

ICP-MS 法测定地域标志产品四川涪城麦冬中的重金属含量

刘媛媛^{1,2}, 严成^{1*}, 何兴富², 阳曦², 郭涛² (1. 西南科技大学, 四川绵阳 621000; 2. 绵阳市食品药品检验所, 四川绵阳 621000)

摘要 [目的]建立电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定涪城麦冬中铅、镉、汞、砷、铬、铜的方法,明确涪城麦冬的重金属含量。[方法]样品经微波消解后,采用 ICP-MS 同时测定涪城麦冬中铅、镉、汞、砷、铬、铜的含量。[结果]各元素线性关系良好,相关系数(r)均大于 0.999 0,精密度试验的相对标准偏差小于 5%,回收率在 91.8%~103.0%,检出限均小于 0.01 mg/kg。[结论]该方法简便快速、灵敏度高,满足涪城麦冬中重金属含量的测定要求。

关键词 ICP-MS;涪城麦冬;重金属
中图分类号 S-03 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2017)29-0010-02

Determination of Heavy Metal Elements in Sichuan Fucheng *Ophiopogon japonicus* by ICP-MS Method
LIU Yuan-yuan^{1,2}, YAN Cheng^{1*}, HE Xing-fu² et al (1. Southwest University of Science and Technology, Mianyang, Sichuan 621000; 2. Mianyang Institute for Food and Drug Control, Mianyang, Sichuan 621000)

Abstract [Objective] The aim was to establish a method by Inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of lead, cadmium, mercury, arsenic, chromium and copper in Fucheng *Ophiopogon japonicus*, and study the heavy metal content of Fucheng *Ophiopogon japonicus*. [Method] After the sample was digested by microwave, the contents of lead, cadmium, mercury, arsenic, chromium and copper in Fucheng *Ophiopogon japonicus* were determined by ICP-MS. [Result] The linear relationship of each element was good; r was greater than 0.999 0; the RSD of precision test was less than 5%; the recovery rate was 91.8% - 103.0%, and the detection limit was less than 0.01 mg/kg. [Conclusion] The method is simple and sensitive, so it can satisfy the determination demand for Fucheng *Ophiopogon japonicas*.

Key words ICP-MS; Fucheng *Ophiopogon japonicas*; Heavy metal

麦冬为常用的药食两用药材,是百合科沿阶草属植物麦冬 [*Ophiopogon japonicus* (L. f) Ker Gawl.] 的干燥块根。涪城麦冬产于四川省绵阳市三台县行政辖区内涪江沿岸的 9 个乡镇^[1],其产量占四川省麦冬产量的 90% 以上,占全国麦冬产量的 60% 以上。麦冬除了传统的养阴生津、润肺清心的功效以外,还具有镇静、催眠、抗肿瘤、降血糖等作用,尤其对保持老年人健康具有多方面功效。2006 年,国家质检总局批准对涪城麦冬实施地理标志产品保护;2016 年,涪城麦冬的主产地四川省绵阳市开始着手相关事宜力争让麦冬进入国家“食药同源”目录。四川是中药材产销大省,中药材蕴藏量居全国第一,随着国内绿色中药材的兴起和国际上对中药材和中成药重金属限量要求的提高,加强对麦冬中有害重金属的检测和控制,既能满足大众对药食两用药材的品质要求,还能提高中药在国际上的声誉,并利于其出口。

食品的重金属污染一直是影响我国食品质量的重要因素之一,而药材中的重金属元素超标将会影响制药质量和用药效果。铅(Pb)、镉(Cd)、汞(Hg)、砷(As)、铬(Cr)是人们通常所说的对人体健康危害较严重的 5 种重金属^[2],重金属可以在人体内积蓄,达到一定的阈值后,对人体新陈代谢和正常的生理作用会造成明显的损害,并抑制人体正常生理作用的发挥,导致各种疾病的发生。铜(Cu)是人体必需的微量元素,但较高浓度的铜具有溶血作用,能引起肝、肾良性坏死,血清铜含量与肝病有密切联系^[3]。目前,常用的检测重金属元素的方法大多为原子吸收法和原子荧光法^[2-5],通常只能进行单元素分析,且操作过程较复杂;电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)可同时检测多种重金属元素,可以测定

已知的所有金属和非金属元素,具有灵敏度高、检测速度快、线性范围、干扰小、检测低至 ppt 级等优点^[1]。笔者以市售的 10 批涪城麦冬为试验对象,建立了 ICP-MS 测定涪城麦冬中铅、镉、汞、砷、铬、铜的方法,明确地域标志产品四川涪城麦冬的重金属污染情况,检验“涪城麦冬”食药两用药材是否符合《地理标志产品涪城麦冬》^[1]和《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》^[6]的要求。

1 材料与方法

1.1 材料 iCAP-Qa 电感耦合。等离子体质谱仪(美国 ThermoFisher 公司);Multiwave PRO 微波消解仪(奥地利安东帕公司);Direct-Q 超纯水仪(美国 Millipore 公司);ME204T/02 电子天平(梅特勒-托利多有限公司);硝酸(优级纯,CNW);铅、镉、汞、砷、铬、铜单元素标准溶液(美国 Inorganic Ventures 公司,浓度均为 1 000 μg/mL);铋、铜、钕混合内标标准溶液(国家有色金属及电子材料分析测试中心,浓度均为 10 μg/mL);麦冬均购自四川省绵阳市药材市场,共 10 批。

1.2 工作条件

1.2.1 ICP-MS 仪工作参数。等离子体功率 1.55 kW;雾化室流量 1.076 L/min;雾化室温度 2.7 ℃;冷却器流速 14.0 L/min;辅助气流速 0.8 L/min;采样锥孔径 1.0 mm;截取锥孔径 0.7 mm;样品提升速率 0.4 L/min。

1.2.2 微波消解仪工作参数。微波消解工作参数见表 1。

1.3 方法

1.3.1 多元素混合标准溶液的配制。分别吸取铅、镉、汞、砷、铬单元素标准溶液各 0.5 mL 和铜单元素标准溶液 5.0 mL 置于 50 mL 容量瓶中,用 2% 硝酸定容,配制成铅、镉、汞、砷、铬浓度为 10 μg/mL 及铜浓度为 100 μg/mL 的混合标准储备溶液。取 1 mL 混合标准储备溶液置于 100 mL 量瓶

作者简介 刘媛媛(1981—),女,四川绵阳人,工程师,在读硕士,从事食品质量与安全研究。* 通讯作者,教授,从事食品精深加工和食品安全研究。

收稿日期 2017-08-02

中,用 2% 硝酸定容,配制成铅、镉、汞、砷、铬浓度为 100 ng/mL 及铜浓度为 1 μg/mL 的混合标准使用溶液。分别取混合标准使用溶液 0、0.01、0.10、0.50、1.00、2.00 mL 置于 10 mL 量瓶中,用 2% 硝酸定容,制成铅、镉、汞、砷、铬浓度为 0、0.1、1.0、5.0、10.0、20.0 ng/mL 及铜浓度为 0、1.0、10.0、50.0、100.0、200.0 ng/mL 的混合标准系列溶液。

表 1 微波消解工作参数

Table 1 Working parameters of microwave digestion

编号 No.	步骤 Steps	功率 Power//W	时间 Time//min
1	功率爬坡	500	10
2	保持功率	500	5
3	功率爬坡	1 200	15
4	保持功率	1 200	25

1.3.2 内标溶液的配制。吸取适量铋、钪、铈混合内标标准溶液,用 2% 硝酸稀释,配制成浓度为 10 ng/mL 的混合内标溶液。铅、汞用铋作内标,镉、砷、铜用钪作内标,铬用铈作内标。

1.3.3 供试品溶液的配制。称取 0.3 g 均质麦冬样品,置于微波消解罐中,加入 8 mL 硝酸,置于微波消解仪中,按“1.2.2”微波消解仪工作参数消解完全,赶酸至 0.5 mL,转移至 50 mL 量瓶中并定容。同法制备试剂空白溶液。

1.3.4 样品中重金属含量的测定。按“1.3.3”制备供试品溶液,参照“1.2.1”ICP-MS 工作条件,采用双蠕动泵管进样系统分别进样对照品、供试品与内标溶液。

1.3.5 精密度试验。选取含铅、镉、汞、砷、铬浓度为 5 ng/mL 及含铜浓度为 50 ng/mL 的标准溶液重复进样 6 次,记录结果,并计算相对标准偏差。

1.3.6 重复性试验。选取一批样品,均质后称取 6 份,每份 0.3 g,按“1.3.3”方法操作,进行分析,记录结果并计算相对标准偏差。

1.3.7 加样回收试验。称取均质样品 0.3 g,每批平行称取 9 份,按低、中、高 3 个水平加入混合标准溶液,每个水平各 3 份,按“1.3.3”方法操作并测定。

1.3.8 检出限测定。将空白溶液连续测定 11 次,以其响应值的 K 倍($K=3$)标准偏差除以标准曲线的斜率仪器检出限。并计算采用该方法进行样品分析的方法检出限。

2 结果与分析

2.1 各元素的回归方程及相关系数(r) 由表 2 可见,6 种元素在该试验浓度范围内线性关系良好, r 均大于 0.999 0。

2.2 麦冬中重金属元素的含量 10 批麦冬中各重金属元素的含量(表 3)均符合《地理标志产品涪城麦冬》和《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》的要求。

2.3 精密度 铅的平均浓度为 5.074 ng/mL,相对标准偏差为 3.43%;镉的平均浓度为 5.119 ng/mL,相对标准偏差为 0.65%;汞的平均浓度为 5.106 ng/mL,相对标准偏差为 2.25%;砷的平均浓度为 5.052 ng/mL,相对标准偏差为 1.16%;铬的平均浓度为 5.040 ng/mL,相对标准偏差为 2.23%;铜的平均浓度为 50.255 ng/mL,相对标准偏差为

1.84%。采用 ICP-MS 连续进样,可获得较高的精密度。

表 2 各元素的回归方程及相关系数

Table 2 Regression equation and correlation coefficient of each element

元素 Elements	回归方程 Regression equation	r
铅 Pb	$y = 135\,755.118\,1x + 12\,656.498\,0$	0.999 5
镉 Cd	$y = 23\,148.350\,5x + 120.000\,9$	0.999 8
汞 Hg	$y = 34\,780.269\,3x + 25\,305.758\,8$	0.999 0
砷 As	$y = 14\,152.926\,0x + 230.002\,7$	0.999 9
铬 Cr	$y = 93\,491.253\,8x + 79\,381.744\,4$	0.999 1
铜 Cu	$y = 52\,805.984\,0x + 8\,552.973\,8$	0.999 9

表 3 10 批麦冬中重金属元素的含量

Table 3 Content of heavy metals in 10 batch samples of *Ophiopogon japonicus*

样品批次 Sample batch	铅 Pb	镉 Cd	汞 Hg	砷 As	铬 Cr	铜 Cu
1	0.054	0.046	—	0.178	0.099	2.900
2	0.035	0.188	—	0.117	0.072	2.550
3	0.177	0.159	—	0.067	0.080	1.450
4	0.156	0.152	0.008	0.021	0.052	2.200
5	—	0.045	—	0.035	—	1.320
6	—	0.069	—	0.067	0.044	1.100
7	0.042	0.082	—	0.078	0.088	2.040
8	0.016	0.298	0.010	0.087	0.073	2.080
9	0.033	0.087	—	0.033	0.072	2.160
10	0.021	0.279	—	0.032	0.078	2.210

2.4 重复性 由表 4 可知,经微波消解仪消化后,赶酸并定容至一定体积,采用 ICP-MS 进行测定,获得良好的重复性。

表 4 重复性试验结果($n=6$)

Table 4 Repeatability test results($n=6$)

元素 Elements	平均含量 Average content//mg/kg	相对标准偏差 RSD//%
铅 Pb	0.040	1.51
镉 Cd	0.082	0.80
汞 Hg	—	—
砷 As	0.071	2.20
铬 Cr	0.083	3.57
铜 Cu	2.050	1.88

2.5 加样回收率 由表 5 可见,6 种重金属元素的加样回收率在 91.8%~103.0%。

表 5 加样回收试验结果

Table 5 Results of recovery test

元素 Elements	平均回收率 Average recovery	相对标准偏差 RSD
铅 Pb	96.500	1.07
镉 Cd	103.000	1.80
汞 Hg	91.800	2.58
砷 As	98.800	2.70
铬 Cr	95.500	1.56
铜 Cu	102.800	2.38

2.6 检出限 由表 6 可见,采用 ICP-MS 可获得比原子吸

(下转第 60 页)

解氧浓度的风险率。

5 结论

(1)该研究利用模糊数学理论对 2015 年杭嘉湖平原河网调水试验过程中的水质风险进行了计算和评估。结果表明,调水试验中高锰酸钾指数和溶解氧的水质风险较小,总磷有一定的风险,氨氮和总氮的水质风险较高。

(2)在河道流动性、天气情况、水利工程调度情况等因素的综合影响下,调水试验中嘉兴市南北向河道水质风险较低,东西向河道水质风险较高,中部河道的水质风险最高。

(3)2015 年杭嘉湖平原河网调水试验期间,太湖的优质水源从湖州和太浦河 2 个方向进入嘉兴市,在一定程度上改善了嘉兴河网的水质。但试验过程中,太湖的优质来水存在一定的沿程恶化情况,加之试验期间遭遇降雨等特殊天气,对调水试验效果产生了不利影响。在未来的杭嘉湖平原河网常态化调水实践中应对此给予高度关注。

参考文献

[1] 安国庆,贾良清,李莹. 调水工程对生态环境的影响[J]. 安徽农业科学,2008,36(25):11077-11079.

[2] 程曦,张明旭,孙从军. 综合调水前后苏州河下游水体耗氧特性比较[J]. 上海环境科学,2001(5):215-217.

[3] 邓坤,张璇,杨永生,等. 流域水资源调度研究综述[J]. 水利经济,2011,29(6):23-27.

[4] 董文平,马涛,刘强,等. 流域水环境风险评估进展及其调控研究[J]. 环境工程,2015,33(12):111-115.

(上接第 11 页)

收法、原子荧光法更低的检出限,适合对重金属元素进行痕量分析。

表 6 检出限(n=11)
Table 6 Detection limit(n=11)

元素 Elements	仪器检出限 Detection limit of instruments//ng/mL	方法检出限 Detection limit of the method//mg/kg
铅 Pb	0.053	0.009
镉 Cd	0.015	0.002
汞 Hg	0.009	0.002
砷 As	0.028	0.005
铬 Cr	0.032	0.005
铜 Cu	0.028	0.005

3 结论与讨论

试验使用电感耦合等离子体质谱法同时测定了 10 批次涪城麦冬中 6 种重金属元素的含量,线性关系良好,具有较好的精密度和准确度。同时,检测灵敏度高,能对重金属元素进行痕量分析,能有效满足对麦冬中重金属含量的测定。

国家质量监督检验检疫总局标准《地理标志产品涪城麦冬》中规定重金属限量为:铅≤5.0 mg/kg,镉≤0.3 mg/kg,汞≤0.1 mg/kg,砷≤2.0 mg/kg,铜≤20.0 mg/kg;中华人民共和国外贸行业标准《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》中规定重金属限量为:铅≤5.0 mg/kg,镉≤0.3 mg/kg,汞

[5] 顾君. 生态调水对温瑞塘河温州市区段水环境影响的研究[D]. 上海:华东师范大学,2012.

[6] 郭玲. 中国夏季降水影响因子评估和统计预测研究[D]. 南京:南京信息工程大学,2011.

[7] 郝金梅. 南水北调西线一期工程调水区生态环境影响的风险评估[D]. 天津:天津大学,2008.

[8] 何理. 水环境突发性与非突发性风险分析的理论和方法初步研究[D]. 长沙:湖南大学,2002.

[9] 金菊良,吴开亚,李如忠. 水环境风险评价的随机模拟与三角模糊数耦合模型[J]. 水利学报,2008,39(11):1257-1261.

[10] 李如忠,洪天求,金菊良. 河流水质模糊风险评价模型研究[J]. 武汉理工大学学报,2007,29(2):43-46.

[11] 刘宏. 镇江市水环境安全评价及风险控制研究[D]. 镇江:江苏大学,2010.

[12] 吕振霖. 太湖水环境综合治理的实践与思考[J]. 河海大学学报(自然科学版),2012,40(2):123-128.

[13] 麻林,刘凌,宋兰兰,等. 调水过程中望虞河的水质风险分析[J]. 河海大学学报(自然科学版),2014,42(1):13-18.

[14] 倪彬,王洪波,李旭东,等. 湖泊饮用水源地水环境健康风险评价[J]. 环境科学研究,2010,23(1):74-79.

[15] 阮仁良. 平原河网地区水资源调度改善水质的机理和实践研究[D]. 上海:华东师范大学,2003.

[16] 宋兰兰,麻林,刘凌. 太湖流域典型调水试验水质污染风险研究[J]. 中国农村水利水电,2013(7):20-23.

[17] 孙树青,胡国华,王勇泽,等. 湘江干流水环境健康风险评价[J]. 安全与环境学报,2006,6(2):12-15.

[18] 汪明娜,汪达. 调水工程对环境利弊影响综合分析[J]. 水资源保护,2002(4):10-14.

[19] 习树峰,王本德,梁国华,等. 考虑降雨预报的跨流域调水供水调度及其风险分析[J]. 中国科学:技术科学,2011,41(6):845-852.

[20] 颜秉龙. 杭嘉湖区域改善水环境调水方案研究[D]. 南京:河海大学,2006.

≤0.2 mg/kg,砷≤2.0 mg/kg,铜≤20.0 mg/kg,这 2 个标准仅对汞的限量要求不一样,对铬均没有规定。铬的限量要求可以参照 2017 年 9 月即将实施的《食品中污染物限量》中的要求:铬≤1.0 mg/kg(谷物)^[7]。从所测定的 10 批次涪城麦冬重金属含量结果来看,各元素含量均远低于上述标准的限量要求,从侧面反映出麦冬的生长环境良好,这可能与涪城麦冬的主要种植区三台县的生态环境和麦冬植物本身对有害重金属元素的富集能力较弱有关^[8-9]。但该试验未对其种植土壤及其他环境因素进行分析,后续试验可进一步综合考察麦冬种植环境土壤、大气等影响因素。

参考文献

[1] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 地理标志产品涪城麦冬:GB/T 23400—2009[S]. 北京:中国标准出版社,2009.

[2] 刘道银. 中国食品中重金属危害现状及检测技术研究[J]. 中国农学通报,2016,32(19):194-198.

[3] 黄卫平,唐红芳,金锋,等. “浙八味”药材重金属和有机氯农药残留分析[J]. 中华中医药学药刊,2013,31(3):624-627.

[4] 张卫佳,陈家树,蒋其斌. 川产道地药材的重金属含量测定与分析[J]. 西北药学杂志,2010,25(2):104-105.

[5] 洪永发. 麦冬药材中重金属的含量考察[J]. 昌河科技,2007(4):37-39.

[6] 中华人民共和国对外贸易经济合作部. 药用植物及制剂进出口绿色行业标准[S]. 北京:中国标准出版社,2001.

[7] 国家食品药品监督管理局. 食品中污染物限量:GB 2762—2017[S]. 北京:中国标准出版社,2017.

[8] 吴发明,杨海燕,杨瑞山,等. 四川麦冬质量评价研究[J]. 中药材,2016,39(8):1803-1808.

[9] 张莲婷,郭巧生,叶正良. 麦冬类药材种植土壤和药材中有机氯农药及重金属残留分析[J]. 中国中药杂志,2010,35(9):1100-1103.