Cr、Ni及Cu,加标后标品浓度为10和50 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$;第4组: Se、Mo和Pb,加标后标品浓度为1和5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$;第

5组: As、Cd及Sb,加标后标品浓度为0.1和1 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。称取样品0.5 g,按照1.3.2的处理方法,加入混合标准溶液,经微波消解处理,经ICP-MS测定本底值和加标后浓度,计算样品加标回收率,每个加标浓度做6个平行,其精密度和回收率见表5。测得样品的加标回收率为96.2%~103.3%,精密度为0.84%~4.50%,结果表明试验方法具有较高的稳定性和精密度。

2.5 桃胶中矿物元素含量

对3种桃胶样品进行22种元素同时分析,样品

测定结果见表 6。桃胶中含有人体必需的常量元素 Na、Mg、K、Ca, 含量为 $K > Ca > Mg > Na$, 其中, K 在不同桃树的桃胶中差异显著, 样品 3 含量最高, K 在调节细胞与血液之间的容量、渗透压及酸碱平衡以及参与神经传导等方面都有着重要作用^[24]。

Al 不是人体必需的微量元素, 也无直接的毒性效应, 但在人体中含量较多时, 就会对人体产生危害^[25]。本研究结果表明, 不同样品 Al 含量无显著差异。

桃胶中含有对人体有利用价值的人体必需微量元素矿物元素, 如 B、Ba、Cr、Cu、Fe、Mn、Ni、Zn、Se、Mo 和 Sr。其中, V、Mn、Zn、Se 及 Cr 作为多种酶类或激素的辅助结构, 或者是酶类或激素发挥作用的辅因子, 发挥对相应酶或激素活性的调节作用, 维持正常的糖代谢^[26]; 而 Zn 和 Se 也具有抗氧化, 提高免疫力等重要功能^[20, 27]。此外, Mn、Fe 还参与血红蛋白的合成和氧气的输送, 改善机体的造血功能、促进细胞新陈代谢^[28], 而 Sr 其生物活性与骨骼形成、机体代谢、心血管系统疾病预防等相关^[29]。本试验结果表明, 样品 1 中 Mn 和 Fe 显著高于其他两种样品; 3 种样品中, 样品 1 的 V、Mn、Zn 和 Se 含量显著高于其他样品, 样品 2 的 Cr 含量显著高于另外 2 种样品, 样品 1 中 Mn 和 Fe 显著高于其他 2 种样品, 样品 3 的 Sr 元素含量最高(表 6)。

此外, 本试验还分析了食品中常见的对人体有害的元素 Cd、Pb 和 As。参照 GB16740-2014《食品安全国家标准 保健食品》及 GB2762-2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》中规定的污染物限量指标 ($Pb \leq 2.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $Cd \leq 0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $As \leq 1.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 3 种桃胶有害元素 Cd、Pb 及 As 均在安全范围内。此外, 3 种样品元素含量存在显著差异, 这可能与桃树品种、栽培土壤、水质及生物沉降等因素有关。

3 结论

本研究应用微波消解-ICP-MS 法同时测定桃胶中 B、Na、Mg、Al、K、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、As、Se、Sr、Mo、Cd、Sb、Ba 及 Pb 共 22 种无机元素; 对测定过程中的条件进行了优化, 并进行了方法的检出限和加标回收率实验。结果表明, 各元素检出限低, 线性关系良好, 相关系数 (r) 在 0.999 5 ~ 1.000 0, 检出限为 0.001 9 ~ 21.623 2 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 加标回收率在 96.2% ~ 103.3% 之间, 说明该方法准确可靠, 灵敏度高, 适合桃胶中多元素含量同时测定。有害矿物元素 Cd、Pb 及 As

含量均低于国家标准规定限量, 在安全范围内。该方法能同时测定桃胶中人体必需元素、有益元素及有害重金属元素, 是一种简单、快速、有效的分析方法。通过对桃胶中多种元素的分析, 一方面可以准确了解桃胶中元素的种类及含量, 另一方面可以掌握桃胶中重金属元素的潜在危害水平。本研究结果为建立桃胶中矿物元素测定方法、正确了解桃胶的营养价值及其食用安全性提供理论依据。

参考文献:

- [1] BOUAZIZ F, KOUBAA M, ELLOUZ GHORBEL R, et al. Recent advances in *Rosaceae* gum exudates: From synthesis to food and non-food applications[J]. *Int J Biol Macromol*, 2016, 86: 535-545.
- [2] 郑依玲, 董鹏鹏, 梅全喜. 桃胶特性化学成分药理作用及临床应用研究进展[J]. *时珍国医国药*, 2017, 28(7): 1728-1730.
- [3] WANG Y T, LIN D B, WANG X L, et al. The impact of a novel peach gum-derived polysaccharide on postprandial blood glucose control in streptozotocin-induced diabetic mice[J]. *Int J Biol Macromol*, 2017, 98: 379-386.
- [4] YAO X C, CAO Y, WU S J. Antioxidant activity and antibacterial activity of peach gum derived oligosaccharides[J]. *Int J Biol Macromol*, 2013, 62: 1-3.
- [5] QIAN L, WANG W J, SONG J, et al. Peach gum polysaccharides improve the spermatogenesis of KKAY mice with impaired reproduction system[J]. *Am J Reprod Immunol*, 2017, 77(3): e12627.
- [6] SIMAS-TOSIN F F, BARRAZA R R, PETKOWICZ C L O, et al. Rheological and structural characteristics of peach tree gum exudate[J]. *Food Hydrocoll*, 2010, 24(5): 486-493.
- [7] QIAN H F, CUI S W, WANG Q, et al. Fractionation and physicochemical characterization of peach gum polysaccharides[J]. *Food Hydrocoll*, 2011, 25(5): 1285-1290.
- [8] LI C, WANG X J, MENG D Y, et al. Facile synthesis of low-cost magnetic biosorbent from peach gum polysaccharide for selective and efficient removal of cationic dyes[J]. *Int J Biol Macromol*, 2018, 107: 1871-1878.
- [9] 赵红建, 段转霞. 桃胶-银耳-米糠自制免洗面膜的研究[J]. *广东化工*, 2016, 43(19): 17-18, 24.
- [10] ZHOU L, HUANG J C, HE B Z, et al. Peach gum for efficient removal of methylene blue and methyl violet dyes from aqueous solution[J]. *Carbohydr Polym*, 2014, 101: 574-581.
- [11] HUANG B, LU M C, WANG D L, et al. Versatile magnetic gel from peach gum polysaccharide for efficient adsorption of Pb^{2+} and Cd^{2+} ions and catalysis[J]. *Carbohydr Polym*, 2018, 181: 785-792.
- [12] 王春雨, 郭衍俊, 张乃强, 等. 桃胶的制备及性质研究[J]. *泰山医学院学报*, 2018, 39(1): 44-46.
- [13] SHI Z J, DENG J, WANG F, et al. Individual and com-

- bined effects of bamboo vinegar and peach gum on post-harvest grey mould caused by *Botrytis cinerea* in blueberry[J]. Postharvest Biol Technol, 2019, 155: 86-93.
- [14] CABRITA M J, MARTINS N, BARRULAS P, et al. Multi-element composition of red, white and palhete Amphora wines from Alentejo by ICPMS[J]. Food Control, 2018, 92: 80-85.
- [15] XIE J H, SHEN M Y, NIE S P, et al. Simultaneous analysis of 18 mineral elements in *Cyclocarya paliurus* polysaccharide by ICP-AES[J]. Carbohydr Polym, 2013, 94(1): 216-220.
- [16] PEREIRA J B, DANTAS K G F. Evaluation of inorganic elements in cat's claw teas using ICP OES and GF AAS[J]. Food Chem, 2016, 196(1): 331-337.
- [17] 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 Chem, 2009, 112(3): 727-732.
- [18] 吴建伟, 段姚俊, 和玉凤, 等. 微波消解-ICP-MS 法对草芽中无机元素的测定与分析[J]. 安徽农业科学, 2018, 46(12): 186-188.
- [19] 冯纪南, 雷华平, 杨德俊, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱测定桃胶的灰分元素[J]. 湘南学院学报, 2013, 34(5): 17-19.
- [20] 赵尔敏, 方勇, 王明洋, 等. ICP-MS 直接进样对大米酶解液中痕量硒的测定[J]. 食品科学, 2017, 38(10): 168-172.
- [21] 陈雪, 刘焯, 罗学辉, 等. ICP-MS 测定地质样品中 24 种痕量元素干扰校正研究[J]. 黄金, 2013, 34(4): 74-77.
- [22] 余晓刚, 颜崇淮, 沈晓明, 等. 电感耦合等离子体质谱检测人体血铋浓度方法的建立[J]. 检验医学, 2006, 21(6): 681-683.
- [23] LO DICO G M, GALVANO F, DUGO G, et al. Toxic metal levels in cocoa powder and chocolate by ICP-MS method after microwave-assisted digestion[J]. Food Chem, 2018, 245: 1163-1168.
- [24] 袁超璐, 曾媛, 郑平安, 等. 原子吸收光谱法测定特殊医学配方食品中钾元素分析条件的优化[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(20): 5410-5415.
- [25] 关跃琳, 娜仁高娃, 张海燕. 食品中铝的测定方法及铝对人体健康影响的探讨[J]. 中国卫生检验杂志, 2012, 22(2): 221-222.
- [26] 潘清容, 邓毛子. 微量元素在糖尿病治疗方面的研究进展[J]. 湖北科技学院学报(医学版), 2019, 33(2): 181-184.
- [27] 刘娟秀, 罗益远, 刘训红, 等. 不同产地苍耳草无机元素的 ICP-MS 分析[J]. 天然产物研究与开发, 2016, 28(5): 699-706, 689.
- [28] GUAN Y, REN Y Z, SUN X M, et al. Fine scale study of major and trace elements in the Fe-Mn nodules from the South China Sea and their metallogenic constraints[J]. Mar Geol, 2019, 416: 105978.
- [29] 李牧, 杨佳琳, 杨庭树, 等. 微量元素锶对幼年自发性高血压大鼠血压升高的预防作用及其作用机制探讨[J]. 现代生物医学进展, 2012, 12(12): 2259-2264.