

引种水晶冰菜氨基酸种类及无机元素成分分析*

王志伟, 李文艳, 李维莉**

(昆明学院 化学化工学院, 云南 昆明 650214)

[摘要] 为了解引种水晶冰菜中所含氨基酸种类和无机元素的分布情况, 采用德国 Sykam S-433D 全自动氨基酸分析仪和电感耦合等离子体-质谱(ICP-MS)法对引种水晶冰菜中氨基酸和无机元素进行了分析研究. 结果表明, 云南引种冰菜氨基酸成分含量 >0.090 mg/g, 含有较为丰富的氨基酸成分. 并且快速测定了 24 种无机元素成分含量为 12.709 mg/g. 有害重金属元素 As、Pb、Hg、Cd 含量均 ≤ 0.06 mg/kg.

[关键词] 引种水晶冰菜; 氨基酸种类; 无机元素; 氨基酸分析仪; 电感耦合等离子体-质谱

[中图分类号] O654.1 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1674-5639(2023)06-0079-04

DOI: 10.14091/j.cnki.kmxyxb.2023.06.011

水晶冰菜 (*Mesembryanthemum crystallinum* Linn.), 原名冰叶日中花, 它的每片叶子上都凝结着许多透明的露珠, 看起来就像在冰箱中结霜而得名, 富含氨基酸、黄酮、多羟基化合物^[1] (松醇、芒柄醇和肌醇)、苹果酸及天然植物盐、钙、钾等矿质元素, 对钠敏感性高血压、高血脂、糖尿病、心血管疾病等有明确的疗效, 是一种保健型特色蔬菜^[2,3]. 目前, 东亚地区除韩国和日本外, 仅在中国的青岛、云南以及西安等地区具有规模化的种植, 市场前景广阔. 而当前对水晶冰菜的研究多集中在种子培育、种植技术上, 本研究以引种水晶冰菜为原料, 对其中的部分营养成分进行分析, 以期对引种水晶冰菜的进一步研究开发和综合利用奠定理论基础.

1 材料与方法

1.1 样品

供试水晶冰菜样品来自云南省德宏州某农业产区, 用蒸馏水、去离子水洗净.

氨基酸测定样品: 精密称取 0.600 g (精确到 0.001 g) 2 份样品, 一份置于玻璃研钵中手动捣碎研磨处理, 一份采用匀浆搅拌机研碎 (冰菜/水, $V/V=1/1$) 处理.

无机元素测定样品: 取 100.000 g 匀浆均匀, 装入样品瓶中待测.

1.2 仪器

匀浆机、研钵、水解管 (20~30 mL)、真空干燥箱、旋转蒸发仪、真空泵、全自动氨基酸分析仪 (德国 Sykam S-433D)、7700x 型电感耦合等离子体质谱仪 (美国 Agilent 公司)、安东帕微波消解仪 Multiwave3000 (奥地利·安东帕)、Millipore-QA10 超纯水仪 (美国 Millipore).

1.3 试剂

浓盐酸 (优级纯)、6 mol/L 盐酸混合溶液 (含 0.1% 苯酚: 称取苯酚 20 mg, 加浓盐酸 10 mL 和水 10 mL 溶解, 混匀); 苯酚 (新蒸馏)、高纯氮气 (纯度 99.99%); B、Na、Mg、Al、K、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Sr、Mo、Cd、Ba、Tl、Pb 及 Hg 等 24 种元素标准溶液 (国家标准物质研究中心); ICP-MS 调谐液及内标液 (美国 Agilent 公司)、硝酸 ($\geq 69.0\%$, TraceSELECT, 美国 Sigma Fluka 公司)、GB/T 6682 规定的一级水.

* [收稿日期] 2022-11-02

[作者简介] 王志伟, 男, 江苏宿迁人, 昆明学院在读硕士研究生, 研究方向为有机化学.

** [通信作者] 李维莉, 女, 云南腾冲人, 昆明学院教授, 硕士, 研究方向为有机化学, E-mail: lierkm@163.com.

[基金项目] 云南省地方本科高校基础研究联合专项项目 (202101BA070001-052).

1.4 水晶冰菜中氨基酸含量的测定

采用酸水解法-氨基酸自动分析仪,按照《食品中氨基酸的测定》(GB/T 5009.124—2003)对不同的前处理样品进行检测。^[4,5]

1.5 水晶冰菜中无机元素的测定

精确称取样品1.000 g(精确到0.001 g)放入微波消解罐之中,加入5 mL硝酸,摇匀,拧紧盖子放置1 h,旋紧罐盖,按照微波消解仪标准操作步骤进行消解.把消解液转移至25 mL容量瓶,用水定容至刻度,混匀备用,同时进行空白试验.

分别吸取标准空白溶液、不同浓度的24种元素混合标准工作溶液,注入电感耦合等离子体质谱仪中,在选定的仪器参数下,以待测元素含量(μg)为横坐标,相应的质荷比强度为纵坐标,绘制相应的校准曲线,计算回归方程(表1).

表1 测定元素校准方程及相关系数

元素	校准方程	相关系数	元素	校准方程	相关系数
B	$y = 0.0014x + 5.09 \times 10^{-4}$	0.9999	Cu	$y = 0.1593x + 0.1062$	0.9996
Na	$y = 0.0032x + 0.0204$	0.9997	Zn	$y = 0.0202x + 0.1814$	0.9998
Mg	$y = 0.0021x + 0.0013$	0.9997	As	$y = 0.0095x + 3.1667 \times 10^{-4}$	1.0000
Al	$y = 0.0023x + 0.0177$	1.0000	Se	$y = 8.5338 \times 10^{-4}x + 4.2880 \times 10^{-4}$	0.9998
K	$y = 0.0033x + 9.81 \times 10^{-4}$	1.0000	Sr	$y = 0.0097x + 7.8072 \times 10^{-4}$	0.9999
Ca	$y = 1.3139 \times 10^{-4}x + 1.09 \times 10^{-4}$	0.9999	Mo	$y = 0.0025x + 3.8737 \times 10^{-4}$	1.0000
Ti	$y = 4.4361 \times 10^{-4}x + 4.13 \times 10^{-4}$	0.9999	Cd	$y = 0.0026x + 1.6049 \times 10^{-5}$	1.0000
V	$y = 0.0073x + 1.3055 \times 10^{-4}$	0.9999	Ni	$y = 0.0529x + 0.0138$	1.0000
Cr	$y = 0.0129x + 0.0104$	0.9999	Pb	$y = 0.0116x + 0.0035$	1.0000
Mn	$y = 0.0089x + 3.165 \times 10^{-4}$	1.0000	Ba	$y = 0.0019x + 1.0376 \times 10^{-4}$	1.0000
Fe	$y = 0.0082x + 0.0155$	1.0000	Hg	$y = 0.0022x + 5.4117 \times 10^{-6}$	0.9966
Co	$y = 0.0080x + 8.0366 \times 10^{-4}$	1.0000	Tl	$y = 0.0232x + 1.0393 \times 10^{-3}$	0.9999

分别吸取试样空白溶液和试样液,得到待测元素的质荷比强度,带入校准曲线方程,求得空白试样及试样液的各元素的含量.

2 结果与分析

2.1 氨基酸含量测定结果

用匀浆机前处理的冰菜检测到8种氨基酸,见表2,总含量为0.090 mg/g,其中含有人体必需氨基酸中的4种,占总量的74%.

表2 匀浆机研磨样品测定的氨基酸含量

化合物名称	保留时间/min	峰高/mV	响应时间/s	氨基酸含量/(mg·g ⁻¹)
Thr-苏氨酸	10.604	94.068	3279.939	0.01185
Ser-丝氨酸	12.729	53.478	1959.096	0.00592
Glu-谷氨酸	13.844	66.398	2350.975	0.00987
Gly-甘氨酸	21.062	21.854	359.585	0.00099
Ala-丙氨酸	22.080	103.692	3012.301	0.00790
Val-缬氨酸	25.004	23.293	1163.131	0.00395
Met-甲硫氨酸	26.462	27.851	1481.591	0.00691
Tyr-酪氨酸	32.809	1.050	30.088	-
His-组氨酸	36.120	1.925	51.673	-
Lys-赖氨酸	39.853	451.031	10406.518	0.04345
合计		844.641		0.08986

注:“-”表示未检出,下表同.

用玻璃研钵进行手动研磨前处理的冰菜, 检测到 6 种氨基酸, 见表 3, 总含量为 0.099 mg/g, 其中含有人体必需氨基酸 4 种, 占总量的 78%.

表 3 手动研磨样品测定的氨基酸含量

化合物名称	保留时间/min	峰高/mV	响应时间/s	氨基酸含量/(mg · g ⁻¹)
Thr - 苏氨酸	11.093	139.776	3 934.664	0.013 88
Ala - 丙氨酸	22.600	43.610	2 019.733	0.004 96
Cys - 胱氨酸	23.947	50.611	2 589.682	0.016 85
Ile - 异亮氨酸	28.733	29.356	891.023	0.002 97
Tyr - 酪氨酸	31.791	0.468	31.738	-
Phe - 苯丙氨酸	33.898	92.463	2 190.000	0.010 91
Lys - 赖氨酸	39.244	543.018	12 033.011	0.049 57
合计		899.302		0.099 14

2 种样品前处理方式不同致使测定的结果有差别, 其原因可能与两种处理方式的细节流程有关. 匀浆机处理样品之前要加入一定体积的水分保证机器能够正常运行, 在这个过程中可能引入了对结果造成影响物质. 而手动研磨前处理样品, 由于是人工手动操作, 样品研磨的细致程度相对较低, 从而使得样品中的氨基酸不能充分释放, 故而对结果有影响, 在后续研究中将会对该问题进行进一步探讨.

2.2 无机元素含量测定结果

根据 IUPAC 对检出限的定义, 本实验取 11 次平行测定试剂空白溶液的结果及 3 次重复测定一定浓度各元素溶液的结果, 见表 4.

表 4 样品中 24 种元素测定结果、方法检出限及加标回收率

元素	检出限/ (mg · kg ⁻¹)	样品测定值/ (mg · kg ⁻¹)	加入量/ (mg · kg ⁻¹)	加量测定值/ (mg · kg ⁻¹)	回收率/%
B	0.030 0	1.600	0.200	0.163 00	81.50
Na	0.300 0	5 870.000	500.000	507.200 00	101.44
Mg	0.300 0	597.000	50.000	53.550 00	107.10
Al	0.200 0	5.910	0.500	0.597 00	119.40
K	0.300 0	4 998.000	500.000	515.100 00	103.02
Ca	0.300 0	1 203.000	100.000	95.800 00	95.80
Ti	0.005 0	1.160	0.100	0.108 70	108.70
V	0.000 5	0.029	0.020	0.019 60	98.00
Cr	0.002 0	0.078	0.020	0.019 20	96.00
Mn	0.030 0	10.900	1.000	0.983 00	98.30
Fe	0.300 0	10.090	1.000	0.852 00	85.20
Co	0.000 3	0.024	0.020	0.022 48	112.40
Ni	0.050 0	0.063	0.020	0.020 80	104.00
Cu	0.020 0	0.870	0.100	0.104 30	104.30
Zn	0.208 0	8.040	1.000	1.101 00	110.10
As	0.000 5	0.010	0.020	0.023 62	118.10
Se	0.003 0	0.008	0.020	0.018 90	94.50
Sr	0.050 0	1.950	0.500	0.574 50	114.90
Mo	0.003 0	0.070	0.020	0.022 32	111.60
Cd	0.000 5	0.060	0.020	0.022 74	113.70
Ba	0.050 0	0.180	0.020	0.020 90	104.50
Hg	0.000 3	0.002	0.010	0.009 35	93.50
Tl	0.000 3	0.044	0.020	0.022 94	114.70
Pb	0.005 0	0.040	0.020	0.016 26	81.30

使用电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS), 测定了云南引种冰菜中 24 种无机元素的含量, 将测定的不同元素初始值 x 带入表 2 的相应方程中计算出冰菜中各微量元素的含量见表 4; 无机元素含量为 12.709 mg/g. 为了

验证该方法的准确性与可靠性,在原始样品中加入不同量的标准溶液,再次测定这24种元素的含量,根据这2个值计算回收率为80.0%~120.0%,结果表明该方法准确可靠^[6,7],可用于云南引种冰菜无机元素的测定。

与国家标准规定的限量相比较,云南引种冰菜样品中重金属含量均极低,低于国家标准GB 2762—2012规定的限量指标^[8],见表5。

表5 引种冰菜中测定的重金属含量

元素名称	Pb	Cd	Hg	As	Cr
国标规定限量	0.30	0.20	0.01	0.50	0.50
样品测定结果	0.040	0.060	0.002	0.010	0.078

人体健康离不开无机元素。人体中各种无机元素含量的高低和比例变化将不同程度地引起人体生理机能变化,因此,了解食物中无机元素含量显得重要。而蔬菜中的无机元素,如Ca、K、Fe等,因其对人体健康作用明显则相对受到重视。实验结果表明,云南引种水晶冰菜的K、Na、Mg含量较高,其可作为天然植物盐,属于高钾低钠盐食物。食用水晶冰菜可达到“减钠不减咸”的效果,有助于人体钠钾平衡,对降低高血压、心血管疾病的风险有积极的作用。而且云南引种水晶冰菜中Ca含量也比较高,食用水晶冰菜有助于强健牙齿和骨骼,改善血液凝固,平衡内分泌系统,维持和控制心脏肌肉收缩。

3 结论

云南引种冰菜氨基酸成分含量高于0.090 mg/g,含有较为丰富的氨基酸成分。24种无机元素成分含量为12.709 mg/g,其中,K含量明显高于其他蔬菜,为富钾蔬菜。云南引种冰菜富含矿物元素及微量元素,重金属元素As、Pb、Hg、Cd含量均 ≤ 0.06 mg/kg,符合国家食品安全卫生标准要求,具有较高的营养价值和开发应用前景。

[参考文献]

- [1] AGARIE S, KAWAGUCHI A, KODERA A, et al. Potential of the common ice plant, *Mesembryanthemum crystallinum* as a new high-functional food as evaluated by polyol accumulation [J]. *Plant Production Science*, 2009, 12 (1): 37-46.
- [2] 于丽艳. 非洲冰菜高效栽培技术 [J]. *北方园艺*, 2016 (17): 62-63.
- [3] 焦云鹏. 水晶冰菜的营养分析及评价 [J]. *食品研究与开发*, 2019, 40 (9): 181-185.
- [4] 章丽, 刘松雁. 氨基酸测定方法的研究进展 [J]. *河北化工*, 2009, 32 (5): 27-29.
- [5] WANG P Y, SHUANG F F, YANG J X, et al. A rapid and efficient method of microwave-assisted extraction and hydrolysis and automatic amino acid analyzer determination of 17 amino acids from mulberry leaves [J]. *Industrial Crops and Products*, 2022, 186: 115271.
- [6] 黄立漳. 微波消解-ICP-MS同时分析金线莲中的铅、镉、铬、砷和稀土元素 [J]. *广州化工*, 2016, 44 (13): 110-112.
- [7] 陈国友. 微波消解 ICP-MS法同时测定蔬菜中14种元素 [J]. *分析测试学报*, 2007, 26 (5): 742-745.
- [8] 中华人民共和国卫生部. 食品中污染物限量: GB 2762—2012 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2013.

Constituent Analysis of Amino Acids and Inorganic Elements of Introduced *Mesembryanthemum Crystallinum*

WANG Zhiwei, LI Wenyan, LI Weili

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Kunming University, Kunming, Yunnan, China 650214)

Abstract: In order to understand the distribution of amino acid types and inorganic elements in the introduced crystal cabbage, the amino acids and inorganic elements in the introduced crystal cabbage were investigated using a fully automated amino acid analyzer and inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) with a Sykam S-433D from Germany. The results showed that the amino acid content of Yunnan introduced *Mesembryanthemum crystallinum* Linn. was higher than 0.090 mg/g, which was rich in amino acid chemical components. The content of 24 inorganic elements was also determined at 12.709 mg/g. Harmful heavy metal elements As, Pb, Hg, Cd content are ≤ 0.06 mg/kg.

Key words: *Mesembryanthemum crystallinum* Linn.; amino acid; inorganic element composition; Amino acid analyzer; ICP-MS

(责任编辑: 陈伟超)