

ICP-MS 法测定不同品种工业大麻秆中 5 种重金属元素

孟沛鑫^{1,2}, 赵毅³, 贾明宏¹

(1. 北京农学院食品科学与工程学院, 北京 102206; 2. 北京天放鑫鸿科技有限公司, 北京 100084; 3. 思力普乐科技有限公司, 英国 MK15 8AT)

摘要 [目的]利用 ICP-MS 法快速测定不同品种工业大麻秆中 Pb、Cd、As、Cr、Hg 5 种重金属的含量。[方法]将样品经过微波消解进行前处理,使用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定工业大麻秆中 Pb、Cd、As、Cr、Hg 5 种重金属的含量。[结果]5 种重金属元素在各自范围内线性关系良好($r \geq 0.998\ 6$),平均加样回收率在 93.0%~103.0%。4 种工业大麻秆中重金属(Pb、Cd、As、Cr、Hg)含量均符合作为木塑复合材料的标准。[结论]该方法分析速度快、灵敏准确、操作稳定性高,可用于工业大麻秆中重金属的检测。

关键词 工业大麻; 重金属; ICP-MS; 含量测定**中图分类号** TS207.3 **文献标识码** A**文章编号** 0517-6611(2021)09-0177-03**doi**: 10.3969/j.issn.0517-6611.2021.09.048

开放科学(资源服务)标识码(OSID):

**Determination of 5 Heavy Metal Elements in Different Varieties of Industrial Hemp Stalks by ICP-MS**MENG Pei-xin^{1,2}, ZHAO Yi³, JIA Ming-hong¹ (1. Faculty of Food Science and Engineering, Beijing University of Agriculture, Beijing 102206; 2. Beijing Tianfang Xinhong Technology Co., Ltd., Beijing 100084; 3. SleepPro. ltd, United Kingdom MK15 8AT)

Abstract [Objective] Using inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) for determining five heavy metals (Pb, Cd, As, Cr, Hg) from different industrial hemp varieties stalks rapidly. [Method] The samples were beneficiated by microwave digestion, determination of Pb, Cd, As, Cr and Hg in different industrial hemp varieties stalks by ICP-MS. [Result] The five metal elements had good linear relationship in their respective ranges ($r \geq 0.998\ 6$), the average rate of recovery was 93.0%~103.0%. The content of heavy metals (Pb, Cd, As, Cr, Hg) in the four types of industrial hemp stalks all met the standards for wood-plastic composite materials. [Conclusion] This method is rapid, sensitive, good flexibility and stable operation, and can be used for determination of heavy metals from industrial hemp stalks.

Key words Industrial hemp; Heavy metals; ICP-MS; Content determination

工业大麻在中国又被称为汉麻,是指四氢大麻酚含量低于 0.3% 的大麻,从工业大麻中提取的大麻二酚具有镇痛作用,并且具有治疗癫痫、抗类风湿性关节炎、抗失眠等一系列生理活性功能^[1],因此近些年工业大麻的种植备受关注。随着工业大麻的大规模扩产,麻秆的量也随之增加,但由于其开发利用程度不高,大部分的麻秆最终还是通过焚烧或者回填的方式进行处理,这造成了极大的资源浪费,燃烧也导致了环境污染;现阶段工业大麻秆芯粉已经应用于军用作训鞋、头盔等产品中,高欣等^[2-4]也在尝试将工业大麻秆用作提炼吸水性树脂、制备木塑复合材料的原材料。

虽然工业大麻秆的纤维素含量和半纤维素含量足以应用于木塑复合材料,但工业大麻本身是一种生长快、生物量高、富集重金属能力强的物种^[5]。因此在使用每一批次的工业大麻秆为原材料之前对其重金属含量进行快速测定具有一定意义。在以往对工业大麻的检测方法中常采用火焰原子吸收分光光度法测定 Pb、Cd^[6];采用原子荧光法测定 As、Hg^[7];采用示波极谱法测定 Cr^[8];多种方法组合测定操作烦琐,电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法操作相对简便、灵敏度高、线性范围宽、抗干扰能力强,可以同时快速测定多种元素^[9]。该试验采用电感耦合等离子体质谱法,对 4 个不同品种工业大麻秆中的 Pb、Cd、As、Cr、Hg 5 种金属进行测定,为工业大麻秆作为木塑复合材料及其他用途的开发及利用提供参考和依据。

1 材料与方**1.1 材料与试剂** 龙麻 1 号工业大麻秆、龙麻 2 号工业大

麻秆(孙吴县永强汉麻种植专业合作社提供);云麻 1 号工业大麻秆、云麻 7 号工业大麻秆(云南华方工业大麻有限公司提供);Pb、Cd、As、Cr、Hg、Au 元素标准溶液,浓度为 1 000 $\mu\text{g/mL}$ (国药集团化学试剂有限公司);Bi、In、Ge 内标溶液,浓度为 10 mg/L (美国安捷伦公司); HNO_3 (优级纯,德国默克公司); H_2O_2 (优级纯,北京化学试剂研究所);水为超纯水。

1.2 仪器 NexION 300X 电感耦合等离子体质谱仪(美国 PE 公司);MARS-5 型微波消解仪(美国 CEM 公司);202A-0 电热恒温干燥箱(上虞星星仪器设备有限公司);ZN-04A 实验室杯式粉碎研磨机(北京兴时利和科技发展有限公司);Mettler MS204S 电子分析天平(德国梅特勒公司);移液枪 10~100 μL 、移液枪 100~1 000 μL 及枪头若干(北京大龙兴创实验仪器有限公司)。

1.3 方法**1.3.1 样品处理。**

1.3.1.1 材料预处理^[10-14]。将工业大麻秆韧皮部剥离后用超纯水洗净,放入电热恒温干燥箱中,80 $^{\circ}\text{C}$ 恒温干燥至麻秆体积略微变大后取出,将没有剥离干净的韧皮部刮干净后,将工业大麻秆放入粉碎机中粉碎,将粉碎后的工业大麻秆芯粉放入干燥箱中 80 $^{\circ}\text{C}$ 恒温干燥至重量不再发生变化后取出研磨,过 100 目筛后得到的麻秆粉样品,将麻秆粉放入恒温干燥箱中备用,待使用前再过 100 目筛。

1.3.1.2 样品前处理。取麻秆粉 0.5 g ,精密称定,置于聚四氟乙烯(PTFE)消解罐中,加入 HNO_3 5 mL 、 H_2O_2 2 mL 和 H_2O 1 mL ,采用微波消解处理样品。微波消解程序如表 1 所示。消解完成后,待消解液冷却至 60 $^{\circ}\text{C}$ 以下,取出消解罐,

作者简介 孟沛鑫(1992—),男,北京人,在读硕士,从事食品安全与加工研究。

收稿日期 2020-10-12

将消解液转入 50 mL 容量瓶中,加入 Au 元素标准溶液(1 μg/mL)200 μL 后用超纯水稀释定容至刻度,摇匀,待分析。

表 1 微波消解程序

Table 1 Microwave digestion procedure

步骤 Step	温度控制 Temperature control ℃	升温时间 Heating time min	恒温时间 Constant temperature time//min
1	120	5	5
2	150	5	10
3	190	5	20

1.3.2 标准溶液制备。

1.3.2.1 内标溶液。精密量取内标溶液及 Au 单元素标准溶液适量,经 5%硝酸溶液稀释制得每 1 mL 各含 1 μg 的混合溶液。

1.3.2.2 标准溶液。精密量取 Hg 单元素标准溶液适量,以 4 ng/mL Au 的 5%硝酸溶液稀释制成 Hg 浓度为 0.1 μg/mL 的贮备液,精密量取适量,稀释成 0、0.1、0.2、0.5、1.0、2.0 ng/mL,临用现配;精密量取 Pb、Cd、As、Cr 单元素标准溶液适量,以 5%硝酸溶液稀释制成每 1 mL 各含 Pb、Cd、As、Cr 500 ng 的贮备液,精密量取适量,制成 0、0.5、1.0、10.0、30.0、50.0 ng/mL 待用。

1.3.3 ICP-MS 工作参数。射频功率 1 550 W,等离子气体流量 15 L/min,辅助气体流量 0.2 L/min,载气流速 1.05 L/min,采集模式为跳峰,雾化室温度 2 ℃,重复次数 3 次,扫描次数 30 次。

2 结果与分析

2.1 方法学考察

2.1.1 线性关系考察。测定各个元素标准系列溶液,以元素质量浓度为横坐标(X , μg/L)、各元素的响应值与内标响应值的比为纵坐标(Y)绘制标准曲线,进行线性回归,得到 5 种重金属的回归方程,结果表明(表 2),各元素在其相应质量浓度内线性关系良好($r\geq0.998\ 6$)。

表 2 5 种重金属元素的回归方程、线性范围及相关系数

Table 2 Regression equations, linear ranges and correlation coefficients of 5 heavy metal elements

元素 Element	回归方程 Regression equations	r	线性范围 Linear ranges//μg/L
Pb	$Y=0.018\ 6X+0.003\ 6$	0.999 8	0~50
As	$Y=0.010\ 3X+0.000\ 265\ 3$	0.999 9	0~50
Cr	$Y=0.103\ 1X+0.002\ 46$	0.999 6	0~50
Cd	$Y=0.003\ 6X+0.000\ 145\ 2$	0.999 7	0~50
Hg	$Y=0.006\ 5X+0.000\ 032\ 6$	0.998 6	0~2

2.1.2 检出限与定量限。按照“1.3.2”项所述的标准溶液制备方法制备试剂作为空白溶液,重复测定 10 次,以各目标元素的响应值与对应内标响应值的比值代入回归方程中,上机后仪器自动计算含量,其标准偏差 3 倍所对应的质量浓度为检出限,其标准偏差 10 倍所对应的质量浓度为定量限,并按“1.3.2”中标准溶液制备时的比例折算得出样品含量,结

果见表 3。由表 3 可知,该试验的检出限和定量限均满足《食品安全国家标准 食品接触材料及制品 砷、镉、铬、铅的测定》(GB 31604.49—2016)中的相关要求,可以作为判断工业大麻籽是否能应用于食品包装材料的检测方法。

表 3 5 种金属元素的检出限与定量限

Table 3 Detection limit and limit of quantitation of five heavy metal elements

元素 Element	检出限 Detection limit	定量限 Limit of quantitation
Pb	0.001	0.004
As	0.002	0.005
Cr	0.005	0.019
Cd	0.003	0.011
Hg	0.000 2	0.000 7

2.1.3 加标回收率试验。选取云麻 7 号工业大麻籽芯粉样品液进行加标回收试验,分别加入不同质量浓度的上述 5 种元素标准溶液,按试验方法重复测定 10 次,结果见表 4。从表 4 可以看出,各元素的加标回收率为 93.0%~103.0%, $RSD\leq3.7\%$,验证了该方法具有良好的准确性。

表 4 加标回收率试验结果

Table 4 Result of standard addition recovery experiment

元素 Element	加标值 Standard addition value//μg/L	测定值 Measured value μg/L	回收率 Recovery rate//%	RSD %
Pb	10.00	10.30	103.0	1.1
As	50.00	51.15	102.3	1.8
Cr	50.00	48.51	97.0	1.5
Cd	10.00	9.72	97.2	2.2
Hg	1.00	0.93	93.0	3.7

2.2 样品的测定 根据样品的测定结果(表 5),参考 GB/T 24508—2009 中对木塑地板有害物质的限量标准,上述 4 个品种的麻籽粉中 Pb、Cr、Cd、Hg 4 种元素含量均远远小于限量标准,As 虽然未在该标准内明确说明限量标准,但参考 GB 2762—2012 中对稻米中无机砷的限量指标(2 mg/kg),该 4 种工业大麻籽的砷含量小于该值,说明砷含量也在合理范围之内,可以作为木塑复合材料的填充物使用。

表 5 样品的测定结果

Table 5 Determination result of samples

序号 No.	品种 Variety	Pb	As	Cr	Cd	Hg
1	龙麻 1 号	0.496	0.125	0.047	0.027	—
2	龙麻 2 号	0.528	0.162	0.032	0.032	—
3	云麻 1 号	0.313	0.146	0.028	0.018	—
4	云麻 7 号	0.284	0.151	<LOQ	0.016	—

3 讨论

由于工业大麻籽的籽芯与韧皮部连接过于紧密,普通的剥麻方法很容易在籽部遗留很多韧皮部,干扰试验结果,籽芯内中空部又容易出现昆虫、虫卵等物质,也会对试验结果产生影响,因此该预处理方法先将采收后的工业大麻籽进行清洗,将中空部的其他杂质排除,再进行烘干,利用木质烘干

产生开裂的效果待麻秆略微膨胀,表皮有一定外翘时进行去除韧皮部的操作,这样能有效去除韧皮部,防止对试验产生干扰。完成去除韧皮部后再进行烘干至重量不再发生变化、体积不再变大。研磨过筛后继续放入烘箱备用,防止麻秆粉在常态下吸收水分干扰试验。

在品种的选择上选择了现今产量较高的 4 种工业大麻品种,试验结果覆盖面相对足够,并且在选择麻秆的位置也有所考量,选取的位置均为距根部 1 m 处区域,有效地防止了根部和茎部连接处对试验的干扰。

4 结论

该试验利用 ICP-MS 灵敏度高、线性范围宽、分析速度快、操作相对简便的优势测定工业大麻秆芯粉中 5 种重金属含量。工业大麻为一种生物量快、富集性强的物种,因此种植工业大麻也会作为土壤修复的一种手段,这也就导致了可能会有用于土壤修复的工业大麻被滥用的情况,这样在使用前对每批次工业大麻秆的重金属进行测定就很重要。使用该方法可为工业大麻秆芯粉的质量控制提供参考依据。

参考文献

- [1] 李臻,王雁,KWAN PATRICK. 大麻二酚在癫痫治疗中的研究进展[J]. 中华神经科杂志,2019,52(7):586-591.
- [2] 高欣,陈克利,张恒,等. 工业大麻秆芯纤维素吸水树脂快速合成及性能研究[J]. 昆明理工大学学报(自然科学版),2014,39(5):96-100.
- [3] 周海涛,刘浩,么杨,等. 藜麦在张家口地区试种的表现与评价[J]. 植物遗传资源学报,2014,15(1):222-227.
- [4] 王艳青,李勇军,李春花,等. 藜麦主要农艺性状与单株产量的相关和通径分析[J]. 作物杂志,2019(6):156-161.
- [5] 董艳辉,王育川,温鑫,等. 藜麦育种技术研究进展[J]. 中国种业,2020(1):8-13.
- [6] 梅丽,郭自军,王立臣,等. 15 份藜麦资源在北京地区的生态适应性评价[J]. 中国农业大学学报,2019,24(9):27-36.
- [7] 李信恺,王建丽,尚晨,等. 不同藜麦材料在哈尔滨地区的适应性研究[J]. 草业学报,2019,28(9):202-208.
- [8] 石振兴,杨修仕,么杨,等. 60 份国内外藜麦材料子粒的品质性状分析[J]. 植物遗传资源学报,2017,18(1):88-93.
- [9] VEGA-GÁLVEZ A, MIRANDA M, VERGARA J, et al. Nutrition facts and functional potential of quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.), an ancient Andean grain: A review[J]. Journal of the science of food and agriculture, 2010, 90(15):2541-2547.
- [10] RUALES J, NAIR B M. Nutritional quality of the protein in quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) seeds[J]. Plant foods for human nutrition, 1992, 42(1):1-11.
- [11] WRIGHT K H, PIKE O A, FAIRBANKS D J, et al. Composition of *Atriplex hortensis*, sweet and bitter *Chenopodium quinoa* seeds[J]. Journal of food science, 2002, 67(4):1383-1385.
- [12] 严衍禄,赵龙莲,李军会,等. 现代近红外光谱分析的信息处理技术[J]. 光谱学与光谱分析,2000,20(6):777-780.
- [13] 严衍禄,陈斌,朱大洲,等. 近红外光谱分析的原理、技术与应用[M]. 北京:中国轻工业出版社,2013:1-6.
- [14] 严衍禄. 近红外光谱分析基础与应用[M]. 北京:中国轻工业出版社,2005:1-20.

- 108.
- [3] 张建新. 汉麻秆芯超细粉体抗老化与微孔物理交联作用[C]//中国工程院化工、冶金与材料工学部第七届学术会议论文集. 北京:中国工程院,2009.
- [4] 李晓平,陈冲. 工业大麻秆的显微构造和纤维形态研究[J]. 纤维素科学与技术,2010,18(3):28-33,38.
- [5] 许艳萍,吕品,张庆澄,等. 不同工业大麻品种对田间 5 种重金属吸收积累特性的比较[J]. 农业资源与环境学报,2020,37(1):106-114.
- [6] 陈炜彬,黄俊生,池泳浩,等. 火焰原子吸收法测定植物叶片中 Pb、Cd、Cu、Zn 含量[J]. 广东微量元素科学,2004,11(7):48-51.
- [7] 赵世恒,王连春,陈健,等. 微波消解-原子荧光法测定樱桃样品中 Hg、As 污染[J]. 现代农业,2020(5):9-10.
- [8] 魏艳. 讨论以 4.00 ug 为标准用极谱法测量液体样中镉含量的适应性[J]. 甘肃冶金,2019,41(5):66-69.
- [9] THOMAS R J. Review of ICP-MS interferences [M]//THOMAS R J. Measuring heavy metal contaminants in cannabis and hemp. Boca Raton: CRC Press,2020.
- [10] 王杰. 汉麻秆芯粉生物质橡胶复合材料的制备及结构与性能的研究[D]. 北京:北京化工大学,2011.
- [11] LI X P, WANG S Q, DU G B, et al. Variation in physical and mechanical properties of hemp stalk fibers along height of stem[J]. Industrial crops & products, 2013, 42:344-348.
- [12] VÄISÄNEN T, KILPELÄINEN P, KITUNEN V, et al. Effect of steam treatment on the chemical composition of hemp (*Cannabis sativa* L.) and identification of the extracted carbohydrates and other compounds[J]. Industrial crops and products, 2019, 131:224-233.
- [13] 周杨,李显旺,沈成,等. 工业大麻茎秆力学模型的试验分析[J]. 农业工程学报,2016,32(9):22-29.
- [14] 王春红,王利剑,左恒峰,等. 汽车用汉麻秆粉/聚乳酸复合材料的制备、成型工艺及性能[J]. 汽车安全与节能学报,2019,10(4):511-517.
- [15] 于翠红,樊翠芹,张丽,等. 玉米子粒粗蛋白近红外模型的建立[J]. 河北农业科学,2019,23(6):101-105.
- [16] 李建国,薛晓梦,张照华,等. 单粒花生主要脂肪酸含量近红外预测模型的建立及其应用[J]. 作物学报,2019,45(12):1891-1898.
- [17] 王翠秀,曹见飞,顾振飞,等. 基于近红外光谱大豆蛋白质、脂肪快速无损检测模型的优化构建[J]. 大豆科学,2019,38(6):968-976.
- [18] 田翔,刘思辰,王海岗,等. 近红外漫反射光谱法快速检测谷子蛋白质和淀粉含量[J]. 食品科学,2017,38(16):140-144.
- [19] 曹晓宁,田翔,赵小娟,等. 基于近红外光谱法的藜麦脂肪含量快速检测[J]. 湖北农业科学,2016,55(18):4796-4798.
- [20] 曹晓宁,田翔,王君杰,等. 基于近红外光谱法快速检测藜麦纤维含量[J]. 安徽农业科学,2016,44(15):17-19.
- [21] 曹晓宁,田翔,赵小娟,等. 基于近红外光谱法快速检测藜麦淀粉含量[J]. 江苏农业科学,2017,45(4):147-149.
- [22] 石振兴,朱莹莹,杨修仕,等. 藜麦粉末中主要营养成分近红外预测模型的建立及验证[J]. 粮食与油脂,2017,30(12):55-57.
- [23] 胡超,白史旦,张玉,等. 近红外光谱技术(NIRS)及其在牧草品质检测中的应用[J]. 草业与畜牧,2013(4):40-46.
- [24] 蒋焕煜,谢丽娟,彭永石,等. 温度对叶片近红外光谱的影响[J]. 光谱学与光谱分析,2008,28(7):1510-1513.
- [25] 王京宇,郑家丰. 水分含量对近红外测定蛋白质结果的影响[J]. 粮食与饲料工业,2001(10):48-49.
- [26] 赵丽丽,赵龙莲,李军会,等. 傅里叶变换近红外光谱仪扫描条件对数学模型预测精度的影响[J]. 光谱学与光谱分析,2004,24(1):41-44.
- [27] 胡新中,魏益民,张国权,等. 近红外谷物品质分析仪工作稳定性研究[J]. 粮食与饲料工业,2001(6):46-47.
- [28] 刘建学,吴守一,方如明. 大米直链淀粉含量的近红外光谱分析[J]. 农业工程学报,2000,16(3):94-96.
- [29] 于海燕,应义斌,刘燕德. 农产品品质近红外光谱分析结果影响因素研究综述[J]. 农业工程学报,2005,21(11):160-163.

(上接第 176 页)