

8 种海藻中 7 种金属元素含量的测定^①

王晓晴^② 王榆元^a 秦珠 吴涛 曾晓雄

(南京农业大学食品科技学院 南京市童卫路 6 号 210095)

^a(南华大学化学化工学院 湖南省衡阳市常胜西路 28 号 421001)

摘要 采用火焰原子吸收光谱法测定了谷粒马尾藻、鼠尾藻、海青菜、匍枝马尾藻、裙带菜、大叶藻、矾石鸡冠藻(红、白)这 8 种藻类植物中钙、镁、铁、锰、铜、锌、钾 7 种元素的含量。结果表明, 这些海藻中含有较丰富的钙、镁、铁、钾元素, 而铜、锰、锌元素含量相对较少。钙元素的含量最为丰富, 铜的含量最少。该方法的加标回收率在 95.7%—101.1% 之间, RSD 值在 0.054%—1.764% 之间, 具有较好的准确度和精密度。本实验结果为这些藻类植物的食用, 药用以及饲养价值提供了依据。

关键词 海藻; 金属元素; 原子吸收光谱法

中图分类号: R282.77; O657.31

文献标识码: B

文章编号: 1004-8138(2011)04-1759-04

1 引言

许多藻类植物的药用和食用价值已被肯定, 各种藻类在化工、食品、医药、饲料^[1,2]等方面得到广泛应用。藻类植物富含蛋白质、维生素和矿物质, 营养价值十分可观。而且不同的藻类还含有各自独特的生理活性成分, 比如各种多糖。

藻类分布的范围极广, 对环境条件要求不严^[2], 适应性较强, 在极低的营养浓度、极弱的光照强度和相当低的温度下也能生活。这是海藻被广泛应用的原因之一。

藻类植物是一些水生动物的主要食料, 与一些水生维管束植物相比, 藻类植物细胞壁薄, 易消化, 在性质上好得多。藻类植物的化学组成和含量, 直接影响到水生动物的营养摄入。

藻类植物的营养价值主要在于蛋白质、维生素以及矿物质。目前对于各种藻类的研究集中于海藻多糖和多酚的研究^[3,4], 而对藻类中微量元素的研究却很少^[5,6], 微量元素的研究常采用火焰原子吸收分光光度法^[7]。为探讨藻类植物金属离子含量, 为海藻的开发利用及安全性提供实验依据, 本次实验采用微波消解-火焰原子吸收光谱法对谷粒马尾藻、鼠尾藻、海青菜、匍枝马尾藻、裙带菜、大叶藻、矾石鸡冠藻(红、白)这 8 种藻类中的钙、镁、锰、铁、钾、锌、铜 7 种金属离子的含量进行了测定。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

TAS-990 原子吸收分光光度计及其配置微机数据采集处理系统(北京普析通用仪器有限公

① 江苏省自然科学基金(BK2008425)

② 联系人, 手机: (0) 13512542073; E-mail: wleafa@hotmail.com

作者简介: 王晓晴(1973—), 女, 湖南省衡阳市人, 讲师, 硕士, 主要从事生物制药研究工作。

收稿日期: 2010-09-10; 接受日期: 2010-10-13

司); MARS 微波消解系统(美国 CEM 公司); KJ-B 型无油气体压缩机(天津市利迈豪工贸有限公司); Fe、Cu、Mg、Ca、Mn、Zn、K 空心阴极灯(北京有色金属研究总院); JW01 型固体样品粉碎机(江苏泰县分析仪器总厂), 40 目筛; DDF-1KW 型电炉(昆山鑫玫龙电子有限公司); 石棉网。

浓硝酸(分析纯); 浓硝酸(优级纯); 氯化镧(分析纯); Fe、Cu、Mg、Ca、Mn、Zn、K 均为标准溶液, 浓度为 $1000\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ (广州分析测试中心科力技术开发公司), 使用时将其逐级稀释成标准溶液使用液。实验用水为去离子水。

2.2 材料

谷粒马尾藻(*Sargassumgranuliferum*)、鼠尾藻[*S. thunbergii* (Mert.) Kuntze]、海青菜(蜆菜)(Tangle)、匍枝马尾藻(*Sargassumpolycystum*)、裙带菜[*Undaria pinnatifida* (Harv)]、大叶藻(*Herba Zosteriae Marinae*) 于 2009 年 12 月购于山东省威海市。矾石鸡冠藻(红、白)[*Catenella opuntia* (Good, et Woodw.) Grev] 于 2009 年 12 月购于福建省霞浦县。

2.3 样品的处理

将采购来的 8 种海藻根部的碎石沙土剥落, 经去离子水冲洗干净后平铺在托盘上, 于烘箱中 100°C 干燥。将干燥后的海藻用粉碎机粉碎, 过 40 目筛。置干燥容器中备用。

2.4 样品消解

8 种海藻样品各称取 0.5g, 平行称取 3 份。将称取的样品置于聚四氟乙烯微波消解筒中, 于通风厨中每管各加入 8mL 浓硝酸以及 2mL 高氯酸, 旋紧后。置于微波消解仪中消解(消解条件见表 1)。消解后除 1、6、8 号管有少量未消解的白色纤维状不溶物外, 大多消解完全。将消解后样品溶液转移至 100mL 烧杯中。于电热炉(加石棉网)上缓慢加热, 至溶液无色透明, 取下稍冷却后滴加少量去离子水, 继续加热蒸发至干。再用 5%硝酸定容于 100mL 容量瓶中^[7,8]。

表 1 微波消解操作条件

步骤	功率 (W)	程序升温时间 (min)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	维持时间 (min)
1	800	5	120	5
2	800	5	150	5
3	800	15	180	5

3 结果与讨论

3.1 仪器工作条件

仪器操作参数见表 2。

表 2 仪器工作条件

	Mg	K	Zn	Mn	Cu	Ca	Fe
波长(nm)	285.2	766.5	213.9	279.5	324.8	422.7	248.3
灯电流(mA)	2.0	2.0	3.0	2.0	3.0	3.0	4.0
光谱通带(nm)	0.4	2.0	0.4	0.2	0.4	0.4	0.2
燃气流量($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)	1500	1700	1000	1700	2000	1700	1700
燃烧器高度(mm)	6.0	5.0	6.0	6.0	6.0	6.0	8.0
燃烧器位置(mm)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

3.2 校准曲线的绘制

标准系列工作液: 钙, 铁均为 0.0, 2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。铜, 锰为 0.0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; 镁, 钾, 锌为 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。用 5%硝酸作为稀释

剂。将各系列标准溶液按照表 2 所示仪器操作条件下测定其原子吸收吸光度值, 以浓度值 $C(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$ 为横坐标, 吸光度值 A 为纵坐标绘制校准曲线。得出线性方程和相关系数, 见表 3。在本工作范围内, 各元素线性关系良好。

表 3 线性方程和相关系数

离子	线性方程	相关系数
Mg	$A = 0.6084C + 0.1539$	0.9928
K	$A = 0.3100C + 0.0523$	0.9974
Zn	$A = 0.2580C + 0.0496$	0.9923
Mn	$A = 0.0979C + 0.0135$	0.9992
Cu	$A = 0.1944C + 0.0514$	0.9916
Ca	$A = 0.0516C + 0.0428$	0.9914
Fe	$A = 0.0719C + 0.0293$	0.9907

3.3 各海藻金属离子含量测定结果

根据表 2 所示的仪器工作条件, 用原子吸收光谱法测定样品中 Mn, Cu, Zn, Fe 的含量, 测定 Ca、Mg、K 时需要将样品用 5% 的 LaCl_3 溶液稀释 50 倍, 结果见表 4。

表 4 8 种海藻中 Ca、Mg、Fe、Mn、Zn、K 和 Cu 离子含量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

	Mg	K	Zn	Mn	Cu	Ca	Fe
谷粒马尾藻	5.150	12.85	0.0384	0.0900	0.0086	83.42	1.0938
鼠尾藻	5.040	16.26	0.0898	0.1246	0.0142	69.03	1.5972
海青菜	5.240	10.19	0.0328	0.1146	0.0154	41.02	1.6266
白鸡冠藻	4.350	9.43	0.0660	0.2128	0.0110	38.38	1.1582
红鸡冠藻	4.400	9.80	0.0710	0.0974	0.0216	39.21	0.5250
葡枝马尾藻	5.270	10.41	0.0210	0.0720	0.0158	89.79	0.3814
裙带菜	5.210	14.75	0.0948	0.0326	0.0136	90.68	0.3308
大叶藻	5.200	10.24	0.3420	0.3778	0.0376	97.74	1.3356

3.4 方法的准确性和精密度实验

采用系统提供的专家数据条件, 对鼠尾藻样品做了加标回收率实验, 结果见表 5。由表可见, 方法具有很好的精确性和稳定性。

表 5 回收率和精密度 ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, $n = 3$)

	Mg	K	Zn	Mn	Cu	Ca	Fe
样品原含量	0.3330	3.7040	0.4490	0.623	0.0710	30.311	7.986
加标量	0.2000	1.5000	0.4000	0.500	0.0500	10.000	8.000
测得量	0.5352	5.2145	0.8318	1.120	0.1197	40.341	15.642
回收率(%)	101.1	100.7	95.7	99.4	97.4	100.3	95.7
RSD(%)	0.054	0.877	1.764	1.113	0.687	0.162	0.535

4 结论

8 种藻类植物中 Ca、Mg、Fe、K、Zn、Mn、Cu 的测定结果显示, Ca、Mg、Fe、K 的含量在 $10^{-1} - 10^2 \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 量级, Zn、Mn、Cu 在 $10^{-3} - 10^{-1} \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 量级。其中尤以 Ca 的含量最丰富, 铜的含量最少。测定结果表明, 藻类植物中含有较丰富的钙、镁、铁、钾、锰、铜和锌元素。

由表 4 可见, 8 种藻类中金属元素含量除大叶藻外均为 $\text{Ca} > \text{K} > \text{Mg} > \text{Fe} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Cu}$ 。且 $\text{Zn}/\text{Cu} > 1$ 。大叶藻中 Zn、Mn、Cu、Ca 元素含量都为 8 种藻类中最多的。Ca 元素含量中, 食用海藻海青菜、红白鸡冠藻中 Ca 元素含量明显偏少, 仅为其他海藻的一半左右。鼠尾藻和裙带菜中 K 元素含量最高。大叶藻的 Zn 元素含量是含量最低的两种马尾藻和海青菜的 10 倍以上。Mn 元素中含量最高的大叶藻是含量最低的裙带菜的 10 倍以上。Cu 元素中含量最高的大叶藻是谷粒马尾藻的 4

倍以上。Fe 元素含量最低的是红鸡冠藻, 裙带菜, 葡枝马尾藻, 它们是含量最高的海青菜值的 1/5—1/3。而除此之外各海藻元素含量比较均匀, 且都在一个数量级中。

由于微量元素是机体物质代谢必须的化学物质。如 Zn, Mn 是超氧化物歧化酶(SOD)的辅助因子, Cu 参与造血过程, 并与 Fe 的运输和代谢相关。K 可以调节细胞内适宜的渗透压和体液酸碱平衡。Fe 构成血红素, 并参与细胞色素合成。Ca 是构成骨骼、牙齿的主要成分。所以补充这些元素对于促进机体的新陈代谢, 提高其免疫抗病能力具有重要的意义。而缺乏这些元素, 则会引起肌体代谢的不正常或某些疾病的发生^[8,9], 且体内微量元素含量水平的变化与多种癌症的发生密切相关。因此将海藻植物进一步研究可以挖掘其更多的功能价值。如保健品螺旋藻和作为食物的裙带菜, 海青菜, 鸡冠藻^[10]。而 8 种海藻中金属离子含量的测定结果为这些藻类的食用和药用价值提供了参考依据。

海藻的其他用途, 根据相关文献^[11], 某些鱼类缺镁会生长不良、厌食、嗜睡、肌肉松软。缺铁会贫血。缺锌, 生长受阻、食欲下降。适量的铜能促进对虾的生长。缺锰也会使鱼生长受阻。所以本实验提供的 8 种海藻的金属元素含量数据, 及各海藻种微量元素含量的差异也为其饲料价值^[12]提供了科学依据。

参考文献

- [1] 毕列爵. 藻类的经济价值[J]. 生物学通报, 2004, 39(7): 14—15.
- [2] B. Fott. 藻类学[M]. 罗迪安译. 上海: 上海科学技术出版社, 1980. 415—418.
- [3] 赵素芬, 孙会强, 王丹等. 湛江海区 8 种常见海藻营养成分分析[J]. 广东海洋大学学报, 2008, 28(6): 30—34.
- [4] 罗先群, 王新广, 杨振斌. 马尾藻的营养成分测定及多糖的提取[J]. 化学与生物工程, 2007, 24(4): 64—66.
- [5] 张颖, 岑颖洲, 黄日明等. 南海七种海藻多糖的抗病毒活性初步研究[J]. 病毒学报, 2006, 22(4): 282—285.
- [6] 邓丽萍, 苏莹莹, 苏华等. 大型海藻吸附水中重金属离子的机理及影响因素[J]. 海洋科学, 2008, 32(8): 91—93.
- [7] 王一树, 刘庆昌, 洪其林等. 影响火焰原子吸收分析准确度的因素[J]. 中国西部科技, 2010, 9(3): 30—31.
- [8] 朱志国, 华瑞年, 罗卫国. 速效胃宁冲剂中锌、铜、铁、锰和镍含量分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2001, 21(3): 384—386.
- [9] 方岩雄, 王亚莉, 郑穗华等. 中草药中具有抗癌作用的微量元素[J]. 医药导报, 2003, 22(5): 324.
- [10] 袁列伟. 舟山群岛药用海藻的调查[J]. 宁波大学学报(理工版), 2005, 18(4): 540—544.
- [11] 曹志华, 高贵琴. 鱼类对微量元素的需要研究现状[J]. 淡水渔业, 1999, 29(11): 9—11.
- [12] 范晓, 张燕霞. 海藻动物饲料[J]. 海洋科学, 1987, (2): 63—66.

Determination of Seven Metal Elements in Eight Algae

WANG Xiao-Qing WANG Yu-Yuan^a QIN Zhu WU Tao ZENG Xiao-Xiong

(College of Food Science and Technology, Nanjing Agriculture University, Nanjing 210095, P. R. China)

^a(College of Chemistry and Chemical Engineering, Anhua University, Hengyang, Hunan 421001, P. R. China)

Abstract The contents of seven elements such as Ca, Mg, Fe, Mn, Cu, Zn, K in eight algae, such as *Sargassumgranuliferum*, *S. thunbergii* (Mert.) Kuntze, *Tangle*, *Sargassumpolycystum*, *Undaria pinnatifida* (Harv), *Herba Zosteriae Marinae*, *Catenella opuntia* (Good, et Woodw.) Grev (red, white) were analysed by flame atomic absorption spectrometry. Those algae are rich in Ca, Mg, Fe, K, but Cu, Mn and Zn was relatively small. Particularly, Ca is the most abundant element, and Cu is the lowest. The additional standard recovery was obtained between 95.7% and 101.1%, and RSD was between 0.054% and 1.764%. The method has good accuracy and precision, and the results support basis for edible, officinal and feeding value of those algae.

Key words Algae; Metal Elements; AAS