

ICP-AES 法测定不同青稞中的 20 种元素含量

迟晓峰^{1,2}, 星玉秀^{1,2}, 董琦¹, 胡凤祖^{1,*}

(1.中国科学院西北高原生物研究所, 青海 西宁 810008; 2.中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要:为探明青海青稞的矿物元素组成, 促进青稞资源开发利用及品质评价, 采用湿法消解、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)对不同品种青稞中的 20 种元素——Ca、K、Mg、Na、P、S、Ba、Cu、Fe、Li、Mn、Mo、Ni、Sr、Ti、Zn、Al、As、Cr 和 Pb 进行测定, 并应用聚类分析方法对测定结果进行分析。结果表明:在选定的条件下, 各元素间相互干扰小, 对测定结果无明显影响;该方法回收率在 95.4%~101.2% 之间, RSD 值($n=7$)在 1.2%~5.3% 之间, 具有较好的准确度与精密性;不同品种青稞样品中各种元素丰富, 其中元素 K、P、Mg、Ca、Na、S、Fe、Zn、Mn、Al、Cu 含量较高, 不同品种间有明显差异;聚类分析将 15 个样品聚为 3 类, 其中蓝青稞与红青稞表现出较强相似性, 而白青稞呈现品质的多元性, 同时青稞中微量元素的分布差异与品种的差异性有相当大的关联, 而地域的差异性表现的不明显。

关键词:青稞;电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES);微量元素;聚类分析

Determination Contents of Twenty Elements in Different Cultivars of Naked Barley by ICP-AES

CHI Xiao-feng^{1,2}, XING Yu-xiu^{1,2}, DONG Qi¹, HU Feng-zu^{1,*}

(1. Northwest Institute of Plateau Biology, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China ;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract : The contents of 20 elements in 15 cultivars of naked barley, including calcium, potassium, magnesium, sodium, phosphorus, sulfur, barium, copper, ferrum, lithium, manganese, molybdenum, nickel, strontium, titanium, zinc, aluminum, arsenic, chromium and lead were determined by ICP-AES to conduct a cluster analysis. No significant mutual interference was found among the tested elements. The recovery of the method varied from 95.4% to 101.2%, with a RSD of 1.2% to 5.3% ($n=7$) and meanwhile the method showed high accuracy and precision. The 15 naked barley cultivars were all rich in minerals but with a significant difference, and the major ones are K, P, Mg, Ca, Na, S, Fe, Zn, Mn, Al and Cu. In terms of the contents of the 20 elements, these naked barley cultivars were clustered into three groups: green, red and white. Green and red naked barleys resembled each other highly, and white naked barley presented differences in quality. Cluster analysis further showed that trace elements in naked barley were considerably related to cultivars rather than geographic origins.

Key words : naked barley ; inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES) ; elements ; cluster analysis

中图分类号: O651

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2011)10-0130-03

青稞(*Hordeum vulgare* L. var. *nudum* Hook. f)是禾本科大麦属的一种谷类作物, 主要分布在我国的西藏、青海、四川、云南、甘肃等地^[1]。青稞的营养比较丰富, 此外藏医中还将青稞入药, 《晶珠本草》中记载青稞可清热化湿、祛风寒、宁肺定喘、可治阳虚肾亏等症^[2]。

微量元素对人体的生理功能具有特殊作用, 其含量

关系到人们的健康。微量元素数量少、功能作用大, 对许多生物活性分子往往起着关键的调控作用^[3]。但以往研究通常都偏重于对青稞有机成分的研究^[4], 从某些微量元素在体内的重要作用来看, 对青稞中的微量元素的研究不容忽视^[5-7]。电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)以其低检出限、高精密度, 较小的基体效应、较宽的线性范围和多元素同时测定的优点, 已广

收稿日期: 2010-07-04

基金项目: 科技部国家农业科技园区农产品质量控制及服务体系建设项目(2006EA106-37)

作者简介: 迟晓峰(1985—), 男, 硕士研究生, 主要从事植物化学研究。E-mail: xfyc@163.com

* 通信作者: 胡凤祖(1955—), 女, 研究员, 本科, 主要从事中藏药和新资源食品开发研究。E-mail: hufz@nwipb.ac.cn

泛应用于食品、中药中的微量元素分析。本实验采用湿法消解、ICP-AES同时测定15个品种的青稞中的20种元素,以期为更好地开发利用青稞这一宝贵资源提供数据。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

15个不同品种的青稞采自青海省的不同地区,然后种植于中国科学院西北高原生物研究所平安农业试验站内,第2年采收后于70℃烘箱中烘干至质量,粉碎,过筛后备用。

Ca、K、Mg、Na、P、S、Ba、Cu、Fe、Li、Mn、Mo、Ni、Sr、Ti、Zn、Al、As、Cr和Pb的1000 $\mu\text{g/mL}$ 标准溶液(国家标准物质研究中心),使用时按需稀释;硝酸、高氯酸均为优级纯;实验用水为去离子水。

Optima 7000DV型全谱直读电感耦合等离子体原子发射光谱仪 美国Perkin Elmer公司;AG135电子天平 德国Mettler Toledo公司;MOLELEMENT元素型超纯水机 上海摩勒生物科技有限公司。

1.2 湿法消解

精确称取15个青稞样品1.000g于150mL锥形瓶中,加入 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4(4:1)$ 20mL,封口浸泡过夜,于电热板上加热消解,直至消化液呈无色透明或略带黄色,冷却后转移至50mL的容量瓶中,用纯水定容,备用。

1.3 仪器条件

对仪器的工作参数进行优化,得到最佳的仪器工作条件:RF入射功率1300W,等离子气流量15L/min,辅助气流量14L/min,雾化气流量0.5L/min,观测高度为15.0mm。

1.4 样品测定

在优化的仪器工作条件下,绘制各个元素的标准曲线,相应的相关系数达0.9995以上,根据标准曲线对各个样品中的20种元素进行分析测定。

2 结果与分析

2.1 元素的分析线及检测限

ICP-AES对每个元素的测定都可以同时选择多条特征谱线,实验中综合分析强度、干扰情况及稳定性,选择干扰少、精密度好的分析线。同时取10次平行测

表1 元素分析波长及检测限

Table 1 Detection wavelengths and limits for 20 elements

元素	Al	As	Ba	Ca	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	P	Pb	S	Sr	Ti	Zn
波长/nm	308.2	193.7	455.4	317.9	283.5	324.7	259.9	766.4	670.7	279.5	257.6	202.0	589.5	231.6	213.6	220.3	180.7	407.7	336.1	213.8
检测限($\mu\text{g/mL}$)	0.0150	0.0250	0.0120	0.0025	0.0072	0.0015	0.0012	0.0210	0.0060	0.0030	0.0210	0.0390	0.0055	0.0170	0.0046	0.0097	0.0170	0.0130	0.0084	0.0110

表2 测定方法精密度及回收率($n=7$)

Table 2 Method precision and recovery ($n=7$)

元素	Al	As	Ba	Ca	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	P	Pb	S	Sr	Ti	Zn
回收率	97.1	98.3	95.4	99.2	99.5	98.5	100.6	97.4	99.1	101.2	96.9	98.7	99.1	99.8	100.1	95.4	97.3	98.5	99.4	99.7
RSD	2.9	4.1	3.2	1.7	5.2	3.7	2.9	1.8	4.6	2.1	3.9	5.3	2.8	2.4	1.2	4.9	1.7	5.1	4.3	1.5

表3 不同品种青稞中元素的测定结果($n=3$)

Table 3 Mineral contents (mg/kg) in 15 cultivars of naked barley ($n=3$)

编号	青稞品种	产地	Ca	K	Mg	Na	P	S	Ba	Cu	Fe	Li	Mn	Mo	Ni	Sr	Ti	Zn	Al	As	Cr	Pb
1	长芒蓝	玉树州	887.78	7678.98	1494.11	947.27	4243.18	157.35	12.41	11.65	110.8	2.37	17.32	1.21	0.70	0.857	0.244	60.08	13.84	0.00	8.980	1.41
2	短芒白	玉树州	828.71	7493.13	1396.13	683.02	4336.18	92.18	18.84	9.95	76.64	9.17	17.75	0.74	0.82	0.991	0.114	60.49	11.03	0.74	5.888	0.35
3	长芒白	玉树州	887.06	7234.46	1524.47	697.58	4663.35	98.23	3.64	9.10	80.71	8.41	21.21	0.93	0.44	0.811	0.083	52.86	32.95	0.77	8.443	0.59
4	二道眉白	称多县	691.69	6857.98	1446.44	557.68	4506.74	89.82	3.27	12.66	91.82	6.12	18.34	1.24	0.41	0.569	0.061	51.19	41.74	0.18	8.203	1.02
5	二道眉黑	称多县	741.49	7437.01	1519.13	518.52	4873.20	70.56	0.82	8.87	66.27	3.81	21.87	0.93	0.27	0.611	0.052	50.22	29.21	0.71	6.174	0.16
6	长芒红	称多县	946.64	7376.39	1489.88	912.01	4870.89	102.69	2.93	11.03	101.80	5.26	20.12	0.35	0.46	0.985	0.052	82.15	10.96	0.00	9.213	0.82
7	钩芒紫	湟源县	865.88	7512.85	1619.15	546.97	4978.02	50.54	2.25	10.98	145.40	4.92	19.06	0.65	0.43	0.708	0.065	60.98	34.75	0.00	5.714	0.00
8	湟源花	湟源县	708.51	7722.47	1521.85	544.31	4810.60	81.16	10.98	9.25	156.10	6.02	24.29	0.43	0.48	0.714	0.037	67.64	26.56	0.75	5.627	0.27
9	四棱紫	湟源县	743.07	7139.54	1528.85	508.99	4935.62	36.87	1.07	10.08	81.04	5.14	22.05	0.48	0.53	0.675	0.038	51.55	40.27	0.75	5.901	0.59
10	六棱白	湟源县	513.59	6990.21	1395.25	504.16	4377.70	63.85	0.65	8.54	85.38	3.05	17.83	0.81	0.43	0.275	0.039	48.37	25.88	1.51	6.006	0.16
11	杂四棱红	大通县	768.85	7389.47	1507.17	773.86	4866.59	120.06	12.8	14.30	88.15	2.04	21.14	0.42	0.32	0.565	0.065	60.29	50.25	0.24	6.029	0.00
12	六棱红	大通县	795.61	7428.85	1442.34	638.25	4649.42	46.23	1.49	7.87	56.47	7.32	18.85	0.68	0.28	0.586	0.095	42.81	29.01	0.80	5.919	0.89
13	四棱蓝	民和县	684.90	7796.85	1478.45	806.86	4324.54	116.12	4.20	8.97	98.17	3.16	23.32	1.06	0.60	0.983	0.045	82.65	26.87	0.00	8.103	0.86
14	四棱红	循化县	755.54	7208.81	1537.65	657.47	4785.71	116.83	1.32	8.46	74.95	5.11	19.62	1.17	0.35	0.683	0.044	50.61	89.55	1.42	5.663	1.42
15	长钩芒白	囊谦县	763.74	7792.22	1524.61	643.81	4891.64	160.99	24.4	8.66	173.7	9.49	27.55	0.56	0.25	0.572	0.190	62.95	28.68	0.72	7.585	0.15

定空白液的结果,按 IUPAC 规定得到各元素检出限,结果见表 1。

2.2 回收率及精密度实验

按照标准加入的方法测定各元素的回收率,同时将同一试样重复进样 7 次测定各元素的精密度,结果见表 2。

2.3 不同品种青稞中元素的测定结果

从表 3 可看出,15 个品种的青稞中含量较高的元素有 K、P、Mg、Ca、Na、S、Fe、Zn、Mn、Al、Cu,其中 K 含量最高可达 6857.98~7796.85mg/kg,其次为 P 含量在 4243.18~4978.02mg/kg 之间。

2.4 聚类分析

对不同品种的青稞进行品质评价,有其重要的意义:一方面可为种质资源的保护及利用提供依据;另一方面可为其开发利用其营养价值提供依据。聚类分析可以将一组数据按照本身的内在规律较合理的分为几类,作为一种分类方法探索性的将其应用于青稞品质的评价,这就大大缩小了以往全凭主观判断所造成的误差,使数据分析结果更具客观性。

本实验中以 20 种元素作为其分类依据采用 SAS 9.0 统计软件处理。聚类分析在方法上应用最小方差法,对 15 种不同品种的青稞进行聚类,聚类分析树状图见图 1。

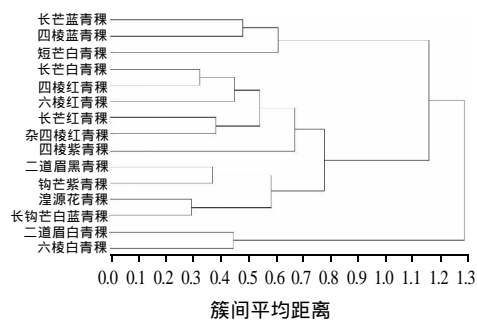


图 1 聚类分析结果

Fig.1 Cluster analysis of 15 cultivars of naked barley based on mineral contents

在不同品种的青稞中微量元素的分布有一定差异,但总体趋势较为一致。从聚类树状图可知,15 个青稞品种可聚类为 3 类。长芒蓝青稞、四棱蓝青稞、短芒白青稞为一类;二道眉白青稞、六棱白青稞为一类;剩余品种为一类。蓝青稞与红青稞表现出较高的相似性,都可聚为一类,这显示其品质的稳定性;而白青稞则在三类中均有分布,显示其性状及品质的多元性。对其产地进行考察发现同一产地的青稞存在一定差异性,在聚类中未表现出较强的相似性。这说明,青稞中微量元素的分布差异与品种的差异性有相当大的关

联,而地域的差异性表现得不明显。

3 讨论

3.1 本实验采用湿法消解样品,采用 ICP-AES 同时测定了各个试样中的 20 种元素含量,实验结果显示采用 ICP-AES 能够准确、简便、快速的测定青稞中的元素含量。本实验中测定的 20 种元素从人体健康的角度,可将其分为 3 类,常量元素为 Ca、K、Mg、Na、P、S,微量元素为 Ba、Cu、Fe、Li、Mn、Mo、Ni、Sr、Ti、Zn,具有一定毒性的微量元素为 Al、As、Cr、Pb。

3.2 K、Na 和 Ca 在体内维持细胞的内外渗透平衡,维持神经细胞膜的生物兴奋性,信号传导等方面具有重要作用^[8];Mg 是多种酶的辅基和激活剂在核酸与蛋白合成中发挥重要作用^[9];Fe 参与血红蛋白的合成,具有良好的补血功能^[10];Zn 对增加人体的免疫功能必不可少,同时可对血压进行调节^[11];Cu 可降低胆固醇,阻止动脉粥样硬化的发生和发展;Mn 可清除超氧化物,降低动脉硬化的危险,同时具有抑制癌细胞的作用^[12]。在藏医中青稞可清热化湿、祛风寒、宁肺定喘、治阳虚肾亏等症这与高含量的多种微量元素具有密切关系。

参考文献:

- [1] 中国科学院中国植物志编委会. 中国植物志: 第九卷[M]. 北京: 科学出版社, 1977: 34-35.
- [2] 中国科学院西北高原生物研究所. 藏药志[M]. 西宁: 青海人民出版社, 1991: 171-172.
- [3] 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): 56-59.
- [4] 臧靖巍, 阚建全, 陈宗道, 等. 青稞的成分研究及其应用现状[J]. 中国食品添加剂, 2004, 15(4): 43-46.
- [5] 范文秀. 补益中药微量元素比较研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(7): 1433-1435.
- [6] 石燕, 郑为完, 肖薇薇, 等. 原子吸收法测定牦牛奶粉中的营养元素[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(12): 2588-2590.
- [7] 何晋浙, 刘文涵, 杨开, 等. ICP-AES 法分析测定多种鱼肉中有害元素的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(6): 1214-1217.
- [8] 刘彦明. 原子吸收光谱法测定中成药中微量元素[J]. 光谱学与光谱分析, 2000, 20(3): 373-375.
- [9] 梁淑轩, 孙汉文. 石墨炉原子吸收光谱法分析药用植物中微量元素营养元素的含量[J]. 光谱学与光谱分析, 2002, 22(5): 847-849.
- [10] 牛迎风, 韩春梅, 邵赞, 等. 十二种花类药材中八种微量元素的含量测定及比较研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(7): 1997-2000.
- [11] 董顺福, 朱志国. 速效救心丸中 Ca、Mg、Fe、Cu、Zn 的测定及 Ca/Mg、Cu/Zn 比值分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2002, 22(3): 478-479.
- [12] 何晋浙, 贾霄云, 杨开, 等. ICP-AES 法分析灵芝中的微量元素[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(5): 1409-1412.