

云南不同地区橄榄中微量元素含量的测定与比较

冯绍平, 李自静, 黄兆龙, 刘卫, 张国伟, 许可强

(云南省红河学院 理学院, 云南省高校天然药物与化学生物学重点实验室, 云南 蒙自 661199)

摘要:以云南4个地区不同橄榄样品为试材,经 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ (9:1)混合酸常压湿法消化完全后,用火焰原子吸收法测定了橄榄中Ca、Mg、Mn、Fe、Cu、Zn、Ni、Co等8种微量元素的含量。结果表明:云南4个地区橄榄中微量元素含量的高低顺序基本一致,即 $\text{Mg} > \text{Ca} > \text{Fe} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Co} > \text{Ni}$ (昆明地区橄榄中 $\text{Ni} > \text{Co}$),各元素的相对标准偏差为0.32%~4.61%,加标回收率在98.93%~103.38%;该测定方法简便、快速,所得结果准确可靠。

关键词:橄榄;微量元素;含量测定

中图分类号:S 667.5 **文献标识码:**B **文章编号:**1001-0009(2014)12-0031-03

滇橄榄(*Phyllanthus emblica* L.)是大戟科落叶灌木或乔木植物余甘子的果实,又名云南余甘子,是一种重

要的药食两用植物,因而备受人们的喜爱^[1-2]。橄榄具有抗氧化、清除自由基、抗肿瘤、防衰老等功效,常用于咽喉肿痛、清热解毒、咳嗽、中毒等的治疗^[3]。微量元素对人体有一定的作用,所以橄榄中微量金属元素的含量对于评价其营养价值及食用安全性均具有重要意义^[4]。

原子吸收光谱法因精确度高、选择性较好、成本低廉而被广泛应用于测定样品中的微量元素含量^[5-9]。该试验用原子吸收光谱法对云南省不同地区野生橄榄中的微量元素进行了分析,以期对各地橄榄的进一步开发利用提供参考依据。

第一作者简介:冯绍平(1984-),男,云南大理人,硕士,助教,现主要从事样品中痕量重金属分析等研究工作。E-mail:shaopingfeng@126.com.

责任作者:刘卫(1962-),女,云南建水人,硕士,教授,现主要从事金属元素分离分析方法等研究工作。E-mail:liuwei661100@126.com.

基金项目:国家公益性行业科研专项资助项目(200810998);云南省应用基础研究计划资助项目(2013FZ121)。

收稿日期:2014-01-14

参考文献

- [1] 刘士惠,白咏梅,陈志,等.温室菜豆无公害栽培技术[J].新疆农业科技,2009(3):10-12.
- [2] 李新江,张淑华.有机肥对菜豆产量及土壤培肥效果的研究[J].北方园艺,2010(2):28-30.

[3] 车培忠,于立芝,于桂香,等.露地栽培菜豆品种比较试验[J].北方园艺,2012(2):31-32.

[4] 侯建伟,智利红.菜豆标准化生产技术[M].北京:金盾出版社,2008.

[5] 古瑜,韩启厚.蔓生扁荚菜豆主要农艺性状与总产量的遗传相关性分析[J].天津农业科学,2011,17(3):9-11.

Study on Screening and Introducing of Excellent *Phaseolus Vulgaris* in Qingyang

NAN Bing-dong¹, FU Jin-yuan¹, XIAO Zheng-lu¹, ZHU Peng-gang², ZHANG Xiu-li¹

(1. Qingyang Academy of Agricultural Sciences, Qingyang, Gansu 745000; 2. Xifeng Management Supervision of The Yellow River Conservancy Commission, Qingyang, Gansu 745000)

Abstract: Taking 8 *Phaseolus vulgaris* varieties introduced from damastic as materials, and with local variety as control (CK), indexes of growth period, the main agronomic characters, economic characters and yield of each varieties were comparatively investigated, in order to select suitable varieties with excellent characteristics and high yield that suitable for cultivating in spring outdoor of Qingyang city. The results showed that, 'Teyoute pole bean', 'Yata king pole bean', 'Shengshi king pole bean' had good commodity character, their plant height, pod length, high single inflorescence podding number, weight per pod were superior to CK varieties, the yield respectively were 22 411.5, 21 111.0, 20 610.0 kg/hm², increased by 14.3%, 7.66%, 5.11% than CK varieties. So they had good adaption and high yield, more suitable for cultivation in Qingyang region.

Key words: Qingyang; *Phaseolus vulgaris*; introduce; selection

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 供试材料 供试橄榄鲜样购买于云南各地市场,包括昆明、大理、楚雄、蒙自。

1.1.2 试验试剂 Ca、Mg、Mn、Fe、Cu、Zn、Se 等标准溶液均为购于国家有色金属及电子材料分析测试中心的标准溶液,浓度均为 1 000 $\mu\text{g/mL}$ 。其余试验所用化学试剂均为分析纯。

1.1.3 试验仪器 SpectrAA-220 原子吸收光谱仪(美国 Varian 公司);Ca、Mg、Mn、Fe、Cu、Zn、Ni、Co 空心阴极灯(北京有色金属研究总院生产);F2004 型电子天平(上海精科仪器厂);UPT-I-20T 超纯水机(上海优普公司生产);电热鼓风干燥箱、高压消解罐等。

1.2 试验方法

将购买的橄榄鲜样用去离子水洗涤 3~5 次,晾干,去核后用匀浆机打成匀浆备用。称取 3.000 g 样品于锥形瓶中,放入少许玻璃珠,加 10 mL 硝酸-高氯酸(9+1)混合酸,加盖浸泡过夜。次日将样品于电炉上消解,若样品消解不完全时,待放冷后再加入 10 mL 硝酸-高氯酸(9+1)混合酸进行消解,如此重复多次直至消化液呈无色透明或略带黄色。用滴管将消化液转移至 50 mL 容量瓶中,用 1% HNO_3 少量多次洗涤锥形瓶并将洗液合并于容量瓶中定容备用。

1.3 项目测定

1.3.1 仪器工作条件 用 SpectrAA-220 原子吸收光谱仪测定样品中 Ca、Mg、Mn、Fe、Cu、Zn、Ni、Co 的含量,测 Ca、Mg 需要在样品溶液中加入 0.2% SrCl_2 溶液,以消除基体干扰^[2]。仪器的工作条件见表 1。

表 1 火焰原子吸收光谱仪工作条件

Table 1 Working conditions of FAAS

测定元素	波长 /nm	灯电流 /mA	乙炔流量 /L·min ⁻¹	空气流量 /L·min ⁻¹	狭缝 /nm
Cu	324.8	2.0	2.00	13.50	0.5
Zn	213.9	5.0	2.00	13.50	1.0
Fe	248.3	3.0	2.00	13.50	0.2
Ca	422.7	3.0	2.00	13.50	0.5
Mg	285.2	4.0	2.00	13.50	0.5
Mn	279.5	10.0	2.00	13.50	0.2
Ni	232.0	4.0	2.00	13.50	0.2
Co	240.7	4.0	2.00	13.50	0.2

1.3.2 标准系列溶液的配制 分别取各元素的标准溶液(1 000 $\mu\text{g/mL}$),按表 2 的浓度要求准确配制一系列不同浓度的 Ca、Mg、Mn、Fe、Cu、Zn、Ni、Co 标准系列溶液,标准系列溶液均以 1% HNO_3 定容,其中 Ca、Mg 的使用液中均需加入 0.2% SrCl_2 。

表 2 标准溶液的浓度系列

Table 2 Concentrations of standard solutions

元素	浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$					
Cu	0	0.500	1.000	1.500	2.000	2.500
Zn	0	0.100	0.200	0.300	0.400	0.500
Fe	0	1.000	2.000	3.000	4.000	5.000
Ca	0	0.500	1.000	1.500	2.000	2.500
Mg	0	0.200	0.400	0.600	0.800	1.000
Mn	0	1.000	2.000	3.000	4.000	5.000
Ni	0	1.000	2.000	3.000	4.000	5.000
Co	0	1.000	2.000	3.000	4.000	5.000

2 结果与分析

2.1 标准曲线的线性

按表 1 工作条件,以吸光度为纵坐标,浓度为横坐标绘制各微量元素的工作曲线,线性回归方程、线性范围及相关系数,见表 3。

表 3 标准曲线的线性方程、线性范围和相关系数

Table 3 Linear regression equation correlation coefficients of the working curves and linearity range of the method

元素	线性方程	线性范围	相关系数(r)
Cu	$A=0.1140C+0.0012$	0~2.5	0.9999
Zn	$A=0.3536C+0.0045$	0~0.5	0.9988
Fe	$A=0.0704C+0.0021$	0~5.0	0.9982
Ca	$A=0.1682C+0.0293$	0~2.5	0.9952
Mg	$A=0.6350C+0.0370$	0~1.0	0.9958
Mn	$A=0.0983C+0.0497$	0~5.0	0.9950
Ni	$A=0.0883C+0.0261$	0~5.0	0.9952
Co	$A=0.0682C+0.0047$	0~5.0	0.9992

2.2 测定结果与精密度

由表 4 可以看出,橄榄样品经消解处理后,所测定橄榄中均含有 Ca、Mg、Mn、Fe、Cu、Zn、Ni、Co 等微量元素,含量较为丰富的是 Ca、Mg 元素。综合看来,不同地区橄榄中微量元素含量的高低顺序基本一致,即: $\text{Mg} > \text{Ca} > \text{Fe} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Co} > \text{Ni}$ (除昆明地区橄榄中 $\text{Ni} > \text{Co}$),8 种微量元素的含量分别为 Mg 979.08~1 045.35 $\mu\text{g/g}$ 、Ca 796.38~945.21 $\mu\text{g/g}$ 、Fe 67.69~78.47 $\mu\text{g/g}$ 、Mn 32.18~38.44 $\mu\text{g/g}$ 、Zn 17.67~25.17 $\mu\text{g/g}$ 、Cu 9.04~12.97 $\mu\text{g/g}$ 、Co 1.07~2.01 $\mu\text{g/g}$ 、Ni 0.91~1.34 $\mu\text{g/g}$,各元素的相对标准偏差为 0.32%~4.61%,表明测定结果具有比较好的精密度。

2.3 加标回收试验

为了检验测定方法的准确性,在样品溶液中加入相应元素一定量的标准溶液,以同样的方法测定,计算回收率。从表 5 加标回收试验结果可以看出,8 种微量元素的加标回收率在 98.93%~103.38%,说明该试验用

表 4 测定结果与精密度

Table 4 Determination results and relative standard deviation

元素	昆明		大理		楚雄		蒙自	
	含量	RSD	含量	RSD	含量	RSD	含量	RSD
Cu	10.54	0.85	9.04	1.13	11.04	2.07	12.97	2.50
Zn	18.57	1.07	22.61	2.10	25.17	0.34	17.67	1.82
Fe	67.69	3.27	78.47	2.94	72.59	2.46	68.59	2.07
Ca	869.23	4.29	796.38	3.58	895.68	3.78	945.21	3.11
Mg	1 024.01	4.61	989.27	3.97	1 045.35	2.74	979.08	4.51
Mn	32.18	1.24	38.44	2.01	37.19	2.03	36.47	2.08
Ni	1.24	0.58	0.91	1.05	1.09	0.32	1.34	0.73
Co	1.07	1.69	1.84	0.51	2.01	0.94	1.97	1.22

表 5 回收率试验

Table 5 Test for recovery of elements in olives

元素	含量	加标量	测定值	回收率/%
Cu	0.63	1.00	1.67	102.45
Zn	1.11	1.00	2.04	96.68
Fe	4.06	2.00	6.03	99.50
Ca	52.08	50.00	103.12	101.02
Mg	61.14	60.00	119.84	98.93
Mn	1.92	2.00	3.89	99.23
Ni	0.82	1.00	1.85	101.65
Co	1.07	1.00	2.14	103.38

原子吸收光谱法测定橄榄中 8 种微量元素的方法准确可靠。

3 结论

该试验采用湿法消解-火焰原子吸收光谱法测定了

云南 4 个不同地区橄榄中的 Ca、Mg、Mn、Fe、Cu、Zn、Ni、Co 等 8 种微量元素含量,所测定的橄榄样品中微量元素含量的高低顺序基本一致,即: $Mg > Ca > Fe > Mn > Zn > Cu > Co > Ni$ (除昆明地区橄榄中 $Ni > Co$),各元素的相对标准偏差为 0.32%~4.61%,加标回收率在 98.93%~103.38%,所得试验结果准确可靠,可以作为测定橄榄中微量元素的分析方法,也为橄榄中微量元素的评价提供参考。

参考文献

- [1] 张福平,陈蔚辉,林建新. 橄榄的营养保健价值及开发利用[J]. 食品研究与开发,2002,23(4):48-49.
- [2] 衷明华,黄俊生,任乃林,等. 橄榄中矿质元素的测定及品质比较[J]. 食品科学,2010,31(16):192-196.
- [3] 袁剑刚,刘昕,汤展球. 橄榄的抑菌效应及其药效成分的初步研究[J]. 食品科学,2001,22(3):82-84.
- [4] 蔡英卿,赖钟雄,朱辉琼,等. 火焰原子吸收光谱法对橄榄各器官微量元素含量的测定[J]. 中国农学通报,2006,22(11):423-427.
- [5] 包雪英. 微波消解原子吸收法测定香菇中的矿质元素[J]. 北方园艺,2010(1):205-206.
- [6] 武国华,陈艾亭,李龙. 原子吸收光谱法在中草药微量元素及重金属分析中的应用[J]. 江苏科技大学学报(自然科学版),2012,26(6):615-623.
- [7] Karima B, Natividad R M, Badredine S, et al. Characterization of Trace Metals in Vegetables by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry after Closed Vessel Microwave Digestion[J]. Food Chemistry, 2009, 116(2): 590-594.
- [8] 农东红,刘威,韦艳梅,等. 不同种质佛手五种微量元素含量的比较分析[J]. 北方园艺,2011(21):165-166.
- [9] Michael M, Fiona R, Helen H. The determination of total germanium in real food samples including Chinese herbal remedies using graphite furnace atomic absorption spectroscopy[J]. Food Chemistry, 2006, 97(3):411-417.

Determination and Comparison of Microelements on Different Olive Varieties in Yunnan Province

FENG Shao-ping, LI Zi-jing, HUANG Zhao-long, LIU Wei, ZHANG Guo-wei, XU Ke-qiang

(School of Science, Honghe University, Key Laboratory of Natural Pharmaceutical and Chemical Biology of Yunnan Province, Mengzi, Yunnan 661199)

Abstract: Taking 4 different olive varieties as test materials, the contents of eight microelements of Ca, Mg, Mn, Fe, Cu, Zn, Ni, Co of olives which were digested with mixed acid of HNO_3-HClO_4 (9 : 1) by wet digestion were measured by flame atomic absorption spectrometry method. The results showed that the varieties of olive fruits purchased from four different regions in Yunnan province displayed basically identical rank order for eight microelements by content. The order of the contents of eight microelements was $Mg > Ca > Fe > Mn > Zn > Cu > Co > Ni$, while $Ni > Co$ in olives of Kunmin region. The precision relative standard deviations were 0.32%~4.61%, which was based on the determination of six digests prepared. The recoveries of the results estimated in a percent average of the standard addition recoveries, were 98.93%~103.38%. The results indicated that the method was reasonable for trace analysis.

Key words: olive; microelements; content determination