

石墨炉原子吸收法测定野菜中的铜和铅

蔡慧敏, 梁颖博, 闫世艳, 张园园, 齐 婷, 魏朝俊*

(北京农学院, 北京 102206)

摘要: **目的** 为探讨北京地区野菜中重金属的富集特征及人群潜在健康风险。**方法** 选取苦菜和蒲公英为研究对象, 采集北京六区县交通道路两旁、山林、农田、公园区域内野菜样品, 采用石墨炉原子吸收法测定野菜中 Cu、Pb 元素含量, 并运用目标危害系数(the target hazard quotient, THQ)方法评价人群摄食野菜导致的健康风险。**结果** 六个区县交通道路两旁区域苦菜中铜元素含量在 3.90~14.83 mg/kg 之间、铅元素含量在 0.23~1.82 mg/kg 之间, 蒲公英中铜元素含量在 4.26~14.54 mg/kg 之间、铅元素含量在 0.17~0.61 mg/kg 之间; 六个区县田地、山上、公园区域苦菜中铜元素含量在 3.34~10.40 mg/kg 之间、铅元素含量在 0.06~0.29 mg/kg 之间, 蒲公英中铜元素含量在 2.91~6.16 mg/kg 之间、铅元素含量在 0.09~0.25 mg/kg 之间。**结论** 交通道路两旁平均 10 m 区域内野菜中铜和铅元素含量明显高于其他采样区域, 多金属复合健康风险评估结果表明, 食用非人工种植的北京地区野菜, 对人群存在明显的健康风险, 野菜引发人群(尤其是儿童)重金属健康风险值得关注, 预防食品安全问题发生。

关键词: 蒲公英; 苦菜; 重金属; 健康风险

Determination of copper and lead in wild herbs by graphite furnace atomic absorption spectrometry

CAI Hui-Min, LIANG Ying-Bo, YAN Shi-Yan, ZHANG Yuan-Yuan, QI Ting, WEI Chao-Jun*

(Beijing University of Agriculture, Beijing 102206, China)

ABSTRACT: Objective To discussion enrichment characteristics and population potential health risks of heavy metals in the wild herbs in Beijing area. **Methods** The wild herbs of *chinensis* (*Taraxacum mongolicum* Hand.Mazz.) and *dandelion* (*Ixeris cass*) were collected from beside the traffic road area, mountain area, farmland area, park area in six counties of Beijing area and the concentrations of Cu and Pb were detected in them by graphite furnace atomic absorption spectrometry. Meanwhile, the possible health risks to residents caused by the heavy metals through consumption of the above wild herbs were evaluated based on target hazard quotient (THQ). **Results** The content of Cu was 3.90~14.83 mg/kg and that of Pb was 0.23~1.82 mg/kg in *chinensis*, and the content of Cu was 4.26~14.54 mg/kg, and that of Pb was 0.17~0.61 mg/kg in *dandelion* of beside the road area in six counties of Beijing area. The content of Cu was 3.34~10.40 mg/kg, that of Pb was 0.06~0.29 mg/kg in *chinensis* and the content of Cu was 2.91~6.16mg/kg, and that of Pb was 0.09~0.25 mg/kg in *dandelion* of mountain area, farmland area, park area in six counties of Beijing area. **Conclusion** The concentration

基金项目: 市级本科生物研究训练项目; 北京农学院实践教学质量提升项目(5046516203)

Fund: Undergraduate Research & Training Program of Beijing Municipal Commission of Education; Practice Teaching Quality Enhancement Program of Beijing University of Agriculture(5046516203)

*通讯作者: 魏朝俊, 实验师, 主要研究方向为食品安全。E-mail: chaojunwei@sina.com

*Corresponding author: WEI Chao-Jun, Technician, Beijing University of Agriculture, No. 7, Huilongguan, Changping District, Beijing 102206, China. E-mail: chaojunwei@sina.com

of Cu and Pb in wild herbs which come from 10-m area of both sides of the traffic road were significantly higher than that of other area. Multi-metal composite health risk assessment results showed that it was an obvious health risk to people who ate non-artificial cultivated wild herbs. It suggested that more attention should be paid on the potential added threat of heavy metal to the health of rural inhabitants (especially children) who might eat wild herbs in area of Beijing.

KEY WORDS: *Taraxacum mongolicum* Hand.Mazz; *Ixeris cass*; heavy metal; health risk

1 引言

人们膳食结构和消费理念的变化,使得富含营养、具有食疗保健功能的野菜愈来愈受欢迎。野菜是自然生长未经人工种植的野生食用蔬菜,通常具有一定的药用价值。如蒲公英(*Taraxacum mongolicum* Hand.Mazz.)具有清热解毒,消肿散结,利尿通淋的功效^[1,2],苦苣菜(*Ixeris cass*)具有清热解毒、凉血消肿、镇痛抗炎的作用^[3,4]。除了特殊的药用价值,野菜营养成分也十分丰富^[5],研究表明其富含氨基酸及蛋白质、脂肪、糖类、维生素和人体所需矿质等营养成分^[6-11]。野菜独特的特性,符合了人们追求健康的需求,成了餐桌上的菜品,生长于山林、道边树丛、田地、公园、居住区绿地等的野菜成为野菜采摘区域。

然而存在于土壤(Soil)、大气(Air)和水(Water)等自然环境中的重金属会通过食物链富集被人体吸收,有可能造成中毒,引发疾病,危害人体健康^[12,13],野菜由于受到自然生长环境的负面影响,表现出重金属积累。根据《中华人民共和国农产品安全质量无公害蔬菜安全要求》中重金属的限量标准,吴晓红等^[14]采用石墨炉原子吸收法对南京地区野菜中的铅和镉含量进行测定,发现城区野菜中铅、镉含量大都高于最高限量;孙晓慧等^[15]采用石墨炉原子吸收法和原子荧光分光光度法对黔产灰菜、水芹、豆瓣菜、剪刀菜和马齿苋等 5 种野菜中重金属含量进行测定,发现灰菜和水芹的镉含量超标,马齿苋中铅、镉含量均超标。可见,社会进步的同时,人类活动对自然环境造成了严重污染,使得被认为是天然绿色食品的野菜在食用时的食品安全问题值得关注。有研究认为北京地区铜、铅、锌和镉重金属污染主要受人类活动的影响^[16]。

作为痕量分析技术,石墨炉原子吸收法原子化效率高,在性能上比其他方法好,被广泛应用于不同样品基质中的重金属含量分析。本实验以北京地区不同区域野菜为研究对象,湿法消解后,在优化的仪器

条件下采用石墨炉原子吸收法测定其铜和铅含量,旨在为北京地区野菜食用安全性提供健康风险评估。

2 材料与方法

2.1 仪器

TAS-990 原子吸收分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司),配备 GF-990 石墨炉电源和 CW-1Y 自动控温冷却循环水装置(北京普析通用仪器有限责任公司),铜、铅元素空心阴极灯(北京曙光电子光源仪器有限公司),横向平台石墨管(北京普析通用仪器有限责任公司),AAWin v2.1 操作软件(北京普析通用仪器有限责任公司),高纯氩气(压力 0.5 MPa),10 μ L 移液枪(德国 Eppendorf)。

SX-4-10 型箱式电阻炉及控制箱(天津泰斯特仪器有限公司),DB-3 不锈钢电热板(金坛市富华仪器有限公司),101-0AB 型电热鼓风干燥箱(天津泰斯特仪器有限公司)。

所用坩埚在电阻炉中 250 $^{\circ}$ C 空烧 4 h,升温至 550 $^{\circ}$ C 空烧 2 h,600 $^{\circ}$ C 空烧 1 h,冷却后继续上述过程一次,冷却后放入干燥器中待用。

所有玻璃器皿(容量瓶,量筒,吸量管等)清洗后用稀硝酸浸泡过夜,去离子水冲洗干净后,在鼓风干燥箱中烘干待用。

2.2 试剂

成分分析标准物质(GBW10014,GSB-5,地球物理地球化学勘查研究所);硝酸(优级纯,国药集团化学试剂有限公司);铜标液(GSB05-1117-2000)、铅标液(GSB07-1282-2000)均为 500 μ g/mL(环境保护部标准样品研究所);超纯水,其电阻率为 18.2M Ω ·cm@25 $^{\circ}$ C。

2.3 仪器工作参数

原子吸收分光光度计工作条件见表 1,石墨炉升温程序见表 2。

表 1 原子吸收分光光度计工作条件
Table 1 Determination conditions of atomic absorption spectrometry

元素	波长(nm)	灯电流(mA)	负高压(V)	光谱带宽(nm)	进样量(μL)
Cu	324.7	3.0	288.00	0.4	10.0
Pb	283.3	2.0	361.00	0.4	10.0

表 2 石墨炉升温程序
Table 2 Temperature program of graphite furnace

阶段	Cu		Pb		
	温度()	时间(s)	温度()	时间(s)	
1	干燥	100	20	90	15
				120	15
2	灰化	900	15	450	10
3	原子化	1900	3	1700	2
4	清洗	2000	2	1800	2

2.4 样品处理

蒲公英和苦苣菜鲜样采集后用去离子水冲洗干净(除去野菜表面物质), 60 °C 鼓风干燥箱中烘 30 min 左右至干(野菜表面水分烘干), 取可食用部分切碎并混合均匀。称取 1.0000 g 混合后试样, 置于瓷坩埚中, 移入电阻炉中 550 °C 灰化 1 h, 冷却后加入 5 mL 硝酸, 电热板上加热并小心搅拌至干, 移入电阻炉 550 °C 继续灰化 1 h, 冷却后加入 2 mL 硝酸小火加热至残渣中无碳粒, 以 1 mL 稀硝酸(1:5)溶解 3 次, 分别过滤至 10 mL 容量瓶中, 超纯水稀释至刻度。吸取所得 1 mL 溶液, 定容至 10 mL, 吸取 5 mL 过 0.22 μm 滤膜, 每个样品三次平行。按同一方法做试剂空白试验和质量控制实验, 三次平行。

在 2.3 的工作条件下, 制作各元素的标准曲线, 根据标准曲线对各个试样进行测定。每个试样重复测定 5 次。

3 结果与分析

3.1 标准工作曲线

分别吸取 1 mL 铜、铅标液于 100 mL 容量瓶中, 用 0.5% 硝酸定容至刻度, 然后逐级稀释成浓度为 0、50.0、100.0、150.0、200.0 ng/mL 的铜标准工作液和浓度为 0、20.0、40.0、80.0、100.0 ng/mL 的铅标准工作液, 分别进行测定。以浓度(c)为横坐标、吸光度(A)为纵坐标绘制铜、铅标准曲线, 确定其线性回归方

程和相关系数(r), 结果显示(图 1)铜、铅待测元素吸光度与浓度呈现良好的线性关系。其中 $A_{Cu}=0.0064c+0.0852$, $r=0.9981$; $A_{Pb}=0.0043c-0.0032$, $r=0.9996$ 。

3.2 精密度与回收率实验

考察实验方法的准确性, 进行质量控制实验, 按实验方法对成分分析标准物进行分析测定($n=3$), 同时做试剂空白实验。结果表明: 成分分析标准物中铜元素含量(标准值为 2.7 ± 0.2 mg/kg)为 2.76 mg/kg, RSD 为 2.15%; 成分分析标准物中铅元素含量(标准值为 0.19 ± 0.03 mg/kg)为 0.21 mg/kg, RSD 为 1.89%。实验方法准确度符合要求。

考察实验方法的可靠性, 采用标样加入法进行加标回收实验。准确称取成分分析标准物 1.0000 g, 定量加入铜、铅标准溶液, 按试验方法进行后测定, 同时做试剂空白试验, 重复三次, 计算回收率和相对标准偏差。结果表明: 铜元素回收率在 97.2%~99.5% 之间, RSD 为 2.51%; 铅元素回收率在 99.1~102.5% 之间, RSD 为 3.24%。试验方法可靠。

3.3 实验测定结果

考虑道路两侧土壤和农作物重金属污染突出性、北京土地利用类型和农业结构类型以及人们采食野菜特点, 以苦苣菜和蒲公英两种野菜作为研究对象, 采集昌平、海淀、通州、顺义、房山、延庆六个区县交通道路两旁平均 10 m 区域范围内野菜, 同时采集昌

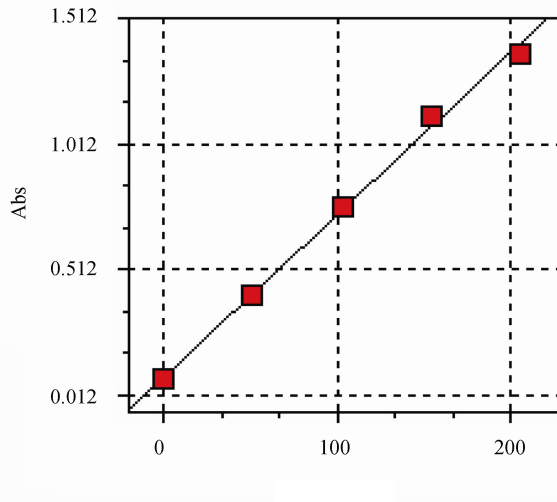


图 1-1 铜标准曲线

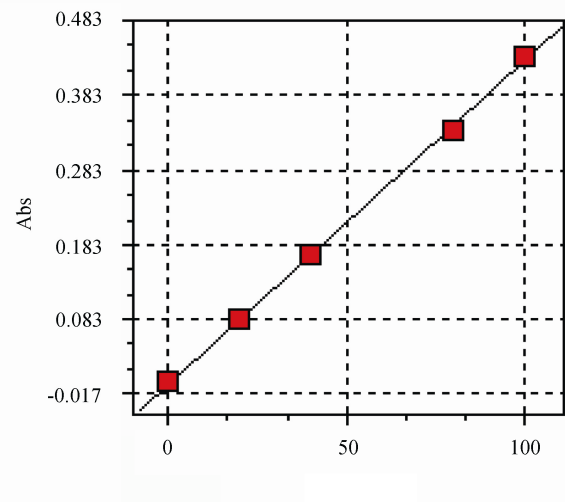


图 1-2 铅标准曲线

Fig. 1 Standard curve of copper and lead

平田区域、海淀山林区域、通州农田区域、顺义公园区域、房山公园区域、延庆公园区域内野菜, 每个区域选择 20 个样品点作为代表样品, 每个样品点采集五份足量苦菜和蒲公英。样品采集时间为 2013 年 4 月。

每份样品按样品处理方法和仪器工作条件进行分析测试, 重复三次计算所得平均值作为每份样品铜、铅元素含量, 每个样品点五份样品的平均值作为每个采样点铜、铅元素含量, 剔除每个采样点可疑铜、铅元素含量值, 六个区县不同样品采集区域铜、铅元素含量范围见表 3。

结果表明^[17,18], 很多野菜比普通蔬菜更容易富集重金属元素, 而重金属在人体中累积到一定程度就会引起中毒, 对健康造成很大损害。从表 3 可以看出, 六个区县道路两旁区域苦菜中铜元素含量在 3.90~14.83 mg/kg 之间、铅元素含量在 0.23~1.82 mg/kg 之间, 蒲公英中铜元素含量在 4.26~14.54 mg/kg 之间、铅元素含量在 0.17~0.61 mg/kg 之间; 六个区县田地、山上、公园区域苦菜中铜元素含量在 3.34~10.40 mg/kg 之间、铅元素含量在 0.06~0.29 mg/kg 之间, 蒲公英中铜元素含量在 2.91~6.16 mg/kg 之间、铅元素含量在 0.09~0.25 mg/kg 之间。可见, 交通道路两旁平均 10 m 区域内野菜中铜和铅元素含量明显高于其他采样区域。

美国 EPA 于 2000 年建立一种人群健康风险评价

方法, 通过参数取值计算目标危害系数(the target hazard quotient, THQ), 可同时对单重金属健康风险和多种金属复合健康风险进行评价, 若该值小于 1, 说明人群没有明显健康风险, 反之则存在健康风险。计算公式如下, 参数含义及取值见表 4

$$\text{单一重金属风险: THQ} = \frac{E_F * E_D * F_{IR} * C}{1000 * R_F * W_{AB} * T_A}$$

$$\text{多种重金属复合风险: TTHQ} = \text{THQ}_{(\text{单一金属})}$$

基于该计算方法和参考国内文献取值, 依据样品分析结果, 北京地区交通道路两旁平均 10m 区域内野菜中单一铜金属对成人的 THQ 为 0.526~2.000、对儿童的 THQ 为 0.690~2.624, 单一铅金属对成人的 THQ 为 0.229~2.453、对儿童的 THQ 为 0.301~3.221; 北京地区山林、田地、公园区域野菜中单一铜金属对成人的 THQ 为 0.392~1.402、对儿童的 THQ 为 0.515~1.857, 单一铅金属对成人的 THQ 为 0.081~0.392、对儿童的 THQ 为 0.106~0.512。北京地区交通道路两旁平均 10 m 区域内野菜中铜铅复合重金属对成人的 THQ 为 0.755~4.453、对儿童的 THQ 为 0.991~5.845; 北京地区山林、田地、公园区域野菜中铜铅复合金属对成人的 THQ 为 0.473~1.794、对儿童的 THQ 为 0.621~2.369。由此可见, 食用非人工种植的北京地区野菜, 对人群存在明显的健康风险, 儿童更易导致重金属健康风险。

表 3 样品分析结果
Table 3 Analytical results of samples

样品采集区域	苦菜		蒲公英		
	铜含量(mg/kg)	铅含量(mg/kg)	铜含量(mg/kg)	铅含量(mg/kg)	
昌平	路边*	8.86~13.20	0.91~1.82	4.11~6.44	0.40~0.58
	田地	6.85~10.40	0.20~0.29	3.34~3.70	0.10~0.15
海淀	路边	12.25~14.83	0.37~0.66	11.92~14.54	0.44~0.61
	山上	4.25~5.68	0.13~0.18	3.53~6.16	0.17~0.25
通州	路边	3.90~5.95	0.34~0.47	4.80~6.64	0.23~0.37
	田地	4.03~5.06	0.10~0.15	3.99~5.04	0.07~0.11
顺义	路边	5.96~9.15	0.49~0.58	4.79~8.09	0.22~0.30
	公园	3.36~5.38	0.06~0.09	2.91~4.84	0.09~0.13
房山	路边	5.04~5.89	0.38~0.44	5.33~7.52	0.29~0.35
	公园	3.41~5.46	0.11~0.25	3.18~5.57	0.11~0.25
延庆	路边	4.60~7.02	0.23~0.45	4.26~8.54	0.17~0.26
	公园	3.34~4.02	0.13~0.15	3.95~4.46	0.13~0.20

*表中路边指交通道路两旁平均 10 m 区域

表 4 健康风险评估参数取值
Table 4 The parameters used in the calculation of heavy metals THQ

参数缩写	参数含义	单位	取值
E_F	暴露频率	d/a	365
E_D	暴露区间	a	70
F_{IR}	野菜摄入量	g/d	301.4/成人; 231.5/儿童
R_{FD}	参考剂量	Mg/(kg.d)	$R_{FD}(Cu)=0.04$; $R_{FD}(Pb)=0.004$
W_{AB}	平均体重	Kg	55.9/成人; 32.7/儿童
T_A	非致癌性平均暴露时间	d	25550
C	野菜重金属含量	mg/kg	见表 3

4 结 论

交通道路两旁平均 10 m 区域内野菜中铜和铅元素含量明显高于其他采样区域, 说明交通道路两旁平均 10 m 区域内野菜中铜和铅重金属污染相对严重。多金属复合健康风险评估结果表明, 食用非人工种植的北京地区野菜, 对人群存在明显的健康风险, 野菜引发人群(尤其是儿童)重金属健康风险值得关注, 预防食品安全问题发生。

参考文献

- [1] 林云, 江林, 蒋健, 等. 蒲公英的药理作用研究进展[J]. 中国现代中药, 2011, 13(8): 42-47.
- [2] 于立恒. 蒲公英药理作用研究进展[J]. 实用中医药杂志, 2012, 28(7): 617-620.
- [3] 刘胜民, 谢卫东, 孟凡君. 苦苣菜属植物化学成分及药理活性研究进展[J]. 时珍国医国药, 2010, 21(4): 975-977.
- [4] 崔潇, 杨一, 孙超. 苦苣菜属植物药用及营养价值[J]. 生物技术, 2010, 21(4): 975-977.

- 术世界, 2012, 4: 35–36.
- Cui X, Yang Y, Sun C. Medicinal and nutritional value of *Ixeris* Cass[J]. *Biotech World*, 2012, 4: 35–36.
- [5] 于新, 李小华. 野菜的加工、食用与药用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- Yu X, Li XH. Processing, edible and medicinal of wild vegetables[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010.
- [6] Parvathi S, Kumar VJF. Studies on chemical composition and utilization of the wild edible vegetable *athalakkai*(*Momordica tuberosa*) [J]. *Plant Foods Human Nutr*, 2002, 57: 215–222.
- [7] 李秀锦, 郭红艳, 仲飞. 食用野菜与蔬菜某些营养成分的分析和比较[J]. *食品工业科技*, 2004, 5(7): 123–124.
- Li XJ, Guo HY, Zhong F. Comparative analysis about some nutritional compositions of common edible wild and cultivated vegetables[J]. *Sci Technol Food Ind*, 2004, 25(7): 123–124.
- [8] 孙晓慧, 廖莉玲. 黔产 8 种野菜主要营养成分比较分析[J]. *安徽农业科学*, 2011, 39(2): 751–752, 755.
- Sun XH, Liao LL. Comparative analysis of nutritional compositions of eight kinds of wild vegetables in Guizhou[J]. *J Anhui Agri Sci*, 2011, 39(2): 751–752, 755.
- [9] 孙长霞, 张美婷. 微波消解试样-火焰原子吸收光谱法测定野菜和蔬菜中微量元素[J]. *理化检验(化学分册)*, 2011, 47(3): 363–364.
- Sun CX, Zhang MT. Determination of trace elements in wild and vegetables by microwave digestion-flame atomic absorption spectrometry[J]. *Phys Testing Chem Anal Part B: Chem Anal*, 2011, 47(3): 363–364.
- [10] 徐伟君, 张九东, 陶贵荣, 等. 秦岭产 9 种野菜中矿质元素含量的比较[J]. *植物资源与环境学报*, 2012, 21(3): 116–117, 120.
- Xu WJ, Zhang JD, Tao GR, *et al.* Comparison of mineral element content in nine wild vegetables from Qinling Mountains[J]. *J Plant Resource Environ*, 2012, 21(3): 116–117, 120.
- [11] 冯俊霞, 戚秀菊, 郇海丽. 4 种药食兼用野菜的微量元素含量分析[J]. *微量元素与健康研究*, 2009, 26(1): 38–39.
- Feng JX, Qi XL, Yun HL. Analysis on trace elements in four kind wild vegetables[J]. *Studies Trace Elements Health*, 2009, 26(1): 38–39.
- [12] Zeng XB, Li LF, Mei XR. Heavy metal content in chinses vegetable plantation land soils and related source analysis[J]. *Agric Sci China*, 2008, 7(9): 1115–1126.
- [13] Liu WX, Li WX, Li SR, *et al.* Heavy metal accumulation of edible vegetables cultivated in agricultural soil in the suburb of Zhengzhou city, People's Republic of China[J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 2006, 76: 163–170.
- [14] 吴晓红, 马美华, 杨爱萍, 等. 南京地区野菜中铅和镉含量测定分析[J]. *江苏农业科学*, 2012, 40(9): 274–275.
- Wu XH, Ma MH, Yang AP, *et al.* Measurement and analysis of lead and cadmium content of wild in Nanjing area[J]. *Jiangsu Agric Sci*, 2012, 40(9): 274–275.
- [15] 孙晓慧, 宫江宁, 廖莉玲. 黔产 5 种野菜中重金属含量的测定[J]. *贵州师范大学学报(自然科学版)*, 2011, 29(2): 36–38.
- Sun XH, Gong JN, Liao LL. Determination of heavy mental in five wild vegetables in Guizhou[J]. *J Guizhou normal Univ (Nat Sci)*, 2011, 29(2): 36–38.
- [16] Zheng YM, Chen TB, He JZ. Multivariate geostatistical analysis of heavy metals in topsoils from Beijing, China[J]. *J Soils Sediments*, 2008, 8(1): 51–58.
- [17] 杨暹, 郭巨先. 华南主要野生蔬菜的基本营养成分及营养价值评价[J]. *食品科学*, 2002, 23(11): 121–125.
- Yang X, Guo JX. Analyze the nutritive compositions and assess nutritional value of main wild vegetables in south china[J]. *Food Sci*, 2002, 23(11): 121–125.
- [18] 姚全胜, 雷新涛, 罗文扬, 等. 8 种野生蔬菜对重金属元素的富集能力[J]. *中国蔬菜*, 2006, 3: 20–21.
- Yao QS, Lei XT, Luo WY, *et al.* Enrichment capacity of heavy metals about eight wild vegetables[J]. *China Vegetables*, 2006, 3: 20–21.

(责任编辑: 邓伟)

作者简介



蔡慧敏, 硕士研究生, 主要研究方向为食品安全。
E-mail: 874584994@qq.com



魏朝俊, 实验师, 主要研究方向为仪器分析及农产品安全检测技术。
E-mail: chaojunwei@sina.com