

不同预处理方法对黑大豆中微量元素含量测定的影响

孟 君¹, 谢银军²

(1. 郑州轻工业学院 食品与生物工程学院, 河南 郑州 450002; 2. 商丘职业技术学院 园林食品加工系, 河南 商丘 476000)

摘要:采用湿法消解和微波消解2种前处理方法,用原子吸收光谱法快速测定黑大豆中Ca、Mg、Cu、Zn含量。结果表明:微波消解和湿法消解样品中Ca、Mg、Zn、Cu的含量分别为220.85、1834.03、27.09、8.77 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 和221.08、1914.58、17.88、11.08 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,说明黑大豆中含有丰富的Ca、Mg元素,其次是Zn和Cu,样品的预处理方法不同,Ca、Cu、Zn的结果差别不大,Mg元素测定结果差别较大。微波和湿法消解后Ca、Cu、Zn加标回收率分别为83.76%、92.86%、96.54%和89.65%、87.50%、88.63%,各元素的精密度为0.2%~1.4%。Mg元素由于基体干扰,2种方法回收结果均不理想。综合考虑,微波消解预处理后元素的回收率较高,测定结果更为准确。

关键词:微波消解;湿法消解;原子吸收光谱;黑大豆

中图分类号:O657.32

文献标识码:A

文章编号:1000-9841(2012)04-0645-04

Impact on Determination of Trace Element Using Different Pretreatment Methods in Black Soybeans

MENG Jun¹, XIE Yin-jun²

(1. School of Food and Bioengineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, Henan; 2. Department of Garden and Food Processing, Shangqiu Vocational and Technical College, Shangqiu 476000, Henan, China)

Abstract: In the paper, the contents of Ca, Mg, Cu, Zn in black soybean were determined by atomic absorption spectrometry with wet and microwave assisted digestion, respectively. The results showed that, the Ca, Mg, Zn, Cu contents in the sample were 220.85, 1834.03, 27.09 and 8.77 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively, with microwave assisted digestion; when digested by wet method were 221.08, 1914.58, 17.88 and 11.08 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively. The black soybean contained rich inorganic trace elements of Ca, Mg. The concentration of Ca, Zn, Cu have little difference in the black soybeans sample with two pretreatment methods, but Mg elements varied greatly. The recovery of Ca, Cu and Zn using microwave digestion were 83.76%, 92.86%, 96.54%, respectively; the wet digestion were 89.65%, 87.50%, 88.63%, respectively. The precision of the four elements were 0.2% - 1.4%. The recovery of Mg was not satisfactory using the two methods, it may be due to matrix interference. So the results of determination by the microwave pretreatment were more accurate than wet method.

Key words: Microwave digestion; Wet digestion; Atomic Absorption Spectrometry; Black soybean

黑大豆富含多种维生素和微量元素。除具有普通大豆食用特点外,还有很高的药用价值,长期食用可软化血管,预防和治疗多种疾病。黑大豆兼黑色、绿色高营养保健品于一身,深受消费者青睐。“黑色食品”的保健功效主要与其所含的三大营养素、维生素以及微量元素有关,其中,微量元素的作用越来越引起人们的重视^[1]。微量元素是人体必需的营养成分,也是作物获得高产优质的重要保证^[2]。目前对于大豆中的蛋白质和活性物质等成分研究较多^[3-6],对无机微量元素研究鲜有报道。因此,该文分别运用常见湿法消解和微波消解法对黑大豆进行前处理,利用火焰原子吸收光谱法测定黑大豆中微量元素Ca、Mg、Cu、Zn的含量,比较了2种消解方法对测定结果的影响,为大豆和其它粮食作物中微量元素的测定提供参考。

1 材料与方法

1.1 试剂及仪器

1.1.1 仪器 台式电炉(DL-1-15,天津市泰斯特仪器有限公司);电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9145A,上海一恒科技有限公司);微波消解仪(Speedware MWS-3+,德国Berghof公司);Mg、Zn、Cu、Ca空心阴极灯(美国Varian);火焰原子吸收分光光度计(AA 240FS,美国Varian);精密电子天平(CP214,奥豪斯仪器(上海)有限公司)。

1.1.2 试剂 HNO_3 (优级纯,开封市芳晶化学试剂有限公司);30% H_2O_2 (分析纯,烟台市双双化工有限公司); HClO_4 (优级纯,中国上海桃浦试剂);Mg、Zn、Ca单元标准溶液(国家标准物质研究中心,1000 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$);Cu单元标准溶液(北京中

收稿日期:2012-03-22

基金项目:郑州轻工业学院科研基金项目(2011XJJ015)。

第一作者简介:孟君(1971-),女,副教授,硕士,研究方向为光谱联用技术与食品分析。E-mail:mengjun528526@163.com。

治京科标准样品有限公司, $1\ 000\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$);实验用水为去离子水。

1.2 样品预处理方法

1.2.1 样品制备 黑大豆为河南华裕黑色作物科技开发有限公司提供。取黑大豆先自来水洗,再用蒸馏水冲洗2~3次,最后用去离子水冲洗2~3次后放入干燥箱中烘干至恒重,用粉碎机粉碎后过筛(100目),备用。

1.2.2 微波消解 精密称取黑大豆0.2111 g样品

置于聚四氟乙烯消解罐中,加入浓 HNO_3 放置过夜,再加30%的 H_2O_2 ,盖好盖子,放入提前预热15 min的微波消解仪中,完全消解至溶液澄清,消解程序详见表1。消解完成后,取出消解罐打开瓶盖(注意排气口背对自己,转动罐身,罐盖保持不动,以免酸雾排出伤及自身),待白烟消净后转入小烧杯中,去离子水冲洗消解罐和罐盖2~3次,转移到50 mL容量瓶中,然后用去离子水定容,同时转移试剂空白(不含样品),制备空白溶液作空白对照。

表1 微波消解条件

Table 1 Conditions of microwave digestion

步骤 Step	升温时间 Heating time/min	保温时间 Holding time/min	温度 Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	压力 Pressure/bar	功率 Power/% $P_{\text{总}} = 1845\text{W}$
1	3	4	150	5	25
2	3	15	170	11	35
3	3	15	200	11	40
4	1	10	100	1	10
5	1	10	100	1	10

1.2.3 湿法消解 精密称取0.2391 g的样品置于25 mL凯氏定氮瓶中,加入10 mL的混合酸(硝酸:高氯酸=4:1),保鲜膜封口放置过夜。将凯氏定氮瓶倾斜着固定在铁架台上后,在电炉上加热。刚开始有棕红色烟雾冒出,继续加热一段时间后棕红色烟雾消失,有白色烟雾冒出,加热至白色烟雾逸尽,消解液呈无色透明或淡黄色。冷却后转移至50 mL容量瓶中,用去离子水定容,同样方法做试剂空白(不含样品只含消解试剂),待测。

1.3 元素测定方法

用Mg、Zn、Cu、Ca元素的国家标准溶液(Mg、Zn、Cu、Ca元素的浓度均为 $1\ 000\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$),采用逐级稀释的方法配置各元素的一系列标准工作液(表2),在原子吸收光谱测定的最佳条件下(表3)测定标准系列的吸光度得标准曲线及相应的线性方程,同时测定待测溶液中相应元素的吸光度,根据所制定各元素的工作曲线,得黑豆溶液中各自元素的含量。为了考察方法的可靠性,对样液做加标回收实验,验证所测结果的准确性。

表2 各元素标准溶液系列

Table 2 Standard solution series of tested elements

元素 Element	质量浓度 Mass concentration/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$					
Mg	0.000	1.000	2.000	3.000	4.000	5.000
Zn	0.000	1.000	2.000	3.000	4.000	5.000
Cu	0.000	1.000	3.000	5.000	7.000	9.000
Ca	0.000	2.000	4.000	6.000	8.000	10.000

表3 原子吸收光谱工作参数

Table 3 Operation parameters of atomic absorption spectrometry

元素 Element	测定波长 Wavelength/nm	灯电流 Current/mA	狭缝 Slit/nm	乙炔流量 Acetylene flow rate/ $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$	空气流量 Air flow rate/ $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$	元素增益值 Gain value/%
Mg	285.2	2.0	0.2	2.00	13.50	31
Zn	213.9	10.0	1.0	2.00	13.50	39
Cu	324.8	10.0	0.5	2.00	13.50	39
Ca	422.7	3.0	0.5	2.00	13.50	34

2 结果与分析

2.1 标准曲线的绘制

按表 2 原子吸收每个元素测定的最佳工作条件,测定元素 Mg、Zn、Cu、Ca 的吸光度值。得 Mg、Zn、Cu、Ca 标准系列曲线方程及相关系数(表 4)。由相关系数可知,各元素具有良好相关性。

表 4 各元素的线性回归方程及相关系数

Table 4 Linear regression equation and the correlation coefficient of tested elements

微量元素 Element	线性回归方程 Linear regression equation	相关系数 correlation coefficient
Mg	$C = \frac{A}{-0.70472A^2 + 0.37889A + 0.59599}$	0.9996
Zn	$C = \frac{A}{-0.15854A^2 + 0.01601A + 0.31964}$	1.0000
Cu	$C = \frac{A}{-0.12421A^2 + 0.00962A + 0.19413}$	1.0000
Ca	$C = \frac{A}{-0.03333A^2 - 0.01742A + 0.05531}$	1.0000

2.2 样品微量元素含量

将前处理好的样品试液按照表 2 仪器工作条件,在制定工作系列标准下,同时测定样品中相应元素吸光度,由各元素回归方程所给浓度与吸光度

的关系得样品中所测相应元素的浓度,并计算实际样品中微量元素的含量。由表 5 可知,黑豆中微量元素 Mg 和 Ca 的含量较为丰富。微波消解和湿法消解测得的 Mg 元素含量差异显著,Ca、Cu、Zn 3 种元素含量差异不显著。

表 5 两种消解方法处理后样品微量元素含量

Table 5 Elements content of samples treated by two digestion method ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)

前处理 Pretreatment	Ca	Mg	Zn	Cu
微波消解	220.85a	1834.03a	27.09a	8.77a
湿法消解	221.08a	1914.58b	17.88a	11.08a

同列数值后不同小写字母表示差异显著。

Values in a column followed by different lowercase letter are significantly different.

2.3 加标回收率与精度

在样品液中,根据样品溶液中所测元素的含量及加标实验的一般原则^[7]分别加入 1~10 倍的各元素的标准溶液的量,对样品的 2 种处理方法分别进行回收率试验。由表 6 可知,微波消解处理样品 Zn、Cu、Ca 元素的回收率为 84%~97%,湿法消解 Zn、Cu、Ca 元素的回收率为 88%~90%,测定的精密度为 0.2%~1.4%,精密度好,准确度较高,但 Mg 回收率较低,可能是由标样与样品基体不匹配引起干扰所致。

表 6 加标回收结果与精密度

Table 6 The recoveries and precision of sample

元素 Element	前处理 Pretreatment	测定值 Measured value/ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	标准加入量 Standard solution addition/ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	测定总量 Total measured value/ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	回收率 Recovery/%	精密度 RSD%
Zn	微波消解	0.1143	0.35	0.4522	96.54	0.7
	湿法消解	0.0855	0.16	0.2273	88.63	0.6
Ca	微波消解	0.9320	1.70	2.3560	83.76	0.9
	湿法消解	0.5790	1.70	2.1030	89.65	0.7
Cu	微波消解	0.0370	0.28	0.2970	92.86	1.4
	湿法消解	0.0530	0.28	0.2980	87.50	1.4
Mg	微波消解	3.5196	4.00	4.9032	34.59	0.2
	湿法消解	9.1555	4.00	4.1548	—	0.2

3 讨 论

3.1 样品测定的干扰因素

Cu、Zn 在空气-乙炔火焰中未见干扰。但当溶液中 Zn/Cu 比很高时,吸光度有所下降,将火焰调整为贫焰可消除干扰。

Ca 在空气-乙炔火焰中有干扰产生,这种干扰

通过在溶液中加入释放剂如 $5\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的锶或 $10\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的镧来消除,但释放剂应在标样及样品中都加入相同的量以使基体匹配。Mg 在空气-乙炔火焰中大多数干扰可通过加入过量的释放剂($1\,000\sim5\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的锶或 $10\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的镧)来克服。

3.2 消解对测定的影响

该实验采用 2 种消解方法对大豆进行前处理,

火焰原子吸收光谱法测定了黑大豆中 Ca、Mg、Cu、Zn 的含量,发现不同消解法对测定结果有一定影响。大豆样品含有较大量的油脂和蛋白质,因而较难消解。用湿法消解需加入较多的混合酸且费时,加热消解过程中产生的气体对身体有害,并且需要在通风厨中进行实验。微波消解克服了传统样品处理方法的缺点,具有节能、省时、污染少等优点,已成为试样分解不可缺少的方法之一^[8]。该实验选用的以硝酸加双氧水为消解体系,在优化的消解程序下(表 1),处理样品,样品处理完全,回收率高。数据测定较为可靠。通过火焰原子吸收对黑豆的中 Zn、Cu、Ca、Mg 含量测定,结果表明:黑豆中微量元素 Mg 和 Ca 的含量较为丰富,其次是 Zn 和 Cu。该法方便、快捷、结果准确可靠,为测定食品中的微量元素提供一个实用的方法,为研究黑大豆微量元素含量,提供一定的参考数据。

参考文献

- [1] 张玉芝. 微量元素与人体健康[J]. 微量元素与健康研究, 2004, 21(3): 56-57. (Zhang Y Z. Trace elements and human health[J]. Studies of Trace Elements and Health, 2004, 21(3): 56-57.)
- [2] 单振芬. 微量元素检测的方法学讨论[J]. 微量元素与健康研究, 2009, 26(6): 63-64. (Shang Z F. The methodology of the trace element detection discussion[J]. Studies of Trace Elements and Health, 2009, 26(6): 63-64.)
- [3] 何余湧, 许赛英. 不同加热时间对大豆蛋白质溶解度影响的研究[J]. 江西饲料, 2011(5): 8-10. (He Y Y, Xu S Y. Effect of different heating time on soybean protein solubility[J]. Jiangxi Feed, 2011(5): 8-10.)
- [4] 李祿慧, 徐妙云, 张兰, 等. 不同作物中维生素 E 含量的测定和比较[J]. 中国农学通报, 2011, 27(26): 124-128. (Li L H, Xu M Y, Zhang L, et al. Determinate and analysis the content of vitamin E in different species[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2011, 27(26): 124-128.)
- [5] 王燕. 大豆水溶性蛋白质含量测定的不确定度评论[J]. 粮食储藏, 2011, 40(5): 35-38. (Wang Y. The uncertainty of determination of water soluble protein in soybean[J]. Grain Storage, 2011, 40(5): 35-38.)
- [6] 刘丽, 金宏, 许志勤, 等. 大豆异黄酮对电离辐射小鼠胸腺细胞周期、凋亡与增殖的影响[J]. 营养学报, 2006, 28(4): 311-317. (Liu L, Jin H, Xu Z Q, et al. Effects of soybean isoflavones on cell cycles, cell apoptosis and proliferation on thymocytes in irradiated mice[J]. Acta Nutrimenta Sinica, 2006, 28(4): 311-317.)
- [7] 任成忠, 毛丽芬. 加标回收实验的实施及回收率计算的研究[J]. 工业安全与环保, 2006, 32(2): 9-12. (Ren C Z, Mao L F. Study on the practice of standard recovery test and calculation of recovery rate[J]. Industrial Safety and Environmental Protection, 2006, 32(2): 9-12.)
- [8] 许萍, 牟仁祥, 曹赵云, 等. 密闭式微波消解方法综述[J]. 光谱实验室, 2009, 26(1): 57-59. (Xu P, Mou R X, Cao Z Y, et al. Review of analytical method for microwave digestion with closed vessels[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2009, 26(1): 57-59.)
- [3] 赵晓丽. 防治大豆食心虫方法的研究[J]. 大豆科学, 2004, 23(1): 77-80. (Zhao X L. Methods for controlling soybean (*Leguminivora glycinivorella*) [J]. Soybean Science, 2004, 23(1): 77-80.)
- [4] 高月波, 卢宗志, 孙雅杰, 等. 大豆食心虫预测预报的研究与应用[J]. 吉林农业科学, 2005, 30(3): 18-20, 37. (Gao Y B, Lu Z Z, Sun Y J, et al. Studies on forecasting the occurrence of soybean moth (*Leguminivora glycinivorella*) and its application[J]. Jilin Agricultural Sciences, 2005, 30(3): 18-20, 37.)
- [5] 何晓群. 多元统计分析(第三版)[M]. 北京: 中国人民大学出版社, 2012: 36-88. (He X Q. Multivariate statistical analysis (Third Edition)[M]. Beijing: Chinese People's University Press, 2012: 36-88.)
- [6] 董文泉, 周光亚. 数量化理论及其应用[M]. 长春: 吉林人民出版社, 1979: 1-48. (Dong W Q, Zhou G Y. Quantification theory and application[M]. Changchun: Jilin People's Press, 1979: 1-48.)
- [7] 吴敬, 洪伟, 翁少容, 等. 马尾松毛虫消长预报的数量化模型[J]. 林业科学, 1983, 19(1): 39-45. (Wu J, Hong W, Weng S R, et al. The quantized model for forecasting the growth and decline of *Dndrolimus puntatus* walker [J]. Scientia Silvae sinicae, 1983, 19(1): 39-45.)
- [8] 徐丹, 邓华玲. 投影寻踪回归模型在大豆食心虫食率预测中的应用[J]. 东北农业大学学报, 2009, 40(2): 98-101. (Xu D, Deng H L. Application of projection pursuit regression model to forecast of moth-eaten ratio of *Leguminivora glycinivorella* Mats [J]. Journal of Northeast Agricultural University, 2009, 40(2): 98-101.)
- [9] 徐丹, 邓华玲. 大豆食心虫灰色灾变长期预测模型的研究——以黑龙江省为例[J]. 农机化研究, 2009(9): 26-29. (Xu D, Deng H L. Studies on long period forecasting models of grey catastrophe about the *Leguminivora Glycinivorella* in Heilongjiang Province [J]. Journal of Agricultural Mechanization Research, 2009(9): 26-29.)

(上接第 644 页)