

超高压微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定坚果中的硒

袁新跃¹, 沈莉¹, 袁燕村¹, 周阳元¹, 廖刘伟¹, 季昱¹, 陈瑜¹, 张培洪¹, 胡路平¹, 刘建伟²

(1. 杭州市富阳区食品安全检验检测中心, 浙江杭州 311400; 2. 浙江省杭州市富阳区农业技术推广中心, 浙江杭州 311400)

摘要 [目的]建立超高压微波消解-电感耦合等离子体质谱联用测定油脂含量高的坚果食品中硒含量的方法。[方法]0.5 g 样品中加入 4 mL 浓硝酸和 2 mL 30% 双氧水后,经超高压微波消解处理,采用甲烷作为反应气,用电感耦合等离子体质谱测定其中硒含量。[结果]超高压微波消解-电感耦合等离子体质谱联用法在 0.1~10.0 $\mu\text{g/L}$ 线性关系良好 ($R^2=0.999$),方法检出限为 0.4 $\mu\text{g/kg}$,在 5、10、50 $\mu\text{g/kg}$ 添标水平下,回收率为 93.2%~108.1%,相对标准偏差(RSD)均小于 5% ($n=6$)。[结论]该方法准确灵敏,可以加大油脂含量高的坚果样品的称样量,提高检出限,适用于油脂含量高的坚果食品中硒含量的测定。

关键词 超高压微波消解;电感耦合等离子体质谱;坚果;硒

中图分类号 TS207.3 **文献标识码** A

文章编号 0517-6611(2019)17-0204-03

doi: 10.3969/j.issn.0517-6611.2019.17.058



开放科学(资源服务)标识码(OSID):

Determination of Selenium in Nuts with Ultra-high Pressure Microwave-assisted and ICP-MS

YUAN Xin-yue, SHEN Li, YUAN Yan-cun et al (Food Safety Inspection Center of Fuyang District in Hangzhou, Hangzhou, Zhejiang 311400)

Abstract [Objective] The research aimed to establish a method for determination of selenium in high oil nuts with ultra-high pressure microwave-assisted and ICP-MS. [Method] Weight 0.5 g sample, added 4 mL nitric acid and 2 mL 30% hydrogen peroxide, treated by ultra-high pressure microwave (EasyprepTM), with ICP-MS to measure the contents of selenium. [Result] The proposed method had good linear relationships in the range of 0.1-10.0 $\mu\text{g/L}$ ($R^2=0.999$). The LODs was 0.4 $\mu\text{g/kg}$, the average recoveries of added standards at 5, 10, 50 $\mu\text{g/kg}$ were range from 93.2% -108.1%, with the RSD less than 5% ($n=6$). [Conclusion] The proposed method is accurate and sensitive, it can increase the sampling amount, improve LODs of sample. It can be used for determination of selenium in high oil nuts.

Key words Ultra-high pressure microwave-assisted; ICP-MS; Nuts; Selenium

硒是生态环境中重要的微量元素,也是人和动植物体内生理必需的微量元素之一^[1-2],其丰缺与人和动植物的健康有着密切关系^[3]。人体内硒含量为 14~20 mg,主要分布在肝、肺、皮肤、肾等部位,其中的 1/3 存在于肌肉尤其是心肌中^[4]。硒能够以低分子量化合物(包括游离 Se^{2+})和高分子量化合物形式存在于生物体内^[5],在人体中参与多种免疫与生物学功能,对人类健康的巨大作用是其他物质无法替代的。食物是人体摄入硒的主要来源^[6]。研究表明,中国 72% 地区属于缺硒、低硒带,硒膳食摄入量不足严重影响着几亿人口的身体健^[7]。随着生活水平的提高,富硒食品走入千家万户,人们对硒的摄入补充越来越重视^[8],关于硒的营养水平也成为研究的热点,杨光圻^[9]系统地研究了人体硒需要量及最低和最高安全摄入量范围。因此,为了更好地指导人们通过合理健康膳食摄入硒元素,准确测定食品中硒含量具有重要的意义。

坚果作为人类喜爱食物之一,其本身含有丰富的营养元素,硒就是其中之一。但是由于坚果本身含有大量的油脂,油脂在消解时产生大量的气体,从而增大消解罐的压力,限制了样品的取样量,降低了样品的代表性,影响检测结果的准确性,因此,样品前处理方法是准确测定坚果中痕量硒元素的关键。目前常用的前处理方法有干灰化法^[10]和微波辅助消化法^[11-14],干灰化法操作步骤繁琐、耗时较长,且回收率不高;微波辅助消化法虽然操作简单、耗时较短,也能解决回

收率不高的问题,但是在处理高油脂含量样品时,由于微波消解仪能承受的消解压力一般不能超过 6 000 kPa,因此在处理油脂含量高的样品取样量上受到了极大的限制,一般取样量不能超过 0.2 g,从而不能准确地测定出坚果中硒元素的含量。超高压微波消解系统可以承受的消解压力可达 12 000 kPa^[15-16],能有效解决普通微波辅助消化法取样量小、代表性不够的问题。该研究采用超高压微波消解前处理方法,结合电感耦合等离子体质谱测定坚果食品中硒含量,可以大幅度提高方法的检出限,满足坚果食品中痕量硒元素的测定要求。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂 超高压微波消解仪,EasyrepTM(最高压力 8 000 kPa),美国 CEM 公司;微波消解仪,XpressTM(最高压力 5 000 kPa),美国 CEM 公司;ICP-MS,Nexion 300D,美国 PE 公司;电子天平,AL204,瑞士 Mettler Toledo 公司;硝酸,优级纯,69%,德国默克公司;双氧水,优级纯,30%,国药集团化学试剂有限公司;硒(Se)标准溶液(1 mg/mL),中国计量科学研究院。

1.2 ICP-MS 仪器条件 采用 1 $\mu\text{g/L}$ 质谱调谐液(含有 Be、Mg、In、Ce、Pb、U)对仪器进行调谐优化,仪器灵敏度 $\text{In} \geq 40\ 000$ cps/ppb,氧化物 $\text{CeO/Ce} \leq 2.5\%$,双电荷 $\text{Ce}^{++}/\text{Ce} \leq 3\%$ 。为了去除质谱干扰得到较高的灵敏度,满足坚果中硒元素的测定要求,该试验选择 80Se 质量数,在动态反应池(DRC)条件下,采用甲烷(CH_4)作为反应气来消除 80Ar^+ 的干扰。试验采用 5% 硝酸溶液配制 10 $\mu\text{g/L}$ 硒元素标准溶液对仪器进行优化,通过优化后得出: CH_4 流量为 0.8 mL/min,

基金项目 杭州市富阳区科技计划项目(20171226Y188)。

作者简介 袁新跃(1982—),男,湖南绥宁人,高级工程师,硕士,从事食品质量安全和食品检测技术研究。

收稿日期 2019-03-07

RPq 电压为 0.7 V 时硒元素的信号最强,背景浓度最低,具体参数设置见表 1。

表 1 ICP-MS 工作参数

Table 1 Working parameters of ICP-MS

序号 No.	参数 Parameters	设定值 Set value	序号 No.	参数 Parameters	设定值 Set value
1	RF 功率	1 100 W	7	模拟电压	-1 859 V
2	雾化气流量	1.00 L/min	8	脉冲电压	1 306 V
3	等离子气流量	14 L/min	9	扫描方式	Peaking
4	CH ₄ 流量	0.8 L/min	10	扫描次数	20 次
5	RPq 值	0.7 V	11	读数	1 次
6	透镜电压	6.80 V	12	重复次数	3 次

1.3 样品前处理

1.3.1 超高压微波消解样品前处理。称取 0.5 g 样品于聚四氟乙烯微波消解管中,分别加入浓硝酸(3、4、5 和 6 mL)和 30% 双氧水(0、1 和 2 mL),放进 Easyprep™ 微波消解仪中,以表 2 升温程序进行消解,消解完成后,待消解管冷却到 60 ℃ 以下,取出消解管,在 180 ℃ 温度下进行赶酸,待消解液小于 0.5 mL 后,将消解液转移至 25 mL 容量瓶,用 1% 的硝酸溶液定容至 25 mL。

表 2 Easyprep™ 消解升温程序

Table 2 Digestion temperature program of Easyprep™

时间 Time//min	温度 Temperature//℃	保持时间 Hold time//min
0	室温	—
10	130	5
15	235	10

1.3.2 微波消解样品前处理。称取 0.2 g 样品于聚四氟乙烯微波消解管中,分别加入浓硝酸 5 mL 和 30% 双氧水 2 mL,放进 Xpress™ 微波消解仪中,以表 3 升温程序进行消解,消解完成后,待消解管冷却到 60 ℃ 以下,取出消解管,在 180 ℃ 温度下进行赶酸,待消解液小于 0.5 mL 后,将消解液转移至 25 mL 容量瓶,用 1% 的硝酸溶液定容至 25 mL。

表 3 Xpress™ 消解升温程序

Table 3 Digestion temperature program of Xpress™

时间 Time//min	温度 Temperature//℃	保持时间 Hold time//min
0	室温	—
10	130	5
15	200	20

2 结果与分析

2.1 超高压微波消解前处理中酸和双氧水比例优化 一般而言,样品在足量的浓硝酸和双氧水作用下都会完全消解,但是过量的酸和双氧水加入会引起样品在消解过程中炭化,影响消解效率和检测仪器的灵敏度,此外,加入过量的酸和双氧水会造成浪费。该试验对浓硝酸和双氧水的加入比例进行优化,以浓硝酸加入体积(A:3、4、5 和 6 mL)和双氧水加入体积(B:0.1 和 2 mL)做双因素正交试验优化,结果表明加入 4 mL 浓硝酸和 2 mL 双氧水作为氧化剂的情况下,消解效

率最好,既不会造成样品消解过程中炭化的情况,影响 ICP-MS 的检测灵敏度,又可以达到样品完全消解的目的,确保检测结果的准确性。

2.2 方法学评价

2.2.1 线性范围和检出限。用 1% 硝酸溶液配制硒元素系列标准工作溶液,在表 1 所列的仪器参数条件下测定,在 0.1~10.0 μg/L 呈良好的线性关系($R^2=0.999$)。按照 3 倍空白样品连续测定 10 次的浓度的标准偏差,乘以定容体积,除以称样量得出方法检出限(LOD)为 0.4 μg/kg,方法定量限(LOQ)按照 3 倍方法检出限计算,得出该方法的定量限为 1 μg/kg。从表 4 可以看出,采用超高压微波消解前处理方式,方法的检出限比普通微波消解前处理方式降低了 2.5 倍,能够更准确地测定出坚果食品中痕量的硒含量。

表 4 Easyprep™ 和 Xpress™ 前处理方式的线性范围、检出限和定量限

Table 4 Linear regression equations, LODs and LOQs of treated by Easyprep™ and Xpress™

处理方式 Treatment method	线性范围 Linear range μg/L	检出限 LODs μg/kg	定量限 LOQs μg/kg
Easyprep™	0.1~10.0	0.4	1
Xpress™	0.1~10.0	1.0	3

2.2.2 方法回收率和精密度。选择硒含量低于 1 μg/kg 的样品分别进行 5、10 和 50 μg/kg 3 种添加水平时,方法的回收率为 93.2%~108.1%,相对标准偏差(RSD)均小于 5%($n=6$),具体结果见表 5。从表 5 可以看出,采用超高压微波消解前处理方式,加标回收率更好,且具有更好的精密度。

表 5 回收率和精密度($n=6$)Table 5 Recoveries and precisions($n=6$)

处理方式 Treatment method	添标水平 Spiked μg/kg	回收率 Recovery %	RSD %
Easyprep™	5	108.1	4.70
	10	93.2	3.21
	50	98.4	2.14
Xpress™	5	113.2	8.73
	10	88.5	6.65
	50	94.1	4.62

2.3 实际样品检测 应用所建立的方法对市场购买的花生、瓜子、松子、核桃、山核桃、南瓜子和鲍鱼果等坚果食品共 57 批次进行检测,发现有 56 批次样品中均检出硒,说明坚果食品中含有丰富的硒营养元素。样品中硒元素含量为 ND~1.680 mg/kg,不同类别的坚果食品中硒元素含量差异较大,其中鲍鱼果和南瓜子中硒元素含量较高,而瓜子、核桃和松子等坚果中硒元素相对低一些,具体检测结果见表 6。

3 结论与讨论

该研究采用超高压微波消解样品前处理,结合电感耦合等离子体质谱,可以解决一般微波消解前处理过程中油脂含量高的坚果样品称样量小、代表性不够的问题。通过超高压微波消解-电感耦合等离子体质谱法可以增大高油脂含量坚果

果样品的称样量,提高方法的检出限及精密度,具有较好的回收率,方法在0.1~10.0 μg/L线性关系良好($R^2=0.999$),方法检出限为0.4 μg/kg,在5、10、50 μg/kg 添标水平下,回收率为93.2%~108.1%,相对标准偏差(RSD)均小于5% ($n=6$)。该方法操作简便、快速准确,适用于高油脂样品中硒含量的定量分析。

表6 坚果食品中硒含量测定结果
Table 6 The contents of selenium in nuts

坚果种类 Nut types	样本量 Sample	含量 Content//mg/kg
花生 Peanut	12	0.048~0.106
瓜子 Egusi	12	0.013~0.057
核桃 Walnut	7	0.010~0.036
山核桃 Pecan	10	ND~0.067
松子 Pine nut	6	0.023~0.054
南瓜子 Pumpkin seed	6	0.102~0.367
鲍鱼果 Abalone fruit	4	0.520~1.680

通过实际样品检测结果发现,坚果食品中含有丰富的硒营养元素,可以有效地增加人体膳食摄入硒元素的含量,有利于人体健康。该研究方法可以准确地测定出坚果食品中硒元素的含量,为人们合理选择食品补充人体必需的硒元素提供重要的参考依据。

参考文献

- [1] 陈铭,谭见安,王五一. 环境硒与健康关系研究中的土壤化学与植物营养学[J]. 土壤学进展,1994,22(4):1-10.
- [2] 戴伟,耿增超. 土壤硒的研究概况[J]. 西北林学院学报,1995,10(3):

(上接第203页)

不足的原因之一。江西烟叶常规化学成分较为协调,相对于传统浓香型产区,其表现出高糖高碱中氮、富钾低氯的规律,属“富钾”烟叶,具有较好的燃烧性。江西烟叶的吡喃类和醇类香味成分含量较为丰富,这有助于其形成较为丰富的香韵。江西烟叶理化特性的形成与其生态环境有较大关系,江西境内日照时数和成熟期昼夜温差相对较大,利于糖类累积,但同时成熟期内降雨量也较大,不利于部分香味成分以及干物质的累积^[7-9]。

从评吸质量来看,江西烟叶香气量略有不足,部分产区C3F烟叶略有杂气和刺激,甜感相对偏弱,劲头偏大。在卷烟产品使用方面,江西多数产区烤烟风格特征表现为焦甜醇甜香型,中部烟烟草本香较明显,香气丰富均衡,烟气醇和甜润,余味纯净舒适,甜感明显,能在叶组配方中起到较好的协调烟香、平衡烟气作用,并可掩盖部分产区烟叶难以消释的不良气息。上部烟烟气饱满,香气量足,但粗糙感、枯焦气和刺激性不明显,有助于改善叶组烟气状态,增强主体香韵特征。

- 93-97.
- [3] 赵少华,宇万太,张璐,等. 环境中硒的生物地球化学循环和营养调控及分异成因[J]. 生态学杂志,2005,24(10):1197-1203.
- [4] 凌关庭. 保健食品原料手册[M]. 北京:化学工业出版社,2002.
- [5] 吴军,刘秀芳,徐汉生. 硒在植物生命活动中的作用[J]. 植物生理学通讯,1999,35(5):417-423.
- [6] 王俊,黄明,徐幸莲,等. 硒及富硒功能食品研究进展[J]. 江苏农业科学,2003(2):53-56.
- [7] 周勋波,吴海燕,洪延生,等. 作物施硒研究进展[J]. 中国农业科技导报,2002,4(6):45-50.
- [8] 汪敏,庄海铃. 关于人体补硒标准的研究[J]. 数理医药学杂志,2007,20(4):549-550.
- [9] 杨光圻. 人的硒需要量研究[J]. 中国地方病学杂志,1989,8(5):298-302.
- [10] NI Z L, TANG F B, LIU Y H, et al. Multielemental analysis of camellia oil by microwave dry ashing and inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Analytical letters, 2015, 48(11): 1777-1786.
- [11] LLORENT-MARTÍNEZ E J, ORTEGA-BARRALES P, FERNÁNDEZ-DE CÓRDOVA M L, et al. Investigation by ICP-MS of trace element levels in vegetable edible oils produced in Spain[J]. Food chemistry, 2011, 127(3): 1257-1262.
- [12] 黄子敬,陈孟君,邓华阳,等. 微波消解-ICP-MS 混合模式测定动植物源食品中11种金属元素[J]. 分析实验室,2017,36(1):24-28.
- [13] 贾正勋,沈峻,董学林,等. 微波消解-原子荧光光谱法测定大米中的硒、砷和汞[J]. 安徽农业科学,2018,46(11):152-154.
- [14] JOEBSTL D, BANDONIENE D, CHATZISTATHIS M S. Identification of the geographical origin of pumpkin seed oil by the use of rare earth elements and discriminant analysis [J]. Food chemistry, 2010, 123(4): 1303-1309.
- [15] MULLER C C, MULLER A L H, PIROLA C, et al. Feasibility of nut digestion using single reaction chamber for further trace element determination by ICP-OES[J]. Microchemical journal, 2014, 116: 255-260.
- [16] NÓBREGA J A, PIROLA C, FIALHO L L, et al. Microwave-assisted digestion of organic samples: How simple can it become? [J]. Talanta, 2012, 98(11): 272-276.

江西烟叶在栽培和调制中应重点关注增加干物质累积量,以此增加烟叶香气量,同时对部分产区烟碱含量加以控制。同时卷烟工业企业亦可考虑通过烟叶配打,优化加工工艺和陈化方案,进一步提高江西烟叶的工业可用性。

参考文献

- [1] 王玉军,谢胜利,邢淑华,等. 烤烟叶片厚度与主要化学组成相关性研究[J]. 中国烟草科学,1997(1):11-14.
- [2] 郭磊,李娟娟,索卫国,等. 加速溶剂萃取——气质联用法测定卷烟烟丝中39种主要香味成分[J]. 食品与机械,2017(2):60-65,198.
- [3] 郑丹. 烤烟香气物质的成分及其影响因素研究进展[J]. 江西农业学报,2009,21(3):23-26.
- [4] 王能如,李章海,王东胜,等. 烤烟香气成分与其评吸总分和香味特征的相关性[J]. 安徽农业科学,2009,37(6):2567-2569,2619.
- [5] 邓小华,谢鹏飞,彭新辉,等. 土壤和气候及其互作对湖南烤烟部分中性挥发性香气物质含量的影响[J]. 应用生态学报,2010,21(8):2063-2071.
- [6] 王能如,何宽信,惠建权,等. 江西烤烟香气香韵及其空间特征[J]. 中国烟草科学,2012,33(4):7-12.
- [7] 顾厚武,郭家明,肖先仪,等. 江西烤烟香味物质与评吸结果的相关性研究[J]. 安徽农业大学学报,2015,42(6):1001-1005.
- [8] 姜慧娟,赵铭钦,任伟,等. 浓香型烤烟中性致香成分及多酚含量与香气质量的关系研究[J]. 中国烟草学报,2014,20(5):25-30.
- [9] 周淑平,肖强,陈叶君,等. 不同生态地区初烤烟叶中重要致香物质的分析[J]. 中国烟草学报, 2004, 10(1): 9-16.