

电感耦合等离子体质谱法同时测定大枣中7种重金属及有害元素及健康风险评估

牛延菲^{1,2}, 张晓南², 徐怡², 曹红云², 吴春华^{1*}

(1. 西南林业大学化学与工程学院, 昆明 650224; 2. 云南省药物研究所, 昆明 650111)

摘要: 目的 建立电感耦合等离子体质谱法测定大枣中7种重金属及有害元素含量的方法并开展健康风险评估。**方法** 采用微波消解法进行样品前处理、电感耦合等离子体质谱法测定。健康风险评估模型计算风险评估模型(target hazard quotients, THQ)。**结果** 各元素在相应范围内线性良好($r > 0.999$), 仪器精密度良好(RSD < 5%, $n=6$), 各元素加样回收率为83.93%~104.95%。3个产地不同批次大枣中铜(Cu)、砷(As)、镉(Cd)、汞(Hg)、铅(Pb)重金属及有害元素含量较低, 低于《中华人民共和国药典》2020年版中指导值; 以THQ作为风险评估指标时, 大枣所含重金属含量对人体健康无风险。**结论** ICP-MS法灵敏、准确, 可用于红枣中7种重金属含量的测定。**关键词:** 大枣; 重金属; 微波消解; 电感耦合等离子体质谱法; 健康风险评估

Simultaneous determination of 7 heavy metals and harmful elements in jujube by inductively coupled plasma-mass spectrometry and health risk assessment

NIU Yan-Fei^{1,2}, ZHANG Xiao-Nan², XU Yi², CAO Hong-Yun², WU Chun-Hua^{1*}

(1. School of Chemistry and Engineering, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China;
2. Yunnan Institute of Materia Medica, Kunming 650111, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of 7 heavy metals and hazardous elements in jujube by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) and carry out health risk assessment. **Methods** Samples were pretreated by microwave digestion, and determined by ICP-MS. The target hazard quotients (THQ) was calculated by health risk assessment model. **Results** The linear range of the elements was good ($r > 0.999$), the precision of the instrument was good (RSD < 5%, $n=6$), and the recoveries of the elements were 83.93%-104.95%. The content of Cu, As, Cd, Hg, Pb in different batches of jujube in the 3 origins was lower, which was lower than the guidance of the *pharmacopeia of the People's republic of China* value. When THQ was used as a risk assessment indicator, the heavy metal content in jujube had no risk to human health. **Conclusion** The ICP-MS method is sensitive and accurate, and is feasible for 7 heavy metals content determination in jujube.

KEY WORDS: jujube; heavy metals; microwave digestion; inductively coupled plasma-mass spectrometry; health risk assessment

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFC1702506)

Fund: Supported by the National Key R&D Program (2017YFC1702506)

*通信作者: 吴春华, 教授, 主要研究方向为生物基化学品活性研究。E-mail: kmwuchunhua@163.com

*Corresponding author: WU Chun-Hua, Professor, Southwest Forestry University, No.300, Bailong Road, Panlong District, Kunming 650224, China. E-mail: kmwuchunhua@163.com

0 引言

大枣为鼠李科植物枣(*Ziziphus jujuba* Mill.)的干燥成熟果实。秋季果实成熟时采收, 晒干, 别名红枣、干枣、枣子等, 味甘、性平, 临床上具有补中益气、养血安神的效果, 具有很高的食用和药用价值。大枣的营养丰富, 既是常用的中药材, 又是一种滋补佳品, 即药食同源。大枣中含有核苷酸类、生物碱类、皂苷类、黄酮类、糖类化合物等多种生物活性物质^[1-4]。现代药理研究表明, 大枣在抗肿瘤、改善心脑血管系统、增强人体免疫力和造血功能等方面均有明显药效^[5-6]。

近年来, 针对大枣中有效成分含量测定和药理研究方面进行了大量的研究和应用, 取得了许多有价值的研究成果, 但对其重金属及有害元素的研究较少。为控制大枣中重金属及有害元素等外源性有害残留污染, 以确保其临床用药安全。随着药品分析技术的发展, 电感耦合等离子体质谱(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)因其可多元素同时测定、线性范围宽、灵敏度高等优点, 已经成为植物中重金属及有害元素的首选分析方法^[7-12], 本研究参照2015年版《中华人民共和国药典》四部通则的电感耦合等离子体质谱法, 探讨微波消解法和电感耦合等离子质谱法在测定大枣中铬、镍、铜、砷、镉、汞、铅重金属和有害元素的可行性, 进一步采用国际上常用的风险评估模型(target hazard quotients, THQ)对大枣重金属含量进行健康风险评估, 以期将此先进的检测手段应用于大枣的质量安全控制, 为大枣质量标准评价提供参考。

1 材料与方法

1.1 仪器

Mars 6 微波消解系统(美国 CEM 公司); 7700X 电感耦合等离子质谱仪(美国安捷伦公司); AG285 型电子天平(瑞士梅特勒-托利多公司); Advantage 10 Milli-Q 超纯水发生器(美国密理博公司)。

1.2 材料与试剂

镍(1000 μg/mL, 国家有色金属及电子材料分析测试中心, 批号: 176039-1); 铬、铜、砷、镉、汞、铅、金标准液(1000 μg/mL, 国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院, 批号分别为: 17080413、17062713、17071863、17072563、17070663、17041063、183049-3); 镉、铜、铋单元素标准溶液(1 mg/L, 美国 Agilent 公司); Li、Y、Co、Bi 调谐液(1 mg/L, 美国 Agilent 公司); 硝酸(UPS 级, 苏州晶瑞化学股份有限公司); 去离子水(超纯水)。

3 个产地原植物标本均经过云南省药物研究所天然药

物资源研究中心正高级工程师高丽鉴定, 为鼠李科植物枣 *Ziziphus jujuba* Mill. 其产地、批号见表 1。

表 1 产地和批号
Table 1 Origin and batch number

编号	产地	批号
1	山东省乐陵县	Y1
2	山东省乐陵县	Y2
3	山东省乐陵县	Y3
4	山东省茌平县	Y4
5	山东省茌平县	Y5
6	山东省茌平县	Y6
7	山西省临县	Y7
8	山西省临县	Y8
9	山西省临县	Y9

1.3 实验方法

1.3.1 样品消解

称取本品粉末约 0.1~0.5 g, 置聚四氟乙烯消解罐内, 加硝酸 8 mL, 加入金单元素标准溶液(10 μg/L)100 μL, 混匀, 100 °C 预消解 1 h, 盖好内盖, 旋紧外套, 置微波消解炉内, 进行消解, 消解程序为: 升温程序 1: 以 50% 的功率, 以 5 °C/min 速率自室温加热至 110 °C, 保持 10 min; 升温程序 2: 100% 的功率, 以 3 °C/min 速率加热至 120 °C, 保持 15 min; 升温程序 3: 以 100% 的功率, 以 3 °C/min 速率加热至 180 °C, 保持 30 min。消解结束后, 冷却至消解罐内温度小于 60 °C, 缓慢放气, 药液倒入 50 mL 量瓶, 用 5 mL 超纯水分次洗涤消解罐 3 次, 洗液并入量瓶中用超纯水稀释, 定容。摇匀, 必要时离心, 取上清液, 即得。使用同法同时制备空白溶液。

1.3.2 仪器条件

使用 Li、Y、Co、Bi 调谐液(浓度: 1 mg/L)调谐, 使电感耦合等离子质谱仪的各项参数均达到要求, 即射频功率 1500~1600 W、等离子体气流速 15.0 L/min、辅助气流速 1.0 L/min 载气流速 0.8~1.3 L/min、耐盐型雾化器温度 2 °C、蠕动泵稳定时间 30 s。

1.3.3 标准溶液的制备

精密量取铬、镍、铜、砷、镉、汞、铅标准品适量, 用 10% 的硝酸进行稀释, 配制成系列标准混合溶液, 其中铬、镍、铜元素的质量浓度为 80、160、240、320、400 μg/L; 砷、铅元素的质量浓度为 20、40、60、80、100 μg/L; 镉、汞元素的质量浓度为 4、8、12、16、20 μg/L; 铅元素的质量浓度为 20、40、60、80、100 μg/L。

1.3.4 内标溶液的制备

精密量取锗、钢、铋单元素标准溶液适量,用水稀释制成每 1 mL 各含 1 μg 的混合溶液,即得。

1.3.5 ICP-MS 测定法

测定时选取的同位素为 ^{52}Cr 、 ^{60}Ni 、 ^{63}Cu 、 ^{75}As 、 ^{114}Cd 、 ^{202}Hg 和 ^{208}Pb , 其中 ^{52}Cr 、 ^{60}Ni 、 ^{63}Cu 、 ^{75}As 以 ^{72}Ge 作为内标, ^{114}Cd 以 ^{115}In 作为内标, ^{202}Hg 、 ^{208}Pb 以 ^{209}Bi 作为内标。以各元素与内标元素计数值的比率为纵坐标, 元素质量浓度为横坐标, 绘制标准曲线, 从标曲计算得各元素相应的浓度, 同时扣除空白溶液的干扰。

1.3.6 THQ 的计算

本研究以 THQ 指标评估大枣中重金属及有害元素对成人和儿童的健康风险。THQ 由美国环保局提出, 专用于评估人体摄取(通过食物)重金属风险的方法。根据该指导原则, 首先计算大枣的标准 THQ: 《中国药典》2020 版一部大枣药材的使用量(6~15 g), 在药物所占食物(成人 1500 g, 儿童 800 g)的比例, 计算得成人大枣 THQ 为 0.01, 儿童 THQ 为 0.0075。再根据公式(1)计算大枣中检出的重金属的 THQ。最后进行评估, 若计算出的 THQ 低于大枣的标准 THQ, 则认为对健康未造成明显影响。

$$\text{THQ} = C \times E_F \times E_D \times F_{IR} / W_{AB} / T_A / R_{FD} \quad (1)$$

式中 C 为重金属质量分数, mg/kg ; E_F 为接触大枣中重金属频率(每年 E_F 设定为 30 d); E_D 为平均人寿(70 a); W_{AB} 为人体平均体重, 成人 55.9 kg, 儿童 32.7 kg; F_{IR} 为每日摄取药材量, 根据 2020 年版《中国药典》规定, 大枣药材用量为 6~15 g, 此处成人按每日服用 15 g, 儿童按 6 g 计; T_A 为平均接触大枣中重金属的时间, 此处为平均人寿命 70 年 \times 365。 R_{FD} 为参考剂量, VAROL 等^[13]提供的参考剂量(每日)为: Cr 0.003 mg/kg 、Cu 0.04 mg/kg 、Pb 0.0035 mg/kg 。

2 结果与分析

2.1 线性关系考察

取“1.3.1”项下系列元素混合标准溶液, 在“1.3.2”仪器条件下进行测定, 以 10%硝酸溶液为空白, 依次测定系列浓度标准混合溶液, 以待测元素质量浓度(X , $\mu\text{g}/\text{L}$)为横坐标, 待测元素与内标溶液检测器响应值比值(Y)为纵坐标绘制标准曲线, 结果见表 2。由表 2 可知, 铬、镍、铜元素在 80、160、240、320、400 $\mu\text{g}/\text{L}$; 砷、铅元素在 20、40、60、80、100 $\mu\text{g}/\text{L}$; 镉、汞元素在 4、8、12、16、20 $\mu\text{g}/\text{L}$ 范围内线性关系良好, 相关系数 r 均大于 0.999。

2.2 仪器检出限

将样品空白溶液在相同条件下连续测定 11 次, 以测定结果的 3 倍标准偏差所对应的浓度值为 7 种元素的仪器

检出限, 经计算 Cr、Ni、Cu、As、Cd、Hg、Pb 的检出限分别为 0.4521、0.4002、0.4765、0.4578、0.3042、0.0393、0.0862、0.3682 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

2.3 精密度实验

2.3.1 仪器精密度

取配制好的混合对照品溶液(Cr 90 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、Ni 90 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、Cu 90 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、As 20 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、Cd 4 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、Hg 4 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、Pb 20 $\mu\text{g}/\text{L}$), 在“1.3.2”仪器条件下测定, 连续测定 7 针, 以计数值比率和测得浓度计算, RSD 值均小于 5.0%, 表明本法具有良好的仪器精密度。

表 2 7 种元素回归方程
Table 2 Regression equation of 7 elements

元素	回归方程	相关系数	线性范围/ $(\mu\text{g}/\text{L})$
Cr	$Y=0.0871X-0.1616$	0.9991	0~400
Ni	$Y=0.0442X-0.0911$	0.9992	0~400
Cu	$Y=0.0971X-0.3572$	0.9995	0~400
As	$Y=0.0075X+0.0129$	0.9997	0~100
Cd	$Y=0.002X+0.0003$	0.9996	0~20
Hg	$Y=0.0028X+0.0015$	0.9994	0~20
Pb	$Y=0.013X-0.0168$	0.9997	0~100

2.3.2 重复性实验

精密称取同一批号的样品 6 份, 按照“1.3.1”前处理, 在“1.3.2”仪器条件下进行测定。计算得含量 RSD 均小于 15.0%, 结果表明本法具有良好的重复性。

2.4 准确度实验

精密称取同一批号的样品 6 份, 已测含 Cr 0.16 mg/kg 、Ni 0.00 mg/kg 、Cu 2.26 mg/kg 、As 0.02 mg/kg 、Cd 0.00 mg/kg 、Hg 0.00 mg/kg 、Pb 0.19 mg/kg , 每份约 0.3 g, 分别加入 0.5 mL 含 Cr 0.50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、Ni 0.10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、Cu 2.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、As 0.50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、Cd 0.10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、Hg 0.10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、Pb 0.50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的混合标准品溶液, 然后按照“1.3.1”前处理, 在“1.3.2”仪器条件下测定, 计算回收率, 经计算回收率在 83.93%~104.95%之间, RSD 在 15%以内, 符合规定, 结果见表 3。

2.5 样品测定

按照“1.3.1”前处理, 在“1.3.2”仪器条件下测定 3 个产地各 3 个批次样品中的 Cr、Ni、Cu、As、Cd、Hg、Pb 7 种重金属及有害元素含量, 结果见表 4。

表 3 准确度实验测定结果
Table 3 Measurement results of accuracy test

元素	称样量/g	样品含量/ μg	对照品加入量/ μg	测得量/ μg	回收率/%	平均回收率/%	RSD/%
Cr	0.3006	0.05	0.25	0.28	94.48	98.32	2.59
	0.3002	0.05	0.25	0.29	96.83		
	0.3004	0.05	0.25	0.29	97.49		
	0.3007	0.05	0.25	0.30	99.20		
	0.3011	0.05	0.25	0.30	100.69		
	0.3009	0.05	0.25	0.30	101.22		
Ni	0.3006	0.00	0.05	0.05	106.00	97.67	11.40
	0.3002	0.00	0.05	0.05	106.20		
	0.3004	0.00	0.05	0.05	96.20		
	0.3007	0.00	0.05	0.05	108.60		
	0.3011	0.00	0.05	0.04	82.40		
	0.3009	0.00	0.05	0.04	86.60		
Cu	0.3006	0.68	1.00	1.72	104.55	104.95	4.35
	0.3002	0.68	1.00	1.75	107.59		
	0.3004	0.68	1.00	1.69	100.67		
	0.3007	0.68	1.00	1.67	98.75		
	0.3011	0.68	1.00	1.75	107.32		
	0.3009	0.68	1.00	1.79	110.83		
As	0.3006	0.01	0.25	0.22	84.64	88.73	8.73
	0.3002	0.01	0.25	0.20	79.20		
	0.3004	0.01	0.25	0.21	83.16		
	0.3007	0.01	0.25	0.23	91.16		
	0.3011	0.01	0.25	0.24	94.40		
	0.3009	0.01	0.25	0.26	99.84		
Cd	0.3006	0.00	0.05	0.05	100.40	100.63	8.26
	0.3002	0.00	0.05	0.04	86.40		
	0.3004	0.00	0.05	0.05	106.00		
	0.3007	0.00	0.05	0.05	106.20		
	0.3011	0.00	0.05	0.05	96.20		
	0.3009	0.00	0.05	0.05	108.60		
Hg	0.3006	0.00	0.05	0.04	82.40	83.93	2.48
	0.3002	0.00	0.05	0.04	86.60		
	0.3004	0.00	0.05	0.04	83.00		
	0.3007	0.00	0.05	0.04	82.80		
	0.3011	0.00	0.05	0.04	86.60		
	0.3009	0.00	0.05	0.04	82.20		
Pb	0.3006	0.06	0.25	0.27	86.24	98.49	14.02
	0.3002	0.06	0.25	0.33	110.20		
	0.3004	0.06	0.25	0.27	85.56		
	0.3007	0.06	0.25	0.34	111.84		
	0.3011	0.06	0.25	0.34	111.20		
	0.3009	0.06	0.25	0.27	85.88		

表 4 样品测定结果(mg/kg)
Table 4 Measurement results of samples (mg/kg)

产地	批号	Cr	Ni	Cu	As	Cd	Hg	Pb
山东省乐陵县	Y1	0.09	-	3.11	-	-	-	0.09
山东省乐陵县	Y2	0.07	-	3.48	-	-	-	0.07
山东省乐陵县	Y3	0.08	-	2.65	-	-	-	0.23
山东省茌平县	Y4	0.11	-	2.48	-	-	-	0.23
山东省茌平县	Y5	0.09	-	3.03	-	-	-	0.43
山东省茌平县	Y6	0.07	-	2.25	-	-	-	0.26
山西省临县	Y7	0.27	-	1.72	-	-	-	0.09
山西省临县	Y8	0.87	-	1.56	-	-	-	0.08
山西省临县	Y9	0.28	-	2.17	-	-	-	0.09

注: -表示未检出或低于检出限。

表 5 大枣重金属 THQ
Table 5 THQ of jujube heavy metal

产地	成人 THQ			儿童 THQ		
	Cr	Cu	Pb	Cr	Cu	Pb
山东省乐陵县	0.00066	0.00171	0.00057	0.00045	0.00117	0.00039
山东省乐陵县	0.00051	0.00192	0.00044	0.00035	0.00131	0.00030
山东省乐陵县	0.00059	0.00146	0.00145	0.00040	0.00100	0.00099
山东省茌平县	0.00081	0.00137	0.00145	0.00055	0.00094	0.00099
山东省茌平县	0.00066	0.00167	0.00271	0.00045	0.00114	0.00185
山东省茌平县	0.00051	0.00124	0.00164	0.00035	0.00085	0.00112
山西省临县	0.00198	0.00095	0.00057	0.00136	0.00065	0.00039
山西省临县	0.00640	0.00086	0.00050	0.00437	0.00059	0.00034
山西省临县	0.00206	0.00120	0.00057	0.00141	0.00082	0.00039

随着国家对中药和中药饮片中重金属及有害元素控制力度的加大^[14-15],《中国药典》四部(2020年版)9302“中药有害残留物限量制定指导原则”中规定重金属及有害元素一致性限量指导值:药材及饮片(植物类)Pb 不得超过 5 mg/kg, Cd 含量不超过 1 mg/kg, As 含量不超过 2 mg/kg, Hg 含量不超过 0.2 mg/kg, Cu 含量不超过 20 mg/kg;《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》对药材中所含重金属及有害元素残留限量规定:铅含量不超过 5.0 mg/kg、镉含量不超过 0.3 mg/kg、砷含量不超过 2.0 mg/kg、汞含量不超过 0.2 mg/kg、铜含量不超过 20 mg/kg。本研究所测 3 个产地 3 批样品中 Cu、As、Cd、Hg、Pb 均符合上述规定, Cr 含量符合《中国药典》二部(2020年版)对明胶空心胶囊的规定(含量不超过 2 mg/kg)。

3 个产地大枣中 Ni、As、Cd、Hg 残留未检出或低于

2.6 重金属含量的健康风险评估

3 个产地大枣中 Ni、As、Cd、Hg 残留未检出或低于检出限,此处仅针对检出的 3 种 Cr、Cu、Pb 元素进行分析。根据公式计算大枣 THQ,结果见表 5,根据结果,大枣中检出的 3 种 Cr、Cu、Pb 重金属含量对人体健康无明显影响。

3 结论与讨论

本研究建立密闭微波消解大枣样品,ICP-MS 内标法同时测定大枣中的 Cr、Ni、Cu、As、Cd、Hg、Pb 7 种重金属及有害元素的含量的方法,通过全套方法学验证了方法的准确性和可靠性。本方法中的 7 种元素的线性回归方程系数均大于 0.999,仪器精密度 RSD 均在 5%以内,加样回收率在 83.93%~104.95%之间,可用于大枣中 7 种重金属及有害元素的同时测定。

检出限,根据大枣 THQ 结果,3 个产地检出的 Cr、Cu、Pb 重金属含量对人体健康无明显影响。

参考文献

- [1] 李环. 用优化高效液相色谱法测定大枣中芦丁含量的效果研究[J]. 当代医药论丛, 2017, 15(3): 1-2.
- LI H. Study on the effect of using optimized high performance liquid chromatography to determine the content of rutin in jujube [J]. Contemp Med Symp, 2017, 15(3): 1-2.
- [2] 刘世军, 吴三同, 唐志书, 等. HPLC 法测定大枣中齐墩果酸、白桦脂酸含量[J]. 西部中医药, 2017, 30(2): 23-24.
- LIU SJ, WU ST, TANG ZS, *et al.* Measurement of oleanolic acid and betulinic acid in jujube by HPLC [J]. Western J Tradit Chin Med, 2017, 30(2): 23-24.
- [3] 侯广月, 翟中华, 周莉莉, 等. 高效液相色谱法测定大枣中齐墩果酸、熊果酸、环磷酸腺苷和环磷酸鸟苷[J]. 中国卫生检验杂志, 2018, 28(13):

- 1548–1551.
HOU GY, ZHAI ZH, ZHOU LL, *et al.* Determination of oleanolic acid, ursolic acid, cyclic adenosinemonophosphate and cyclic guanosine monophosphate in jujubae fructus by high performance liquid chromatography [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2018, 28(13): 1548–1551.
- [4] 李莲芳, 杨丽莉, 龙艳昆, 等. 紫外分光光度法测定大枣中总黄酮的研究[J]. *云南中医中药杂志*, 2019, 40(8): 75–77.
LI LF, YANG LL, LONG YK, *et al.* Determination of total flavonoids in jujube by ultraviolet spectrophotometry [J]. *Yunnan J Tradit Chin Med Materia Med*, 2019, 40(8): 75–77.
- [5] 陈熹, 李玉洁, 杨庆, 等. 大枣现代研究开发进展与展望[J]. *世界科学技术-中医药现代化*, 2015, 17(3): 687–691.
CHEN X, LI YJ, YANG Q, *et al.* Advance in modern research and development of *Ziziphus jujuba* [J]. *World Sci Technol/Mod Tradit Chin Med Materia Med*, 2015, 17(3): 687–691.
- [6] 王金丹. 大枣有效成分含量测定研究进展[J]. *农业科技与装备*, 2020, 1(295): 60–63.
WANG JD. Research progress in determination of active ingredients in jujube [J]. *Agric Sci Technol Equip*, 2020, 1(295): 60–63.
- [7] 张亚静, 汪涛, 郭巧生, 等. 不同产地野菊花及土壤中重金属元素含量比较研究[J]. *中国中药杂志*, 2018, 43(14): 2908–2917.
ZHANG YJ, WANG T, GUO QS, *et al.* Comparative study on content of heavy metals in *Chrysanthemum indicum* and soil in different areas [J]. *China J Chin Materia Med*, 2018, 43(14): 2908–2917.
- [8] 甘彦雄, 郑勇凤, 汪蕾, 等. 基于 ICP-MS 分析蓬莪术醋制前后煎液及沉淀物重金属转移率变化[J]. *中国中药杂志*, 2016, 41(1): 65–69.
GAN YX, ZHENG YF, WANG L, *et al.* Analysis on transfer rate change of heavy metal in decoction and precipitation of *Curcuma phaeocaulis* before and after processing with vinegar based on ICP-MS [J]. *China J Chin Materia Med*, 2016, 41(1): 65–69.
- [9] 彭亮, 王媛媛, 黄涛, 等. ICP-MS 法测定陕西不同产地野生茜草中9种重金属[J]. *中草药*, 2018, 49(6): 1418–1423.
PENG L, WANG YY, HUANG T, *et al.* Determination of nine heavy metals in *Rubia Radix et Rhizoma* from different habitats of Shaanxi province by ICP-MS [J]. *Chin Tradit Herbal Drugs*, 2018, 49(6): 1418–1423.
- [10] MUDGE JF, ENGEL ME, RYAN CN, *et al.* Monte Carlo-based distance analysis using unit mass resolution ICP-MS data for shellfish site of origin verification [J]. *Integr Environ Assess Manag*, 2015, 11(3): 515–516.
- [11] WILLBOLD M, JOCHUM KP. Multi-element isotope dilution sector field ICP-MS: A precise technique for the analysis of geological materials and its application to geological reference materials [J]. *Geost Geoanal Res*, 2005, 29(1): 63–82.
- [12] 王涵, 董庆海, 吴福林, 等. ICP-MS 同时测定当归中 12 种人体必需微量元素及 5 种重金属元素的含量[J]. *特产研究*, 2019, 41(2): 69–73, 95.
WANG H, DONG QH, WU FL, *et al.* Simultaneous determination of 12 essential trace elements and 5 heavy metal elements in angelica *Sinensis* (Oliv.) diels by ICP-MS [J]. *Special Wild Econ Anim Plant Res*, 2019, 41(2): 69–73, 95.
- [13] VAROL M, KAYA GK, ALP A. Heavy metal and arsenic concentrations in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) farmed in a dam reservoir on the Firat (Euphrates) river: Risk-based consumption advisories [J]. *Sci Total Environ*, 2017, 599: 1288.
- [14] 孟祥霄, 沈亮, 黄林芳, 等. 无公害中药材产地环境质量标准探讨[J]. *中国实验方剂学杂志*, 2018, 24(23): 1–6.
MENG XX, SHEN L, HUANG LF, *et al.* Exploring on environmental standard of high quality pollution-free Chinese herbal medicines [J]. *Chin J Exp Tradit Med Form*, 2018, 24(23): 1–6.
- [15] 左甜甜, 李耀磊, 金红宇, 等. 西洋参破壁饮片重金属及有害元素的测定及其风险评估[J]. *沈阳药科大学学报*, 2019, 36(3): 243–248.
ZUO TT, LI YL, JIN HY, *et al.* Determination and risk assessment of heavy metals and harmful elements in ultrafine granular powder of American ginseng [J]. *J Shenyang Pharm Univ*, 2019, 36(3): 243–248.

(责任编辑: 王 欣)

作者简介

牛延菲, 高级工程师, 主要研究方向为功能食品研发。
E-mail: 12563503@qq.com

吴春华, 教授, 主要研究方向为生物基化学品的改性及活性研究。
E-mail: kmwuchunhua@163.com