

绿豆、红小豆和黑豆种皮18种元素分析

王巧环¹, 江均平^{2,*}, 傅慧敏¹, 孟 龄¹, 李 虹¹

(1.中国科学院生态环境研究中心 城市与区域生态国家重点实验室, 北京 100085;

2.中国农业科学院农产品加工研究所, 北京 100193)

摘 要: 为全面了解绿豆皮、红小豆皮和黑豆皮的18种元素含量, 充分开发利用豆皮资源, 提高豆类加工产品的附加值, 用元素分析(elemental analyzer, EA)仪和电感耦合等离子体发射光谱(inductively coupled plasma-atomic emission spectrometer, ICP-AES)仪测定了3种豆皮的N、C、S、Ca、Mg、K、P、Na、B、Ba、Co、Cr、Cu、Fe、Mn、Ni、Zn和Sr元素含量。结果表明, EA仪测定豆皮中N、C和S方法检出限为32~96 $\mu\text{g/g}$, 回收率为97%~115%, 相对标准偏差为0.20%~2.63% ($n=5$); ICP-AES测定豆皮中Ca、Mg、K、P、Na、B、Ba、Co、Cr、Cu、Fe、Mn、Ni、Zn和Sr元素方法检出限为0.02~152 $\mu\text{g/g}$, 回收率为84%~118%, 相对标准偏差为0.44%~4.46% ($n=5$)。黄豆标准物N、Mg、P、B、Ba、Co、Cr、Mn、Ni、Zn和Sr元素测定值在推荐范围内, S、Ca、K、Na、Cu和Fe元素测定值接近推荐值。分析方法快速、简便, 达到了应用的要求。

关键词: 绿豆皮; 红小豆皮; 黑豆皮; 元素分析仪; 电感耦合等离子体发射光谱仪; 元素含量

Analysis of 18 Elements in Seed Coats of Mung Bean, Adzuki Bean and Black Soybean

WANG Qiaohuan¹, JIANG Junping^{2,*}, FU Huimin¹, MENG Ling¹, LI Hong¹

(1. State Key Laboratory of Urban and Regional Ecology, Research Center for Eco-Environmental Sciences,

Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China;

2. Institute of Food Science and Technology, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100193, China)

Abstract: In order to fully develop and utilize bean coat resources and increase the added value of processed bean products, the contents of N, C, S, Ca, Mg, K, P, Na, B, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn and Sr in the seed coats of mung bean, adzuki bean and black soybean were determined by elemental analyzer (EA) and inductively coupled plasma-atomic emission spectrometer (ICP-AES). The limits of detection (LODs) for the elements N, C and S with an elemental analyzer were 32–96 $\mu\text{g/g}$, and recovery rates were 97%–115% with relative standard deviations (RSDs) of 0.20%–2.63% ($n = 5$). The LODs for the elements Ca, Mg, K, P, Na, B, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn and Sr with ICP-AES were between 0.02 and 152 $\mu\text{g/g}$, and recovery rates were in the range of 84%–118% with RSDs of 0.44%–4.46% ($n = 5$). The soybean standard substance was measured using the developed methods, and the results indicated that the contents of N, Mg, P, B, Ba, Co, Cr, Mn, Ni, Zn and Sr were within the recommended range, while the contents of S, Ca, K, Na, Cu and Fe were close to the recommended values. The analytical methods proved to be rapid and simple and can be applied for elemental analysis.

Key words: mung bean coat; adzuki bean coat; black soybean coat; elemental analyzer (EA); inductively coupled plasma-atomic emission spectrometer (ICP-AES); element contents

中图分类号: S529

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2015) 20-0126-04

doi:10.7506/spkx1002-6630-201520023

豆类是我国食物蛋白的重要来源, 绿豆、红小豆和黑豆富含蛋白质、维生素和矿物质, 即可食用又可入药, 有极高的药用价值。在豆类加工过程中, 豆皮常常被去除, 豆皮只作为加工副产物。豆皮最常见的用途是作为饲料^[1-4], 而豆皮的营养价值和药用价值没有得到充分的

利用。绿豆、红小豆及黑豆皮含有丰富的膳食纤维^[5-6]、色素^[7-15]、黄酮类物质^[8,13-14,16-18]、多糖^[14-15,19]、多酚及单宁^[8-9,12-13]等物质, 正是由于豆皮中含有上述物质, 才使其具有降血糖、降血脂、保肝、护肾等功效, 因而有着潜在的开发利用价值, 开发高附加值的产品有着广阔的前

收稿日期: 2015-02-11

基金项目: 国家现代农业产业技术体系建设专项 (CARS-09-G15)

作者简介: 王巧环 (1969—), 女, 工程师, 学士, 研究方向为生态要素综合分析。E-mail: wangqh@rcees.ac.cn

*通信作者: 江均平 (1963—), 男, 副研究员, 博士, 研究方向为酶工程与食品加工。E-mail: 1367858907@qq.com

景。全面了解豆皮的元素组成可为将来豆皮的深加工提供依据,因此本实验对3种豆皮的18种元素含量进行分析测试。

元素分析(elemental analyzer, EA)仪常用于有机元素分析,N、C和S是生命体的基本元素,用EA仪分析N、C和S元素是很成熟的分析项目。EA仪具有不需要复杂样品前处理、分析速度快、样品用量小和无污染物产生的优点,是有机元素分析的首选仪器。电感耦合等离子体发射光谱(inductively coupled plasma-atomic emission spectrometer, ICP-AES)仪具有线性范围宽、分析速度快、检出限低、多元素同时分析等优点。2种仪器都广泛应用于环境、食品分析等领域,用于豆皮的元素分析具有实际的应用意义。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

绿豆、红小豆和黑豆采用干法机械脱皮,不锈钢粉碎机粉碎成100目。

苯磺酸标准物、黄豆标准物质(GSB-4) 德国Elementar公司;标准溶液均采用国家有色金属及电子材料分析测试中心的标液,分别有钙、钾、镁500.0 µg/mL定制混标、GSB 04-1738-2004钠1 000 µg/mL标液、GSB 04-1741-2004磷1 000 µg/mL标液、GSB 04-1767-2004多元素100.0 µg/mL标液;硝酸(MOS级)、30%过氧化氢、氢氟酸(均为优级纯) 国药集团化学试剂有限公司;所有实验用水均使用超纯水仪制备的超纯水(18.2 MΩ·cm)。

1.2 仪器与设备

MX5型百万分之一天平、AL104型分析天平 梅特勒-托利多公司;Vario EL III型元素分析仪 德国Elementar公司;MARSS微波消解萃取系统 美国CEM公司;BHW-09C型电加热器、PRODIGY型全谱直读等离子体发射光谱仪 美国利曼公司;Milli-Q A10型超纯水仪 美国密理博公司。

1.3 方法

1.3.1 EA仪分析总N、总C和总S含量测定

以苯磺酸为标物,称取(15.000±0.001) mg黄豆标准物质和绿豆皮、红豆皮、黑豆皮样品,用EA仪以CNS模式固体进样进行总N、总C和总S含量分析。仪器条件参数为氧化炉温度1 150 ℃,还原炉温度850 ℃,通氧90 s。每个样品设置5个重复实验,采用Excel 2003进行数据分析,实验结果取平均值。

1.3.2 微波消解ICP-AES分析Ca、Mg、K、P、Na、B、Ba、Co、Cr、Cu、Fe、Mn、Ni、Zn和Sr元素

1.3.2.1 待测液制备

准确称取(0.500 0±0.000 1) g样品,根据MARSS

微波消解萃取系统的要求,以7 mL硝酸和2 mL过氧化氢作为消解体系,为避免产生泡沫过多,过氧化氢分4次加入微波消解罐中并浸泡过夜,然后以表1的方法进行微波消解。消解后将消解罐置于电加热器中140 ℃赶酸,消解液剩余大约1 mL时取出,用超纯水定容至10 mL,此溶液为Na、Ba、Co、Cr、Cu、Fe、Mn、Ni、Zn和Sr元素的待测液;取上述待测液1 mL定容至10 mL作为测定Ca、Mg、K和P元素的待测液。

B的待测液制备根据上述方法在消解体系上进行了改进,以7 mL硝酸和1 mL氢氟酸将样品浸泡过夜,然后按上述微波条件消解。微波消解后的溶液为深棕色,加入2 mL过氧化氢后同上述方法一样进行赶酸,最后定容至10 mL作为B的待测液。

以上实验每个样品设置5个重复实验,采用Excel 2003进行数据分析,实验结果取平均值。

表1 微波消解参数
Table 1 The parameters for microwave digestion

程序	功率/W	爬升时间/min	爬升温度/℃	时间/min
1	1 600	5	120	3
2	1 600	8	160	5
3	1 600	4	180	10

1.3.2.2 工作曲线配制

为避免部分元素配制重叠,工作曲线分5组。用标准母液逐级稀释成工作曲线,Ca、Mg、K混标为5、10、30、60、100 µg/mL,P为10、20、40、60 µg/mL,Na为0.5、1.0、5、10 µg/mL,多元素混标为0.1、0.5、1、5、10、15、25 µg/mL。

1.3.2.3 仪器工作参数

ICP-AES工作参数见表2。

表2 仪器工作参数
Table 2 Operating parameters of the ICP-AES instrument

仪器工作条件	参数值	仪器工作条件	参数值	仪器工作条件	参数值
入射功率/kW	1.1	样品提升时间/s	25	辅助气流量/(L/min)	0.2
雾化器压力/psi	53	一次读数时间/s	40	冷却气流量/(L/min)	20
观测方式	垂直观测	读数次数	3	泵速/(mL/min)	1.3

注:测定Ca、Mg、K元素积分时间为10 s,其余元素为40 s。

2 结果与分析

2.1 EA仪方法选择

EA仪测定C、N、S元素含量方法简便,常量元素S的测定可以避免用ICP-AES以复杂的紫外区条件测试S元素。根据仪器条件要求,参考王巧环等^[20]的方法,以苯磺酸标物为校正标准品。方法检出限:测定20次空白实验的峰面积信号,以3倍空白信号的标准偏差作为检出限信号值,用称样量15.000 mg来计算方法检出限。

2.2 ICP-AES分析方法选择

2.2.1 微波消解试剂和微波条件的选择

经过对诸堃^[21]、dos Santos^[22]、高向阳^[23]等的消解方法进行比较,通过实验发现,称样量为0.500 0 g时,样品在加入7 mL硝酸时没有出现大量气体的产生,但一次性加入1 mL或2 mL过氧化氢后,样品发生剧烈反应,产生大量气泡导致样品溢出消解罐。因而过氧化氢以少量多次来加入,并且放置过夜以使有机物最大限度地分解,然后再将样品置于微波消解系统中消解。2 mL过氧化氢和1 mL过氧化氢相比,2 mL过氧化氢的加入对样品消解更完全。样品最终的消解试剂为7 mL硝酸和2 mL过氧化氢。但在实验中发现此消解体系对硼元素的回收率较低,所以硼的消解使用了7 mL硝酸、1 mL氢氟酸和2 mL过氧化氢的消解体系。

微波消解系统对有机样品的临界分解温度为:低糖、淀粉和碳水化合物140 ℃,蛋白质145~150 ℃,多糖类150 ℃,类脂和脂肪类大于160~165 ℃。绿豆皮、红小豆皮、黑豆皮和黄豆都含有以上物质,微波消解温度最高设置为180 ℃即可分解。由于样品称样量大,微波功率用1 600 W可使样品分解速度快并且完全。微波消解参数见表1。

2.2.2 分析谱线选择

每个元素选取2~3条仪器推荐的特征谱线,分析每条谱线的发射强度、谱线干扰情况并进行背景校正,选择信噪比高、谱线干扰少及稳定性好的谱线作为元素的工作谱线。在ICP-AES中P元素是灵敏度较低的元素,样品含量低时需要用紫外区的波长去测试。诸堃等^[21]分析植物样品时对P使用了紫外区的谱线,但植物样品中P元素含量比较高,P用波长214.914 nm谱线即可在非紫外区测试。谱线选择结果见表3。

表3 待测元素分析波长

Table 3 Analytical wavelengths for determining different elements

元素	波长/nm	元素	波长/nm	元素	波长/nm
Ca	317.933	B	249.772	Fe	238.204
Mg	285.213	Ba	455.403	Mn	257.610
K	766.491	Co	288.615	Ni	221.648
P	214.914	Cr	267.716	Zn	213.856
Na	589.592	Cu	324.754	Sr	407.771

2.2.3 方法检出限

对样品空白溶液进行20次测定,以3倍标准偏差计算各元素的检出限,以0.500 0 g称样量来计算各元素的方法检出限。微波消解ICP-AES方法检出限结果见表4,15种元素的检出限为0.02~152 μg/g。

表4 黄豆标准物质GSB-4的验证结果

Table 4 Validation results of soybeans standard substance GSB-4

元素	推荐值/(μg/g)	测定值/(μg/g)	RSD/%	回收率/%	方法检出限/(μg/g)
N*	6.7±0.3	6.50±0.01	0.24	97	32
C*	—	48.7±0.06	0.20	—	38
S*	0.364±0.027	0.419±0.011	2.63	115	96
Ca*	0.153±0.008	0.138±0.002	1.45	90	152
Mg*	0.230±0.014	0.215±0.001	0.47	93	61
K*	1.86±0.09	1.73±0.02	1.16	93	13
P*	0.66±0.03	0.66±0.01	1.52	100	132
Na	15.0±0.0	15.4±0.3	2.27	103	2.80
B	15.8±1.5	14.6±0.5	2.52	92	1.70
Ba	3.3±0.4	3.0±0.03	2.02	91	0.08
Co	0.125±0.012	0.112±0.004	3.93	90	0.02
Cr	0.28±0.04	0.33±0.01	3.14	118	0.22
Cu	10.2±0.5	9.2±0.1	1.03	90	1.71
Fe	139±4	117±0.7	1.26	84	0.21
Mn	28±1	26±1	4.46	93	0.24
Ni	4.0±0.3	3.6±0.2	3.77	90	2.02
Zn	38±2	36±0.3	0.77	95	0.02
Sr	9.9±0.6	9.5±0.04	0.44	96	0.09

注:*.元素含量单位为%;—.无相关数据。

2.3 黄豆标准物质验证结果

对黄豆标准物质GSB-4以EA仪和微波消解ICP-AES仪用上述方法对以上18种元素进行分析,精密度的测定结果的相对标准偏差(relative standard deviation, RSD),以分析结果与推荐值之比作为回收率。黄豆标准物质验证结果见表4。元素方法回收率在84%~118%之间,除了Fe元素回收率84%以外,其他元素回收率都在90%以上;Fe元素回收率偏低,可能是由于受到样品基体中其他元素谱线的背景干扰,引起信号净强度偏低,导致结果偏低。RSD在0.20%~4.46%之间。标准物常量元素N、C、S、Ca、Mg、K、Na、P方法检出限在2.80~152 μg/g,微量元素B、Ba、Co、Cr、Cu、Fe、Mn、Ni、Zn和Sr方法检出限在0.02~2.02 μg/g之间。N、Mg、P、B、Ba、Co、Cr、Mn、Ni、Zn和Sr 11种元素测定值在推荐值范围内,S、Ca、K、Na、Cu和Fe元素测定值都接近推荐值。

2.4 3种豆皮元素的含量

沿用以上方法对绿豆、红小豆和黑豆皮进行18种元素的分析,样品测定结果见表5。样品测定的RSD在0.03%~6.86%之间。豆皮中富含Ca、Mg、K、Na等人体必需的矿质元素,还含有人体必需的微量矿质元素B、Ba、Co、Cr、Cu、Fe、Mn、Ni、Zn和Sr,具有利用价值。所分析的豆皮Cr元素含量为7.21~15.8 μg/g,超出食品中污染物限量标准^[24]1.0 μg/g的限量值,所以在综合利用时需要考虑Cr元素超标的情况。

表5 3种豆皮18种元素含量 ($\bar{x} \pm s$, $n=5$)
Table 5 Contents of eighteen elements in the seed coats of mung bean, adzuki bean and black soybean ($\bar{x} \pm s$, $n=5$)

元素	项目	绿豆皮	红小豆皮	黑豆皮
N	平均值/%	1.81±0.02	2.82±0.037	1.80±0.016
	RSD/%	1.78	1.78	0.80
C	平均值/%	44.5±0.02	44.3±0.013	43.9±0.015
	RSD/%	0.04	0.03	4.56
S	平均值/%	0.115±0.004	0.168±0.003	0.149±0.010
	RSD/%	6.09	1.19	5.37
Ca	平均值/%	0.653±0.021	0.254±0.008	0.430±0.002
	RSD/%	3.22	3.15	0.45
Mg	平均值/%	0.323±0.008	0.247±0.003	0.247±0.003
	RSD/%	2.48	1.21	1.44
K	平均值/%	0.85±0.02	0.93±0.01	1.34±0.002
	RSD/%	2.35	1.08	0.15
P	平均值/%	0.17±0.01	0.34±0.01	0.16±0.001
	RSD/%	5.88	1.47	0.63
Na	平均值/($\mu\text{g/g}$)	123±4	35.2±1	169±12
	RSD/%	2.33	3.08	5.27
B	平均值/($\mu\text{g/g}$)	20.7±0.8	16.1±0.2	22.3±1.1
	RSD/%	2.81	1.01	3.70
Ba	平均值/($\mu\text{g/g}$)	20.2±0.2	9.4±0.3	10.6±0.1
	RSD/%	1.07	2.32	5.34
Co	平均值/($\mu\text{g/g}$)	0.225±0.018	0.359±0.025	0.301±0.013
	RSD/%	6.86	5.34	3.35
Cr	平均值/($\mu\text{g/g}$)	12.6±0.27	7.21±0.20	15.8±0.15
	RSD/%	1.57	2.20	2.02
Cu	平均值/($\mu\text{g/g}$)	5.4±0.1	19.4±0.7	10.9±0.2
	RSD/%	3.91	2.71	2.41
Fe	平均值/($\mu\text{g/g}$)	413±10	129±1	401±8
	RSD/%	2.05	0.90	1.48
Mn	平均值/($\mu\text{g/g}$)	21±1	34±1	16±0.1
	RSD/%	6.69	2.56	1.24
Ni	平均值/($\mu\text{g/g}$)	7.6±0.2	13±0.2	8.5±0.1
	RSD/%	1.78	1.52	1.21
Zn	平均值/($\mu\text{g/g}$)	18±0.2	29±0.6	33±0.6
	RSD/%	1.19	2.92	1.26
Sr	平均值/($\mu\text{g/g}$)	39.3±0.2	18.9±0.6	26.9±0.2
	RSD/%	0.45	2.31	0.81

3 结 论

利用EA仪和微波消解ICP-AES法分析豆皮中18种元素,测定了有机元素和矿质元素,为3种豆皮的综合利用提供依据。该方法快速、简便,可同时进行多元素分析,常量元素和微量元素方法检出限0.02~152 $\mu\text{g/g}$ 、RSD在0.20%~4.46%之间,回收率为84%~118%,达到应用的要求。所分析的3种豆皮C含量基本相当;N含量红小豆皮大于绿豆皮和黑豆皮,而绿豆皮和黑豆皮含量相当;Mg含量绿豆皮大于红小豆皮和黑豆皮,而红小

豆皮和黑豆皮含量相当;豆皮元素含量由高到低,P、Mn为红小豆皮>绿豆皮>黑豆皮,S、Co、Cu、Ni为红小豆皮>黑豆皮>绿豆皮,Ca、Ba、Fe、Sr为绿豆皮>黑豆皮>红小豆皮,K、Zn为黑豆皮>红小豆皮>绿豆皮,Na、B、Cr为黑豆皮>绿豆皮>红小豆皮。其中,3种豆皮中Cr含量高,其原因是来自于豆皮本身还是在加工工艺中带入还需进一步探讨。

参考文献:

- [1] 邓志汇,王娟.绿豆皮与绿豆仁的营养成分分析及对比[J].现代食品科技,2010,26(6):656-659.
- [2] 张竞竞,易建勇,王宝刚,等.绿豆皮抗氧化物质的提取及初步分析[J].食品工业科技,2008,29(12):64-66.
- [3] 李红,武丽荣,史宣明.大豆皮利用的研究进展[J].中国油脂,2011,36(1):63-66.
- [4] 王敏,李丹,李荣和,等.黑豆营养价值及功能特性应用的研究与进展[J].长春大学学报,2008,18(1):104-104.
- [5] 曹维强,王静.绿豆综合开发及利用[J].粮食与油脂,2003,17(3):37-39.
- [6] 梁丽雅,闫师杰.红小豆的加工利用现状[J].粮油加工与食品机械,2004,35(3):68-69.
- [7] 王传虎,杨周生,秦英月,等.微波-超声协同提取废弃绿豆种皮中的绿色素[J].中国粮油学报,2010,25(1):112-116.
- [8] 李家磊,姚鑫淼,卢淑雯,等.红小豆保健价值研究进展[J].粮食与油脂,2014,27(2):12-15.
- [9] 赵建京,范志红,周威.红小豆保健功能研究进展[J].中国农业科技导报,2009,11(3):46-50.
- [10] 张英蕾,战妍,李家磊,等.红小豆的品质特性及加工利用研究概况[J].黑龙江农业科学,2012,35(8):105-108.
- [11] 韩涛,甘育新,李丽萍,等.红小豆种皮红色素的提取及其理化性质的研究[J].中国粮油学报,1997,12(6):58-62.
- [12] 张波,薛文通.红小豆功能特性研究进展[J].食品科学,2012,33(9):264-266.
- [13] 江均平,王慧芳,李春红,等.绿豆、小豆种质清除自由基作用的研究[J].核农学报,2014,28(11):2025-2030.
- [14] 丛建民.黑豆的营养成分分析研究[J].食品工业科技,2008,29(4):262-264.
- [15] 王寅,张坤,赵晋.黑豆的营养价值及在食品中的开发应用[J].中国食品添加剂,2007,18(6):132-135.
- [16] 陈婷婷,徐娟,赵珺,等.绿豆皮中黄酮类化合物提取工艺[J].生物加工过程,2008,6(1):60-64.
- [17] 张继曼,文汉.黑豆皮花色苷的降血糖作用及其机理的研究[J].食品工业科技,2011,32(3):374-377.
- [18] 张花利,冯进,董晓娜,等.黑豆皮中黄酮提取及粗提物抑菌效果研究[J].大豆科学,2011,30(3):497-501.
- [19] 黄静文,程玉米.绿豆皮多糖提取工艺的比较[J].食品科技,2013,38(5):212-216.
- [20] 王巧环,任玉芬,孟龄,等.元素分析仪同时测定土壤中全氮和有机碳[J].分析试验室,2013,32(10):41-45.
- [21] 诸莹,王君,李刚.微波消解-ICP-AES测定植物样品中多种微量元素[J].光谱实验室,2009,26(5):1168-1171.
- [22] dos SANTOS W P C, SANTOS D C M B, FERNANDES A P, et al. Geographical characterization of beans based on trace elements after microwave-assisted digestion using diluted nitric acid[J]. Food Analytical Methods, 2013, 6(4): 1133-1143.
- [23] 高向阳,张娜,韩帅.微波密闭消解-ICP-AES同时测定黑豆中18种矿物质元素[J].食品科学,2014,35(2):227-230. doi: 10.7506/spkx1002-6630-201402044.
- [24] 卫生部. GB 2762—2012 食品中污染物限量[S].北京:中国标准出版社,2012.