

灰化温度对测定植物样微量元素含量的影响

成玉梅¹, 孙鲜明¹, 康业斌²

(1.河南科技大学化工与制药学院, 河南 洛阳 471003;

2.河南科技大学园艺林学学院, 河南 洛阳 471003)

摘 要: 本文报道了用瓷坩埚高温灰化包菜、榭叶样品, 灰化温度对测定微量 Cu、Mn、Fe、Zn 含量的影响。结果表明测定植物样微量 Cu、Mn、Fe、Zn 含量时, 可以用瓷坩埚进行高温灰化, 适宜灰化温度分别为 450~550、450~550、450~600、450~500℃; 同时测定该四种元素含量时, 适宜灰化温度为 450~500℃。且 500℃灰化时, 元素的平均回收率为 96%~108%。

关键词: 瓷坩埚; 灰化温度; 植物样; 微量元素

Effects of Incinerating Temperatures on Assaying Microelements in Plant Leaves

CHENG Yu-mei¹, SUN xian-ming¹, KANG Ye-bin²

(1.College of Chemical Engineering and Pharmaceutics, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China; 2.College of Horticulture and Forestry, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China)

收稿日期: 2004-02-03

基金项目: 河南省科技攻关资助项目(001050009)

作者简介: 成玉梅(1964-), 女, 实验师, 主要从事农业化学分析研究。

例最大, 为 74.689%, 是主要的成分, 而 FFA 和 CE 所占比例不高, 分别为 17.840% 和 7.470%; 这种差异主要是由于 16:0、18:0、18:1C、9c12c18:2 和 18:3n3 含量不同引起, TG 中这些脂肪酸所占的比例大大高于 FFA 和 CE 中相应脂肪酸的比例。

3.3 多不饱和脂肪酸是决明子脂类的主要组成成分

从表 1 和表 2 中可知, 决明子脂类中 PUFA 是主要的成分。FFA、CE 和 TG 中 PUFA 所占该部分脂类的比例最高, 分别为 46.156%、41.042% 和 45.107%, 而 PUFA 主要成分为 9c12c18:2。各种脂肪酸所占决明子总脂肪酸的比例也是 PUFA 为最高, 达 45.459%, 单不饱和脂肪酸为 27.850%, 两者之和为 73.309%。因此在加工和储藏中要注意防止不饱和脂肪酸的氧化。此外有学者认为 PUFA 对微生物生长有一定的抑制作用, 而且不同结构的 PUFA 对不同种属的微生物有不同的影响。至于决明子中 PUFA 对其功能作用的影响需要进一步研究。

参考文献:

[1] 中药大辞典(上册)[M]. 上海科学技术出版社, 1986. 949.

- [2] 张铁军. 决明子的研究进展[J]. 天然产物的研究与开发, 1995, 7(3): 69.
- [3] Jae Sue Choi, Jee Hyung Jung, Hee Hung Lee. A naphthalene glycoside from cassia tora[J]. Phytochemistry, 1995, 40(3): 997.
- [4] 刘训红, 陶春洪, 储益. 决明子及其炮制品中营养成分的分析[J]. 中国中药杂志, 1993, (5).
- [5] 刘娟. 决明子多糖的分离、纯化及其功能食品工艺的研究[D]. 南昌大学硕士论文, 2002.
- [6] 王利民, 李延利, 张启兴. 决明子药用研究[J]. 中医药学报, 1993, (3): 29.
- [7] N Sehat, M P Yurawecz, J A G Roach, et al. Silver-ion high performance liquid chromatographic separation and identification of conjugated linoleic acid isomers[J]. Lipids, 1998, 33: 217-221.
- [8] S Banni, G Carta, M S Contini, et al. Characterization of conjugated diene fatty acids in milk, dairy products, and lamb tissues[J]. J Nutr Biochem, 1996, (7): 150-155.
- [9] John A G Roach, Magdi M Mossoba, M Peter Yurawecz, et al. Chromatographic separation and identification of conjugated linoleic acid isomers[J]. Analytica Chimica Acta, 2002, 465: 207-226.

Abstract : This paper reported that incinerating temperature effects on assaying content of Cu、Mn、Fe and Zn microelements when porcelain crucible incinerated *Brassia oleracea* leaves and *Mongolian oak* leaves were used as samples. The results indicated that the method was feasible in using porcelain crucible for incinerating of plant samples under high temperature. When assaying contents of Cu、Mn、Fe and Zn microelement. The optimum incinerating temperatures were 450~550、450~550、450~600、450~500℃, respectively the optimum incinerating temperature would be 450~500℃ when assaying the contents of this four microelement at the same time. The recovery rate of microelement was 96%~108% when incinerating temperature was 500℃.

Key words: porcelain crucible; incinerating temperature; plant sample microelement
中图分类号: O657.32 文献标识码: A 文章编号: 1002-6630(2005)02-0165-05

植物微量元素测定已多见报道, 其前处理常用酸消解法或高温灰化法。酸消解法耗酸多, 易污染环境, 人易受到伤害; 高温灰化法简便, 不易污染环境, 适合于大批试样, 但常要求用石英坩埚或镀铂坩埚或未上釉瓷坩埚^{[1][4]}。在普通实验室中常用上釉瓷坩埚进行高温灰化处理, 却往往因灰化温度不适而引起误差。用瓷坩埚高温灰化植物样品同时测定微量元素 Cu、Mn、Fe、Zn 含量的灰化条件未见详细报道。作者在此方面做了大量的实验研究, 结果报道如下。

1 材料与方法

1.1 材料、仪器与试剂

新鲜包菜、槲叶(经过 Cu 代换处理), 洗净、烘干、研碎、过 60 目筛、混匀, 瓶装备用。

3200原子吸收分光光度计 上海分析仪器厂; BS210S 电子天平 北京塞多利斯公司; 马福炉; 烘箱。

瓷坩埚经 700℃高温灼烧, 硝酸消毒处理, 去离子水洗净。以下用到器皿均用硝酸处理。

Cu、Mn、Fe、Zn 标准储备液 按常规方法^[2]配

制成元素含量 1g/L。
元素标准使用液的配制 吸取各元素的标准储备液 5ml, 分别置于 100ml 容量瓶中, 用 0.1mol/L 盐酸定容, 则元素使用液每 ml 相当于 50μg。
高氯酸、硝酸均为优级纯。所用水均为去离子水。
1.2 原子吸收分光光度计最佳工作条件 测定元素 Cu、Mn、Fe、Zn 时, 仪器最佳工作条件和最佳测试条件: 灯电流 8mA, 狭缝 0.2nm, 燃烧器高度 7.5mm, 空气流量 4.5L/min, 空气压力 0.2MPa, 乙炔流量 0.45L/min, 乙炔压力 0.07MPa。
1.3 样品的灰化 分别准确称取 0.5g 左右的包菜、槲叶样品 15 份, 置于 30 个瓷坩埚中, 各抽取三份为一组, 平均分为 5 组, 先依次置于马福炉中(200℃、2h)炭化, 再分别逐渐升温, 第一组至 450℃, 第二组至 500℃, 第三组至 550℃, 第四组至 600℃, 第五组至 650℃, 灰化成白色或灰白色, 冷却后取出, 加少量水润湿, 再加 2ml 硝酸-高氯酸(3:1)加热溶解, 至溶液呈无色, 继续加热蒸去大部分硝酸、高氯酸, 大量白烟冒出后,

表1 样品 Cu 含量测定结果及方差分析
Table 1 Determination results of content of copper in sample and analytical of variance

样品 Sample	温度 Temperature (℃)	测定值 Determination value			平均值 Average (× 10 ⁻⁶)	RSD (%)	差异显著性 Diversity prominence	
		(× 10 ⁻⁶)					0.05	0.01
包菜	450	6.681	6.703	5.177*	6.690	0.208	b	B
<i>Brassia</i>	500	6.465	7.523	7.234	7.074	7.754	b	B
<i>oleracea</i>	550	31.87*	6.373	8.314	7.344	18.70	b	B
	600	25.32	25.57	33.19*	25.44	0.1507	a	A
	650	15.95	28.34	8.844	17.71	55.71	a	A
槲叶	450	343.2	344.9	349.6	345.9	0.9634		
<i>Mongolian</i>	500	346.9	350.5	338.1	345.2	1.855		
<i>oak</i>	550	352.6	327.1	360.6	346.8	5.051		
	600	370.7	360.5	319.8	350.3	7.692		
	650	322.2	317.1	335.0	324.7	2.842		

注: * 表示经检验为异常舍弃值; F_{0.05}=3.48, F_{0.01}=5.99; 包菜: F=8.57**, 槲叶: F=1.33。

表2 样品Mn含量测定结果及方差分析

Table 2 Determination results of content of manganese in sample and analytical of variance

样品 Sample	温度 Temperature (℃)	测定值 Determination value (× 10 ⁻⁶)			平均值 Average (× 10 ⁻⁶)	RSD (%)	差异显著性 Diversity prominence	
							0.05	0.01
包菜 Brassia oleracea	450	24.69	23.69	25.52	24.63	3.717		
	500	25.25	24.75	24.83	24.94	1.086		
	550	24.37	23.91	25.15	24.48	2.561		
	600	24.15	25.17	25.97	25.10	3.638		
	650	27.59	24.30	29.44	27.11	9.600		
槲叶 Mongolian oak	450	45.49	43.79	42.08	43.79	3.899	c	BC
	500	44.23	43.25	43.66	43.71	1.128	c	BC
	550	41.85	42.50	42.66	42.33	1.956	c	C
	600	46.53	46.70	44.90	46.05	2.021	b	AB
	650	46.97	47.98	48.99	47.98	2.107	a	A

注：包菜：F=1.93，槲叶：F=14.4**；F_{0.05}=3.48，F_{0.01}=5.99。

表3 样品Fe含量测定结果及方差分析

Table 3 Determination results of content of iron in sample and analytical of variance

样品 Sample	温度 Temperature (℃)	测定值 Determination value (× 10 ⁻⁶)			平均值 Average (× 10 ⁻⁶)	RSD (%)	差异显著性 Diversity prominence	
							0.05	0.01
包菜 Brassia oleracea	450	87.68	83.31	85.50	85.49	3.614	b	B
	500	82.72	85.34	88.21	85.42	3.215	b	B
	550	87.66	88.14	84.85	86.88	1.892	b	B
	600	85.99	86.10	89.19	87.09	2.080	b	B
	650	113.2	123.5	95.35	110.7	12.85	a	A
槲叶 Mongolian oak	450	220.0	200.2	205.1	208.4	4.932	b	B
	500	208.5	205.4	207.2	207.1	0.7555	b	B
	550	257.71*	210.0	206.9	208.5	2.166	b	B
	600	207.9	210.0	202.6	206.8	1.923	b	B
	650	245.8	213.9	235.0	231.6	7.027	a	A

注：*表示经检验为异常舍弃值；F_{0.05}=3.48，F_{0.01}=5.99；包菜：F=10.64，槲叶：F=4.39。

取下冷却，转入50ml容量瓶中定容，平行作空白实验。

1.4 元素测定 根据各元素的线性范围，用标准使用液配制标准系列液，同样品待测液一起上原子吸收分光光度计测定，计算出各样品中每种元素含量。

2 结果与分析

2.1 不同温度下干灰化包菜、槲叶对Cu检出量的影响

从表1看出，包菜含Cu量极低，灰化温度对其检出量影响较大，在450~550℃之间，其检出量趋于平稳，且精密度高，在600~650℃之间，检出量呈明显上升趋势，精密度低，经F检验，前者无显著差异，而后者与前者差异显著。经过Cu代换的槲叶，含Cu量丰富，高温灰化温度对其检出量影响小，经F检验，其五个处理结果无显著差异。但对一个植物

样来说，在测定前，其含Cu量多少是很难确定的，所以，测定植物样Cu含量时，应选择450~550℃为灰化温度，从精密度大小看，450~500℃为最佳灰化温度。

2.2 不同温度下干灰化包菜、槲叶对Mn检出量的影响

从表2可看出，包菜在灰化温度为450~650℃之间时，Mn的检出量变化趋势平稳，且变异小，精密度高，经F检验无显著差异。槲叶在450~550℃灰化时，检出量变化趋势平稳，600~650℃灰化时，检出量略有上升，经F检验前者无显著差异，后者与前者差异显著。槲叶与包菜相比，虽然Mn含量较高，但检出量受灰化温度影响较大，这可能与基体不同有关^[4]。对于植物样来说，它的基体结构肉眼是看不见的，所以用瓷坩埚灰化植物样测定Mn含量时，应选择450~550℃

表4 样品 Zn 含量测定结果及方差分析
Table 4 Determination results of content of zinc in sample and analytical of variance

样品 Sample	温度 Temperature (℃)	测定值 Determination value (× 10 ⁻⁶)		平均值 Average (× 10 ⁻⁶)	RSD (%)	差异显著性 Diversity promine 0.05 0.01	
包菜 <i>Brassia oleracea</i>	450	40.87	43.69	41.66	42.07	3.169	
	500	40.40	41.81	41.95	41.39	2.073	
	550	41.25	41.76	41.57	41.53	0.6004	
	600	41.17	49.41	46.23	45.60	9.109	
	650	40.26	78.68*	42.79	41.53	4.299	
槲叶 <i>Mongolian oak</i>	450	16.72	19.58	17.10	17.80	8.715	c B
	500	18.67	17.84	17.21	17.91	4.074	c B
	550	20.04	19.60	19.14	19.59	2.310	b B
	600	19.08	30.71*	18.97	19.03	0.4319	bc B
	650	26.11	25.96	50.79*	26.03	0.4199	a A

注：* 表示经检验为异常舍弃值；F_{0.05}=3.48，F_{0.01}=5.99；包菜：F=2.22，槲叶：F=55.61。

为适宜灰化温度。

2.3 不同温度下干灰化包菜、槲叶对 Fe 检出量的影响

从表 3 可看出，槲叶含 Fe 量较包菜高，两者在 450~650℃不同温度灰化下，Fe 的检出量受温度影响的趋势相同，在 450~600℃灰化时，检出量都呈平稳趋势，且 F 检验都是无显著差异；650℃灰化时，Fe 检出量与前四个温度处理相比，都呈上升趋势，并且经 F 检验差异显著。由此可见，用瓷坩埚干灰化植物样测 Fe 含量时，灰化温度可控制在 450~600℃之间。在此温度间灰化，检出量变异小，精密度高，代表性强。

2.4 不同温度下干灰化包菜、槲叶对 Zn 检出量的影响

表 4 表明：包菜含 Zn 量比槲叶高，受灰化温度影响较小，在 450~650℃不同温度灰化下，除 600℃灰化时检出量略高外，其余检出量呈平稳趋势，但经 F 检验整体差异不显著。槲叶含 Zn 量低，受温度影响较大，在 450~650℃不同温度灰化时，450~500℃灰化，检出量呈平稳趋势，550~650℃灰化，检出量略有上升，经 F 检验 450℃、500℃、600℃灰化，检出量差异不显著，550℃与 600℃相比，检出量差异不显著，但与 450℃、500℃相比有显著差异，650℃灰化，与前四个处理有极显著差异。用瓷坩埚灰化测定植物样中 Zn 含量时，因植物中 Zn 的多少难预测，最好选择 450~500℃灰化。

2.5 回收率试验

根据上述实验结果，选 500℃作为灰化温度，用瓷坩埚高温灰化植物样，同时测定微量 Cu、Mn、Fe、Zn 回收率。以包菜为样品，准确称取 0.5g 左右包菜粉

12 份于 12 个瓷坩埚中，将其平均分成四组，分别加入 Cu、Mn、Fe、Zn 标准溶液，进行回收率试验，其测定方法同 1.3。结果列入表 5。

表5 加标回收率实验 (n=3)
Table 5 Experiment of standard recover (n=3)

元素 Element	加入 Added (μg)	检出 Fund (μg)	回收率 Average recovery (%)
Cu	25	27.02	108
Mn	25	25.76	103
Fe	25	23.96	96
Zn	10	9.827	98

4 结 论

实验结果表明：测定植物样微量元素 Cu、Mn、Fe、Zn 含量时，其前处理可以用瓷坩埚高温灰化，适宜灰化温度分别为 450~550、450~550、450~600、450~500℃如果用一次灰化同时测定 Cu、Mn、Fe、Zn 含量时，最适宜灰化温度为 450~500℃，检测结果变异系数小，精密度高。且 500℃灰化时，回收率在 96%~108% 之间，准确可信。关于灰化温度超过适宜高温线时，元素的检出量升高的原因有待进一步研究。

试验发现：瓷坩埚在使用前，先高温灼烧，再硝酸消煮效果好，样品检出量变异系数小，精密度。本实验采用先 700℃高温灼烧，再硝酸消煮。样品高温灰化成后，再延长灰化时间数小时，对测定结果无显著影响。

毛细管气相色谱法测定焦糖色素中的 4-甲基咪唑

郭小莉, 陈敏*, 张世湘, 胡锦涛

(中国农业大学食品科学与营养工程学院, 北京 100083)

摘要: 研究了焦糖色素中 4-甲基咪唑含量的气相色谱分析方法。样品在层析柱中用二氯甲烷洗脱, 洗脱液浓缩直接进行气相色谱分析。采用 HP-5 毛细管柱分离样品, NP 检测器测定 4-甲基咪唑的含量。方法的线性范围为 0.025~0.3mg/L; 最低检测浓度为 0.01mg/L; 加样平均回收率为 92.5%~99.0%; 相对标准偏差为 0.6%~1.1%。结果表明: 该方法具有操作简便、快速、准确等优点。

关键词: 毛细管气相色谱法; 4-甲基咪唑; 焦糖色素

Determination of 4-Methylimidazole in Caramel Color by Capillary Gas Chromatography

GUO Xiao-li, CHEN Min*, ZHANG Shi-xiang, HU Jin-rong

(College of Food Science and Nutritional Engineering, China Agriculture University, Beijing 100083, China)

Abstract: A method for the determination of 4-methylimidazole in caramel color by capillary gas chromatography was studied. The method consisted of a methylene chloride extraction of the sample, followed by concentration and GC analysis of the eluate. The GC analysis was carried out by using HP-5 capillary column(30m × 0.32mm × 0.25 μm film) and nitrogen phosphorus detector. The linear range was 0.025~0.3mg/L and the limit of detection was 0.01mg/L. The average recoveries were 92.5%~99.0% and its relative standard deviations were 0.6%~1.1%. The method was simple, rapid and sensitive.

Key words: capillary gas chromatography; 4-methylimidazole; caramel color

中图分类号: O658

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2005)02-0169-03

焦糖色素是一种世界范围内广泛使用的食品色素, 全世界每年耗量约 20 万吨, 其中 90% 以上用在食品和饮料中。美国约 95% 的焦糖色素用于饮料; 亚洲的焦糖色素主要用于酱油及其它调味品中。上述用途的焦糖色素

以氨(铵)法生产, 在生产过程中会产生一定量的有害物质 4-甲基咪唑, 经动物毒理学实验证明, 4-甲基咪唑对小鼠的 LD₅₀ 值为 370mg/kg 体重^[1], 可致惊厥甚至诱发癫痫症^[2]。因此, 世界卫生组织和我国的国家卫生标准

收稿日期: 2003-11-03

* 通讯作者

基金项目: 国家十五科技攻关计划资助项目(2001BA804A212002-2005)

作者简介: 郭小莉(1978-), 女, 在读硕士, 研究方向为食品分析。

参考文献:

- [1] 史瑞和, 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京: 农业出版社, 1980. 229-238.
- [2] 吴辛友, 袁盛检, 翟金铄. 分析试剂的提纯与配置手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1989. 263-333.
- [3] 吕春绪, 诸松渊. 化验室工作手册[M]. 江苏科学技术出版社, 1995. 65.

- [4] (苏)И Г 兹林, А И 奥布霍夫, 张国珍, 等. 土壤、植物和其它生物样品的光谱分析[M]. 山东科学技术出版社, 1981. 238-239.
- [5] 刘铮, 邹帮基, 朱其清, 等. 微量元素的农业化学[M]. 北京: 农业出版社, 1991. 391-398.