

# 微波消解-ICP-MS 测定 青海油菜蜂花粉中微量元素<sup>①</sup>

周小玲 王永宁<sup>②</sup> 石玉平

(青海师范大学化学系 西宁市五四西路 38 号 810008)

**摘要** 微波消解-ICP-MS 测定青海油菜蜂花粉及生物酶解破壁油菜蜂花粉的微量金属元素含量, 结果表明, 花粉经酶解破壁后, 固体颗粒中的 Al, Mn, Ni, Cu, Zn, Sr, Mo, Sb, Ba, La 等微量元素的含量均有所下降, 有害元素 Pb, As, Hg, Cd 的含量很低, 均低于检出限。

**关键词** 微波消解-电感耦合等离子体-质谱; 微量元素; 油菜蜂花粉

中图分类号: O657.63 文献标识码: B 文章编号: 1004-8138(2010)03-1181-04

## 1 引言

微量元素在人体中含量小于 0.01%, 仅占人体元素总量的 0.05%, 在适宜低浓度的条件下, 具有重要的生物学作用。它不仅能促进机体合成生命活动所需的物质, 提高生命质量, 而且还能提高酶的活性, 增强机体的免疫功能<sup>[1]</sup>。近年来对食品、药材等微量元素的分析研究也日益增多, 人们已经注意到食品的营养价值及中药材的药效与所含微量元素有关<sup>[2]</sup>。

油菜蜂花粉属于虫媒植物花粉<sup>[3]</sup>, 其中含有丰富的人体必需的氨基酸、维生素、核酸和黄酮类物质。黄酮类物质<sup>[4]</sup>的含量也远远超过向日葵、玉米、荞麦等花粉及银杏叶和沙棘<sup>[5]</sup>。油菜蜂花粉含有丰富的营养物质, 据文献报道, 矿物元素占花粉干重的 1%—7%, 并含有多种人体必需的铜、锌、锶、锰、钼、锡等微量元素<sup>[6]</sup>。

人体内可以产生氧和羟基自由基, 已经证实, 自由基与人的病理(肿瘤、炎症、动脉粥样硬化等)和生理有关, 自由基是人体过早衰老的主要原因之一, 大多数的自由基具有较强的氧化性, 极少量的自由基也将对人体健康造成极大的危害<sup>[7]</sup>。而微量金属元素能结合自由基而使自由基失活。花粉既是食品又是药品, 它不仅含有丰富的营养成分和人体所需的微量元素, 而且也含有多种药理活性物质。随着科学技术的发展和研究的深入, 蜂花粉的医疗保健功能被逐步发掘, 如防治心血管疾病、前列腺疾病、高血压、贫血、糖尿病等<sup>[8]</sup>。因此, 关于药食两用的花粉中微量元素的研究, 对于解释其临床应用机理、鉴别和评定其品质等具有重要意义。本文采用微波消解-ICP-MS 对青海油菜蜂花粉中微量元素的含量进行了测定。

① 青海省重点科技攻关资助项目(2002-N-119)

② 联系人, 手机: (0) 13997385162; E-mail: wangyn-51@263.net

作者简介: 周小玲(1975—), 女, 陕西省商洛市人, 硕士研究生, 主要研究方向为生物无机化学。

王永宁(1951—), 男, 河南省内乡县人, 教授, 硕士生导师, 主要从事天然产物的研究与开发。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器、试剂和原料

#### 2.1.1 仪器

Marsxpress 密闭微波消解仪(美国CEM 公司);ELAN DRC-e 电感耦合等离子体质谱仪(美国Perkin-Elmer 公司);BS2245S 型电子天平(北京赛多利科学仪器有限公司);精确控温电热消解器(美国CEM 公司);1mL、3mL、5mL、10 $\mu$ L 的移液枪(德国Brand 公司)。

#### 2.1.2 试剂

Al、Mn、Ni、Cu、Zn、Sr、Mo、Sb、Ba、La、Pb、As、Hg、Cd(1000 $\mu$ g/L) 等单元素标准储备液均购于国家标准物质研究中心,使用时由上述标准储备液用1%的硝酸逐步稀释制成1mg $\cdot$ mL<sup>-1</sup>的Al、Mn、Ni、Cu、Zn、Sr、Mo、Sb、Ba、La、Pb、As、Hg、Cd 等标准储备液,体积分数为2% HCl 或HNO<sub>3</sub> 介质。实验所用硝酸为优级纯;30%的双氧水为优级纯;HF 为优级纯。实验用水为高纯水(电阻率 $\geq$ 18M $\Omega\cdot$ cm)。

#### 2.1.3 原料

花粉:市售新鲜油菜蜂花粉;破壁率为90%的破壁油菜蜂花粉。

### 2.2 实验方法

#### 2.2.1 溶液配制

混酸1: 10mL HNO<sub>3</sub>+ 5mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>;混酸2: 13mL HNO<sub>3</sub>+ 2mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>;混酸3: 13mL HNO<sub>3</sub>+ 2mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+ 1mL HF。

准确称取样品质量1为0.5000g、质量2为0.3000g、质量3为0.2000g,放入干燥的微波消解罐中。分次加入混酸1、混酸2、混酸3。将装好溶液的消解罐对称放置于仪器腔体的转盘上,在功率1为400W、功率2为800W、功率3为1200W 的条件下微波消解,正交试验设计如表1。在精确控温电热消解器中冷却至室温,打开消解罐。消解完全后,消解液应呈无色或浅黄色且澄清。将消解液转移至25mL 容量瓶中,用高纯水冲洗消解罐,转移到容量瓶中,用水定容。按同样方法制备样品空白溶液,备用。

#### 2.2.2 微波消解罐的预处理

用20%硝酸和盐酸(1:1) 浸泡玻璃仪器和消解罐在24h 以上,反复冲洗。玻璃仪器在烘箱中烘干,聚四氟乙烯微波消解罐在精确控温电热消解器中,设定内温为120 $^{\circ}$ C,时间40min,烘干。

#### 2.2.3 微波消解的正交试验设计

为了保证花粉消解完全,花粉消解采用3因素3水平正交设计,如表1所示。

表 1 微波消解正交实验条件

试验号	混酸	质量	功率
1	1(混酸1)	1(质量1)	1(功率1)
2	1(混酸1)	2(质量2)	2(功率2)
3	1(混酸1)	3(质量3)	3(功率3)
4	2(混酸2)	1(质量1)	2(功率2)
5	2(混酸2)	2(质量2)	3(功率3)
6	2(混酸2)	3(质量3)	1(功率1)
7	3(混酸3)	1(质量1)	3(功率3)
8	3(混酸3)	2(质量2)	1(功率1)
9	3(混酸3)	3(质量3)	2(功率2)

## 2.2.4 微波消解仪程序的设置

在试验序列号 2, 即混酸 1(10mL HNO<sub>3</sub>+ 5mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)、质量 2(0.3000g)、功率 2(800W) 的条件下进行消解。消解升温时间由升温速率来确定: 第 1 步控制在 20℃·min<sup>-1</sup>之内, 第 2、3 步控制在 10℃·min<sup>-1</sup>之内。升温时间> (目标温度- 升温前温度)·升温速率<sup>-1</sup>。根据此条件, 设计微波消解程序如表 2 所示。

表 2 微波消解程序

步骤	功率(W)	爬坡时间(min)	目标温度(℃)	保持时间(min)
1	800	5	100	20
2	800	3	120	20
3	800	5	160	5

## 2.2.5 ICP-MS 工作参数

型号: ELAN DRC-e; 编号: 390; RF 功率: 1500W; 测量方式: 跳峰; 冷却气流量: 15L·min<sup>-1</sup>; 停留时间: 30ms/点; 辅助气流量: 1.2L·min<sup>-1</sup>; 泵速: 24r/min; 雾化气流量: 0.84L·min<sup>-1</sup>; 扫描次数: 20 次; 采样锥孔径: 1.1mm; 截取锥孔径: 0.9mm; 温度: 20℃; 湿度: 45%; 引用标准: GB/T 5750.6-2006。

# 3 结果与讨论

## 3.1 Marsxpress 密闭微波消解仪工作条件分析

### 3.1.1 最佳消解条件确定

通过正交试验结果表明: 在试验号为 2 时, 即混酸 1(10mL HNO<sub>3</sub>+ 5mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)、质量 2(0.3000g)、功率 2(800W), 消解效果最好, 消解最完全。

### 3.1.2 微波消解酸及介质的选取

虽然试验号 7[混酸 3(13mL HNO<sub>3</sub>+ 2mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+ 1mL HF)、质量 1(0.5000g)、功率 3(1200W)] 也能使消解液变得澄清透明, 但由于 HF 的存在, 易腐蚀玻璃仪器, 给溶液引入杂质, 通过对不同酸消解介质的实验比较, 选择硝酸、双氧水作为消解介质, 有效解决了消解液中酸残留过多影响上机测定的问题。

### 3.1.3 加样时注意的事项

加样时不要使样品沾在容器壁上, 以防止微波消解时消解罐壁受热不均匀而烧坏, 如沾附可用溶剂或高纯水冲洗进入溶液中。为保证盖子拧紧, 在盖紧盖子的基础上再旋转 30°。

### 3.1.4 微波消解应注意的事项

避免空载, 禁止在微波系统内随意操作易燃易爆物质。消解完全, 冷却后开盖时, 排气孔不能对着自己和别人, 以防被排出的酸气烧伤, 而应在通风橱中慢慢拧开外盖。用高纯水冲洗内盖的内壁, 让冲洗液流入消解罐中。

### 3.1.5 微波消解其他条件分析

为延长聚四氟乙烯微波消解罐的使用寿命, 应当做到: (1) 能用低温消解的样品就不用高温消解; (2) 升温速率不可过高; (3) 高温下保温时间不宜过长。因此, 尽量避免在功率 3(1200W) 时消解。

## 3.2 花粉破壁前后微量元素含量的分析

### 3.2.1 样品中微量元素的测定结果

青海产油菜蜂花粉微量元素含量如表 3 所示。

表 3 花粉破壁前后微量元素含量的对照

 $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$ 

	Al	Mn	Ni	Cu	Zn	Sr	Mo	Sb	Ba	La	Pb	As	Hg	Cd
破前 1	20.7	8.17	0.65	3.56	21.00	1.57	0.26	—	0.42	0.03	0.05	0.01	0.01	0.01
破前 2	42.00	15.23	1.00	6.36	35.65	3.71	0.58	0.01	0.83	0.04	0.02	0.02	0.01	0.01
破前 3	35.00	16.43	0.89	7.10	46.30	3.03	0.52	0.01	0.77	0.07	0.04	0.02	0.01	0.02
破前均值	32.56	13.27	0.84	5.67	34.22	2.77	0.45	—	0.67	0.04	0.03	0.01	0.01	0.01
破后 1	39.00	11.39	1.00	5.70	22.53	2.25	0.47	0.01	0.71	0.04	0.02	0.01	0.01	0.01
破后 2	40.00	11.33	0.96	6.60	21.00	2.09	0.47	0.01	0.93	0.04	0.01	0.01	0.01	0.01
破后 3	5.59	1.72	0.12	1.10	5.09	0.34	0.08	—	0.04	—	—	—	—	—
破后均值	28.19	8.32	0.69	4.46	16.2	1.56	0.34	—	0.56	0.02	0.01	—	—	—

注: 破前表示花粉未破壁时的状态; 破后表示花粉破壁后状态; “—”表示未检出。

### 3.2.2 结果分析

从表 3 中的测定结果中我们可以了解到, 花粉中 Al、Mn、Zn、Cu、Sr、Mo 等微量元素的含量比较高, 相对而言, La 的含量比较低。花粉中有毒金属元素 Pb、Cd、Hg 和 As 的含量低于检出限  $0.05\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ , 所以没有检测出来; Sb 的含量也低于检出限  $0.05\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ; 花粉破壁后, 有大量的矿物元素从细胞壁内释放出来, 一部分溶解于溶液中, 从而造成破壁后固体颗粒中矿物元素含量的减少, 破壁后有利于微量元素和营养物质的释放。

## 4 结论

花粉在众多保健资源中历来受到重视, 被认为是本世纪有前景的食物资源。近年来, 微量元素以其巨大的生物学作用、生理功能及临床诊疗的实用价值再次引起了人们的研究兴趣。随着花粉进一步的深入研究, 将会给人类创造更多的价值<sup>[8]</sup>。铝、铜、锌、锶和锰元素是人体的必需元素, Sr 与补气助阴有关, Mn 与滋阴助阳有关, Sr、Mn 在抗衰老中起着某种重要作用, 花粉破壁后, 花粉中的这几种金属元素的含量是非常丰富的, 而有毒元素砷、镉、铅的含量很低。参考 GB 4810-1994、GB 15201-1994、GB 2762-1994、GB 2762-1994 有关砷、镉、汞、铅元素的限量卫生指标, 花粉中砷、镉、汞、铅元素含量均低于检出限  $0.05\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。以上结果表明, 青海油菜蜂花粉是一种无污染非常好的营养品。

## 参考文献

- [1] 丛涛, 赵霖. 微量元素锌铜铁硒锰的检测及临床营养学意义[J]. 微量元素与健康研究, 2006, 23(6): 59—61.
- [2] 孙瑞霞, 周玲妹, 薛万刚等. 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, 2002, 22(5): 853—855.
- [3] 徐汉卿. 植物学[M]. 北京: 中国农业出版社, 1996. 181—182.
- [4] 乔廷昆. 中国蜂产品质量检查与控制汇编[M]. 北京: 中国蜂产品协会, 1990. 193.
- [5] 薰世林. 植物资源学[M]. 哈尔滨: 东北林业大学出版社, 1994. 189.
- [6] 石玉平, 卢挺, 王永宁. 油菜蜂花粉中黄酮类物质清除羟基自由基的研究[J]. 食品科学, 2004, 25(11): 300—302.
- [7] 王开发. 花粉的功能与应用[M]. 北京: 中国化工出版社, 2004.
- [8] 范小娜, 程齐来, 卑占宇等. 三种蜂花粉中微量元素含量的测定分析[J]. 广东微量元素科学, 2006, 11(13): 68—70.

## Determination of Trace Elements in Qinghai Rape Bee Pollens with Microwave Digestion-ICP-MS

ZHOU Xiao-Ling WANG Yong-Ning SHI Yu-Ping

(Department of Chemistry, Qinghai Normal University, Xining 810008, P.R. China)

**Abstract** Trace elements in Qinghai rape bee pollens were determined before and after biological enzyme hydrolysis to broken-wall of Qinghai rape bee pollens. The trace elements, such as Al, Mn, Ni, Cu, Zn, Sr, Mo, Sb, Ba, La, Ce, W, Tl, Bi, Th etc. decreased significantly after broken-wall pollens by enzyme hydrolysis.

**Key words** Microwave Digestion-ICP-MS; Trace Elements; Rape Bee Pollens