



图1 石榴籽油总脂肪酸的气相色谱图

准物和文献的质谱图及保留指数的比较进行鉴定,采用面积归一化法定量。

## 2 结果与讨论

石榴籽经石油醚提取、皂化和甲基化得到的总脂肪酸甲酯经GC分析,共检出9种成分,占总脂肪酸的98.77%,其色谱图见图1。经GC-MS联机分析,确定脂肪酸成分为棕榈酸(2.47%)、亚油酸(4.85%)、油酸(4.07%)、硬脂酸(1.66%)、石榴酸(81.62%)、二十碳烯酸(0.53%)、花生酸(0.44%)及两个未鉴定的石榴酸三烯异构体(3.13%)。主要成分为共轭三烯不饱和脂肪酸石榴酸(9Z, 11E, 13Z-十八碳三烯-酸),达81.62%。

多价不饱和脂肪酸由于具有防治高血脂症、心脑血管疾病、抗肿瘤等效应而广受重视。国外近年的研究表明,石榴籽油及提取物具有较好的抗氧化、防治乳腺癌、降血糖、抗腹泻等作用,石榴酸及其共轭三烯异构体证明对鼠肿瘤细胞和人单核白血病细胞有强的细胞毒活

性<sup>[8]</sup>。石榴本身为食用水果,将其籽油和提取物开发成功能保健品具有广阔的前景。

## 参考文献:

- [1] 李海霞,王钊,刘延泽.石榴科植物化学成分及药理活性研究进展[J].中草药,2002,33(8):765-769.
- [2] Kim N D, Mehta R, Yu W et al. Chemopreventive and adjuvant therapeutic potential of pomegranate (Punicagranatum) for human breast cancer [J]. Breast Cancer Res Treat, 2002, 71 (3):203-217.
- [3] Singh R P, Chidambara K N, Jayaprakasha G K. Studies on the antioxidant activity of pomegranate (Punicagranatum) peel and seed extracts using invitro models [J]. J Agric Food Chem, 2002, 50(1):81-86.
- [4] Schubert S Y, Lansky E P, Neeman I. Antioxidant and eicosanoid enzyme inhibition properties of pomegranate seed oil and fermented juice flavonoids [J]. J Ethnopharmacol, 1999, 66(1):11-17.
- [5] Das A K, Mandal S C, Banerjee S K, et al. Studies on the hypoglycaemic activity of Punica granatum seed in streptozotocin induced diabetic rats [J]. Phytother Res, 2001, 15(7):628-629.
- [6] Das A K, Mandal S C, Banerjee S K, et al. Studies on antidiarrhoeal activity of Punicagranatum seed extract in rats [J]. J Ethnopharmacol, 1999, 68(1-3):205-208.
- [7] 周震,李娟,周传德.红花油脂脂肪酸的质谱分析[J].中成药, 1995, 17(6):35-36.
- [8] Suzuki R, Noguchi R, Ota T, et al. Cytotoxic effect of conjugated trienoic fatty acids on mouse tumor and human monocytic leukemia cells [J]. Lipids, 2001, 36(5):477-482.

# ICP-MS 法同时测定食品中 9 种人体必需 微量过渡元素

刘江晖, 周 华  
(广州出入境检验检疫局, 广州 510623)

**摘 要:** 本文叙述应用 ICP-MS 法同时测定食品中 9 种人体必需微量过渡元素(V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn 和 Mo)的测定方法。采用以 Rh 作内标的外部校正形式。用微波消解样品。对照分析了参考标准物质。对于所有元素,校正曲线的相关系数为 0.9990,回收率范围为 90.2%~106%,相对标准偏差 0.4%~4.4%(n=11)。

**关键词:** 食品; 过渡元素; 电感耦合等离子体质谱

收稿日期: 2003-04-29

作者简介: 刘江晖(1966-),女,主管技师,从事质谱、光谱分析工作。

# Study on Simultaneous Determine 9 Trace Necessary Transitional Elements for Human Food by ICP-MS

LIU Jiang-hui, ZHOU Hua

(Food Inspection Laboratory of Guangzhou Entry-exit Inspection & Quarantine Bureau of China, Guangzhou 510623, China)

**Abstract:** Inductively coupled plasma mass spectrometry was employed to simultaneous determine 9 trace necessary transitional elements (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn and Mo) for human in foods. Calibration with rhodium as the internal standard was used. The samples were digested using a microwave oven. The results of the analysis of reference material were compared with certified values. For all analytical elements, the correlation coefficient of the calibration curves was 0.9990, the recoveries in the 90.2%~106% range, the relative standard in the 0.4%~4.4% range.

**Key words:** food; transitional elements; ICP-MS

中图分类号: O657.6

文献标识码: B

文章编号: 1002-6630(2003)11-0113-04

人体中有 14 种必需微量元素, 其中有 9 种是过渡元素。微量过渡元素是构成金属蛋白、核酸络合物、金属酶和辅酶的重要元素, 也是许多生物酶的激活剂, 在机体生长发育、生物矿化、细胞功能调节、物质输送、信息传递、免疫应答、生物催化、能量转换及各种生理生化反应中发挥着重要的作用<sup>[1]</sup>。随着现代医学和生命科学的发展, 体内微量元素生物功能的问题越来越受到生命科学家的重视, 现已成为当今国际科学界瞩目的崭新领域。本文介绍应用 ICP-MS 法同时测定食品中 9 种人体微量过渡元素 (V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn 和 Mo) 的方法, 具有检出限低、干扰小、灵敏度高、线性范围宽、简便、快捷等优越性, 适用于日常批量样品的检测。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器

质谱仪 美国 PE-SCIEX 公司 ELAN 6000 ICP-MS, 配备 Rytom 正交流动雾化器和喷雾室。仪器工作条件见表 1。

表1 仪器工作条件

项目	要求
射频功率	100W
等离子体氩气流量	15L/min
雾化器氩气流量	0.8L/min
透镜电压	8V
检测器模拟级电压	-2750V
检测器脉冲级电压	1500V
样品由提速率	1ml/min
扫描方式	峰跳扫
峰通道数	1
每个峰停留时间	10ms
积分时间	2s
重复次数	6

微波处理设备

意大利 Milestone 公司 MLS-1200

MEGA 微波炉。

### 1.2 试剂

硝酸 优级纯经石英蒸馏器重蒸二次。

水 蒸馏水经 Milliipore 公司 MILLI-Q 185 PLUS 系统纯化。

标准物质和内标溶液 V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Mo 和 Rh 均由国家标准物质中心提供 (100mg/ml)。对照标准样品为国家标准物质研究中心制备的标准物质: 大米粉 (GBW08502)、猪肝 (GBW08551)、贻贝 (GBW8571)、脱脂奶粉 (GBW08509)。

测定样品为送检样品。

### 1.3 样品制备

精密称取 0.5g (准确至 0.001g) 样品置聚四氟乙烯消化罐内, 加入 1ml 水和 3ml 硝酸, 密盖。分 5 个阶段微波消解: 功率 250W 2min, 0W 2min, 250W 6min, 400W 5min, 600W 1min, 然后排风 5min。将消解转动器置于冷却器内用流动水冷却 10min, 使蒸气冷凝。再将消解液转移入比色管, 加内标, 定容。同时做试剂空白。

### 1.4 测定方法

#### 1.4.1 标准溶液的配制

定量分析采用 Rh 作内标的外部校正方式, 使用浓度为 1ng/ml。标准溶液以 1% 硝酸配制标准混合储备液 1μg/ml, 再稀释成三级校正溶液。对于元素 V, Cr, 和 Co 校正浓度分别为 0.10, 1.00 和 10.00mg/ml; 元素 Ni, Mo 和 Fe 校正浓度分别为 0.50, 5.00 和 50.00ng/ml; 元素 Mn 和 Zn 校正浓度分别为 3.0, 30.0 和 300.0ng/ml。

#### 1.4.2 同位素的选择

测定元素的同位素选择, 以选择测定同位素的最大丰度值为原则, 避免选用多原子干扰和同量异位素重叠

表2 测量同位素、丰度及其修正方程

元素	质量(amu)	丰度(%)	修正方程
V	51	99.75	-
Cr	52	83.79	-
Fe	54	5.8	$-0.028226 \times {}^{52}\text{Cr}$
Mn	55	100	-
Co	59	100	-
Ni	60	26.22	-
Cu	63	69.17	-
Zn	66	27.9	-
Mo	98	24.13	$-0.110588 \times {}^{101}\text{Ru}$

的同位素<sup>[2~4]</sup>, 出现质量数干扰时, 采用仪器软件由计算机按修正方程自动修正(见表2)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 校正曲线

在上述工作条件下测试校正溶液。采用过原点方式绘制曲线。各元素校正曲线的相关系数见表3。

表3 测量同位素、相关系数、相对标准偏差和检出限(n=11)

元素	质量(amu)	相关系数r	RSD(%)	检出限(μg/L)
V	51	1.000	1.9	1.2
Cr	53	0.9995	4.4	0.5
Mn	55	0.9993	0.5	0.01
Fe	54	0.9990	1.2	200
Co	59	0.9995	0.4	0.005
Ni	60	0.9994	0.4	0.04
Cu	63	0.9992	2.3	0.02
Zn	66	0.9996	0.8	0.03
Mo	98	0.9991	0.4	0.005
Rh	103			

### 2.2 精密度和检出限

表3列出样品溶液按本方法重复测定11次所获得的相对标准偏差(RSD%)和各个分析元素的检出限。

### 2.3 准确度

表4 回收率试验

元素	加入量(μg/ml)	小麦粉(%)	奶粉(%)
V	0.10	94	103
Cr	0.10	104	106
Mn	3.0	90.2	92.3
Fe	0.10	95.4	93.6
Co	0.10	101	106
Ni	0.50	91.8	104
Cu	0.50	99.4	98.7
Zn	3.0	105	103
Mo	0.50	100	105

表5 标准物质测定结果(μg/g)

元素	大米粉		猪 肝		贻 贝		脱 脂 奶 粉	
	标准值	测定值	标准值	测定值	标准值	测定值	标准值	测定值
Mn	9.8	9.6	8.32	9.33	10.2	10.6	0.28	0.32
Fe	5.1	5.2			221	116	5.18	4.49
Co					0.94	1.14		
Ni					1.03	0.92		
Cu	2.6	2.4	17.2	1.78	7.7	8.0	0.26	0.23
Zn	14.1	14.7	172	178	138	1.35	46.8	43.3
Mo			3.8	4.2	0.60	0.62		

在小麦粉和奶粉样品中加入已知量和标准溶液后做回收试验, 结果列于表4。表5中列出标准物质大米粉、猪肝、贻贝、脱脂奶粉的测定结果。结果均令人满意。

### 2.4 样品分析

按照本分析方法, 对16种食品中人体必需微量过渡元素的含量进行测定, 结果见表6。

### 2.5 讨论

本实验方法能快速、精确地测定食品中人体必需微量过渡元素, 且样品可不经任何形式的分离或预浓缩均能达到较低的检出限。与现有国标分析方法相比, 本法具有操作简便、省时和准确性、精确性良好等特点, 尤其适合食品中微量级过渡元素的检测, 是一种值得向广大分析工作者推荐的分析技术。应用本文介绍的微波消解条件能快速并完全消解各类食品, 回收试验证明本文介绍的样品制备方法是可靠的。

表6 食品中人体必需微量过渡元素分析结果(ng/g)

元素	带鱼	牛肉	肌胃	猪肝	贻贝	米粉	玉米	芹菜	柚子	原糖	茶叶	橙汁	花生油	红酒(ng/L)	矿泉水(ng/L)	自来水(ng/L)
V	53	19	80	52	650	26	—	46	3.0	27	540	5.0	1.0	85	0.2	0.9
Cr	200	210	390	220	840	450	630	310	57	160	1700	110	31	42	0.5	0.8
Mn	300	130	820	2800	7000	9800	2600	2400	1800	2100	670	320	710	860	6.0	100
Fe	30	32	78	110	124	27	24	23	25	11	78	24	10	18	19	11
Co	2.0	5.0	15	29	390	67	38	160	9.0	55	270	10	29	3.0	0.02	0.20
Ni	56	110	110	100	290	860	170	490	22	300	4600	39	43	10	0.04	3.0
Cu	1200	1100	4300	5400	6500	1700	2300	1500	1100	210	31000	5100	641	650	810	110
Zn	3300	47000	31000	71000	19000	17000	6800	3300	2800	830	33000	630	880	950	190	2770
Mo	2.0	7.0	86	570	150	390	200	20	6.0	9.0	71	5.0	3.0	28	1.0	1.6

注: “—”表示未检出。

从表6的样品分析结果可见,肌胃、猪肝、贻贝和茶叶过渡元素含量较高,因此,从某种意义上讲,多进食肌胃、猪肝、贻贝和茶叶等食物有利于增进健康。

参考文献:

- [1] 许善锦.无机化学[M].北京:人民卫生出版社,2002.446-447.
- [2] Method 200.8 in Methods for the Determination for Metals in Environmental Samples Supplement I, EPA-6000/R-94/111, NIST, UA, 1994, (5).
- [3] Method 6020 in Test Methods for Evaluating solid waste, physical/Chemical Method, SW-846, 3rd Edition, Government Printing office, Washington, DC.
- [4] 刘炳寰.质谱学方法与同位素分析[M].北京:科学出版社.1983.78.

## 白酒中总酸测定不确定度的评估研究

梁文君, 保亚荭, 旦有民, 杨玲春, 赵志兴  
(云南出入境检验检疫局技术中心, 昆明 650228)

**摘 要:** 按照国家标准GB10345.4-89《白酒中总酸的试验方法》, 采用氢氧化钠标准溶液滴定法测定白酒中的总酸。本文通过白酒中总酸测量不确定度的评估实验, 介绍了一种新的测量不确定度评估方法。

**关键词:** 白酒; 总酸; 测量不确定度; 评估

## The Evaluation of Uncertainty in Measurement of Total Acid in Chinese Spirits

LIANG Wen-jun, BAO Ya-hong, DAN You-min, YANG Ling-chun, ZHAO Zhi-xing  
(Yunnan Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau Inspection and Quarantine Technology Center, Kunming 650228, China)

**Abstract:** In GB10345.4-89《Method for determination of total acid in Chinese spirits》, titration with the NaOH standard solution, the total acid can be determined. By the experiment of the uncertainty in measurement of acid evaluated, this paper expounded a new method of evaluate uncertainty in measurement in analysis.

**Key words:** spirits total acid uncertainty in measurement; evaluate

中图分类号 TS261.7

文献标识码 A

文章编号 1002-6630(2003)11-0115-0

总酸是白酒的主要检验项目之一, 按照国家标准GB10345.4-89《白酒中总酸的试验方法》, 采用标准氢氧化钠溶液滴定法, 可进行总酸的测定。测试方法简单, 易操作, 测定结果准确, 本文不对总酸的测定做更多的说明, 通过研究测量不确定度, 介绍常规分析实验中测量不确定度的评定方法。我们知道, 任何一种分析测试, 都存在一定的误差, 即测量不确定度。通过实验, 从统计学、计量学的角度对所有测试过程、步骤进行严格的计算, 对产生测量不确定度的所有分量进行综

合分析、研究, 从理论上对测量不确定度进行科学、有效、严格的计算和评估, 找出产生测量不确定度的主要分量, 指导分析测试实验, 最大限度地减小测定误差, 保证结果准确。

国际标准ISO/IEC 17025《测试和校准实验室能力的通用要求》, 明确要求测试和校准实验室必须建立测量不确定度评估程序, 中国实验室国家认可委要求所有认可或注册的实验室, 必须建立测量不确定评估程序, 对测量不确定度进行评估, 按相应的要求出具测试报告,

收稿日期: 2003-03-29

作者简介: 梁文君(1964-), 男, 高级工程师, 从事进出口食品检验。