

# 黄精酵素口服液中钙、铁和锌的形态分析

陈安徽<sup>1,2</sup>, 陈尚龙<sup>1</sup>, 巫永华<sup>1</sup>, 邵颖<sup>1</sup>, 李继武<sup>2</sup>, 刘书彬<sup>2</sup>, 郑秀文<sup>2</sup>

(1. 徐州工程学院食品(生物)工程学院, 江苏徐州 221111) (2. 亳州千草药业有限公司, 安徽亳州 236827)

**摘要:** 建立黄精酵素口服液中金属元素形态分析的方法。用 0.45 $\mu\text{m}$  微孔滤膜将黄精口服液中金属元素分为悬浮态和可溶态, 用 D101 大孔吸附树脂将可溶态分为无机态和有机态, 分别用丙酮和无水乙醇将有机态中的蛋白结合态和多糖结合态分离出来, 试验选择微波消解-HR-CS FAAS 法测定各形态中 Ca、Fe、Zn。结果表明: 黄精酵素口服液中 Ca、Fe、Zn 含量丰富, 分别为 318.80 $\pm$ 5.38  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、17.93 $\pm$ 0.28  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、3.50 $\pm$ 0.06  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , 多以可溶态形式存在。可溶态中主要以有机态为主, Ca、Fe、Zn 的有机态分别达到总量的 54.11%、49.74%、55.40%, 蛋白结合态分别达到总量的 16.24 $\pm$ 0.39%、12.42 $\pm$ 0.22%、13.21 $\pm$ 0.29%, 多糖结合态分别达到总量的 25.07 $\pm$ 0.50%、18.47 $\pm$ 0.28%、4.35 $\pm$ 0.29%, 除了 Zn 的多糖结合态所占比例较小, 其他的都很高。该方法具有较高的实用价值, 为金属元素形态分析提供科学依据和进一步研究黄精酵素口服液的功能提供基础数据。

**关键词:** 口服液; 钙; 铁; 锌; 形态分析; 火焰原子吸收光谱法

文章编号: 1673-9078(2016)1-272-277

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.1.043

## Speciation Analysis of Calcium, Iron, and Zinc in the Oral Liquid Containing *Polygonatum* and Enzymes

CHEN An-hui<sup>1,2</sup>, CHEN Shang-long<sup>1</sup>, WU Yong-hua<sup>1</sup>, SHAO Ying<sup>1</sup>, LI Ji-wu<sup>2</sup>, LIU Shu-bin<sup>2</sup>, ZHENG Xiu-wen<sup>2</sup>

(1. College of Food (Biological) Engineering, Xuzhou Institute of Technology, Xuzhou 221111, China)

(2. Bozhou Qiancao Pharmaceutical Co., Ltd., Bozhou 236827, China)

**Abstract:** A method was developed for the speciation analysis of metal elements in the oral liquid containing *Polygonatum* and enzymes. The suspended or soluble metals in the oral liquid were isolated by using a 0.45- $\mu\text{m}$  microporous membrane. The inorganic and organic metal species were purified with a D101 macroporous adsorption resin, and the protein-bound and polysaccharide-bound metals were separated from the organic metal species by acetone and absolute ethyl alcohol extractions, respectively. Microwave digestion-high resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry (HR-CS FAAS) was used to determine calcium, iron and zinc in different species. The results showed that there were high contents of calcium (318.80  $\pm$  5.38  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ), iron (17.93  $\pm$  0.28  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ), and zinc (3.50  $\pm$  0.06  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) in the oral liquid containing *Polygonatum* and enzymes, and most of these metal elements were soluble. Organic metal species were dominant among the soluble metal elements, with organic calcium, iron, and zinc elements accounting for 54.11%, 49.74%, and 55.40%, respectively, of the corresponding total metal elements in the oral liquid. Protein-bound calcium, iron, and zinc accounted for 16.24  $\pm$  0.39%, 12.42  $\pm$  0.22%, and 13.21  $\pm$  0.29%, respectively, of the corresponding total metal elements in the oral liquid. Polysaccharide-bound calcium, iron, and zinc accounted for 25.07  $\pm$  0.50%, 18.47  $\pm$  0.28%, and 4.35  $\pm$  0.29%, respectively, of the corresponding total metal elements in the oral liquid, showing that the polysaccharide-bound zinc content was lower than that of the other metal species. The proposed method shows a high practical value, providing a scientific basis for the speciation analysis of metal elements and illustrating fundamental data for further study on the functions of the oral liquid containing *Polygonatum* and enzymes.

**Key words:** oral liquid; calcium; iron; zinc; speciation analysis; flame atomic absorption spectrophotometry

黄精为百合科植物的干燥根茎, 味甘、平、无毒, 是传统的中药, 属“药食同源”的植物<sup>[1]</sup>, 具有补中益气、滋润心肺、强壮筋骨等作用, 久服可以延年益寿

收稿日期: 2015-04-18

基金项目: 安徽省科技计划项目 (13010063011); 国家星火计划项目 (2013GA690417)

作者简介: 陈安徽 (1979-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为应用微生物学

<sup>[2]</sup>。Ca 是人体第五大营养元素, 对维持和调节人体骨骼、肌肉、细胞、循环、免疫等系统的生理功能有重要作用, 对特殊人群如婴幼儿、儿童、青少年、孕妇和哺乳期妇女的健康具有重要的意义<sup>[3]</sup>。Fe 是人体必需的微量元素, 具有造血功能, 同时参与了血红蛋白、细胞色素及各种酶的合成, 在血液中还起运输氧和营养物质的作用。Fe 含量偏低的人会发生低色素小细胞

性贫血、免疫功能下降和生长发育受阻<sup>[4]</sup>。Zn 是人体必需微量元素中排在最前面的一种,具有维持机体正常代谢、促进身体和智力发育、增强免疫力等功能,对人体健康非常重要。Zn 含量偏低会影响各个系统和器官,造成不同程度的损害和疾病,且有明显的非特异性<sup>[5]</sup>。

长期以来,对保健品有效成分的研究偏重于有机成分,而忽视了金属元素的作用。近年来,随着对金属元素研究的深入,很多学者已经认识到保健品的功能与其有机态金属元素含量较高有关,有益金属元素对保健品的功能有促进作用<sup>[6]</sup>,特别是有机结合态金属元素,它们更容易被人体吸收、利用。黄精酵素口服液是黄精提取液和酵素发酵液按一定工艺调配而成,本实验以其为研究对象,研究其中 Ca、Fe、Zn 这 3 种金属元素的存在形态。实验优化了有机态、蛋白结合态和多糖结合态的提取条件,将黄精酵素口服液中金属元素分为可溶态、悬浮态、有机态、无机态、蛋白结合态和多糖结合态进行分离提取<sup>[7]</sup>,并使用高分辨-连续光源火焰原子吸收光谱法 (high resolution-continuum source flame atomic absorption spectrometry, HR-CS FAAS)<sup>[8-13]</sup>进行测定分析,为研究黄精酵素口服液的功能提供基础数据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

黄精酵素口服液 实验室研发的样品。

浓硝酸、氯化钾、硝酸镧、30%过氧化氢 (V/V) (均为优级纯),国药集团化学试剂有限公司;浓盐酸、氢氧化钠、无水乙醇、氯化钙、丙酮 (均为分析纯),国药集团化学试剂有限公司;Ca、Fe、Zn 标准溶液(100 mg/L),国家化学试剂质检中心;D101、XAD-2 和 LSA-10 大孔树脂,陕西蓝深特种树脂有限公司;实验用水皆为超纯水 (电阻率为 18.2 MΩ·cm);玻璃器皿均用 5% (V/V) 的硝酸溶液浸泡 24 h 以上。

### 1.2 仪器与设备

ContrAA 700 高分辨-连续光源原子吸收光谱仪 (HR-CS AAS),德国Analytik Jena公司;Cascada™ 实验室超纯水系统,美国Pall公司;XT-9900型智能微波消解仪、XT-9800多用预处理加热仪,上海新拓微波溶样测试技术有限公司;R206旋转蒸发仪,上海申生科技有限公司;EL204电子天平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;220V-AC电子电炉(0~2 000W),上海树立仪器仪表有限公司;移液器,德国Eppendorf公司。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 仪器工作条件

高分辨连续光源火焰原子吸收光谱仪工作条件见表 1。

表 1 高分辨连续光源火焰原子吸收光谱仪工作条件

Table 1 Operating conditions of HR-CS-FAAS

元素	波长 /nm	火焰类型	燃烧器类型 /mm	乙炔流量 /(L/h)	空气流量 /(L/h)	燃烧器高度 /mm
Ca	422.6728	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -Air	100	70	470	6
Fe	248.3270	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -Air	100	80	470	5
Zn	213.8570	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -Air	100	90	470	6

#### 1.3.2 标准工作曲线的配制

用 0.5% HNO<sub>3</sub> (V/V) 溶液将 Ca 标准溶液进行逐级稀释,配制成 0~10 mg/L 的标准系列溶液,并向其中添加 KCl 和 La (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 溶液,使其都含有质量分数 1% KCl 和质量分数 0.5% La (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>。

用 0.5% HNO<sub>3</sub> (V/V) 溶液将 Fe 和 Zn 标准溶液进行逐级稀释,分别配制成 0~5 和 0~4 mg/L 的标准系列溶液,并向其中添加 KCl 溶液,使其都含有质量分数 0.1% KCl。

#### 1.3.3 黄精酵素口服液中金属元素总量的测定

准确移取 5.00 mL 黄精酵素口服液置于干燥的聚四氟乙烯微波消解罐中,加入 5 mL 浓 HNO<sub>3</sub> 和 2 mL

30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (V/V),在多用预处理加热仪中敞口消解 1h 左右,再向其中加入 2 mL 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (V/V),按表 2 中微波消解条件进行密闭消解。冷却后,将其转移至 50 mL 小烧杯中,放到电子电炉上,调节电炉功率至 1000 W,在通风橱内加热至近干,用 0.5% HNO<sub>3</sub> (V/V) 溶液多次冲洗小烧杯中的样液,并将冲洗液转移至 25 mL 容量瓶中,用 0.5% HNO<sub>3</sub> (V/V) 溶液定容至刻度,摇匀备用,同时以同样方法做空白对照。根据所测金属元素浓度的高低,用 0.5% HNO<sub>3</sub> (V/V) 溶液对其进行适当倍数的稀释,然后再用 HR-CS FAAS 进行测定(根据 1.3.2 节向待测样品溶液中添加一定量的 KCl 和 La (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 溶液)。

### 1.3.4 大孔树脂种类及其相关参数的选择

根据相关文献<sup>[6,7]</sup>报道, 试验选择 D101、XAD-2 和 LSA-10 这 3 种大孔树脂分离可溶态中有机态和无机态。

表 2 微波消解条件

Table 2 Conditions of microwave digestion

步骤	压力/MPa	时间/s	微波功率/W
1	0.2	60	500
2	0.5	60	1000
3	1.0	120	1000
4	1.5	120	1000
5	2.0	60	1000

大孔树脂的预处理: 分别用 5% HCl (V/V)、质量浓度 50 g/L NaOH 和无水乙醇洗涤大孔树脂, 洗涤后将大孔树脂保存在无水乙醇中, 使用前用 1% HNO<sub>3</sub> (V/V) 以 2.1 mL/min 的流速冲洗 1 h。

大孔树脂种类的选择: 分别移取 10 mL 质量浓度 50 mg/L Ca<sup>2+</sup>溶液(用氯化钙配成的无机 Ca 离子溶液)过上述 3 种大孔树脂柱(柱内直径为 1.6 cm, 柱高为 10 cm), 用 1% HNO<sub>3</sub> (V/V) 以 2.1 mL/min 的流速洗涤树脂, 按 3 min/管的速度收集洗出液, 用 HR-CS FAAS 测定各管的吸光度。

柱高对所需分离时间的影响: 分别移取 10 mL 质量浓度 50 mg/L Ca<sup>2+</sup>溶液(同上)过柱高为 5 cm、10 cm、15 cm 和 20 cm 的 D101 大孔树脂柱(柱内直径为 1.6 cm), 用 1% HNO<sub>3</sub> (V/V) 以 2.1 mL/min 的流速洗涤树脂, 按 3 min/管的速度收集洗出液, 用 HR-CS FAAS 测定各管的吸光度。

### 1.3.5 可溶态与悬浮态的分离和测定

准确移取 20.00 mL 黄精酵素口服液置于 100 mL 容量瓶中, 用超纯水稀释至刻度, 再用 0.45 μm 微孔滤膜抽滤, 得可溶态溶液。按 1.3.3 节方法进行消解和测定, 测定结果为可溶态金属元素含量。

悬浮态金属元素含量=金属元素总量-可溶态金属元素含量

### 1.3.6 可溶态中有机态与无机态的分离和测定

准确移取 10.00 mL 可溶态溶液, 过 D101 大孔吸附树脂(用 2 倍左右体积的无水乙醇浸泡 24 h 左右, 去离子水冲至中性), 用 1% HNO<sub>3</sub> (V/V) 以 2.1 mL/min 的流速洗涤树脂, 收集 120 min 内的洗出液, 加热浓缩至 100 mL, 用 HR-CS FAAS 进行测定, 测定结果为可溶态中无机态金属元素含量。

可溶态中有机态金属元素含量=可溶态金属元素含量-可溶态中无机态金属元素含量

用丙酮以 3 mL/min 的流速洗涤树脂, 洗涤 60 min,

可将有机态金属元素从树脂中洗脱下来。

### 1.3.7 有机态中蛋白结合态的分离和测定

取可溶态溶液 1.00 mL, 加 9 mL 丙酮混合均匀, 离心 (4000 r/min, 10 min), 所得沉淀用少量超纯水溶解后, 按 1.3.3 节方法进行消解和测定, 测定结果为蛋白结合态金属元素含量。

### 1.3.8 有机态中多糖结合态的分离和测定

取可溶态溶液 1.00 mL, 加 7 mL 无水乙醇混合均匀, 离心 (4000 r/min, 10 min), 所得沉淀用少量超纯水溶解后, 按 1.3.3 节方法进行消解和测定, 测定结果为多糖结合态金属元素含量。

### 1.3.9 数据分析

根据下列公式计算黄精酵素口服液中各金属元素的含量:

$$\omega = \rho n V_1 / V_2$$

式中:  $\omega$  为黄精酵素口服液中各金属元素的含量/( $\mu\text{g/mL}$ );  $\rho$  为待测样品溶液中各金属元素的质量浓度/( $\mu\text{g/mL}$ );  $n$  为样品稀释的倍数;  $V_1$  为消解结束后样品定容的体积, mL;  $V_2$  为准确移取得样品体积, mL。

所得数据为平行测定 3 次的平均值, 同时计算相对标准偏差。

## 2 结果与分析

### 2.1 仪器工作参数的优化

在火焰原子吸收光谱法测定金属元素过程中, 流量比(乙炔/空气)是影响其测定结果的重要参数, 由于 ContrAA 700 HR-CS AAS 的空气流量是固定不变的 (470 L/h), 因此试验选择调节乙炔流量, 从而改变流量比。固定其他参数, 只改变乙炔流量, 测定其吸光度, 如图 1 所示。

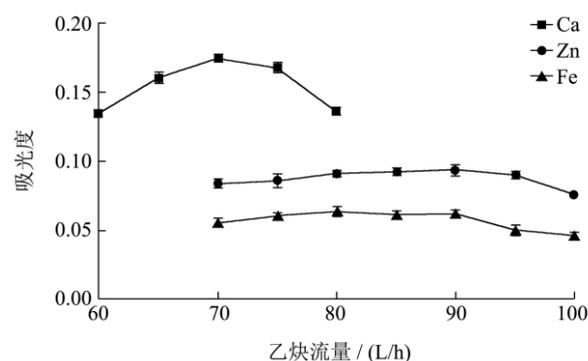


图 1 乙炔流量对吸光度的影响

Fig.1 Effect of acetylene flow on absorbance

由图 1 可知, 乙炔流量对 Ca 的吸光度影响较大, 试验选择测定 Ca 时最佳乙炔流量为 70 L/h; 乙炔流量对 Zn 的吸光度影响较小, 当乙炔流量在 80 L/h-95 L/h

时,吸光度变化很小,试验选择测定 Zn 时最佳乙炔流量为 90 L/h;同理,试验选择测定 Fe 时最佳乙炔流量为 80 L/h。

燃烧器高度也是影响其测定结果的重要参数,固定其他参数,只改变燃烧器高度,测定其吸光度,如图 2 所示。

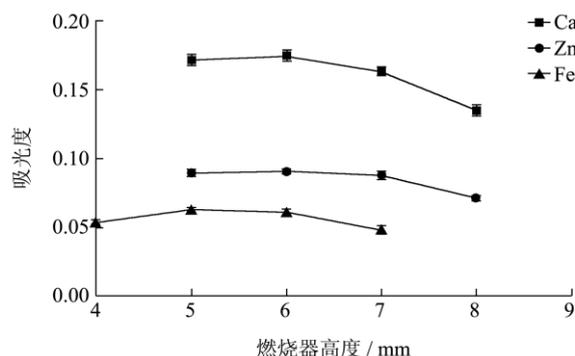


图 2 燃烧器高度对吸光度的影响

Fig.2 Effect of burner height on absorbance

由图 2 可知,燃烧器高度对吸光度影响较小,试验选择测定 Ca 和 Zn 时最佳燃烧器高度为 6 mm,测定 Fe 时最佳燃烧器高度为 5 mm。

## 2.2 大孔树脂种类及其相关参数的选择

在有机态与无机态分离过程中,大孔树脂种类是影响分离效果的关键因素。试验比较了 D101、XAD-2 和 LSA-10 这 3 种大孔树脂的分离效果,结果如图 3 所示。

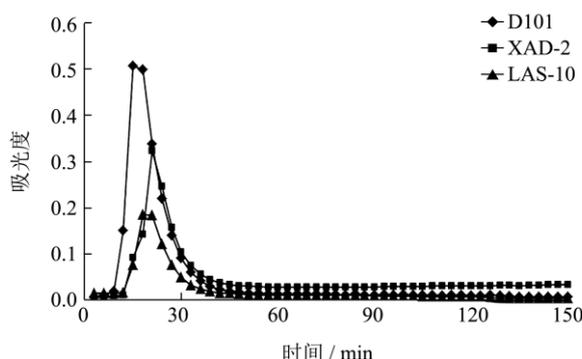


图 3 大孔树脂种类对分离效果的影响

Fig.3 Effect of different macroporous resins on the separation

由图 3 可知,在 120 min 以后, Ca 的吸光度都趋于稳定,其中过 D101 和 LAS-10 这 2 种大孔树脂柱的溶液吸光度趋于 0.007 (1% HNO<sub>3</sub> (V/V) 的吸光度为 0.007),过 XAD-2 大孔树脂柱的溶液吸光度趋于 0.032 (偏高),同时过 XAD-2 和 LAS-10 这 2 种大孔树脂柱的吸收峰峰面积较小,说明了 XAD-2 和 LAS-10 这 2 种大孔树脂对无机 Ca 离子具有一定的吸附能力。试验通过测定前 120 min 内洗出液的吸光度进一步证明

了 D101 树脂对无机 Ca 离子没有吸收, XAD-2 树脂对无机 Ca 离子有一定的吸收, LAS-10 树脂对无机 Ca 离子的吸收最强。因此,试验选择 D101 大孔树脂来分离可溶态中有机态和无机态。

当柱内直径一定时,柱高越大,所装大孔树脂的质量就越多,越有利于有机态的吸收,但不利于无机态的快速通过。因此试验比较了 5 cm、10 cm、15 cm 和 20 cm 这 4 种柱高,结果如图 4 所示。

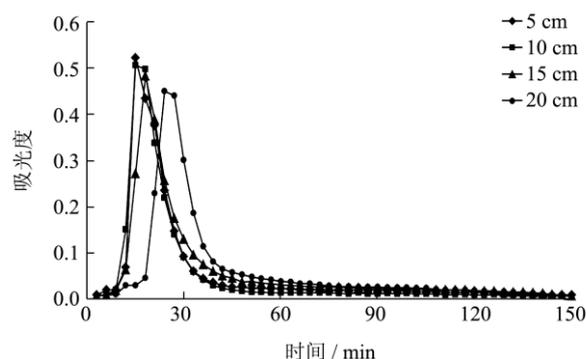


图 4 柱高对分离效果的影响

Fig.4 Effect of column height on the separation

由图 4 可知,当柱高小于 15 cm 时,吸收峰偏移不明显;当柱高为 20 cm 时,吸收峰明显向右偏移且基线偏高。因此,试验选择 15 cm 柱高。

## 2.3 蛋白结合态分离条件的优化

试验选择丙酮作为沉淀剂沉淀蛋白,丙酮添加体积是影响沉淀效果的关键因素。固定其他参数,只改变丙酮添加体积,测定其吸光度,如图 5 所示。

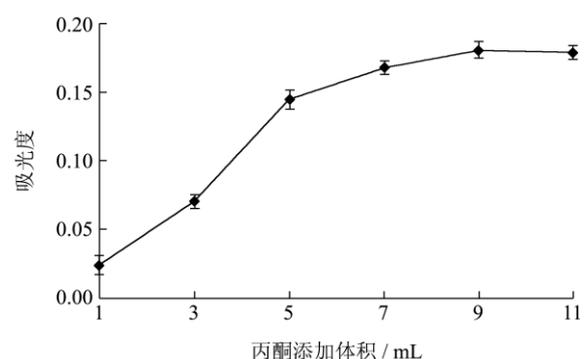


图 5 丙酮添加体积对吸光度的影响

Fig.5 Effect of the volume of added acetone on absorbance

由图 5 可知,丙酮添加体积小于 9 mL,吸光度随添加体积增大逐渐增加;当丙酮添加体积为 9 mL 时,吸光度达到最大值;此后随着添加体积的增大,吸光度趋于稳定。

## 2.4 多糖结合态分离条件的优化

试验选择无水乙醇作为沉淀剂沉淀多糖,无水乙

醇添加体积是影响沉淀效果的关键因素。固定其他参数,只改变无水乙醇添加体积,测定其吸光度,如图6所示。

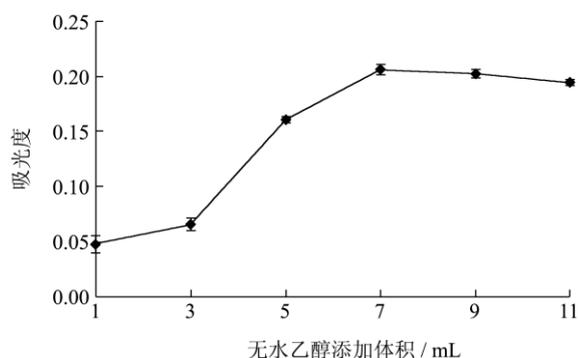


图6 无水乙醇添加体积对吸光度的影响

Fig.6 Effect of the volume of added anhydrous ethanol on absorbance

由图6可知,无水乙醇添加体积小于7 mL,吸光度随添加体积增大逐渐增加;当无水乙醇添加体积为

7 mL时,吸光度达到最大值;此后随着添加体积的增大,吸光度逐渐减小。

### 2.5 标准工作曲线的绘制

在优化条件下,使用HR-CS FAAS顺序测定各金属元素的标准系列溶液。以质量浓度(*c*)为横坐标、吸光度(*A*)为纵坐标,经ASPECT CS软件绘制标准工作曲线(非线性),所得各金属元素的回归方程、线性范围、相关系数和特征浓度见表3。

由表3可知,在一定浓度范围内,各金属元素的浓度与吸光度呈现良好的线性关系(相关系数均大于0.998)。

### 2.6 金属元素的形态分析

在优化条件下,使用HR-CS FAAS顺序测定空白溶液和样品溶液,根据各金属元素的回归方程计算出各形态中各金属元素的含量,计算结果见表4。

表3 回归方程、相关系数和特征浓度

Table 3 Regression equations, correlation coefficients and characteristic concentrations

元素	回归方程	线性范围/(mg/L)	相关系数	特征质量浓度/(mg/L)
Ca	$A = (0.0029893 + 0.0472545 \times c) / (1 + 0.0206515 \times c)$	0~10	0.9992	0.092
Fe	$A = (-0.0013854 + 0.0256013 \times c) / (1 + 0.0194315 \times c)$	0~5	0.9996	0.170
Zn	$A = (-0.0018482 + 0.1311885 \times c) / (1 + 0.1288429 \times c)$	0~4	0.9989	0.033

表4 Ca、Fe和Zn元素各形态含量

Table 4 Contents of various Ca, Fe, and Zn species in the oral liquid containing *Polygonatum* and enzymes

形态	Ca		Fe		Zn	
	质量浓度/( $\mu\text{g/mL}$ )	分布/%	质量浓度/( $\mu\text{g/mL}$ )	分布/%	质量浓度/( $\mu\text{g/mL}$ )	分布/%
总量	318.80 $\pm$ 5.38	100.00 $\pm$ 1.69	17.93 $\pm$ 0.28	100.00 $\pm$ 1.56	3.50 $\pm$ 0.06	100.00 $\pm$ 1.72
可溶态	242.16 $\pm$ 3.97	75.95 $\pm$ 1.25	12.12 $\pm$ 0.17	67.59 $\pm$ 0.95	3.07 $\pm$ 0.05	87.88 $\pm$ 1.43
悬浮态	76.66	24.05	5.81	32.41	0.42	12.12
无机态	69.64 $\pm$ 1.89	21.84 $\pm$ 0.59	3.20 $\pm$ 0.05	17.85 $\pm$ 0.28	1.14 $\pm$ 0.03	32.48 $\pm$ 0.86
有机态	172.50	54.11	8.92	49.74	1.94	55.40
蛋白结合态	51.78 $\pm$ 1.25	16.24 $\pm$ 0.39	2.23 $\pm$ 0.04	12.42 $\pm$ 0.22	0.46 $\pm$ 0.01	13.21 $\pm$ 0.29
多糖结合态	79.94 $\pm$ 1.59	25.07 $\pm$ 0.50	3.31 $\pm$ 0.05	18.47 $\pm$ 0.28	0.15 $\pm$ 0.005	4.35 $\pm$ 0.29

由表4可知,黄精酵素口服液中Ca、Fe、Zn含量丰富,分别为318.80 $\pm$ 5.38  $\mu\text{g/mL}$ 、17.93 $\pm$ 0.28  $\mu\text{g/mL}$ 、3.50 $\pm$ 0.06  $\mu\text{g/mL}$ ,多以可溶态形式存在。可溶态中主要以有机态为主,Ca、Fe、Zn的有机态分别达到总量的54.11%、49.74%、55.40%。蛋白结合态和多糖结合态是有机态主要的2种结合方式,其中Ca、Fe、Zn的蛋白结合态分别达到总量的16.24 $\pm$ 0.39%、12.42 $\pm$ 0.22%、13.21 $\pm$ 0.29%,多糖结合态分别达到总量的25.07 $\pm$ 0.50%、18.47 $\pm$ 0.28%、4.35 $\pm$ 0.29%,除了Zn的多糖结合态所占比例较小,其他的都很高。

### 3 结论

试验以黄精酵素口服液为研究对象,口服液中金属元素通过0.45  $\mu\text{m}$ 微孔滤膜实现了可溶态和悬浮态的分离,可溶态中的无机态和有机态经D101大孔树脂分离,分别选择丙酮和无水乙醇作为沉淀剂沉淀可溶态中的蛋白和多糖,实现了蛋白结合态、多糖结合态的分离。试验使用微波消解-HR-CS FAAS法测定不同形态Ca、Fe、Zn的含量,试验结果表明黄精酵素

口服液中 Ca、Fe、Zn 含量丰富, 分别为  $318.80 \pm 5.38$

$\mu\text{g/mL}$ 、 $17.93 \pm 0.28 \mu\text{g/mL}$ 、 $3.50 \pm 0.06 \mu\text{g/mL}$ , 多以可溶态形式存在。可溶态中主要以有机态为主, Ca、Fe、Zn 的有机态分别达到总量的 54.11%、49.74%、55.40%, 蛋白结合态分别达到总量的  $16.24 \pm 0.39\%$ 、 $12.42 \pm 0.22\%$ 、 $13.21 \pm 0.29\%$ , 多糖结合态分别达到总量的  $25.07 \pm 0.50\%$ 、 $18.47 \pm 0.28\%$ 、 $4.35 \pm 0.29\%$ , 除了 Zn 的多糖结合态所占比例较小, 其他的都很高。

### 参考文献

- [1] 陈钢,陈红兰,苏伟,等.响应面分析法优化黄精多糖提取工艺参数[J].食品科学,2007,28(7):198-201  
CHEN Gang, CHEN Hong-lan, SU Wei, et al. Optimization of extraction technique of polyonatic sibiricum polysaccharides by response surface analysis [J]. Food Science, 2007, 28(7): 198-201
- [2] 傅圣斌,钱建鸿,陈乐意,等.黄精多糖的提取及其对小鼠免疫活性的影响[J].中国食品学报,2013,13(1):68-72  
FU Sheng-bin, QIAN Jian-hong, CHEN Le-yi, et al. Extracting of polygonatum polysaccharides and effecting on the immunological activity in immunosuppressed mice [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2013, 13(1): 68-72
- [3] 杨彦丽,林立,周谱非,等.微波消解 ICP-AES 法测定婴幼儿配方乳粉中 9 种微量元素[J].现代食品科技,2010,2(26): 209-211  
YANG Yan-li, LIN Li, ZHOU An-fei, et al. Determination of 9 kinds of trace elements in infant formula milk powder by inductively coupled plasma optical emission spectrometry with microwave digestion sample preparation [J]. Modern Food Science and Technology, 2010, 2(26): 209-211
- [4] TASSIA S S, FRANCISCO C R, CEZAR A B, et al. Feasibility of dispersive liquid-liquid microextraction for extraction and preconcentration of Cu and Fe in red and white wine and determination by flame atomic absorption spectrometry [J]. Spectrochimica Acta Part B, 2015, 105(3): 136-140
- [5] LUANA S N, JOSE T P B, ANDREA P F, et al. Multi-element determination of Cu, Fe, Ni and Zn content in vegetable oils samples by high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry and microemulsion sample preparation [J]. Food Chemistry, 2011, 127(2): 780-783
- [6] 李书兰,骆雪芳,马丹,等.中药中微量元素形态分析方法的 研究概况[J].药物进展,2006,30(2):49-56  
LI Shu-lan, LUO Xue-fang, MA Dan, et al. Overview of speciation analysis of trace element in traditional chinese medicine [J]. Progress in Pharmaceutical Sciences, 2006, 30 (20): 49-56
- [7] 陈琛,苏珂,陈贵堂,等.灰树花中铁的存在形态分析[J].食品科学,2013,34(22):189-192  
CHEN Chen, SU Ke, CHEN Gui-tang, et al. Speciation of iron in grifola frondosa [J]. Food Science, 2013, 34(22): 189-192
- [8] 张建萍,陈尚龙,刘恩岐,等.微波消解-HR-CS AAS 法测定几种调味品中的微量元素[J].现代食品科技, 2013, 29(6): 1424-1427  
ZHANG Jian-ping, CHEN Shang-long, LIU En-qi, et al. Determination of trace elements in some seasonings by microwave digestion-high resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrophotometry [J]. Modern Food Science and Technology, 2013, 29(6): 1424-1427
- [9] ALINE R B, EMILENE M B, CÉLINE L, et al. Method development for the determination of cadmium in fertilizer samples using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and slurry sampling [J]. Spectrochimica Acta Part B, 2011, 66(7): 529-535
- [10] OLIVEIRA S R, GOMES NETO J A, NÓBREGA J A, et al. Determination of macro-and micronutrients in plant leaves by high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry combining instrumental and sample preparation strategies [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2010, 65(4): 316-320
- [11] BAYSAL A, AKMAN S. A practical method for the determination of sulphur in coal samples by high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry [J]. Talanta, 2011, 85(5): 2662-2665
- [12] OZBEK N, AKMAN S. Method development for the determination of fluorine in toothpaste via molecular absorption of aluminum mono fluoride using a high-resolution continuum source nitrous oxide/acetylene flame atomic absorption spectrophotometer [J]. Talanta, 2012, 94(30): 246-250
- [13] BRANDAO G C, de JESUS R M, da SILVA E G P, et al. Use of slurry sampling for the direct determination of zinc in yogurt by high resolution-continuum source flame atomic absorption spectrometry [J]. Talanta, 2010, 81(4): 1357-1359