



微波消解电感耦合等离子体质谱快速测定葡萄籽提取物微量元素的研究

方岚 潘小红

Study on Trace Elements in Grape Seed Extract by Microwave Digestion-inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

Fang Lan, Pan Xiaohong

引用本文:

方岚, 潘小红. 微波消解电感耦合等离子体质谱快速测定葡萄籽提取物微量元素的研究[J]. 西南林业大学学报, 2022, 42(3):108–115. doi: 10.11929/j.swfu.202112001

Fang Lan, Pan Xiaohong. Study on Trace Elements in Grape Seed Extract by Microwave Digestion-inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry[J]. Journal of Southwest Forestry University(Natural Science), 2022, 42(3):108–115. doi: 10.11929/j.swfu.202112001

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11929/j.swfu.202112001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

氧冷等离子体处理对竹材表面润湿性的影响

Effect of Oxygen Cold Plasma Treatment on the Surface Wettability of Bamboo

西南林业大学学报. 2017, 37(4): 188–193 <https://doi.org/10.11929/j.issn.2095-1914.2017.04.027>

低压射频放电冷等离子体处理改善圆竹表面涂覆性能的影响

Effect of Low Pressure RF Discharge Cold Plasma Treatment on Improving Surface Coating Properties of Bamboo Culms

西南林业大学学报. 2019, 39(4): 135–141 <https://doi.org/10.11929/j.swfu.201904010>

单宁-大豆蛋白胶黏剂基胶合板等离子体改性研究

Modification of Tannin-soy Based Adhesive Coordination with Plasma in Plywood

西南林业大学学报. 2017, 37(4): 199–205 <https://doi.org/10.11929/j.issn.2095-1914.2017.04.029>

滇西北剑湖沉积物钙镁空间分布特征和释放风险

Spatial Distributions and Release Risks of Calcium and Magnesium in Sediments from Jianhu Lake, Northwest Yunnan Province

西南林业大学学报. 2021, 41(2): 118–124 <https://doi.org/10.11929/j.swfu.201912020>

核桃青皮提取物对 $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ 溶液中冷轧钢的缓蚀作用研究

Inhibition Effect of Walnut Green Husk Extract on Steel in $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ Solution

西南林业大学学报. 2020, 40(6): 153–159 <https://doi.org/10.11929/j.swfu.201910057>

不同产地沉香结香率及醇提取物含量变异分析

Variation of Agarwood Formation Rate and Ethanol Extract Content of Agarwood from Different Origins

西南林业大学学报. 2017, 37(4): 35–40 <https://doi.org/10.11929/j.issn.2095-1914.2017.04.006>

DOI: 10.11929/j.swfu.202112001

引文格式: 方岚, 潘小红. 微波消解-电感耦合等离子体质谱快速测定葡萄籽提取物微量元素的研究 [J]. 西南林业大学学报 (自然科学), 2022, 42(3): 108–115.

微波消解-电感耦合等离子体质谱快速测定 葡萄籽提取物微量元素的研究

方 岚¹ 潘小红²

(1. 云南省食品药品审核查验中心, 云南 昆明 650106; 2. 湖南省药品检验检测研究院, 湖南 长沙 410001)

摘要: 采用高压微波消解, 建立葡萄籽提取物微量元素 ICP-MS 检测方法, 并对葡萄籽中 47 种微量元素进行测定, 应用芹菜成分分析标准物质对该方法进行验证。结果表明: 该方法线性关系良好, 相关系数为 0.9959~0.9999, 微量元素的检出限小于 0.1 $\mu\text{g/L}$ 。测定值均在标准值范围内, 连续测定 6 次相对标准偏差 (RSD) 为 0.1%~5.4%, 回收率为 82.7%~112.8%。11 批葡萄籽提取物中, K、Ca、Mg、Na、Fe 元素含量高, Al、Mn、Ni、Cu、B、Zn、Rb、Sr、Sn、Ba、Mo 元素相对较高, Pb、As、Hg、Cd、Cr 及 15 种稀土元素含量较低。验证结果表明, 该方法专属性强、灵敏度高。

关键词: 微波消解; 电感耦合等离子体质谱; 葡萄籽; 测定方法; 提取物; 微量元素

中图分类号: S663.1

文献标志码: A

文章编号: 2095-1914(2022)03-0108-08

Study on Trace Elements in Grape Seed Extract by Microwave Digestion-inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

Fang Lan¹, Pan Xiaohong²

(1. Center for Food and Drug Inspection of Yunnan Province, Kunming Yunnan 650106, China;

2. Hunan Institute for Drug Control, Changsha Hunan 410001, China)

Abstract: A microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) method was developed for the determination of 47 trace elements in grape seed extract by isotope, the method was validated by the reference material of celery component analysis. The results showed that linearity of the proposed method was good, the correlation coefficient (R) was 0.9959–0.9999, and the detection limit of trace elements was less than 0.1 $\mu\text{g/L}$. The relative standard deviation (RSD) was 0.1%–5.4% for 6 successive times and the recovery was 82.7%–112.8%. The contents of K, Ca, Mg, Na, Fe were the highest, the content of Al, Mn, Ni, Cu, B, Zn, Rb, Sr, Sn, Ba, Mo were relatively higher, and the contents of Pb, As, Hg, Cd, Cr and 15 rare earth elements were relatively low in 11 lots of grape seed extracts. Therefore, the method is specific and sensitiv.

Key words: microwave digestion; ICP-MS; grape seed; determination method; extract; trace element

葡萄籽提取物 (grape seed extract, GSE) 是其生物活性的研究在国内外已非常广泛。研究表明, 葡萄籽提取分离得到的原花青素等多酚类物质^[1], 其具有清除自由基^[2]、抗氧化^[3]、抗肿瘤^[4]、

收稿日期: 2021-12-01; 修回日期: 2022-02-02

第 1 作者: 方岚 (1971—), 女, 副主任药师。研究方向: 质量控制及质量标准。Email: 291597639@qq.com。

通信作者: 潘小红 (1983—), 女, 硕士, 高级实验师。研究方向: 质量控制及质量标准。Email: panxiaohong56781@163.com。

表 1 测量同位素
Table 1 Isotopes for measurement

序号	元素	序号	元素	序号	元素	序号	元素
1	⁷ Li	13	⁵⁶ Fe	25	¹¹¹ Cd	37	¹⁵⁷ Gd
2	⁹ Be	14	⁵⁹ Co	26	¹¹⁵ In	38	¹⁵⁹ Tb
3	¹¹ B	15	⁶⁰ Ni	27	¹¹⁸ Sn	39	¹⁶³ Dy
4	²³ Na	16	⁶³ Cu	28	¹²³ Sb	40	¹⁶⁵ Ho
5	²⁴ Mg	17	⁶⁶ Zn	29	¹³³ Cs	41	¹⁶⁶ Er
6	²⁷ Al	18	⁷⁵ As	30	¹³⁷ Ba	42	¹⁶⁹ Tm
7	³⁹ K	19	⁸² Se	31	¹³⁹ La	43	¹⁷² Yb
8	⁴⁴ Ca	20	⁸⁵ Rb	32	¹⁴⁰ Ce	44	¹⁷⁵ Lu
9	⁴⁵ Sc	21	⁸⁸ Sr	33	¹⁴¹ Pr	45	²⁰² Hg
10	⁵¹ V	22	⁸⁹ Y	34	¹⁴⁶ Nd	46	²⁰⁵ Tl
11	⁵² Cr	23	⁹⁵ Mo	35	¹⁴⁷ Sm	47	²⁰⁸ Pb
12	⁵⁵ Mn	24	¹⁰⁷ Ag	36	¹⁵³ Eu		

1.2.4 标准曲线系列浓度的选择

本实验取多元素标准溶液（35 种）^[20] 及单元素标准溶液用 2% HNO₃ 溶液逐级稀释成一定浓度的中间溶液，其中 Ca、Mg、Na、K 为 160 μg/mL，Fe、Al 为 40 μg/mL，Zn、Ti、B 为 8 μg/mL，Hg 为 0.016 μg/mL，其余元素为 0.4 μg/mL。分别取上述中间溶液 0.10、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00 mL 倒入 50 mL 容量瓶中，用 2% HNO₃ 溶液稀释至要求刻度。标准曲线系列浓度：Ca、Mg、Na、K 为 0.32、3.2、6.4、9.6、12.8、16.0 μg/mL，Fe、Al 为 0.08、0.8、1.6、2.4、3.2、4.0 μg/mL，Zn、Ti、B 为 0.016、0.16、0.32、0.48、0.64、0.80 μg/mL，Hg 为 0.032、0.32、0.64、0.96、1.28、1.60 ng/mL，其余元素为 0.8、8、16、24、

32、40 ng/mL。重复 3 次。

1.3 测定及分析方法

取参试样品按优化的仪器参数及处理方式，编制测定方法，在线引入内标¹⁰³Rh、¹⁸⁵Re，并观察其灵敏度，仪器稳定后，依次引入配制好的试剂空白、标准溶液、样品空白、样品溶液。根据待测同位素，应用校正方程计算葡萄籽提取物各元素的含量。选用芹菜（*Apium graveolens*）成分分析标准物质元素的测定值与参考值进行比较，并计算 RSD 值，验证该方法对葡萄籽微量元素测定的灵敏度、精密度及准确度。

2 结果与分析

2.1 标准曲线系列浓度的选择

ICP-MS 的干扰分为质谱干扰和非质谱干扰（基体效应），其中非质谱干扰-基体效应主要有空间电荷效应、信号的抑制或增强效应、由高含量总溶解固体引起的物理效应。非质谱干扰消除方法有稀释样品、内标法、标准加入法、去除基体等，质谱干扰主要有同量异位素重叠、多原子或加合物离子、难熔氧化物离子、双电荷离子。解决办法主要通过优化仪器条件参数，选择无干扰同位素（如⁷⁸Se 代替⁸⁰Se），应用于干扰校正方程，冷等离子体技术，碰撞/反应池技术^[21-23]。实验结果表明：Ca、Mg、Na、K 在 0~16.0 μg/mL，Fe、Al 在 0~4.0 μg/mL，Zn、Ti、B 在 0~0.80 μg/mL，Hg 在 0~1.60 ng/mL，其余元素在 0~40 ng/mL 范围内，方法的线性关系良好，47 种元素的相关系数为 0.9959~1.0000，满足检测需求，结果见表 3。

表 3 元素标准曲线
Table 3 The standard curve of elements

序号	元素	线性方程	相关系数	序号	元素	线性方程	相关系数
1	⁷ Li	$y=0.0015x+2.8925\times10^{-5}$	0.9995	25	¹¹¹ Cd	$y=0.0020x$	0.9993
2	⁹ Be	$y=0.0010x+9.5213\times10^{-6}$	0.9998	26	¹¹⁵ In	$y=0.0051x$	0.9996
3	¹¹ B	$y=3.3666\times10^{-5}x+2.6240\times10^{-5}$	0.9991	27	¹¹⁸ Sn	$y=0.0026x$	0.9991
4	²³ Na	$y=6.3273\times10^{-4}x+0.0102$	0.9998	28	¹²³ Sb	$y=0.0022x+2.9527\times10^{-5}$	0.9976
5	²⁴ Mg	$y=1.749\times10^{-4}x$	0.9999	29	¹³³ Cs	$y=0.0041x$	0.9999
6	²⁷ Al	$y=0.0272x+0.0042$	0.9998	30	¹³⁷ Ba	$y=0.0010x$	0.9995
7	³⁹ K	$y=5.6070\times10^{-5}x+0.0048$	0.9994	31	¹³⁹ La	$y=0.0343x$	0.9995
8	⁴⁴ Ca	$y=1.6369\times10^{-6}x+1.4879\times10^{-4}$	0.9989	32	¹⁴⁰ Ce	$y=0.0520x$	0.9996
9	⁴⁵ Sc	$y=3.1295\times10^{-4}x$	0.9991	33	¹⁴¹ Pr	$y=0.0304x$	0.9999
10	⁵¹ V	$y=0.0033x$	0.9991	34	¹⁴⁶ Nd	$y=0.0065x$	0.9993

续表 3							
序号	元素	线性方程	相关系数	序号	元素	线性方程	相关系数
11	⁵² Cr	$y=0.0058x+7.6893\times10^{-4}$	0.9999	35	¹⁴⁷ Sm	$y=0.0054x$	0.9989
12	⁵⁵ Mn	$y=5.7515\times10^{-4}x$	0.9959	36	¹⁵³ Eu	$y=0.0249x$	0.9999
13	⁵⁶ Fe	$y=0.0027x+4.5342\times10^{-4}$	0.9998	37	¹⁵⁷ Gd	$y=0.0290x$	0.9998
14	⁵⁹ Co	$y=0.0140x+5.9142\times10^{-5}$	0.9997	38	¹⁵⁹ Tb	$y=0.0905x+3.1706\times10^{-5}$	0.9997
15	⁶⁰ Ni	$y=0.0047x+6.0631\times10^{-5}$	0.9993	39	¹⁶³ Dy	$y=0.0220x$	0.9996
16	⁶³ Cu	$y=0.0149x+4.4298\times10^{-5}$	0.9996	40	¹⁶⁵ Ho	$y=0.1032x$	0.9995
17	⁶⁶ Zn	$y=6.574\times10^{-4}x+7.5281\times10^{-4}$	0.9999	41	¹⁶⁶ Er	$y=0.0386x$	0.9999
18	⁷⁵ As	$y=4.7815\times10^{-4}x$	0.9984	42	¹⁶⁹ Tm	$y=0.1414x$	0.9999
19	⁸² Se	$y=5.2680\times10^{-4}x+9.6417\times10^{-6}$	0.9993	43	¹⁷² Yb	$y=0.0365x$	0.9999
20	⁸⁵ Rb	$y=6.1320\times10^{-4}x$	0.9963	44	¹⁷⁵ Lu	$y=0.0347x$	0.9998
21	⁸⁸ Sr	$y=5.6074\times10^{-4}x$	0.9995	45	²⁰² Hg	$y=0.0604x+2.9586\times10^{-4}$	0.9994
22	⁸⁹ Y	$y=0.0026x$	0.9996	46	²⁰⁵ Tl	$y=0.2320x+1.1579\times10^{-4}$	0.9994
23	⁹⁵ Mo	$y=0.0068x$	0.9966	47	²⁰⁸ Pb	$y=0.2855x+4.7808\times10^{-4}$	0.9994
24	¹⁰⁷ Ag	$y=0.0337x+6.3507\times10^{-5}$	0.9999				

2.2 精密度、回收率及准确性分析

葡萄籽提取物为植物性原料，为了验证本实验室建立的微波消解处理样品及电感耦合等离子体质谱的实验方法与步骤是否符合要求，所得数据是否准确可信。选用芹菜成分分析标准物质元

素的测定值与参考值进行比较，并计算 RSD 值，47 种元素的精密度数值均在 0.1%~5.4%，回收率为 82.7%~112.8%，符合《食品安全国家标准食品中多元素的测定》（GB 5009.268—2016）^[24] 第一法 ICP-MS 精密度的要求，见表 4。

表 4 精密度、空白回收率及准确性
Table 4 The precision, accuracy and the recovery rate

序号	元素	参考值	测定值	10^{-n}	精密度RSD/%	回收率/%
1	Li	3.2 ± 0.2	3.0	10^{-6}	1.2	97.3
2	Be	31 ± 5	33	10^{-9}	0.3	93.6
3	B	32 ± 3	35	10^{-6}	2.4	94.4
4	Na	2.17 ± 0.23	2.19	10^{-6}	0.2	100.7
5	Mg	0.53 ± 0.03	0.55	10^{-2}	0.1	96.5
6	Al	0.14	0.11	10^{-2}	1.9	96.1
7	K	2.7 ± 0.2	2.6	10^{-2}	0.4	96.6
8	Ca	1.66 ± 0.06	1.71	10^{-2}	0.2	102.0
9	Sc	0.16	0.13	10^{-6}	0.5	108.9
10	V	1.3 ± 0.3	1.3	10^{-6}	0.9	98.9
11	Cr	1.35 ± 0.22	1.43	10^{-6}	0.8	96.4
12	Mn	45 ± 2	44	10^{-6}	1.1	90.4
13	Fe	597 ± 34	615	10^{-6}	1.2	100.5
14	Co	0.25 ± 0.02	0.25	10^{-6}	1.1	95.2
15	Ni	1.8 ± 0.4	1.9	10^{-6}	1.7	92.7
16	Cu	8.2 ± 0.4	8.5	10^{-6}	1.5	84.3
17	Zn	26 ± 2	25	10^{-6}	0.6	95.1
18	As	0.39 ± 0.08	0.42	10^{-6}	1.4	101.6
19	Se	0.118 ± 0.017	0.13	10^{-6}	5.4	98.7
20	Rb	18.5 ± 1.2	19.2	10^{-6}	0.6	92.5
21	Sr	213 ± 19	198	10^{-6}	1.3	101.2
22	Y	0.35 ± 0.08	0.43	10^{-6}	1.8	106.9
23	Mo	1.02 ± 0.09	0.98	10^{-6}	1.2	100.5

续表 4						
序号	元素	参考值	测定值	10^{-n}	精密度RSD/%	回收率/%
24	Ag	0.012	0.009 8	10^{-6}	1.3	107.5
25	Cd	0.092 ± 0.006	0.095	10^{-6}	0.8	105.4
26	In	—	—	—	—	—
27	Sn	0.1	0.08	10^{-6}	2.4	90.4
28	Sb	56	53	10^{-9}	2.0	93.7
29	Cs	0.165 ± 0.018	0.16	10^{-6}	0.9	96.8
30	Ba	17.3 ± 2.3	15.9	10^{-6}	1.7	112.8
31	La	0.55 ± 0.05	0.52	10^{-6}	5.1	82.7
32	Ce	1.04 ± 0.11	1.01	10^{-6}	3.1	111.2
33	Pr	118 ± 13	109	10^{-9}	3.4	107.0
34	Nd	0.47 ± 0.08	0.52	10^{-6}	3.6	105.5
35	Sm	87 ± 9	93	10^{-9}	3.2	105.1
36	Eu	20 ± 2	19	10^{-9}	3.3	107.9
37	Gd	81 ± 13	92	10^{-9}	3.5	103.4
38	Tb	12.6 ± 2.6	10.9	10^{-9}	3.7	101.6
39	Dy	64 ± 11	70	10^{-9}	3.4	103.7
40	Ho	12.4 ± 1.3	12.6	10^{-9}	3.5	105.1
41	Er	30 ± 4	27	10^{-9}	3.3	104.3
42	Tm	4.2 ± 1.1	3.6	10^{-9}	3.5	106.1
43	Yb	29 ± 7	24	10^{-9}	3.8	102.5
44	Lu	4.5 ± 1.3	3.8	10^{-9}	3.1	104.2
45	Hg	14.6 ± 2.4	13.7	10^{-9}	1.1	97.2
46	Tl	21 ± 4	19	10^{-9}	1.9	103.3
47	Pb	2.7 ± 0.7	3.1	10^{-6}	0.5	102.4

注：±后数据为不确定度（标准差）， 10^{-n} 表示参考值及测定值的数量级，—为未检出。

2.3 检出限的检测

检出限的高低能准确地反应仪器的性能。本研究用制备标准溶液的稀释液，2% 硝酸为空白

溶液，连续 11 次测量值的标准偏差的 3 倍为检出限，大多数元素的检出限小于 0.1 μg/L，见表 5。

表 5 47 种元素的检出限
Table 5 The LOD for 47 elements

元素	检出限	元素	检出限	元素	检出限	元素	检出限
Li	0.009 8	Fe	1.1	Cd	0.001 9	Gd	0.087
Be	0.005 7	Co	0.021	In	0.002 4	Tb	0.004 5
B	2.1	Ni	0.036	Sn	0.016	Dy	0.013
Na	3.5	Cu	0.054	Sb	0.067	Ho	0.002 9
Mg	4.2	Zn	0.092	Cs	0.006 8	Er	0.004 8
Al	0.092	As	0.001 6	Ba	0.088	Tm	0.002 6
K	25	Se	0.071	La	0.005 7	Yb	0.004 8
Ca	3.7	Rb	0.005 6	Ce	0.008 5	Lu	0.003 7
Sc	0.045	Sr	0.009 8	Pr	0.017	Hg	0.001 2
V	0.001 1	Y	0.042	Nd	0.026	Tl	0.008 5
Cr	0.024	Mo	0.001 6	Sm	0.034	Pb	0.008 9
Mn	0.018	Ag	0.009 8	Eu	0.012		

2.4 葡萄籽提取物样品的测定

11 批葡萄籽提取物 47 种元素的测定结果见表 6。从测定结果可以看出：葡萄籽提取物中的元素含量较丰富；不同葡萄籽提取物中相同元素测定结果相差较大，但仍呈现相同的规律。钾、

镁、钠、钙、铁元素含量高；铝、锰、镍、铜、硼、锌、铷、锶、锡、钡、钼元素相对较高；铅、砷、汞、镉、铬及 15 种稀土元素含量较低；锂、铍、银元素极低，甚至未检出。

表 6 样品测定结果

Table 6 The determination results of samples

序号	元素	葡萄籽提取物含量										
		S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆	S ₇	S ₈	S ₉	S ₁₀	S ₁₁
1	Li/(mg·kg ⁻¹)	0.001	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	0.001	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00
2	Be/(mg·kg ⁻¹)	0.02	<0.00	<0.00	0	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00
3	B/(mg·kg ⁻¹)	0.62	1.78	0.45	1.21	0.14	0.75	3.42	1.84	0.95	2.21	1.52
4	Na/(mg·kg ⁻¹)	187	202	195	507	340	156	408	225	341	237	614
5	Mg/(mg·kg ⁻¹)	1005	1 168	3 071	378	257	373	139	142	203	486	30
6	Al/(mg·kg ⁻¹)	20.57	14.56	6.07	15.72	2.34	8.00	21.31	4.41	7.84	3.64	8.13
7	K/(mg·kg ⁻¹)	2 575	22 051	2 246	6 315	341	5 607	3 570	125	1 955	1 505	320
8	Ca/(mg·kg ⁻¹)	71.21	496	2 246	182	78.04	166	329	124	32.27	82.14	13.08
9	Sc/(mg·kg ⁻¹)	0.09	0.07	0.16	0.08	0.21	0.17	0.04	0.06	<0.00	0.15	0.31
10	V/(mg·kg ⁻¹)	0.17	0.04	0.36	0.04	0.05	0.03	0.12	0.13	0.04	0.05	0
11	Cr/(mg·kg ⁻¹)	0.06	0.21	0.29	0.61	0.08	0.19	0.32	0.11	0.08	0.16	0.02
12	Mn/(mg·kg ⁻¹)	2.02	6.01	32.21	2.71	2.14	2.48	0.79	4.22	2.82	8.99	0.89
13	Fe/(mg·kg ⁻¹)	27.92	21.06	10.56	13.43	11.7	11.76	8.88	3.24	42.18	78.26	0.62
14	Co/(mg·kg ⁻¹)	0.85	0.05	3.57	0.02	0.97	0.02	0.02	0.01	1.44	0.73	0.01
15	Ni/(mg·kg ⁻¹)	21.58	0.28	50.97	0.25	15.57	0.19	0.2	0.14	15.48	15.72	0.15
16	Cu/(mg·kg ⁻¹)	12.26	2.70	16.88	1.81	14.9	1.4	2.1	1.52	24.95	13.97	0.66
17	Zn/(mg·kg ⁻¹)	1.55	1.88	3.17	1.62	0.95	1.68	0.89	0.4	0.65	0.89	0.29
18	As/(mg·kg ⁻¹)	0.06	0.45	0.03	0.19	0.02	0.14	0.3	0.04	0.03	0.03	0.01
19	Se/(mg·kg ⁻¹)	0.01	0.02	0.01	0.15	0.02	0.2	0.22	0.01	0.03	0.03	0
20	Rb/(mg·kg ⁻¹)	2.33	13.32	2.28	1.87	0.36	1.56	1.54	0.35	1.78	1.8	0.29
21	Sr/(mg·kg ⁻¹)	0.82	8.67	37.63	3.38	1.01	3.09	2.47	4.76	0.34	0.78	0.22
22	Y/(μg·kg ⁻¹)	0.01	0.03	0.04	0	0.06	<0.00	0.02	0.01	<0.00	0.05	0.04
23	Mo/(mg·kg ⁻¹)	0.52	1.01	2.12	1.70	2.12	1.07	2.03	2.15	0.98	0.45	0.27
24	Ag/(mg·kg ⁻¹)	0.01	0	0	0	0	<0.00	<0.00	<0.00	0	<0.00	<0.00
25	Cd/(mg·kg ⁻¹)	0.03	0	0.18	0	0.01	<0.00	<0.00	<0.00	0.01	0.02	<0.00
26	In/(mg·kg ⁻¹)	0.02	0.03	0.01	<0.00	0.04	0.02	0.03	0.01	0.02	0.04	0.03
27	Sn/(mg·kg ⁻¹)	0.12	1.03	2.71	0.05	4.39	2.75	1.04	0.71	0.06	1.09	2.45
28	Sb/(mg·kg ⁻¹)	0.11	0.14	0.02	0.05	0.23	0.02	0.15	0.12	0.32	0.22	0.08
29	Cs/(mg·kg ⁻¹)	0.02	0.04	0.02	0.01	0	0	0.01	0	0.01	0.01	0
30	Ba/(mg·kg ⁻¹)	0.45	1.19	4.52	0.64	0.37	0.60	0.69	2.80	0.30	0.70	0.19
31	La/(μg·kg ⁻¹)	1.14	0.98	0.27	1.04	0.77	0.52	0.06	0.95	1.26	0.07	1.32
32	Ce/(μg·kg ⁻¹)	2.57	2.12	0.95	2.47	1.35	1.68	2.06	0	0.94	0.08	1.03
33	Pr/(μg·kg ⁻¹)	0.24	0.05	0.59	0.75	0.64	1.02	0.35	0.15	0.38	0.06	0.72
34	Nd/(μg·kg ⁻¹)	0.31	0.18	1.02	0.05	0.73	0.11	<0.00	1.04	1.01	0.95	0.08

续表 6

序号	元素	葡萄籽提取物含量										
		S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆	S ₇	S ₈	S ₉	S ₁₀	S ₁₁
35	Sm/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	0.52	0.49	0.63	0	0.25	0.72	0.42	0.81	0.35	<0.00	0.22
36	Eu/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	0.62	<0.00	0.81	0.04	0.65	0.65	1.13	0.88	0.34	0.82	0.07
37	Gd/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	0.49	0.35	0.35	0.17	0.21	0	0.02	0.75	0.64	0.08	0.02
38	Tb/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	0.05	0.12	1.04	0.05	0.96	1.32	0.98	0.36	0.06	1.62	0.07
39	Dy/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	0.43	0.03	0	0.68	0.47	0.06	1.51	0.75	1.04	0.02	0.08
40	Ho/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	0.04	0.68	0.59	0.12	0.03	0.56	<0.00	0.07	1.03	0.68	0.72
41	Er/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	0.21	0.29	0.42	0.56	1.05	0.08	0.94	0.68	0.05	0	0.34
42	Tm/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	0.07	0.01	0.06	1.17	0	1.36	0.63	0.46	0.91	0.24	1.43
43	Yb/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	0.04	<0.00	1.03	0.44	0.66	0.75	0.52	0.05	1.33	0.65	0.08
44	Lu/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	0.01	0.43	0.62	0.05	0.01	0.08	0.61	0.24	0.65	0.71	0.46
45	Hg/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	0.01	0.01	0.07	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0	0
46	Tl/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	1.92	2.01	1.45	0.04	2.01	1.03	0.02	1.07	0.12	0.17	0.24
47	Pb/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	0.12	0.06	0.21	0.19	0.14	0.06	0.12	0	0.16	0.41	0.06

3 结论与讨论

运用电感耦合等离子体质谱法进行微量元素测定时,植物样品的分解和有机溶剂的残留会影响测定结果。本研究采用微波消解进行前处理,操作简单,消解完全,处理耗时少,样品不容易被污染,可以避免样品分解和有机溶剂残留对实验的影响。因电感耦合等离子质谱法具有线性范围宽、准确性较高、灵敏度较高、可同时进行多元素快速分析的特点,目前已在中药、食品、化妆品领域广泛运用^[21-25]。

本研究采用微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定葡萄籽提取物所含的钾、镁、钠、钙、铁等 47 种元素的方法。通过对测定方法、同位素和内标溶液的选择精密度、回收率及准确度等实验,建立了葡萄籽提取物中 47 种微量元素 ICP-MS 方法。采用硝酸溶液加入测试样品进行微波消解后,以¹⁰³Rh、¹⁸⁵Re 作为内标,47 种元素的相关系数为 0.9959~1.000,方法检出限为 0.0011~0.087 $\mu\text{g/L}$,加标回收率为 82.7%~112.8%。运用本方法对葡萄籽提取物多种元素的含量同时进行检测,具有快速、稳定、准确度高、精密性好等优势。有文献^[26]报道采用 ICP-AES 方法测定葡萄籽提取物中的 18 种元素含量,检出限为 0.009~0.081;本研究选用 ICP-MS 法测定元素,检出限低,线性范围宽,可以为葡萄籽提取物的质量控制、安全性评价提供基础研究。

从 11 批葡萄籽提取物 47 种元素的测定结果

看,葡萄籽提取物的元素含量较丰富,不同葡萄籽提取物中相同元素测定结果相差较大,但仍呈现相同的规律。有益元素钾、镁、钠、钙、铁元素含量高;有害元素铅、砷、汞、镉、铬及 15 种稀土元素含量较低;锂、铍、银元素极低,甚至未检出。但本实验不足的是葡萄籽提取物样品主要为网络少量购买,产品基本为散装,信息不全,缺少批号、提取工艺、提取原料、产品品种、部分厂家等信息,推测这也是不同葡萄籽提取物相同元素测定结果相差很远的一个原因。在今后的研究中,以期收集更多不同产地的葡萄籽提取物,测定与葡萄品种、属地、提取工艺结合研究,积累更多数据。进一步探讨植物体内金属元素的含量差异是否与其被临床研究证明的作用有关,是协同作用或是拮抗作用,还有待进一步研究。植物体各种元素的主要来源是土壤,其含量与环境中的元素含量有一定的相关性^[27],可以通过对不同产地的地理标志农产品所具有的元素种类和含量进行检测分析,为产地溯源提供技术支撑。

[参 考 文 献]

- [1] 冯建光. 葡萄籽提取物的质量评定 [J]. 中国食品添加剂, 2004(2): 49-51.
- [2] Bagchi D, Garg A, R. L. Krohn R L, et al. Oxygen free radical scavenging abilities of vitamins C and E, and a grape seed proanthocyanidin extract *in vitro* [J]. Re-

- search Communications in Molecular Pathology and Pharmacology, 1997, 95(2): 179-189.
- [3] 高璐, 王滢, 饶胜其, 等. 葡萄籽原花青素提取物对衰老模型小鼠抗氧化作用 [J]. 食品科学, 2014, 35(23): 253-256.
- [4] 夏兰兰, 张雅丽, 朱磊, 等. 葡萄籽多酚化合物抗氧化能力与抗癌细胞增殖活性的评价 [J]. 食品科技, 2011(11): 174-178.
- [5] 汪晶, 汪辉. 葡萄籽原花青素对变形链球菌的体外抗菌活性研究 [J]. 南京中医药大学学报, 2017, 33(2): 173-176.
- [6] 刘协, 李小宁, 包六行, 等. 葡萄籽提取物原花青素的抗疲劳作用研究 [J]. 实用预防医学, 2004, 11(1): 36-38.
- [7] 刘灵, 余利, 周敏, 等. 葡萄籽提取物原花青素对 2 型糖尿病人群血糖、血脂影响的干预研究 [J]. 国际检验医学杂志, 2019, 40(15): 1844-1849.
- [8] 连冠, 鱼毛毛, 徐璐, 等. 葡萄籽多酚降血脂及抗动脉粥样硬化的作用及机制 [J]. 中国动脉硬化杂志, 2015, 23(2): 121-125.
- [9] Kong X Y, Guan J, Gong S, et al. Neuroprotective effects of grape seed procyanidin extract on ischemia-reperfusion brain injury [J]. Chinese Medical Sciences Journal, 2017, 32(2): 92-99.
- [10] 赵萍, 夏文旭, 王克辉, 等. 葡萄籽提取物预防阿尔茨海默病的研究进展 [J]. 食品工业科技, 2016, 37(13): 151-155.
- [11] 陈晓静, 何杰, 杨建云, 等. RP-HPLC 法同时测定葡萄籽提取物中没食子酸、儿茶素和表儿茶素的含量 [J]. 药物分析杂志, 2015, 35(4): 723-727.
- [12] 赵辰砚, 王森, 张冠文, 等. RP-HPLC 法测定葡萄籽提取物中原花青素 B1 和 B2 的含量 [J]. 沈阳药科大学学报, 2014, 31(1): 32-35.
- [13] 谭西, 王馨悦, 周欣, 等. 不同产地葡萄花青素提取物的 HPLC 特征图谱构建及其生物活性分析 [J]. 南方农业学报, 2018, 49(11): 2263-2272.
- [14] 刘长利, 尹艳, 张淑华, 等. 中药甘草中微量元素与有效成分相关性研究 [J]. 中国中药杂志, 2014, 39(11): 3335.
- [15] 周天泽. 微量元素化学与中草药中微量元素的协同和拮抗作用 [J]. 北京师范学院学报 (自然科学版), 1992, 13(3): 53-59.
- [16] 王军民, 韩丽琴, 董顺福. 黄芩中金属元素与总黄酮的含量测定 [J]. 中国药房, 2007, 18(21): 1641-1642.
- [17] 谢学建, 张俊慧, 马爱华. 微量元素与中药功效关系 [J]. 时珍国医国药, 1999, 10(10): 790.
- [18] 蔡学建, 陈锋, 杨玲, 等. 内标法在 ICP-MS 中的应用 [J]. 广州化工, 2015, 43(4): 156-157, 204.
- [19] 蔡鹏, 常相伟, 朱琼, 等. 电感耦合等离子体-原子发射光谱法测定不同产地丹参中微量元素 [J]. 中国药业, 2020, 29(1): 51-53.
- [20] 袁文婷, 赵迪, 陈国霞, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法同时测定小麦中 35 种元素 [J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(20): 7410-7417.
- [21] 陈祝军, 秦园, 吴建兵, 等. 运用微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定化妆品中元素 [J]. 医学动物防治, 2021, 37(2): 203-204.
- [22] 黄丹宇, 刘巍, 陶美娟, 等. 微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定铬铁合金中的 10 种痕量元素 [J]. 分析仪器, 2021, 23(2): 24-27.
- [23] 倪明龙, 邱志超, 薛雪. 超级微波消解-电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 检测砂仁中的 8 种元素 [J]. 现代食品科技, 2021, 37(8): 326-332.
- [24] 国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准食品中多元素的测定: GB 5009.268—2016 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [25] 杨娜, 周柏松, 王亚茹, 等. ICP-MS 法测定白术中 48 种微量元素的含量 [J]. 特产研究, 2018, 40(3): 38-44.
- [26] 刘敏, 张岚, 葛红娟, 等. ICP-AES 法测定山葡萄籽中无机元素 [J]. 食品研究与开发, 2014(23): 118-120.
- [27] 黄小龙, 何小青, 张念, 等. ICP-MS 法测定多种微量元素用于地理标志产品苹果的鉴定 [J]. 食品科学, 2010, 31(8): 171-173.

(责任编辑 张 坤)

