

微波消解-电感耦合等离子体质谱法 测定杏鲍菇中的 24 种元素

罗晓茵¹, 郭新东¹, 柳华春², 叶嘉荣¹, 郭伟鹏², 吴玉銮¹

(1. 广州市质量监督检验研究院 国家加工食品质量监督检验中心(广州), 广东广州 510110)

(2. 广东省微生物研究所, 广东广州 510070)

摘要: 建立了杏鲍菇中24种元素电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)测定的分析方法。样品经微波消解后用ICP-MS进行分析, 用Sc, Ge, Y, In, Tb, Bi作内标校正基体干扰和漂移。24种元素加标回收率在90.1%~118.9%之间; 工作曲线相关系数均大于0.999; 相对标准偏差均在0.6~5.6%之内。方法具有简单、快速和准确的特点, 是一种简便、快速分析杏鲍菇中无机元素的方法。

关键词: 金属元素; 杏鲍菇; 微波消解; 电感耦合等离子体质谱法

文章编号: 1673-9078(2012)4-462-465

Determination of 24 Metal Elements in *Pleurotus eryngii* Quei by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Microwave Digestion for Sample Preparation

LUO Xiao-yin¹, GUO Xin-dong¹, LIU Hua-chun², YE Jia-rong¹, GUO Wei-peng², WU Yu-luan¹

(1. Guangzhou Quality Supervision and Testing Institute, National Centre for Quality Supervision and Testing of Processed Food (Guangzhou), Guangzhou 510110, China)

(2. Guangdong Institute of Microbiology, Guangzhou 510070, China)

Abstract: A method was established to determination of 24 metal elements in *Pleurotus eryngii* Quei. After microwave digestion, the samples were determined directly by inductively coupled plasma mass spectrometry which used Sc, Ge, Y, In, Tb, Bi as internal standard to correct matrix interference and signal drifting. The quality of the results was proved by the recovery experiments (ranging from 90.1% to 118.9%). The linear correlative coefficient for all elements was higher than 0.999. The relative standard deviations varied from 0.6% to 5.6% (n = 11). The proposed method is fast, simple, sensitive and accurate, which can meet the demand for determining 24 metal elements in *Pleurotus eryngii* Quei.

Key words: metal elements; *Pleurotus eryngii* Quei; microwave digestion; ICP-MS

杏鲍菇 (*Pleurotus eryngii* Quei) 又名刺芹侧耳, 是近年来开发栽培成功的集食用、药用、食疗于一体的珍稀食用菌新品种。杏鲍菇以其“香味浓郁似杏仁, 味道鲜美如鲍鱼”而得名, 是近年来中国重点开发的珍稀菇种之一。杏鲍菇除了含有多种蛋白质、维生素、纤维素、矿物质以外, 还含有大量的人体所必需的微量元素, 对帮助维持人体内元素的平衡起着重要的作

收稿日期: 2012-02-01

基金项目: 广东省科技计划项目(2007B023001001); 广州市科信局科技计划项目(穗科信字[2011]233-34号)

作者简介: 罗晓茵(1980-), 女, 工程师, 主要从事食品安全方面的研究

通讯作者: 柳华春(1981-), 女, 工程师, 主要从事食品营养与安全方面的研究

用, 是人们不可缺少的营养佳品^[1,2]。因此, 建立简便、准确、灵敏的测定方法检测杏鲍菇中的微量元素含量, 可以为营养学、医学、环境科学的研究提供有用信息。

用于食用菌中矿质元素分析的技术主要有火焰原子吸收光谱技术(FAAS)^[3-6], 电感耦合等离子体发射光谱仪法(ICP-OES)^[7-9]和电感耦合等离子体质谱仪法(ICP-MS)^[10-13], ICP-MS以其灵敏度高、检出限低、线性范围宽、抗干扰能力好、谱线简单及可进行多元素分析等优点, 迅速成为应用十分广泛的元素分析技术^[14]。本文采用微波消解样品, 建立了 ICP-MS 技术同时测定杏鲍菇中 24 种矿质元素的分析方法。

1 实验部分

1.1 材料

杏鲍菇, 购于广州农贸市场。

1.2 仪器和试剂

Agilent 7700e 型电感耦合等离子体质谱仪, 美国 Agilent 公司; Mars 微波消解系统, 美国培安公司; Milli-Q 超纯水系统, 美国 Millipore 公司; Na、Mg、Al、K、Ca、Ti、Cr、Mn、Fe、Cu、Zn、V、Co、Ni、As、Se、Sr、Mo、Cd、Ba、Tl、Pb 和 Hg 单元素标准溶液浓度均为 1000 mg/L, 国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院; Sn 标准溶液浓度为 500mg/L, 国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院; 质谱调谐液: Li(7)、Co(59)、Y(89)、Ce(140)、Tl(205)浓度均为 0.01 g/L, 美国 Agilent 公司; 内标溶液为 Li(6)、Sc(45)、Ge(72)、Y(89)、In(115)、Tb(159)、Bi(209)浓度为 0.1 g/L, 美国 Agilent 公司; 硝酸 HNO₃, 优级纯; 双氧水 H₂O₂, 30%; 水为 18.3 MΩ 去离子水; 测试样品购于本地超市。

本实验所有的玻璃仪器及聚四氟乙烯消解罐在使用前分别用盐酸(1+1, V+V)、硝酸(1+1, V+V)浸泡 1 h, 再用超纯水彻底冲洗干净后使用。

1.3 仪器工作条件

本实验探讨了电感耦合等离子体质谱仪测定铬的最佳仪器条件, 经调谐后的仪器参数设置如表 1 所示。

表1 ICP-MS主要工作参数

Table 1 Operating parameters of ICP-MS

工作参数	设定值
射频功率/w	1550
冷却气流量(LOX)/(L/min)	15.0
载气流量(LOX)/(L/min)	1.06
雾化室温度(°C)	2
采样锥和截取锥	镍
Li(7)(0.1 sec, 1 ppb)	≥3000
Y(89)(0.1 sec, 1 ppb)	≥8000
Tl(205)(0.1 sec, 1 ppb)	≥4000
氧化物	<2%
双电荷	<3%

1.4 样品前处理

表1 微波消解条件

Table 2 Conditions for microwave digestion

步骤	功率/W	升温速率/(°C/S)	温度/°C	维持时间/min
1	1600	5	120	3
2	1600	3	150	3
3	1600	3	180	20

称取洗净均质后样品约 0.5 g 于聚四氟乙烯加高压溶样罐中, 加 6 mL 浓硝酸和 2.5 mL 30% 的双氧水溶液,

轻轻晃动消解罐, 使样品完全浸没, 按表 2 步骤进行微波消化。试样消化完全后, 自然冷却。转移至 50 mL 容量瓶中, 用高纯水定容。同步做空白实验。

1.5 测定

用 1% HNO₃ 将单标溶液配制成混合标准系列溶液, 其中 Na、Mg、Al、K、Ca、Fe、Zn 浓度为 0、0.05、0.1、1、5、10 μg/mL, Ti、Cr、Mn、Cu、V、Co、Ni、As、Se、Sr、Mo、Cd、Sn、Ba、Tl、Pb 浓度为 0、0.5、1、10、50、100 ng/mL, Hg 浓度为 0、0.05、0.1、0.5、1、2 ng/mL。样品经消化定容后, 按表 1 的条件进行测定, 采用标准曲线法定量, 用混合内标校正基体干扰和仪器漂移。

2 结果与讨论

2.1 仪器工作条件的优化

RF 功率、雾化气流量和采样深度等对信号的响应及对多原子离子、氧化物和双电荷离子的产率都有很大的影响, 本法采用 1.0 ng/mL 的 Sc, Ge, Y, In, Tb 和 Bi 调谐液对仪器的各项参数进行自动调谐, 将 RF 功率、雾化气流量、离子透镜电压和采样深度等参数调至最佳化, 使许多质谱干扰的程度降低, 减少基体干扰, 最大程度的满足实验需要。仪器操作条件参数见表 1。

2.2 干扰的消除

许多元素都具有多个同位素, 在选择同位素时优先考虑峰度大、干扰少的同位素, 如当样品中 Na、S、P、Ca 含量高时, ⁶³Cu 含量会受到这些元素的有关分子组合干扰, 故本法采用 ⁶⁵Cu 进行分析。同时通过在线加入内标液来消除由等离子体离子化温度、雾化效应、在采样锥接口和离子透镜处的空间电荷效应等因素引起的其它非质谱干扰, 实验引入内标元素 Sc, Ge, Y, In, Tb 和 Bi 来监测和校正测定过程信号短期和长期的漂移, 并可对测试元素及一般的基体效应进行校准。

2.3 方法检出限及线性范围

根据杏鲍菇样品中各元素的含量, 选用合适的元素浓度区间绘制标准曲线, 其线性相关系数均大于 0.999。取 11 次平行测定消化空白液的结果, 计算方法的检出限。计算得方法的检出限见表 3。由表 3 可知, 该方法对各元素的检出限在 0.001~7.787 ng/mL, 表明该方法具有较高的灵敏度。对同一样品连续测定 6 次, 计算方法的相对标准偏差 (RSD)。由表 3 可见, 各元素的相对标准偏差均低于 6.00%。表明方法有较高的精密度, 重现性好。

表3 方法的线性关系、检出限和精密度

Table 3 Detection limit, correlation and RSD for 24 elements in *Pleurotus eryngii* Quei by ICP-MS

元素	线性范围 ($\mu\text{g/L}$)	线性方程	相关系数	检出限 (ng/mL)	RSD/%
Na	0~10000	$Y=44336.4687x+2183450.26330$	0.9992	6.538	1.5
Mg	0~10000	$Y=27464.2542x+58729.4133$	0.9998	0.270	1.3
Al	0~10000	$Y=36382.7585x+73597.2933$	1.0000	2.907	0.8
K	0~10000	$Y=39436.4240x+2221348.24670$	0.9999	7.787	4.1
Ca	0~10000	$Y=1733.3809x$	0.9997	7.249	1.6
Ti	0~100	$Y=3965.8146x+153.3400$	0.9998	0.087	4.9
V	0~100	$Y=55236.4686x+3421.9433$	1.0000	0.017	0.6
Cr	0~100	$Y=49931.6882x+12360.3333$	0.9999	0.035	2.1
Mn	0~100	$Y=73521.6938x+15465.1167$	0.9999	0.030	2.6
Fe	0~10000	$Y=60641.9687x+2650175.98670$	0.9998	5.485	4.5
Co	0~100	$Y=62760.3510x+418.9167$	0.9999	0.003	2.4
Ni	0~100	$Y=2083.9261x+1078.9733$	1.0000	0.262	5.6
Cu	0~100	$Y=32114.2281x+4417.4067$	1.0000	0.069	1.2
Zn	0~10000	$Y=9931.4486x+28126.4433$	0.9997	0.516	0.6
As	0~100	$Y=8289.9677x+167.1433$	0.9999	0.191	3.0
Se	0~100	$Y=615.7479x+70.3333$	0.9998	0.055	4.0
Sr	0~100	$Y=95643.1621x+8041.0700$	1.0000	0.031	1.7
Mo	0~100	$Y=18948.3252x+327.7933$	0.9988	0.009	4.0
Cd	0~100	$Y=33331.8032x+283.2267$	0.9999	0.004	1.4
Sn	0~100	$Y=18595.9019x+6017.9900$	0.9990	0.066	3.1
Ba	0~100	$Y=6876.3088x+2252.4733$	0.9998	0.047	3.2
Tl	0~100	$Y=148376.2924x+141.1200$	0.9997	0.001	1.1
Pb	0~100	$Y=92164.2964x+12856.8400$	0.9998	0.094	1.9
Hg	0~2	$Y=8477.9717x+133.8900$	0.9993	0.011	4.3

2.4 方法的回收率

为了验证方法的准确性和可靠性,对样品进行加标回收实验。取一样品加入一定量的各元素标准溶液(各元素添加量见表4),处理方法同1.3,测定溶液中各元素的含量,计算回收率。从表4可知,各元素的加标回收率在90.1%~118.9%,表明所建立的方法准确、可靠,能满足杏鲍菇中24种元素的定量分析要求。

表4 样品的加标回收率

Table 4 Recoveries of spiked samples for 24 elements in *Pleurotus eryngii* Quei by ICP-MS

元素	测定值 ($\mu\text{g/g}$)	加标量 ($\mu\text{g/g}$)	加标后测定 值($\mu\text{g/g}$)	回收率/%
Na	112.73	50	145.1	91.2
Mg	339.83	50	359.8	103.7
Al	51.29	50	95.31	90.1
K	6252.95	5000	11647	93.4

Ca	98.99	50	139.1	106.1
Ti	3.27	2	5.245	93.4
V	0.17	0.1	0.269	105.8
Cr	3.42	2	5.751	96.8
Mn	1.89	2	3.670	93.0
Fe	24.33	50	67.79	96.0
Co	<0.0003	0.01	0.0094	105.8
Ni	0.21	0.1	0.315	99.2
Cu	1.16	2	3.063	101.5
Zn	11.54	50	61.23	118.9
As	<0.02	0.01	0.010	106.7
Se	0.11	0.1	0.209	115.0
Sr	0.063	0.1	0.144	113.0
Mo	0.011	0.01	0.019	98.4
Cd	0.018	0.01	0.027	100.9
Sn	0.025	0.01	0.034	117.5
Ba	0.26	0.1	0.373	114.4
Tl	<0.0001	0.01	0.009	110.0
Pb	<0.0094	0.01	0.010	94.5
Hg	<0.001	0.01	0.0096	87.2

2.5 标准物质的分析

表5 圆白菜标准物质 (GBW10014) 23中金属元素测定结果 (n=4)

Table 5 The results of seven elements in cabbage (GBW10014)

元素	证书值/ $(\mu\text{g/g})$	测定值/ $(\mu\text{g/g})$	准确度/%	RSD/%
Na	1.09±0.06	1.06	97.2	1.06
Mg	2410±150	2521	104.6	1.7
Al	166±22	153	92.2	1
K	15500±600	14935	96.4	3.2
Ca	7000±200	7124	101.8	1.1
Ti	9	8.4	93.3	3.8
V	0.11	0.12	109.1	0.8
Cr	1.8±0.3	1.7	94.4	1.9
Mn	18.7±0.8	18.1	96.8	3.2
Fe	98±10	96	98	4.1
Co	0.089±0.014	0.092	103.4	1.8
Ni	0.93±0.10	0.92	98.9	4.4
Cu	2.7±0.2	2.8	103.7	1.6
Zn	26±2	27	103.8	0.7
As	0.062±0.014	0.068	109.7	2.5
Se	0.20±0.03	0.21	105	3.4
Sr	48±3	50	104.2	1.6
Mo	0.71±0.07	0.68	95.8	3.8
Cd	0.035±0.006	0.036	102.9	1.7
Ba	12±2	14	116.7	3.8
Tl	0.0063	0.0065	103.2	1.6
Pb	0.19±0.03	0.18	94.7	1.3
Hg	0.0109±0.0016	0.0098	89.9	4.7

为了验证本方法的准确性,对圆白菜标准物质(GBW10014)进行了测定,分析结果见表5,从表5中可以看出测定结果和证书值相符。

2.6 实际样品的测定

表6 杏鲍菇中24种元素的测试结果 ($\mu\text{g/g}$)

Table 6 The results of 24 elements in *Pleurotus eryngii* Quei

元素	杏鲍菇 1	杏鲍菇 2	杏鲍菇 3	杏鲍菇 4
Na	112.73	132.91	161.22	82.19
Mg	339.83	424.53	438.92	433.92
Al	51.29	16.30	27.86	54.05
K	6252.95	8959.49	8712.12	9538.78
Ca	98.99	99.64	94.92	108.56
Ti	3.27	3.16	3.71	3.04
V	0.17	0.14	0.098	0.18
Cr	3.42	3.50	3.38	3.61
Mn	1.89	3.14	3.00	2.33
Fe	24.33	35.68	39.24	31.33
Co	ND*	ND	ND	ND
Ni	0.21	0.22	0.22	0.25
Cu	1.16	2.11	1.04	1.92
Zn	11.54	18.50	18.81	13.33
As	ND	ND	ND	ND
Se	0.11	0.10	0.075	0.075
Sr	0.063	0.061	0.075	0.062
Mo	0.011	0.031	0.014	0.013
Cd	0.018	0.11	0.06	0.028
Sn	0.025	0.014	0.016	0.015
Ba	0.26	0.26	0.33	0.27
Tl	ND	ND	ND	ND
Pb	ND	ND	ND	ND
Hg	ND	ND	ND	ND

注: *ND: not detected.

按照所建方法,采用微波消解方法处理后,使用ICP-MS测定了从不同市场购买的4个杏鲍菇样品中Na、Mg、Al、K、Ca等24种元素的含量见表6。结果表明,杏鲍菇含有丰富的铜、铁、锰、锌、硒等微量元素,可作药食两用,具有很高的经济价值和药用价值。样品中的污染物(金属元素)Pb、As、Cd、Hg等的含量均低于我国标准要求的限量。

3 结论

本实验建立了用微波消解方法处理后,用ICP-MS定量测定杏鲍菇样品中24种元素的方法,其检出限低,检测元素多,具有较高的准确度、灵敏度和精密度,适用于杏鲍菇中金属元素的测定。

参考文献

- [1] 暴增海,马桂珍.杏鲍菇多糖和营养成分的研究现状[J].北方园艺,2007,6:236-240
- [2] Han E H, Hwang Y P, Kim H G, et al.. Inhibitory effect of *Pleurotus eryngii* extracts on the activities of allergic mediators in antigen-stimulated mast cells [J]. Food and Chemical Toxicology, 2011, 49(6): 1416-1425
- [3] 宫志远,于淑芳,曲玲,等.不同培养料栽培杏鲍菇的品质分析[J].食用菌学报,2002,9(2):46-49
- [4] 刘鸿高,沙本才,杨桂芬,等.棉籽壳栽培大白口蘑和杏鲍菇的营养分析和比较[J].中国食用菌,2007,2,34-36
- [5] 宫志远,于淑芳,曲玲.棉籽壳栽培杏鲍菇和阿魏蘑的营养分析与比较[J].食用菌学报,2003,10(1):21-24
- [6] 于加平,赵荣,林瑶,等.杏鲍菇秀珍菇榆黄蘑中微量元素的光谱测定[J].食用菌,2009,4:71-72
- [7] 施淑琴,施群.杏鲍菇多糖和微量元素的含量测定[J].广东微量元素科学,2009,16(1):58-61
- [8] Sarikurku C, Copur M, Yildiz D, et al.. Metal concentration of wild edible mushrooms in Soguksu National Park in Turkey [J]. Food Chemistry, 2011, 128 (1): 731-734
- [9] Ayazl F A, Torunl H, Colak A, et al.. Macro-and microelement contents of fruiting bodies of wild-edible mushrooms growing in the east Black Sea region of Turkey [J]. Food and Nutrition Sciences, 2011, 2: 53-59
- [10] 于颖.ICP-MS法测定野生美味牛肝菌中多种微量元素[J].西北农业学报,2009,2:269-272
- [11] 蔡碧双,林纪昀,邵幼岩,等.ICP-MS法对闽南常见食(药)用菌的微量元素分析测定[J].食用菌,2008,1:48-49
- [12] Čurdov E, Vavruškov L, Suchnek M, et al. ICP-MS determination of heavy metals in submerged cultures of wood-rotting fungi [J]. Talanta, 2004, 62 (3): 483-487
- [13] 铁梅,臧树良,张崑,等.ICP-MS测定食用菌中硒的方法研究[J].光谱学与光谱分析,2006,26(3):551-553
- [14] 朱桃玉,郑艳明,郑艳明,等.电感耦合等离子体质谱法测定食品接触材料中可溶性铅、镉、砷、汞[J].现代食品科技,2008,24(8):842-844