

# 快速测定植物提取物中的汞

张 遴\*, 王文瑞

(陕西出入境检验检疫局, 西安 710068)

**摘要:** **目的** 建立快速测定植物提取物汞的分析方法。**方法** 采用直接测汞技术, 样品无需任何前处理直接测定。优化了仪器条件, 进行了检出限、精密度和准确性等方法学研究。**结果** 经过与国标 GB/T 5009.17-2003 的比对和国家标准物质的验证, 其线性范围为 0~1000 ng, 最低检出限为 0.430  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。相对标准偏差(RSD)小于 3.5%, 回收率在 93.5%~102.8%。**结论** 用茶叶、圆白菜和菠菜三种不同基质的有证标准物质进行验证, 测定值均在标准值范围内, 该方法适用于植物提取物汞的快速测定。

**关键词:** 汞; 直接测汞; 植物提取物

## Rapid determination of mercury in plant extract

ZHANG Lin\*, WANG Wen-Rui

(Shaanxi Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Xi'an 710068, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish a rapid determination method of mercury in the plant extract. **Methods** a direct mercury measurement technology, which could directly determine the samples without any pretreatments was used, and the instrument conditions were optimized. Finally detection limit, precision and accuracy of this method were researched, etc. **Results** Compared with the national standard GB/T 5009.17-2003 and validation of the national standard substance, the linear range of this method was 0~1000 ng, and the lowest detection limit was 0.430  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Its relative standard deviation (RSD) was within 3.5% and the recovery was 93.5%~102.8%. **Conclusion** To determine the mercury in our national reference material such as tea, cabbage patch, and spinach, the values were all within the standard range of values. This method is suitable for the rapid determination of plant extracts of mercury.

**KEY WORDS:** mercury; direct mercury analyzer; plant extract

## 1 引言

植物提取物因其无可比拟的自然优势逐渐获得了国内外市场的青睐, 凭借资源和成本优势, 我国提取物产业不仅是国际市场中不可或缺的重要组成部分, 同时随着国民自我保健意识的不断增强, 天然、

绿色消费已成为时尚, 如银杏叶、茶多酚、人参皂苷、甘草、大豆异黄酮、灵芝等提取物已有广泛的应用。随着中国植物提取物出口的连年大幅增长, 植物提取物的质量及安全性问题日益关注; 国外技术性贸易措施日益严格和频繁; 随着分析技术水平的不断提升, 人们对极微量有害成分的认识能力越来越强、

基金项目: 陕西局科研项目(2010IK001)

**Fund:** Supported by Scientific Research Projects of Shaanxi Bureau (2010IK001)

\*通讯作者: 张遴, 研究员, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: zhanglinder@163.com

\*Corresponding author: ZHANG Lin, Researcher, Mainly engaged in food safety inspection work Technical Center of Shaanxi Entry-Exit Inspection & Quarantine Bureau, No.10, North part of HanGuang Road, Xi'an 710068, China. E-mail: zhanglinder@163.com

可检出品种的数量越来越多、检出限也越来越低、并在其相关法规或标准中得到体现。重金属和有害元素的含量就是其中较为严格的指标之一<sup>[1]</sup>。汞及其化合物属于剧毒物质,在人体内具有相当高的蓄积毒性,主要表现在对神经系统和肾脏产生不可逆的损害,一旦汞被生物体吸收,就会对健康造成极大威胁。为此,世界各国都制定了汞含量的标准。我国在食品污染物限量标准(GB 2762-2005)<sup>[2]</sup>中,规定了食品中汞的限量指标,GB/T 5009.17-2003<sup>[3]</sup>推荐了食品中总汞的测定方法。目前测定植物提取物中汞常用的方法有分光光度法<sup>[4]</sup>、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)<sup>[5]</sup>、原子吸收法、原子荧光法<sup>[6-7]</sup>、动力学光度法等<sup>[4,8]</sup>。这些方法均需要进行样品前处理,由于汞沸点低,极易挥发,前处理成为汞测定的最大障碍。在传统方法的消解过程中可能会损失一部分汞元素,给总汞的测定带来一定的误差<sup>[8]</sup>。自动测汞仪将样品处理装置和原子吸收光谱集于一身,它能直接测定固体或液体样品中的汞含量,与传统方法相比,具有取样量少、灵敏度高、精密度好、准确度高、简单快速,无需进行样品前处理、无试剂污染等优点,目前已应用在食品、涂料及食品添加剂等领域<sup>[9-11]</sup>。

## 2 材料与方法

### 2.1 主要试剂

DMA80 直接测汞仪(意大利 Milestone 公司);电子天平(CPA1245, Sartorius); 10  $\mu$ L 的移液器。

### 2.2 仪器参考条件

干燥温度 200  $^{\circ}$ C, 干燥时间 60 s; 分解温度 850  $^{\circ}$ C, 分解时间 120 s; 歧化温度 850  $^{\circ}$ C, 歧化时间 12 s; 信号采集时间 30 s, 清洗时间 60 s。

## 3 结果与讨论

### 3.1 称样量的影响

试验表明:称样量太小,称量误差加大,峰高值过低,信号波动很大,造成检测结果的不稳定。称样量太大,一则会出现在燃烧不完全的情况,造成检测结果偏低;二则峰高值过高会落在在工作曲线弯曲的部分,需要用二次线性进行拟合。选用国家标准物质圆白菜(标值为 10.9 $\pm$ 1.6  $\mu$ g/kg)进行称样量试验,试验结果表明称样量从 0.01 g 增加到 0.15 g,对圆白菜汞

的测定无显著影响。对于有机成分高的样品,最大进样量应小于 0.1 g;对于新鲜的或含水分高的样品,可适当增加称样量至 0.15 g 左右。一般样品称样量则选择 0.12~0.15 g。

### 3.2 干燥和分解条件的选择

干燥温度和干燥时间的选择应能保证样品中的挥发性成分在加热下蒸发完全,否则急速升温至 800  $^{\circ}$ C 以上会因水分沸腾和样品热分解同时发生,反应过于剧烈而可能损坏催化管,可能损坏进样装置与催化管之间的气密性造成分析结果偏低,同时缩短镍样品舟的使用寿命。在仪器容许的温度(100~300  $^{\circ}$ C)和时间(0~300 s)范围内,选择 100、200、300  $^{\circ}$ C 和 60、120、180 s 进行条件优化。通过正交试验得出干燥温度 200  $^{\circ}$ C,干燥时间为 60 s。

在仪器推荐的分解温度(800~1000  $^{\circ}$ C)和分解(0~420 s)时间内,选择 850、900、950  $^{\circ}$ C 和 120、180、240 s 进行条件优化,通过正交试验得出分解温度 850  $^{\circ}$ C,分解时间 120 s。

### 3.3 线性范围及检出限

仪器可自动切换,选择适宜的曲线工作范围,一般的植物提取物样品选用 0~20 ng 低浓度范围测定,高含量的样品选用 0~1000 ng 范围测定,不同浓度范围内标准曲线的线性相关系数  $r$  均优于 0.9990,标准系列进样量一般为 100  $\mu$ L。以空石英舟和镍舟分别为空白,进行 11 次空白分析,标准偏差为 0.02756 和 0.0314,斜率均为 0.0566,以 3 倍的空白相对标准偏差计算仪器的检出限,分别为 0.430、0.485  $\mu$ g/kg,因此本方法的最低检出限为 0.430  $\mu$ g/kg。

### 3.4 方法的精密度

以精密度考察方法的重现性,选择蔓越橘提取物、大豆异黄酮提取物和人参提取物等不同类型的样品,分别测定 11 次,计算样品中汞含量的相对标准偏差,分别为:3.406%、1.396%和 0.1285%,RSD 均小于 5.0%。

### 3.5 方法的验证试验

选用茶叶、圆白菜和菠菜三种不同基质的有证标准参考物质对本方法进行验证。同时用 GB/T 5009.17-2003 中的第一法原子荧光光谱法测定总汞含量,结果见表 1,从表 2 可以看出,三者之间的误差均在标准值给定的误差范围内,无显著差异,表明本方法准确、可靠。

表 1 方法的验证试验 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,  $n=3$ )  
Table 1 Verification of methods ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,  $n=3$ )

标准物质	标物编号	标准值	本法测定值	GB/T 5009.17
茶叶	GBW10016	3.8±0.8	3.82	3.61
圆白菜	GBW10014	10.9±1.6	11.04	9.43
菠菜	GBW10015	20±3	19.87	18.54

表 2 样品中汞回收率 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )  
Table 2 Recovery of mercury in samples ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )

提取物	汞的测定值	2 ng 添加回收率(%)	4 ng 添加回收率(%)
枸杞	0.0015	93.5	98.2
五味子	0.0310	95.0	96.8
黑升麻	0.0710	102.3	96.7
红景天	0.0055	98.2	101.5
葛根	0.0270	97.6	99.3
燕麦草	0.0300	96.9	98.6
苦瓜	0.0100	101.9	99.1
贯叶	0.0069	99.7	102.8
鞣花酸	0.0087	96.4	95.4
山楂	0.0360	98.5	97.6
红车轴	29.8000	102.6	98.5
黑米	13.0100	98.6	99.0

### 3.6 样品测定及回收率

采用本方法测定了大量的植物提取物样品, 结果表明, 一般的植物提取物样品中汞的含量均较低, 但红车轴和黑米提取物汞的含量较高。用 10  $\mu\text{L}$  移液器分别吸取 2  $\mu\text{L}$  和 4  $\mu\text{L}$  的汞标准(1  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )加入枸杞等 12 种不同提取物样品中, 按照本法测定其回收率, 详见表 2, 从表 2 可以看出 12 种提取物的回收率在 93.5%~102.8%之间。

## 4 结 论

本文采用直接测汞仪测定植物提取物中的汞含量, 优化了仪器条件, 进行了检出限、精密度和准确性等方法学研究, 并经过与国标 GB/T 5009.17-2003 和国家标准物质的验证, 及红车轴等十二种不同类型的植物提取物汞含量的测定, 证实该方法具有准确、灵敏、快速、简便等特点, 能够满足《药用植物及制剂外经贸绿色行业标准》(WM/T2-2004)<sup>[1]</sup> 中汞

限量 $\leq 200 \mu\text{g}/\text{kg}$ , 美国 FDA 汞限量 $\leq 26 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的测定要求。

### 参考文献

- [1] WM/T2-2004 药用植物及制剂外经贸绿色行业标准[S].  
WM/T2-2004 Green standards of medicinal plants and preparations for foreign trade and economy [S].
- [2] GB 2762-2005 食品中污染物限量标准[S].  
GB 2762-2005 Maximum levels of contaminants in foods [S].
- [3] GB/T 5009.17-2003 食品中总汞及有机汞的测定[S].  
GB/T 5009.17-2003 Determination of total mercury and organic-mercury in foods [S].
- [4] 崔梅. 双硫脲比色法测定汞[J]. 北方环境, 2011, 23 (9): 199.  
Cui M. Determination of the content of hydrargyrum by dithi-zone chromometer method [J]. Northern Environ, 2011, 23 (9): 199 .
- [5] 戴琪, 吴艳燕, 张伟, 等. 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定动植物源食品中有害元素铅、砷、镉、汞、铜的含量[J]. 食品科技, 2009, 34(12): 315.  
Dai Q, Wu LY, Zhang W, et al. Determination of harmful ele-

- ments Pb, As, Cd, Hg, Cu in Animal and plant origin food by inductively coupled plasma-MS spectrometry [J]. Food Sci Technol, 2009, 34(12): 315.
- [6] 李平, 胡广林, 罗盛旭. 智能型冷原子荧光仪测定 10 种中药材中痕量汞[J]. 时珍国医国药, 2008, 19(3): 535-536 .  
Li P, Hu GL, Luo SX. Determination of trace mercury in 10 kinds of traditional chinese medicinal materias by intellectualized cold vapor atomic fluorescence mercury analyser [J]. Lishizhen Med Materia Med Res, 2008, 19(3): 535-536 .
- [7] 沈晓君, 孙全乐, 殷丹, 等. 原子荧光法在中草药砷、汞含量测定上的应用[J]. 药物分析杂质, 2010, 30(10): 1957.  
Shen XJ, Sun QL, Yin D, *et al.* Atomic fluorescence spectrometry and its application in determination of As and Hg in medicinal materials [J]. Chin J Pharm Anal, 2010, 30(10): 1957.
- [8] 杨杰, 王竹天, 杨大进. 食品中总汞检测方法的研究进展[J]. 中国食品卫生杂志, 2008, 20(4): 346-351.  
Yang J, Wang ZT, Yang DJ. Progress in method of determination of total mercury in foods [J]. Chin J Food Hyg, 2008, 20(4): 346-351.
- [9] 刘丽萍, 张妮娜, 李筱薇, 等. 直接测汞仪测定食品中的总汞[J]. 中国食品卫生杂志, 2010, 22(1): 19-23.  
Liu LP, Zhang NY, Li XW, *et al.* Determination of total mercury in food with direct mercury analyzer [J]. Chin J Food Hyg, 2010, 22(1): 19-23.
- [10] 陈辉, 林明珠. DMA80 直接测汞仪测定螺旋藻粉中的总汞[J]. 现代预防医学, 2007, 34(6): 1144-1149.  
Chen H, Lin MZ. Determination of total mercury in spirulina powder with DMA80 direct mercury analyzer [J]. Mod Prev Med, 2007, 34(6): 1144-1149.
- [11] 宋保靓, 李彬, 余淑媛, 等. 直接测汞仪测定涂料中的总汞[J]. 光谱实验室 2011, 28(5): 2444-2447.  
Song BL, Li B, Yu SY, *et al.* Determination of total mercury in paint by direct mercury analyzer [J]. Chin J Spectrosc Lab, 2011, 28(5): 2444-2447.

(责任编辑: 赵静)

### 作者简介



张莲, 研究员, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: zhangliander@163.com