

电感耦合等离子体质谱法测定芦荟、人参、五味子、龙胆草中 5 种重金属含量

于 丽¹, 顾俊杰¹, 张 宁², 韩宏乾^{1*}

(1. 沈阳海关, 沈阳 110016; 2. 大连海关技术中心, 大连 116000)

摘 要: **目的** 建立电感耦合等离子体质谱法测定辽宁地区芦荟、人参、五味子、龙胆草中 5 种重金属含量的方法。**方法** 微波消解法处理样品, 采用电感耦合等离子体质谱法测定, 射频功率 1500 W, 采用碰撞模式, 碰撞气为氦气, 载气为氩气, 载气流速 0.7 L/min, 等离子体气体流速 15.0 L/min, 泵速 0.3 r/s。**结果** 5 种重金属线性关系良好($r>0.9990$); 加样回收率为 89.8%~98.6%($n=6$); 检出限为 0.001~0.05 mg/kg。200 个样本中重金属的不合格情况: 人参中汞不合格率为 14%, 五味子中镉不合格率为 12%, 龙胆草中镉不合格率为 28%, 其他均符合标准要求。**结论** 本方法准确可靠、灵敏简便, 可用于芦荟、人参、五味子、龙胆草中多种重金属的质量研究同时为测定。

关键词: 芦荟; 人参; 五味子; 龙胆草; 微波消解; 电感耦合等离子体质谱法; 重金属

Determination of 5 heavy metals in aloe, ginseng, *Schisandra chinensis* and gentian by inductively coupled plasma mass spectrometry

YU Li¹, GU Jun-Jie¹, ZHANG Ning², HAN Hong-Qian^{1*}

(1. Shenyang Customs, Shenyang 110016, China; 2. Dalian Customs, Dalian 116000, China)

ABSTRACT: Objective To establish method for the determination of 5 heavy metals in aloe, ginseng, *Schisandra chinensis* and gentian in Liaoning area by inductively coupled plasma mass spectrometry. **Methods** The samples were processed by microwave digestion and determined by inductively coupled plasma mass spectrometry. The RF power was 1500 W, the collision mode was adopted, the collision gas was helium, the carrier gas was argon, the carrier gas flow rate was 0.7 L/min, the plasma gas flow rate was 15.0 L/min, and the pump speed was 0.3 r/s. **Results** The linear relationship of the 5 heavy metals was good ($r>0.9990$), the recovery rate was 89.8%~96.9% ($n=6$), the detection limit was 0.001~0.05 mg/kg. The unqualified conditions of heavy metals in 200 samples: the unqualified rate of mercury in ginseng was 14%, cadmium in schisandrae was 12%, cadmium unqualified rate of gentian was 28%, and other all met the standard requirements. **Conclusion** This method is accurate, reliable, sensitive and simple. It can be used to determine the various heavy metals in aloe, ginseng, *Schisandra chinensis* and gentian.

KEY WORDS: aloe; ginseng; *Schisandra chinensis*; gentian; microwave digestion; inductively coupled plasma

基金项目: 海关总署科研项目(2019HK105)

Fund: Supported by the Research Project of General Administration of Customs (2019HK105)

*通讯作者: 韩宏乾, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: 404314212@qq.com

*Corresponding author: HAN Hong-Qian, Engineer, Shenyang Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Shenyang 110016, China. E-mail: 404314212@qq.com

mass spectrometry; heavy metals

1 引言

芦荟、人参、五味子、龙胆草是常见的传统中药材^[1]。芦荟：泻下通便，清肝泻火，杀虫疗疔。用于热结便秘，惊痫抽搐，小儿疳积；外治癬疮。人参：大补元气，复脉固脱，补脾益肺，生津养血，安神益智。用于体虚欲脱，肢冷脉微，脾虚食少，肺虚喘咳，津伤口渴，内热消渴，气血亏虚，久病虚羸，惊悸失眠，阳痿宫冷。五味子：收敛固涩，益气生津，补肾宁心。用于久嗽虚喘，梦遗滑精，遗尿尿频，久泻不止，自汗盗汗，津伤口渴，内热消渴，心悸失眠。龙胆草：疗咽喉痛，风热盗汗，主骨间寒热，惊痫邪气，续绝伤，定五脏，杀蛊毒^[2-5]。中药材中可能蓄积较多有害元素，其中，砷中毒会引起神经、消化和心血管系统障碍；汞中毒会影响人体中枢神经系统，使听力减弱、语言失控、四肢麻痹等；铅中毒直接损伤人体甲状腺功能，还会损伤生殖细胞及降低性功能；镉中毒会导致肾功能损伤，还常伴有贫血、骨骼萎缩等；铜在血红细胞的生成和成熟起促进作用，然而摄入过量的铜会引起低血压、黄疸等^[6-11]。为了弥补辽宁地区种植的人参、芦荟、五味子、龙胆草安全性评价的空白，确保中药安全，本研究采用电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)^[12-14]，对上述 4 种中药材中砷、汞、铜、铅、镉的含量进行测定，分析并掌握这 4 种中药材中重金属的实际情况，以期为其安全性提供参考依据^[15]。

2 材料与方 法

2.1 材料、试剂与仪器

辽宁地区种植的芦荟、人参、五味子、龙胆草，每种药材 50 批，共计 200 批。

PE NexION 300X 电感耦合等离子质谱仪(美国珀金埃尔默公司)；CEM Mars 5 微波消解仪(美国 CEM 公司)；Milli-Q 去离子水发生器(美国 Millipore 公司)。实验用水为一级水。

标准溶液 [砷(1000 mg/L)、汞(1000 mg/L)、铜(1000 mg/L)、铅(1 000 mg/L)、镉(1000 mg/L)]、内标溶液(²⁰⁹Bi、¹¹⁵In、⁷²Ge)(100 mg/L)(国家有色金属及电子材料分析测试中心)；调谐液：Li、Mg、Y、Ce、Tl、Co(1 μg/L)(美国 PE 公司)。

2.2 实验方法

2.2.1 仪器工作参数

调谐仪器，采用在线加入内标消除基体效应，运用氦气碰撞模式消除多原子分子干扰。ICP-MS 工作参数设置

为射频发射器功率 1500 W；等离子体流量 18.0 L/min；载气流量 0.9 L/min；辅助气流量 1.0 L/min；氦气流量 6.0 mL/min；扫描方式片扫；分析模式为全定量分析；重复次数为 3 次。测定时选取的同位素为 ⁷⁵As、²⁰²Hg、⁶³Cu、²⁰⁸Pb 和 ¹¹⁴Cd，其中 ²⁰²Hg、²⁰⁸Pb 以 ²⁰⁹Bi 作为内标，¹¹⁴Cd 以 ¹¹⁵In 作为内标，⁶³Cu、⁷⁵As 以 ⁷²Ge 作为内标。

2.2.2 样品前处理

微波消解：称取混匀样品 0.500 g 于微波消解罐中，加入硝酸 8 mL，按照微波消解的操作步骤消解试样，消解条件：110 °C，升温 5 min，恒温 5 min，150 °C，升温 5 min，恒温 10 min，180 °C，升温 5 min，恒温 10 min。冷却后取出消解罐，在电热板上于 140~160 °C 赶酸，待棕色烟冒尽，至 1 mL 左右，冷却至室温，将消化液转移至 50 mL 比色管中，用少量水洗涤消解罐数次，合并洗涤液于比色管中，并用水定容至刻度，混匀后按照仪器操作规范和 2.2.1 设置的条件测定，外标法定量。同时做试剂空白。

3 结果与分析

3.1 线性关系与检出限

取混合标准贮备液，加 5% HNO₃ 稀释制成系列标准工作溶液，见表 1。

表 1 标准系列浓度
Table 1 Standard series concentration

元素	浓度/(μg/L)						
砷	1	5	10	25	50	75	100
汞	0.1	0.5	1	2.5	5	7.5	10
铜	10	50	100	250	500	750	1000
铅	1	5	10	25	50	75	100
镉	1	5	10	25	50	75	100

以待测元素的质量浓度为横坐标(X)，信号强度为纵坐标(Y)，绘制各元素的标准曲线，见表 2。重复测定空白溶液 11 组，以 3 倍响应值对应的浓度为检出限。

3.2 准确度实验

以芦荟为例，按分析步骤处理后，经 6 次分析确定各元素的平均背景值。后取同量的样品加入标准溶液，按芦荟的前处理方法，制备加标的芦荟溶液，来评价方法的准确度与精密度。从表 3 列出的结果可以看出，5 种元素的加标回收在 89.8%~98.6% 之间，相对标准偏差(RSD)为 0.22%~5.97%，此方法可以满足芦荟样品的测定，方法准确可靠。

3.3 样品测定结果

对芦荟、人参、五味子、龙胆草 4 种中药材进行砷、汞、铜、铅、镉 5 种重金属测定, 选取产自辽宁地区的上述中药材,

每种药材 50 批, 共计 200 批, 样本中砷、汞、铜、铅、镉含量, 通过检测结果可以看出, 辽宁地区出产的人参、五味子、龙胆草重金属污染较严重, 不合格率较高。具体结果见表 4。

表 2 标准系列的线性范围和检出限
Table 2 linear ranges and detection limits for standard series

元素	回归方程	相关系数	线性范围/($\mu\text{g/L}$)	检出限/(mg/kg)
砷	$Y=0.0023 \times X + 1.42 \times 10^{-4}$	0.9988	0.5 ~ 100	0.002
汞	$Y=0.0018 \times X + 2.13 \times 10^{-5}$	0.9953	0.05 ~ 10	0.001
铜	$Y=0.096 \times X + 3.25 \times 10^{-3}$	0.9998	5.0 ~ 1000	0.05
铅	$Y=0.0147 \times X + 1.07 \times 10^{-4}$	0.9993	0.5 ~ 100	0.02
镉	$Y=0.0032 \times X + 4.52 \times 10^{-5}$	0.9990	0.5 ~ 100	0.002

表 3 芦荟加标 5 种元素的回收率、相对标准偏差($n=6$)
Table 3 The recoveries and relative standard deviations of 5 added elements in aloe ($n=6$)

元素	平均背景值/(mg/kg)	标准加入值/(mg/kg)	加标测定值/(mg/kg)	平均回收率/%	RSD/%
砷	0.023	0.10	0.114	92.7	1.48
		0.20	0.208	93.3	2.57
		0.50	0.497	95.0	0.94
汞	0.0012	0.010	0.0101	90.2	5.97
		0.020	0.0195	92.0	3.38
		0.050	0.0489	95.5	2.03
铜	1.45	10	11.09	96.9	0.22
		20	20.72	96.6	0.61
		50	49.63	96.5	0.44
铅	0.057	0.10	0.142	90.4	2.61
		0.20	0.249	96.9	1.07
		0.50	0.502	90.1	0.67
镉	0.018	0.10	0.106	89.8	4.05
		0.20	0.215	98.6	2.08
		0.50	0.489	94.4	1.36

表 4 4 种中药材重金属测定结果
Table 4 Determination of heavy metals in four Chinese medicinal materials

药材名称	砷含量/(mg/kg)	不合格率/%	汞含量/(mg/kg)	不合格率/%	铜含量/(mg/kg)	不合格率/%	铅含量/(mg/kg)	不合格率/%	镉含量/(mg/kg)	不合格率/%
芦荟	0.012~0.43	0	0.0010~0.042	0	1.1~9.6	0	0.011~0.46	0	0.0030~0.20	0
人参	0.091~0.87	0	0.022~0.24	14	3.1~13.7	0	0.032~0.86	0	0.012~0.24	0
五味子	0.33~1.8	0	0.011~0.12	0	2.2~21	0	0.25~2.4	0	0.023~0.34	12
龙胆草	0.13~0.77	0	0.0042~0.064	0	2.9~16.2	0	0.10~0.65	0	0.11~0.48	28

4 结 论

本文建立了电感耦合等离子体质谱法同时测定芦荟、人参、五味子、龙胆草中砷、汞、铜、铅、镉 5 种重金属的分析方法。通过标准曲线、检出限、加标回收率、精密度对该方法进行研究。结果表明该方法可用于芦荟、人参、五味子、龙胆草中砷、汞、铜、铅、镉 5 种重金属的检测,且具有操作简单、快速、可同时测定多种重金属含量的特点。中华人民共和国药典对中药材的重金属限量要求:砷 ≤ 2.0 mg/kg, 汞 ≤ 0.2 mg/kg, 铜 ≤ 20.0 mg/kg, 铅 ≤ 5.0 mg/kg, 镉 ≤ 0.3 mg/kg。200 个样本中重金属的不合格情况:人参中汞不合格率为 14%, 五味子中镉不合格率为 12%, 龙胆草中镉不合格率为 28%, 其他均符合标准要求。说明辽宁地区中药材仍存在重金属超标现象。

参考文献

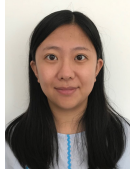
- [1] 曹佳红, 贾占荣, 杨若聪, 等. 北五味子醇提取物和水提取物的镇静催眠作用[J]. 中医学报, 2017, 32(10): 1943-1946.
Cao JH, Jia ZE, Yang RC, et al. Sedative and hypnotic effects of ethanol and water extracts of *Schisandra chinensis* [J]. J Tradit Chin Med, 2017, 32(10): 1943-1946.
- [2] 杨鑫宝, 杨秀伟, 刘建勋. 人参中皂苷类化学成分的研究[J]. 中国现代中药 2013, 15(5): 349-358.
Yang XB, Yang XW, Liu JX. Studies on the chemical constituents of saponins from *Panax ginseng* [J]. Chin Mod Med, 2013, 15(5): 349-358.
- [3] 鲍玉琳, 付爱芬, 吴巍, 等. 人参单方制剂临床应用综述[J]. 中药研究与信息, 2005, 8(7): 21-22.
Bao YL, Fu AF, Wu W, et al. A review on the clinical application of ginseng preparations [J]. Chin Materia Med Res Infor, 2005, 8(7): 21-22.
- [4] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典(一部)[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2015.
National Pharmacopoeia Commission. Pharmacopoeia of the People's republic of [M]. Beijing: China Pharmaceutical Technology Press, 2015.
- [5] 袁玉兰. 探讨人参的药效和现代应用[J]. 内蒙古中医药, 2012, (5): 67-68.
Yuan YL. Discuss the pharmacodynamics and modern application of *Panax ginseng* [J]. Inner Mongolia Tradit Chin Med, 2012, (5): 67-68.
- [6] 张俊清, 刘明生, 符乃光, 等. 中药材微量元素及重金属研究的意义与方法[J]. 中国野生植物资源, 2002, 21(3): 48-49.
Zhang JQ, Liu MS, Fu NG, et al. Significance and methods of the study on micronutrient and heavy metals in Chinese medicinal materials [J]. Wild Plant Res China, 2002, 21(3): 48-49.
- [7] 常学秀, 文传浩, 王焕校. 重金属污染与人体健康[J]. 云南环境科学, 2000, 19(1): 59-61.
Chang XX, Wen CH, Wang HX. Heavy metal pollution and Human health [J]. Environ Sci, 2000, 19(1): 59-61.
- [8] 郭伟. 中药中的重金属及其检测和去除方法[J]. 天津中医药, 2010, 27(4): 351-352.
Guo W. Heavy metals in traditional Chinese medicine and their detection and removal methods [J]. Tianjin Tradit Chin Med, 2010, 27(4): 351-352.
- [9] Georgopoulos PG, Roy A, Yononeliy MJ, et al. Environmental copper: Its dynamics and human exposure issues [J]. J Toxicol Environ Health B Crit Rev, 2001, 4(4): 341-394.
- [10] Bamham KJ, Mastes CL, Bush AI. Neurodegenerative diseases and oxidative stress [J]. Nat Rev Drug Discov, 2004, 3(3): 205-214.
- [11] Brown DR, Kozlowski H. Biological inorganic and bioinorganic chemistry of neurodegeneration based on prion and alzheimer diseases [J]. Dalton Transact, 2004, (13): 1907-1917.
- [12] 张亚红, 米亚娟. ICP-MS 法简介及其在药物分析领域中的应用[J]. 天津药学, 2013, 25(1): 72-74.
Zhang YH, Mi YX. Brief introduction of ICP-MS method and its application in pharmaceutical analysis [J] Tianjin Pharm, 2013, 25(1): 72-74.
- [13] 王俊平, 马晓星, 方国臻, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定饮用水中 6 种痕量重金属元素[J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(10): 2827-2829.
Wang JP, Ma XX, Fang GZ, et al. Determination of six trace heavy metals in drinking water by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Spectrosc Spectral Anal, 2010, 30(10): 2827-2829.
- [14] 胡忻. 电感耦合等离子体质谱技术在环境领域的应用[J]. 化学分析计量, 2009, 18(2): 84-86.
Hu X. Applications of inductively coupled plasma mass spectrometry in the environmental field [J]. Chemometrics, 2009, 18(2): 84-86.
- [15] 张博, 田兰, 智雪枝, 等. ICP-MS 法测定人参再造丸中 5 种有害元素[J]. 现代中药研究与实践, 2019, 33(4): 36-39.
Zhang B, Tian L, Zhi XZ, et al. Determination of five harmful elements in ginseng zaizao pills by ICP-MS [J]. Res Practice Mod Chin Med, 2019, 33(4): 36-39.

(责任编辑: 王 欣)

作者简介



于 丽, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。
E-mail: y19862@sina.com



韩宏乾, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测。
E-mail: 404314212@qq.com