

原子吸收光谱法检测大蒜制品中微量元素锗

李茜, 张春芝, 王文军, 周宇 (济宁医学院公共卫生学院, 山东济宁 272067)

摘要 [目的] 研究不同大蒜制品中锗元素含量的差别。[方法] 采用马弗炉灰化样品, 火焰原子吸收光谱法测定以金乡紫皮蒜为原料加工而成的黑蒜、蒜蓉辣酱、脱水蒜片、蒜粉、糖醋蒜 5 种制品中锗的含量。[结果] 试验表明, 黑蒜中锗含量为 1.384 mg/g, 蒜蓉辣酱中锗含量为 0.784 mg/g, 脱水蒜片中锗含量为 0.913 mg/g, 蒜粉中锗含量为 0.956 mg/g, 糖醋蒜中锗含量为 0.827 mg/g。5 种蒜制品中均含有锗元素, 其含量由多到少依次为黑蒜、蒜粉、脱水蒜片、糖醋蒜、蒜蓉辣酱。[结论] 研究可为大蒜及大蒜制品的开发利用提供参考文献。

关键词 火焰原子吸收光谱法; 大蒜; 锗

中图分类号 S509.9 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2015)23-274-03

Atomic Absorption Spectrum Method to Detect Trace Elements Germanium in Garlic Products

LI Qian, ZHANG Chun-zhi, WANG Wen-jun et al (School of Public Health, Jining Medical University, Jining, Shandong 272067)

Abstract [Objective] To study the differences of germanium content in different garlic products. [Method] Samples were ashed by muffle furnace, and germanium content in black garlic, garlic sauce, dehydrated garlic, garlic powder, sweet and sour garlic five garlic products made by Jinxiang garlic were determined by flame atomic absorption spectrometry. [Result] The results show that the content of germanium in black garlic, garlic sauce, dehydrated garlic, garlic powder, sweet and sour garlic are 1.384, 0.784, 0.913, 0.956, 0.827 mg/g, respectively. Five kinds of garlic products contain germanium, the content in order from more to less is black garlic, garlic powder, dehydrated garlic, sweet and sour garlic, garlic sauce. [Conclusion] The study can provide reference basis for development and utilization of garlic and products.

Key words Atomic absorption spectrometry; Garlic; Germanium

大蒜是百合科葱属多年生草本植物蒜的地下鳞茎^[1], 具有抗菌消炎、抗衰老、抗疲劳、预防癌症、保护心血管、改善糖代谢等作用^[2-3]。目前市面上大蒜制品种类繁多, 有蒜片、蒜粉、糖醋蒜、蒜蓉辣酱和黑蒜等。

蒜片, 第一代蒜制品, 制作简单, 然而由于工艺还不成熟, 导致有效成分大量流失, 使保健效果大打折扣。后经工艺流程改良为选料、预处理、漂洗、切片、再漂洗、甩水、烘干、过筛分级、包装, 制成脱水蒜片, 生产效率和产品质量都有提高^[4]。蒜粉, 主要成分是一、二、三、四硫醚, 具有广谱抗菌和抑菌、杀菌作用。糖醋蒜, 含有丰富的蛋白质、脂肪、糖、维生素及人体所需的各种氨基酸、微量元素和多种挥发性硫化化合物等对人体有益的物质^[5]。蒜蓉辣酱, 以辣椒为主要原料, 配以蒜、姜、豆豉、面酱等制成, 口味纯正, 香辣可口。黑蒜, 是用新鲜生蒜, 带皮在发酵箱里发酵 60~90 d 后制成的食品, 微量元素含量较高, 无蒜味, 具有抗氧化、抗酸化的功效, 特别适合三高人群及癌症患者^[6]。

我国大蒜品种繁多, 其中不乏质地优良的品种, 金乡大蒜便是其中之一。金乡大蒜具有蒜头个大、汁鲜味浓、辣味纯正、香脆可口、不散瓣、抗霉变、抗腐烂、耐贮藏等明显优点^[7], 且营养价值极高。研究表明, 金乡大蒜含人体所需的蛋白质、尼克酸、脂肪、镁、磷、铁、钾等 20 多种营养元素, 被专家称为最好的天然抗生素食品和保健食品, 其药用价值已引起国家有关科研部门的关注。金乡大蒜不仅能生食, 而且还能加工成蒜茸、蒜片、蒜粉、蒜油、蒜素等产品, 广泛应用于

食品、饮料、日用化工、化妆品、保健医药等领域。笔者在该研究所用的大蒜制品皆是以金乡大蒜为原材料制作, 具有一定的研究价值。

大蒜中富含锗, 有关研究表明, 锗具有很好的保健作用, 可以延缓衰老, 提高机体抗氧化能力和免疫力, 同时还可以预防癌症^[8]。对于锗的研究, 一般采用火焰原子吸收光谱法、石墨炉原子吸收法以及分光光度法。该研究采用的是火焰原子吸收光谱法, 利用锗在酸性条件下与钼酸铵反应生成锗钼杂多酸, 以萃取剂萃取后用火焰原子分光光度计进行检测, 测定有机相中的钼, 然后通过间接换算测定锗含量^[9]。笔者在此对部分大蒜制品中的锗含量进行了测定。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 原料。黑蒜、蒜蓉辣酱、脱水蒜片、蒜粉、糖醋蒜, 原料均为金乡紫皮蒜。

1.1.2 主要试剂。锗标准储备液(1 000 μg/ml), 国家有色金属及电子材料分析测试中心; 甲基异丁基甲酮(MIBK), 硝酸, 钼酸铵, 高氯酸; 以上均为分析纯试剂, 水为超纯水。

5% 的钼酸铵溶液: 称取 5.0 g 钼酸铵溶于 95 ml 水中; 0.5 mol/L 硝酸(取 11.6 ml 硝酸溶于 238.4 ml 水中); 混酸溶液: 4 ml 硝酸 + 1 ml 高氯酸; 硝酸(1+1); 锗标准使用液(10 μg/ml)。

1.1.3 主要仪器。火焰原子吸收光谱仪, 上海仪电分析仪器有限公司, 4510F 型原子吸收分光光度计; 金属套玻璃雾化器, AAS-HPSF; 钼空心阴极灯, 河北衡水宁强光源有限公司, 型号 HL-1; 马弗炉, 上海博讯实业有限公司医疗设备厂, 型号 SX2-2.5-10; 电子天平, 上海舜宇恒平科学仪器有限公司, 型号 FB323; 瓷坩埚; 可调式电炉; 电热鼓风干燥箱, 上海博讯实业有限公司医疗设备厂。

基金项目 济宁市科技计划项目(2013jnw69, 2013jnw65, 2013jnw66, 2013jnw74)。

作者简介 李茜(1987-), 女, 山东菏泽人, 助教, 硕士, 从事食品质量与安全研究。

收稿日期 2015-06-15

1.2 方法

1.2.1 样品处理。将新开封的黑蒜、糖醋蒜去皮,切碎,放入洁净的烧杯中,封口待用,蒜粉、脱水蒜片、蒜蓉辣酱不做处理。

用电子天平精密称取 1.00~5.00 g 样品于瓷坩埚中,先小火在可调式电炉上炭化,至不再有烟生成时移入马弗炉,于 500 ℃灰化 8~12 h,冷却后取出,若出现个别样品灰化不彻底,则加 1 ml 混合酸在可调式电炉上小火加热,反复多次直到消化完全,冷却至室温,用 0.5 mol/L 硝酸将灰分溶解,用滴管将样品消化液过滤入 10 ml 具塞比色管中,用少量水多次洗涤坩埚,洗涤液过滤合并于具塞比色管中,并用水稀释至刻度,混匀备用。

1.2.2 样液制备。取灰化后得到的消化液 5 ml,放入 10 ml 具塞比色管中,然后加入 2.0 ml 钼酸铵溶液,0.5 ml 硝酸(1+1),用水稀释至刻度,振荡摇匀,于 50 ℃水浴箱中反应 15 min,取出,冷却至室温,加入 1.5 ml 萃取剂,以 70 次/min 的频率振荡 1.5 min,待静置分层后,于原子吸收光谱仪上测定有机相中的钼,继而换算成元素锗的含量。

1.2.3 锗标准系列的配置。分别精确吸取锗标准储备液 0、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00、6.00、7.00 ml(相当 0、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0 mg 锗)于 10 ml 具塞比色管中,与试样同样方法处理,备用。

1.2.4 仪器的工作条件。元素灯,锗;波长 265.2 nm;灯电流 2 mA;狭缝 0.2 nm;积分时间 2 s;乙炔流量 1 ml/min。

1.2.5 结果计算。用火焰原子分光光度计对样液进行测定,每个样品平行测定 3 次。按下式进行计算:

$$X = \frac{(C_1 - C_0) \times V}{m \times 1\,000}$$

式中, X 为试样中锗元素的含量(mg/g); C_1 为测定试样锗的浓度($\mu\text{g/ml}$); C_0 为空白试样锗的浓度($\mu\text{g/ml}$); V 为试样处理液的总体积(ml); m 为试样质量(g)。

1.2.6 加标回收率测定。取黑蒜、糖醋蒜、蒜粉、脱水蒜片、蒜蓉辣酱的样液各 5 ml,加入 10 $\mu\text{g/ml}$ 的锗标准使用液 10 ml,按照相同的试验方法对添加了标准品后的溶液作萃取分离,按照相同工作条件进行测定,计算回收率。

加标回收率 = 加标试样测定值 - 试样测定值 / 加标量 $\times$ 100%

1.2.7 精密度。该试验中标准系列和样品溶液的测定均在相同试验方法和工作条件下平行测定 3 次,取其平均值,计算标准系列、样品的相对标准偏差。

1.2.8 数据处理。该试验的标准曲线制作以及数据分析处理均是使用 Microsoft Excel 软件。

2 结果与分析

2.1 标准曲线的绘制 将配置好的标准系列溶液,在上述工作条件下进行吸光度测定,并以标准系列锗浓度($\mu\text{g/ml}$)为横坐标,对应吸光度为纵坐标绘制标准工作曲线。

结果表明(图 1),在此工作范围内,锗元素能准确测定,有较好的线性关系,并得到锗的线性相关曲线为 $y = 0.000\,06x + 0.001\,7, r = 0.996\,8$ 。

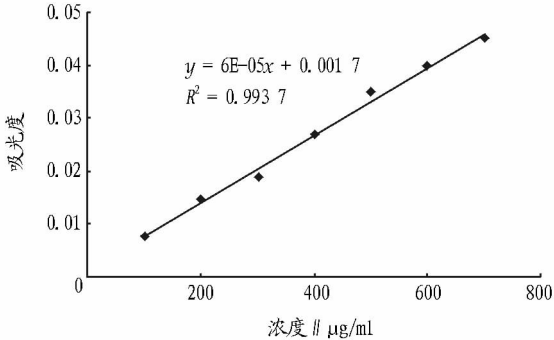


图 1 锗的标准曲线

2.2 大蒜制品的测定 在仪器的最优工作状态下,用火焰原子分光光度计对大蒜制品样品溶液进行测定,每个样品平行测定 3 次,结果见表 1。经测定和计算处理,黑蒜中锗含量为 1.384 mg/g,蒜蓉辣酱中锗含量为 0.784 mg/g,脱水蒜片中锗含量为 0.913 mg/g,蒜粉中锗含量为 0.956 mg/g,糖醋蒜中锗含量为 0.827 mg/g。

表 1 大蒜制品中锗含量

样品	吸光度	平均吸光度	平均浓度 $\mu\text{g/ml}$	样品锗含量 mg/g
黑蒜	0.031 0.035 0.033	0.033	522	1.384
蒜蓉辣酱	0.019 0.019 0.019	0.019	288	0.784
脱水蒜片	0.020 0.025 0.021	0.022	338	0.913
蒜粉	0.021 0.023 0.025	0.023	355	0.956
糖醋蒜	0.019 0.020 0.021	0.020	305	0.827

2.3 样品加标回收率 通过表 2 可以看出,5 种样品的加标回收率均在 95%~105%,黑蒜、蒜蓉辣酱、脱水蒜片、蒜粉和糖醋蒜的相对标准偏差分别为 0.93%、1.05%、0.79%、0.52% 和 0.71%,测定具有较好的准确性和精确性。

表 2 样品的加标回收率

样品	本底值 $\mu\text{g/ml}$	测定值 $\mu\text{g/ml}$	回收率 %	相对标准偏差 %
黑蒜	526 517 519	821 807 810	96.9 95.2 95.6	0.93
蒜蓉辣酱	277 279 284	746 750 762	98.1 98.6 100.1	1.05
脱水蒜片	337 343 341	811 802 805	104.8 103.2 103.7	0.79
蒜粉	354 351 351	776 773 768	98.7 98.4 97.7	0.52
糖醋蒜	306 308 312	772 775 783	100.5 100.9 101.9	0.71

2.4 精密度 标准系列溶液的相对标准偏差见表 3,样品黑蒜、蒜蓉辣酱、脱水蒜片、蒜粉、糖醋蒜的相对标准偏差依次为 0.93%、1.05%、0.79%、0.52%、0.71%。由此看出,标准系列和样品的相对标准偏差都小于 10%,可以说明该试验结果精确性达到要求,结果可信。

表 3 标准系列溶液的相对标准偏差

标准系列	相对标准	标准系列	相对标准
μg/ml	偏差//%	μg/ml	偏差//%
0	0	400	2.17
100	6.93	500	5.71
200	6.67	600	6.61
300	5.26	700	3.85

3 结论与讨论

由于火焰原子吸收光谱法测定钼的灵敏度为锗的 5 倍以上,因此,该试验采用钼酸盐与锗在酸性条件下反应,通过测定其产物锗钼杂多酸[$H_4Ge(Mo_3O_{10})_4$]的含量,得到大蒜制品中的锗含量。经试验发现,当硝酸的使用量在 0.4 ml 以上时,吸光度已经趋于稳定,故此,该方法的硝酸使用量适宜。

该试验的相对标准偏差都小于 10%,说明结果真实可信,加标回收率符合要求,说明方法可行。测定的黑蒜、蒜蓉辣酱、脱水蒜片、蒜粉、糖醋蒜中的锗含量依次为 1.384、0.784、0.913、0.956、0.827 mg/g,含量由多到少依次为黑蒜、蒜粉、脱水蒜片、糖醋蒜、蒜蓉辣酱。其中黑蒜中锗含量最

(上接第 273 页)

此,虽然该研究基本上明确了山东花生主产区土壤霉菌的种类和数量,但还不能完全显示其土壤真菌的多样性,还有待于深入研究。

3.2 3 个地区花生果霉菌菌相的分布 该研究对花生果霉菌菌相进行了研究,结果表明,各种土壤所产花生果的霉菌菌相均少于单纯土壤,并且产毒霉菌数也相对减少。说明花生果在土壤中并不一定感染土壤中所带的所有霉菌,并且自身可能也有一定的防御作用。一般花生直接食用的部位是花生仁,花生仁在花生壳包裹之下可以极大地减少霉菌对花生仁的侵染。此外调查结果表明,黏土产花生果菌相显著多于沙土产花生果,这个结果与土壤菌相检测结果相符。

3.3 3 个地区霉菌菌相优势种分析 3 个地区霉菌的优势菌种都是青霉,曲霉次之,其他霉菌种类繁多,比较复杂。这可能与该研究选择的分离培养基有关。不同的霉菌培养基:YGC-D、孟加拉红、PDA、察氏培养基等对霉菌的不同属种的培养效果不完全相同,有的适合曲霉(如孟加拉红),有的适合青霉(如 YGC-D),所以该研究的研究结果不能完全代表自然界的环境状况,如要定性要做深入的研究。

3.4 3 个地区产毒霉菌菌相分析 该研究结果表明,山东花生主产区 3 个地区的产毒霉菌污染情况很低,且最受世界食

品安全关注的黄曲霉检出率很低,只检出 3 株,其中青岛检出 2 株,临沂检出 1 株,说明山东花生主产区的花生生长土壤环境很好,有利于花生安全生产的实现。但是值得注意的是,曲霉、黄曲霉菌相分布低,并不意味着花生本身就不会被黄曲霉菌侵染,更不能认定花生不会受黄曲霉毒素污染,花生在种植、收获、晾晒、加工、贮存、运输等过程中都可能遭受产毒霉菌的侵染,花生采收后的相关流程的霉菌菌相调查更加重要,更多的工作仍需进行。

大蒜制品具有很高的营养价值,尤其是其丰富的锗含量,有意识地增加锗的摄入量,能很好地提高机体免疫力,减少细菌病毒感染,延缓机体衰老,防癌抗癌,对身体大有裨益,较之其他的锗补充剂,更是有着很高的性价比。同时,大蒜制品的风味较之大蒜有所改变,对于不喜欢大蒜而又想补充锗的消费者,是一个不错的选择。

参考文献

[1] 董丽花,赵福岐,陈小全,等. 大蒜中微量元素的测定[J]. 社区医学杂志,2004,2(3):18-19.
[2] MARTHA T,MUSLIM A. Garlic [*Allium sativum*]:A review of its potential use as an anti-cancer agent[J]. Current Cancer Drug Targets,2003,3(1):67-81.
[3] 田瑞敏,宋永砚. 大蒜提取物降血脂作用及其分子机制[J]. 中成药,2015,37(4):850-852.
[4] 华农. 大蒜食品加工技术[J]. 农村百事通,2012(6):24-27.
[5] 韩志明. 四种大蒜制品的加工方法[J]. 湖南农业,1999(11):14.
[6] 罗仓学,苏东霞,陈树雨. 液态黑蒜发酵工艺优化[J]. 农业工程学报,2013,29(18):292-296.
[7] SHAN C S,WANG C,LIU J,et al. The analysis of volatile flavor components of Jinxiang garlic and Tai'an garlic[J]. Agricultural Sciences,2013,4(12):744-748.
[8] 高志均. 表面活性剂增敏——火焰原子吸收光谱法测定中草药中微量锗[J]. 延安大学学报:自然科学版,2010,29(3):56-57.
[9] 黄王安,周方钦. 磷酸三丁酯萃取火焰原子吸收法间接测定植物和煤灰中的痕量锗[J]. 分析科学学报,2004,20(4):434-435.

品安全关注的黄曲霉检出率很低,只检出 3 株,其中青岛检出 2 株,临沂检出 1 株,说明山东花生主产区的花生生长土壤环境很好,有利于花生安全生产的实现。但是值得注意的是,曲霉、黄曲霉菌相分布低,并不意味着花生本身就不会被黄曲霉菌侵染,更不能认定花生不会受黄曲霉毒素污染,花生在种植、收获、晾晒、加工、贮存、运输等过程中都可能遭受产毒霉菌的侵染,花生采收后的相关流程的霉菌菌相调查更加重要,更多的工作仍需进行。

该研究结果表明,山东花生在种植地中遭受黄曲霉等产毒菌的侵染概率较低,不同产地花生黄曲霉毒素污染水平可能与花生在收获、晾晒、贮存等环节有关,加强这些环节的控制有助于降低花生中黄曲霉毒素的污染。

参考文献

[1] 孙学武,王才斌. 中国花生对外贸易概况及前景展望[J]. 山东农业科学,2013,45(11):129-133.
[2] 胡东青,庞国兴,张治宇,等. 出口花生黄曲霉毒素污染的预防和控制[J]. 花生学报,2011,40(1):36-38.
[3] 庞国兴,丁雷霞,姜军,等. 青岛地区花生种植地黄曲霉毒素污染调查分析[J]. 检验检疫科学,2008,18(2):64-65.
[4] 张伟,许俊杰,张天宇. 土壤真菌研究进展[J]. 菌物研究,2005,3(2):52-58.
[5] 刘淑霞,周平,赵兰坡. 吉林黑土区玉米田土壤真菌的多样性[J]. 东北林业大学学报,2008,36(7):33-37.