

微波消解 - 火焰原子吸收光谱法测定蜂胶中金属元素含量 *

徐孝娜¹ 李 娅² 杨瑞华¹ 李金声² 王 枫^{1△}

(1 第四军医大学营养与食品卫生学教研室 陕西 西安 710032 ;

2 第四军医大学航空航天卫生与卫生勤务学教研室 陕西 西安 710032)

摘要 目的 :测定一种原产地为加拿大的蜂胶中金属元素的含量 ,为进一步研究蜂胶营养价值提供数据 ,同时改进测量方法。方法 :用微波消解法处理样品,用硝酸和过氧化氢的混合物作为消解剂进行微波消解,并优化消解条件 ,然后用火焰原子吸收光谱法测定蜂胶制品中钙、铁、镁、锌、钠、钾、铜的含量。结果 :七种元素相对标准偏差为 0.85 %~2.33 %(n=7),回收率在 96.5 %~104.7 %之间。试验结果表明该蜂胶中含有丰富的金属元素 ,且与河南产蜂胶相比 ,加拿大产蜂胶中多种金属元素含量远低于河南产蜂胶。结论 :使用本文方法测定蜂胶中的金属元素含量 ,结果准确 ,方法可靠。为进一步探讨蜂胶制品金属元素与其保健功能的关系提供了有用数据。

关键词 :微波消解 ;火焰原子吸收光谱法 ;蜂胶 ;金属元素

中图分类号 :O657.31 文献标识码 :A 文章编号 :1673-6273(2011)11-2058-04

Determination of Metal Elements in Propolis by Flame Atomic Absorption Spectrometry with Microwave Assisted Sample Digestion*

XU Xiao-na¹, LI Ya², YANG Rui-hua¹, LI Jin-sheng², WANG Feng^{1△}

(1 Department of Nutrition and Food Hygiene, The Fourth Military Medical University, Xi'an 710032, China;

2 Department of Aerospace Hygiene, The Fourth Military Medical University, Xi'an 710032, China)

ABSTRACT Objective: To determine the content of metal elements in a Canadian origin propolis and to provide data for further research of propolis nutritional value, at the same time ,to improve the measurement methods. **Methods:** Propolis samples were treated by microwave digestion using mixture of nitric acid and hydrogen peroxide as the digestion agent for digestion. The digestion conditions were optimized. The content of calcium, iron, magnesium, zinc, sodium, potassium, copper in propolis products were determined by flame atomic absorption spectrometry. **Results:** The value of relative standard deviation of 7 elements was 0.85 % ~ 2.33 % (n = 7). The values of recovery were in the range of 96.5 % ~ 104.7 %. The results showed that the propolis is rich in metal elements. Compared with the propolis produced in henan province,a variety of metals content of propolis from Canada is far lower than the propolis from henan. **Conclusion:** This method of determination metals in propolis is reliable,and can get accurate results. The results provided useful data for further research of the relationship of the metal elements and the health care function of propolis products

Key words: Microwave assisted sample digestion; Flame atomic absorption spectrometry; Propolis; Metal elements

Chinese Library Classification(CLC): O657.31 **Document code:** A

Article ID:1673-6273(2011)11-2058-04

前言

蜂胶是蜜蜂从植物幼芽及树干上采集的树脂并混入蜜蜂上腭腺分泌物和蜂蜡等加工而成的一种具有芳香气味的胶状固体物^[4]。研究发现蜂胶及蜂胶制品具有明显的抗癌、调节血糖、增强机体免疫功能、抗菌、抑制病毒等效应 ,在我国传统医学中有着悠久而广泛的入药应用历史^[5] ,在国际上被誉为 " 紫黄金 " ^[6]。蜂胶的生物学功能来自蜂胶的各种成分 ,如黄酮类化合物、树脂成分以及多种氨基酸、脂肪酸、酶、维生素、微量元素等^[11]。

传统的样品处理方法多用酸湿消化法 ,操作步骤既烦琐费时 ,又易引起元素的沾污和丢失 ,影响了样品分析的准确性。近

年来 ,随着高压消解罐的研制成功 ,使得微波消解技术在分析化学领域得到广泛应用。微波消解作为一种新型的溶样方式 ,具有快速、空白值低和消除或降低易挥发样品在消化过程中的损失和被沾污的可能性等优点 ,特别适用于消解生物样品、食品、饮料、人体及动物器官等^[5]。本工作采用微波消解 - 原子吸收光谱法测定蜂胶制品中七种金属元素 ,为深入研究蜂胶的药理、保健作用 ,蜂胶产品资源开发及品质评价提供依据。

1 材料和方法

1.1 仪器与试剂

Hitach Z-2000 型 Zeeman 原子吸收分光光度计 ,Berghof

* 基金项目 国家自然科学基金(81072303)

作者简介 :徐孝娜(1983-) ,女 ,本科 ,助理实验师 ,主要从事分析试验工作 ,电话 :13772173134 ,E-mail :xidicat710@163.com

△通讯作者 :王枫 ,E-mail :wfeng651011@yahoo.com

(收稿日期 :2011-03-08 接受日期 :2011-03-31)

MWS-3+ 微波消解仪。

钙、铁、镁、锌、钠、钾、铜标准储备溶液 :1000 mg·L⁻¹。
所用试剂均为分析纯 ,试验用水为去离子水。

1.2 仪器工作条件

仪器工作条件见表 1。

表 1 仪器工作条件
Table 1 Operating parameters of the instrument

元素 Element	波长 /nm Wave length	狭缝宽度 /nm Slit width	灯电流 /mA Lamp current	燃烧气流量 / L·min ⁻¹ Gas flow
Ca	422.7	1.3	7.5	2.4
Fe	248.3	0.2	12.5	2.0
Mg	285.2	1.3	7.5	2.2
Zn	213.9	1.3	5.0	2.0
Na	589.0	0.4	7.5	2.2
K	766.5	1.3	7.5	2.4
Cu	324.8	1.3	7.5	2.2

七种元素检测时仪器的背景校正方式为 Zeeman 效应 ,燃烧器高度为 7.5mm。

1.3 试验方法

称取蜂胶制品 0.3g ,加入到微波消解内罐中 ,滴加硝酸与过氧化氢的混合液 放置过夜后 ,用扩口器扩张密封活塞碗盖 ,盖上内罐盖。将内罐置于外罐中 ,上紧盖子,放入微波消解仪中进行微波消解。待消解程序结束并冷却后 ,取出内罐 ,将消化液转入烧杯中于电热板上加热将酸液赶尽 ,用去离子水定容至 5mL 摇匀 ,同时做试剂空白。将样品稀释至不同倍数 ,按仪器工作条件测定标准系列溶液、空白溶液、样品溶液。

2 结果

2.1 微波消解程序的优化

硝酸既是分解基体的反应物 ,也是良好的微波吸收体 ,通过多次试验对比 ,发现用硝酸和双氧水(6+0.3 mL)作消化液消化效果最佳 ,能够完全消化样品 ,消化后的消化液透明 ,无沉淀。同时通过试验考察了微波消解升温功率、目标温度、升温时间、保温时间等因素的影响。并确定了微波消解的最佳程序 ,如表 2 所示。

表 2 微波消解程序
Table 2 Program of the microwave assised digestion

步骤 Step	1	2	3	4
升温功率 /W Heating power	800	800	800	800
目标温度 /℃ Target temperature	150	190	100	100
升温时间 /min Heating time	5	1	1	1
保温时间 /min Holding time	5	20	10	10

2.2 校准曲线

按照仪器工作条件对各元素的标准系列溶液进行测定 ,校准曲线的回归方程和相关系数见表 3。

2.3 方法的回收率和精密度

按试验方法对加标蜂胶样品进行处理与测定 ,回收率和精密度试验结果见表 4。

2.4 样品分析

按试验方法 ,对蜂胶样品中 7 种金属元素的含量进行测定 ,并与近年文献报道的国产蜂胶元素含量进行对比 ,结果见表 5。

3 讨论

本试验采用微波消解技术和火焰原子吸收光谱法测定蜂胶元素含量 ,具有省时、省力、环境污染小、稳定性好、灵敏度高、分析速度快、准确等优点 ,同时优化了微波消解法的消解程序。结果表明 蜂胶中含有多种与人体有关的矿物元素 ,其中钾、钙、镁等含量较高 ,这些元素对于人体维持正常的生理功能十分重要。本研究测定了加拿大产蜂胶中七种金属元素 ,与相近年份我国河南产蜂胶比较 ,加拿大产蜂胶中的钙、铁、镁、锌、铜含量远远低于河南产蜂胶 ,两个产地蜂胶钠和钾元素含量差别不大。由此可见 ,在微量元素含量方面 ,河南产蜂胶比加拿大

表 3 校准曲线回归方程及相关系数
Table 3 Regression equations and correlation coefficients of the standard curves

元素 Element	线性范围 /(mg·L ⁻¹) Linear range	线性回归方程 Linear regression equation	相关系数 Correlation coefficient
Ca	0~4.0	A=0.0322C+0.0013	0.99960
Fe	0~4.0	A=0.0369C+0.0016	0.99970
Mg	0~0.8	A=0.2677C+0.0013	0.99928
Zn	0~0.8	A=0.2578C+0.0024	0.99898
Na	0~2.0	A=0.2845C-0.0006	0.99925
K	0~5.0	A=0.0653C+0.0060	0.99873
Cu	0~4.0	A=0.0275C+0.0002	0.99999

表 4 方法的精密度和回收率试验结果
Table 4 Results of tests for precision and recovery

元素 Element	测定值 /(mg·L ⁻¹) Measured value	加标量 /(mg·L ⁻¹) Reference material dose added	测定总量 /(mg·L ⁻¹) Total determination	回收率 % Recovery	RSD/(n=7)
Ca	1.621	2.000	3.715	104.7	0.85
Fe	1.280	2.000	3.272	99.6	1.88
Mg	0.283	0.200	0.476	96.5	2.10
Zn	0.209	0.200	0.414	102.5	1.02
Na	0.851	1.000	1.839	98.8	1.79
K	2.540	2.000	4.577	101.9	2.33
Cu	0.207	0.500	0.720	102.6	1.42

表 5 加拿大原产蜂胶和国产蜂胶中金属元素含量比较
Table 5 The comparison of metals content in domestic propolis and propolis from Canada

元素含量(μg·g ⁻¹)Element content	Ca	Fe	Mg	Zn	Na	K	Cu
2009 年加拿大产蜂胶 Propolis Production in 2009 from Canada	146.4	14.10	148.1	7.658	119.7	3118	1.145
2008 年河南产蜂胶 ^[5] Propolis Production in 2008 from henna	2895	638.3	1398	102.23	287.7	3978	9.78

产蜂胶的营养价值更高。

随着蜜蜂采集蜂胶的季节、植物种类和地区不同,蜂胶的化学成分变化较大,金属元素的种类和含量也略有不同,但不同产地的蜂胶样品分析均表明蜂胶中含有大量的钾元素^[12],钾是细胞液中的重要成份,并参与蛋白质、碳水化合物代谢等,对维持正常生理功能具有重要意义。关于各种金属元素的生理功能及其对蜂胶生物学作用的影响还需进一步研究。

参 考 文 献(References)

[1] R.Christnv, et al. Chemical composition of Egypt propolis.Z. Naturforsch[J]. 1998,53(3~4):197-200
[2] M.Velikova, et al. Propolis from the Mediterranean Region.chemical composition and antimicrnbial activity [J]. Z Naturforseh, 2000,55 (9-10):790-793
[3] M.Velikova, et al. Chemical composition and biological activity of propolis from Turkish and Bulgarian Origion[J]. Mellihiera, 2001,(1): 57-59

[4] 周雪妹,李建新,郑敏.微波消解—石墨炉原子吸收法测定蜂胶中的铅[J].中国厂矿医学,2005,18(6):568~569.
Zhou Xue-mei, Li Jian-xin, Zheng min. Determination of lead in propolis by microwave digestion-graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. Chinese Medicine of Factory, 2005,18(6):568-569
[5] 杨理,闫清华,邓月娥,等.微波消解 ICP-AES 检测蜂胶中常微量元素[J].广州化工,2009,39(2):162
Yang Li, Yan Qing-hua, Deng Yue-e, et al. Determination of trace elements in propolis by Microwave digestion ICP-AES [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2009,39(2):162
[6] 石玉平,王永宁,李继东.微波消解-ICP-MS 测定蜂胶软胶囊中砷铅镉[J].化学试剂,2005,27(10):601-602
Shi Yu-ping, Wang Yong-ning, Li Ji-dong. Determination of Pb, As and Cd in propolis soft capsule by microwave digestion-ICP-MS[J]. Chemical reagents, 2005,27(10):601-602
[7] 靳雪梅,刘素华.石墨炉原子吸收分光光度法测定食品中的铅和砷

- [J].现代预防医学,2006,33(3):384-385
- Jin Xue-mei, Liu Su-hua. Determination of lead and arsenic in food by Graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. Journal of Preventive Medicine, 2006,33 (3) :384-385
- [8] 胡晓,林亲录.蜂胶的保健功能及应用进展[J].农产品加工,2007,5:31-38
- Hu Xiao, Lin Qin-lu. Health functions of propolis and application [J]. Processing of agricultural products, 2007,5:31-38
- [9] 付文燕.微波消解-石墨炉原子吸收光谱法测定蜂胶中铅[J].理化检验 - 化学分册,2010,46(3)230-231
- FU Wen-yan. GF-AAS Determination of Lead in Propolis with microwave assisted sample digestion [J]. Physical Testing - Chemical Analysis, 2010,46(3)230-231
- [10] 南垚,郭伽,郑莲香,等.蜂胶化学成分研究进展[J].世界科学技术 - 中医药现代化,2006,1(8):61-72
- Nan Yao, Guo Jia, Zheng Lian-Xiang, et al. Advances in Studies on Chemical Constituents of Propolis[J]. World Science and Technology / Modernization of Traditiona Chinese Medicinc and Materla Medica. 2006,1(8):61-72
- [11] 韩文辉,钟立人,张燕平.蜂胶有效成分提取研究[J].黑龙江商学院学报(自然科学版),2000,16(4):18-22
- Han Wen-hui, Zhong Li-ren, Zhang Yan-ping. Extraction of the effective components of propolis [J]. Heilongjiang Commercial College (Natural Science),2000,16(4):18-22
- [12] 茅力,杨森,陈景衡,等.蜂胶醇溶液营养成分分析[J].南京医科大学学报,1998,18(6):543-544
- Mao Li, Yang Sen, Chen Jing-heng, et al. Nutrition Analysis of propolis alcohol solution[J]. Nanjing Medical University, 1998,18 (6): 543-544
-
- (上接第 2086 页)
- [7] Deshpande A, Nolan JP, White PS, et al. TNF-alpha promoter polymorphisms and susceptibility to human papillomavirus 16-associated cervical cancer[J]. J Infect Dis, 2005, 191(6): 969-976
- [8] Damin AP, Frazzon AP, Damin DC, et al. Evidence for an association of P53codon72 polymorphism with breast cancer risk [J]. Cancer Detect Prev, 2006; 30(6):523
- [9] Gochhait S, Bukhari SI, Bairwa N, et al. Implication of BRCA 2-26G>A 5' untranslated region polymorphism in susceptibility to sporadic breast cancer and its modulation by p53codon72 Arg >Pro polymorphism [J]. Breast Cancer Res, 2007, 9(5): 71
- [10] Jones JS,Chi X,Gu X et al.p53 polymorphism and age of onset of hereditary nonpolyposis colorectal cancer in a Caucasian population [J]. Clin Cancer Res, 2004; 10(17): 5845
- [11] Zhang J, Zheng A, Gong JL, et al. Study on the correlation between midkine expression and cervical cancer[J/CD]. Chin J Obstet Gynecol Pediatr (Electron Ed), 2008,4(4): 316-320
- [12] Beckman G, Birgander R, Sjlander A, et al. Is p53 polymorphism maintained by natural selection[J]. Hum Hered, 1994, 44(5):266-270
- [13] Storey A, Thomas M, Kalita S, et al. Role of a p53 polymorphism in the development of human papillomavirus-associated cancer [J]. Nature, 1998, 393(6682):229-234
- [14] 陈长春,丁晓华,蔡红兵,等.湖北地区汉族人群 p53 基因第 72 位密码子多态性与宫颈鳞癌相关性 [J]. 肿瘤学杂志.2009,15(11): 961-964
- Chen Chang-Chun, Ding Xiao-Hua, Cai Hong-Bin et al. Correlation between p53Codon72 Polymorphism and Cervical Squamous Cell Carcinoma in Chinese Han Population in Hubei Area [J]. Journal of Oncology, 2009, 2009,15(11): 961-964(In Chinese)
- [15] 屠其华,郭晓君,张行,等.改良的石蜡包埋组织中提取高质量基因组 DNA [J]. 中国实验诊断学,2006,10(9):1001-1003
- Tu Qi-Hua, Guo Xiao-Jun, Zhang Xing et al. Extract high quality genomic DNA from improved paraffin embedding tissues[J]. Chinese Journal of Laboratory Diagnosis, 2006,10(9):1001-1003. (In Chinese)