

# 牡丹花粉中4种重金属含量的测定与分析

孙亚真<sup>1\*</sup>, 张孟琴<sup>2</sup>, 尤芳芳<sup>1</sup>, 王丽莉<sup>1</sup>

(1. 洛阳海关, 洛阳 471003; 2. 铜仁学院材料与化学工程学院, 铜仁 554300)

**摘要: 目的** 采用微波消解-原子吸收光谱法/原子荧光光谱法测定牡丹花粉中铅、镉、总汞、总砷含量, 探明洛阳农博园地区牡丹花粉中4种重金属污染物状况。**方法** 选取6个主栽品种牡丹花粉样品, 经微波消解后, 采用原子吸收光谱法和原子荧光光谱法测定4种重金属污染物含量, 并分析和评价测定结果。**结果** 铅、镉、总汞、总砷在一定浓度范围内线性关系良好, 相关系数均大于0.998, 方法检出限分别为0.010、0.003、0.003、0.010 mg/kg, 各元素的加标回收率在94.2%~109.4%之间。6个主栽品种牡丹花粉中均不同程度地检测出了4种重金属污染物。方差分析结果显示: 4种重金属元素含量的变异系数均大于10%, 品种间差异均具有统计学意义。**结论** 本方法准确度高、精密度好。参考相关国家标准, 6种牡丹花粉中重金属含量均符合要求, 本研究为牡丹花粉资源的综合利用及牡丹花粉产品的开发提供数据支持。

**关键词:** 牡丹花粉; 重金属污染物; 原子吸收; 原子荧光

## Determination and analysis of 4 kinds of heavy metals content in peony pollen

SUN Ya-Zhen<sup>1\*</sup>, ZHANG Meng-Qin<sup>2</sup>, YOU Fang-Fang<sup>1</sup>, WANG Li-Li<sup>1</sup>

(1. Luoyang Customs, Luoyang 471003, China;  
2. College of Material and Chemical Engineering, Tongren University, Tongren 554300, China)

**ABSTRACT: Objective** To determine the contents of lead, cadmium, total mercury and total arsenic in the pollen of peony by microwave digestion-atomic absorption spectrometry/atomic fluorescence spectrometry, and explore the status of 4 kinds of heavy metal pollutants in the pollen of peony in Luoyang agricultural expo park area. **Methods** The content of lead, cadmium, total mercury and total arsenic in the pollen of peony in 6 main cultivars was determined by microwave digestibility-atomic absorption spectrometry/atomic fluorescence spectrometry, and the determination results were analyzed and evaluated. **Results** The lead, cadmium, total mercury and total arsenic had a good linear relationship in a certain concentration range, the correlation coefficients were greater than 0.998, the limits of detection were 0.010, 0.003, 0.003 and 0.010 mg/kg. The recoveries of each element were between 94.2%~109.4%. The 4 kinds of heavy metal pollutants were detected in the pollen of the 6 main cultivars, and the variance analysis results showed that the variation coefficients of the content of the 4 heavy metal elements were all greater than 10%, and the differences among different cultivars showed statistical significance. **Conclusion** The method has high accuracy and precision. According to the relevant national standard, the content of heavy metals in the pollen of 6 kinds of peony meets the requirements. This study provides data support for the comprehensive utilization of peony pollen resources and the development of peony pollen products.

**KEY WORDS:** peony pollen; heavy metal pollutants; atomic absorption; atomic fluorescence

\*通信作者: 孙亚真, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品、农产品理化检验。E-mail: ciquunyz@126.com

\*Corresponding author: SUN Ya-Zhen, Master, Engineer, Luoyang Customs, Luoyang 471003, China. E-mail: ciquunyz@126.com

## 0 引言

花粉是植物生命的精华, 在防止人体衰老、促进新陈代谢和调节人体机能等方面均有极为重要的作用, 具有很高的营养价值和药用价值<sup>[1-8]</sup>。随着人们生活水平的提高, 花粉作为保健品进入到越来越多的家庭, 对其研究和开发也越来越广泛<sup>[9-10]</sup>。牡丹(学名 *Paeonia suffruticosa*)属毛茛科、芍药属多年生落叶灌木, 素有“花中之王”的美誉, 牡丹花朵大, 花粉产量多, 目前我国牡丹花粉的年产量可达数千吨。有着“千年帝都、牡丹花城”、“洛阳牡丹甲天下”等美誉的河南洛阳是我国牡丹的主要研究和栽培中心, 现今种植的牡丹品种已达 1400 余种。

前人对牡丹花粉中的营养物质、活性物质研究较多<sup>[11-15]</sup>, 但近年来的环境污染问题日益严重, 花粉中污染物含量增加, 也成为人们日益关心的问题<sup>[16-21]</sup>, 目前尚无对牡丹花粉中重金属污染物的相关研究。本研究采用微波消解-原子吸收光谱法/原子荧光光谱法测定和分析洛阳农博园地区 6 个主栽品种牡丹花粉中的重金属污染物含量, 以期对花粉中重金属含量监控提供参考, 同时也为综合评价花粉质量以及保证其食用安全性提供更多科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与设备

#### 1.1.1 试剂及仪器

总汞元素标准溶液质量浓度为 100 mg/L, 铅、镉、总砷元素标准溶液质量浓度均为 1000 mg/L, 均为国家有色金属及电子材料分析测试中心生产。

硝酸、过氧化氢、盐酸(优级纯, 苏州晶锐公司); 实验用水均为二次蒸馏水。试验所用器皿浸泡于 20%硝酸酸液中 24 h 以去除痕量金属。测总汞用器皿标识专用, 先浸泡于 30%盐酸溶液 24 h 后, 再浸泡 20%硝酸酸液 24 h, 超纯水淋洗干净。

PE AA700 原子吸收光谱仪(美国 PE 公司); AFS-8330 原子荧光光度计(北京吉天仪器有限公司); ETHOS 1 微波消解仪(意大利 Milestone 公司); FR200 电子天平(日本 A/D 公司); ED16 加热板(北京莱伯泰科公司)。

#### 1.1.2 供试样品

在牡丹盛花期于洛阳农林科学院的农博园内采集“陇原红”(西北牡丹品种红色系列)、“乌金耀辉”(中原牡丹品种黑色系列)、“洛阳红”(中原牡丹品种粉色系列)、“花蝴蝶”(中原牡丹品种复色系列)、“银红巧对”(中原牡丹品种红色系列)、“凤丹白”(江南牡丹品种白色系列)6 个牡丹主栽品种的花粉。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 样品前处理

每个牡丹品种随机采摘 20 个样品, 将采摘的花粉样

品置于真空干燥箱内 45~50 °C 烘干至质量恒重后取出, 研钵研碎后过 60 目筛子, 置于冰箱内-20 °C 低温保存。

称取混合均匀的牡丹花粉样品 0.5000 g±0.0001 g 于聚四氟乙烯消解罐中, 缓慢加入 6 mL 硝酸, 2 mL 过氧化氢, 加盖密封后预消化 4~6 h, 后置于微波消解仪内, 设定消解程序进行微波消解。消解条件为: 功率 1 kW, 0~15 min 内升温至 190 °C, 保温 15~25 min; 当温度处于 45 °C 以下, 消解罐放冷后, 将消化液转移至 25 mL 容量瓶中, 用少量水洗涤消解罐 2~3 次, 合并洗涤液于容量瓶中并用水定容至刻度, 混匀备用。同时做试剂空白。

供试液中铅、镉、总汞元素直接上机测定即可。由于测砷时需要加入还原剂抗坏血酸将五价砷全部还原为三价, 硝酸会影响还原剂的还原效果, 因此需要对供试液进行赶酸处理。移取供试液 10 mL 于高脚烧杯中, 置于赶酸器上 140 °C 赶酸至 1 mL 左右取下, 冷却, 用 5% HCL 水溶液洗涤烧杯 2~3 次, 合并洗涤液于 10 mL 容量瓶中并用 5% HCL 水溶液定容至刻度, 混匀备用。

#### 1.2.2 标准溶液的配制

分别移取铅、镉、总汞、总砷标准溶液, 逐级稀释, 配制成铅标准系列工作液: 0、5、10、20、30、40、50 μg/L; 镉标准系列工作液: 0、1、2、3、4、5 μg/L; 总汞标准系列工作液: 0、0.1、0.2、0.4、0.8、1.0 μg/L; 总砷标准系列工作液: 0、1、2、4、8、10 μg/L。

#### 1.2.3 样品测定

元素灯预热稳定 20~30 min, 空白溶液读数稳定后开始测量标准系列工作液, 得到标准曲线, 再分别测定样品空白和样品消解液。

#### 1.2.4 仪器工作条件

(1)原子吸收光谱仪工作条件: 铅元素测定条件: Pb 空心阴极灯电流: 20 mA, 石墨炉升温条件: 热解温度 660 °C, 原子化温度 1900 °C; 进样量: 20 μL, 基体改进剂: 0.5%磷酸二氢铵-0.05%硝酸钡溶液, 基体改进剂用量: 5 μL。镉元素测定条件: Cd 空心阴极灯电流: 15 mA。石墨炉升温条件: 热解温度: 400 °C, 原子化温度 1550 °C; 进样量: 20 μL。

(2)原子荧光光谱仪工作条件: 总砷元素测定条件: 负高压 300 V, 灯电流 60 mA, 原子化器高度 8 mm, 载气流速 300 mL/min, 屏蔽气流速 800 mL/min, 注入量 0.5 mL, 延迟时间 2 s, 读数时间 10 s。载液: 5%(V/V)盐酸。还原剂: 2.0% (m/V)硼氢化钾+0.5%(m/V)氢氧化钠。总汞元素测定条件: 负高压 270 V, 灯电流 30 mA, 原子化器高度 8 mm, 载气流速 300 mL/min, 屏蔽气流速 800 mL/min, 注入量 0.5 mL, 延迟时间 2 s, 读数时间 10 s。载液: 5%(V/V)硝酸。还原剂: 2.0% (m/V) 硼氢化钾+0.5% (m/V)氢氧化钠。

## 2 结果与分析

### 2.1 4 种重金属元素工作曲线、方法检出限、精密度和回收率

各元素的工作曲线、方法检出限、准确度和精密度见表 1。由表 1 可知,各元素工作曲线的线性相关系数在 0.9988~1.0000 之间,表明回归方程具有良好的线性关系。对试剂空白溶液平行测定 11 次,计算出标准偏差,根据  $DL=K \times S_b/a$  [式中  $a$  为斜率,  $S_b$  为空白标准偏差,国际理论和应用化学联合会(international union of pure and applied chemistry, IUPAC)建议  $k=3$  作为检出限计算标准<sup>[22]</sup>],得出各元素的方法检出限。对供试品溶液进行 6 次平行测定,计算各元素含量平均值,并计算测量结果的相对标准偏差(relative standard deviation, RSD),结果显示各元素的 RSD 在 0.98%~2.95%之间,表明检测结果稳定可靠。取供试样同时做加标回收实验,各元素的加标回收率在 94.2%~109.4%之间,回收率良好,符合 GB/T 27404—2008《实验室质量控制规范 食品理化检测》附录 F 中的回收率要求。

### 2.2 品种间牡丹花粉中重金属污染物分布情况

6 个主栽品种牡丹花粉中均不同程度的检出了铅、镉、总汞、总砷重金属污染物,见表 2。方差分析结果显示,4 种重金属元素含量的变异系数均大于 10%,品种间差异均表现出统计学意义。品种间花粉中铅的含量在 (0.1279±0.0020)~(0.2636±0.0103)mg/kg,“乌金耀辉”牡丹花粉中铅的含量最高;品种间花粉中镉的含量在 (0.1456±0.0060)~(0.2266±0.0076)mg/kg,“洛阳红”牡丹花粉

中重金属镉的含量最高;品种间花粉中总砷的含量在 (0.0158±0.0035)~(0.0778±0.0049)mg/kg,“花蝴蝶”牡丹花粉中总砷的含量最高;品种间花粉中总汞含量在 (0.0074±0.0013)~(0.0813±0.0025)mg/kg,“陇原红”牡丹花粉中总汞的含量最高。

表 1 4 种重金属元素线性相关系数、方法检出限、精密度和回收率( $n=6$ )

Table 1 Linear correlation coefficients, limits of detection, precisions and recoveries of 4 heavy metal elements( $n=6$ )

重金属元素	相关系数	方法检出限/(mg/kg)	精密度 RSD/%	回收率/%
铅	0.9991	0.010	2.95	95.7
镉	0.9988	0.003	1.12	109.4
总汞	1.0000	0.003	1.25	94.2
总砷	0.9989	0.010	0.98	108.6

## 3 结论与讨论

本研究采用微波消解-原子吸收光谱法/原子荧光光谱法对洛阳农博园地区 6 种主栽牡丹品种中花粉的 4 种重金属污染物含量进行检测和分析。结果显示:铅、镉、总汞、总砷在一定浓度范围内线性关系良好,相关系数均大于 0.998,方法检出限分别为 0.010、0.003、0.003、0.010 mg/kg,各元素的加标回收率在 94.2%~109.4%之间。6 种牡丹花粉中不同程度地检出了铅、镉、总汞、总砷重金属污染物。方差分析结果显示,4 种重金属元素含量的变异系数均大于 10%,品种间差异均具有统计学意义。

表 2 牡丹花粉中重金属含量  
Table 2 Heavy metal content in Peony pollen

样品	铅/(mg/kg)	镉/(mg/kg)	总砷/(mg/kg)	总汞/(mg/kg)
陇原红	0.2056±0.0095 <sup>c</sup>	0.2075±0.0012 <sup>b</sup>	0.0158±0.0035 <sup>d</sup>	0.0813±0.0025 <sup>a</sup>
乌金耀辉	0.2636±0.0103 <sup>a</sup>	0.2157±0.0086 <sup>ab</sup>	0.0542±0.0058 <sup>c</sup>	0.0528±0.0025 <sup>c</sup>
洛阳红	0.1851±0.0053 <sup>d</sup>	0.2266±0.0076 <sup>a</sup>	0.0534±0.0035 <sup>c</sup>	0.0605±0.0044 <sup>b</sup>
花蝴蝶	0.2504±0.0079 <sup>b</sup>	0.1903±0.0157 <sup>c</sup>	0.0778±0.0049 <sup>a</sup>	0.0301±0.0007 <sup>d</sup>
银红巧对	0.2173±0.0027 <sup>c</sup>	0.1456±0.0060 <sup>d</sup>	0.0748±0.0045 <sup>a</sup>	0.0084±0.0005 <sup>c</sup>
凤丹白	0.1279±0.0020 <sup>c</sup>	0.1866±0.0009 <sup>c</sup>	0.0638±0.0036 <sup>b</sup>	0.0074±0.0013 <sup>c</sup>
平均值	0.2083	0.1954	0.0566	0.0401
标准差 SD	0.0488	0.0287	0.0224	0.0298
变异系数 CV%	23.4396	14.6837	39.5870	74.4193

注:不同字母表示品种间含量差异显著达  $P<0.05$  水平。

国家目前尚无牡丹花粉产品质量标准,《中华人民共和国药典》2015 年版未对花粉的重金属限量进行规定;GB 2762—2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》仅规定了花粉中铅的卫生限量为 0.5 mg/kg;GB 31636—2016《食品安全国家标准 花粉》对花粉中的重金属限量依据 GB 2762—2017 的有关规定;WM/T 2—2004 药用植物及制剂外经贸绿色行业标准中规定了药用植物及制剂中重金属铅的限量为 5.0 mg/kg, 镉的限量为 0.3 mg/kg, 总汞的限量为 0.2 mg/kg, 总砷的限量为 2.0 mg/kg。参考以上相关标准,6 种牡丹花粉中的铅、镉、总汞、总砷含量均符合要求,不会对人体产生危害。但随着牡丹花粉系列产品越来越多进入市场,制定一个规范的牡丹花粉标准显得尤为必要。

### 参考文献

- [1] 郭欣欣, 孙崇智, 李晓波. 花粉制剂治疗良性前列腺增生的研究进展[J]. 国际生物医学工程杂志, 2019, (3): 276–281.  
GUO XX, SUN CZ, LI XB. Research progress of pollen preparation in the treatment of benign prostatic hyperplasia [J]. Int J Biomed Eng, 2019, (3): 276–281.
- [2] 高健. 牡丹花粉营养成分评价及相关性探讨[J]. 花卉, 2019, (20): 14.  
GAO J. Evaluation and correlation of nutritive components in pollen of peony [J]. Flowers, 2019, (20): 14.
- [3] 程道梅. 蜂花粉营养成分及其在老年营养保健中的作用[J]. 中国食物与营养, 2011, 17(3): 85–88.  
CHENG DM. Nutritional composition and health care effects of bee pollen on old people [J]. Chin Food Nutr, 2011, 17(3): 85–88.
- [4] RAQUEL PFG. Bee pollen: Chemical composition and potential beneficial effects on health [J]. Curr Nutr Food Sci, 2015, 11(4): 301–308.
- [5] FRIAS BED, BARBOSA CD, LOURENCO AP. Pollen nutrition in honey bees (*Apis mellifera*): Impact on adult health [J]. Apidologie, 2016, 47(1): 15–25.
- [6] 孙岩, 郭庆兴, 童群义. 油菜蜂花粉黄酮抗糖尿病及其并发症的研究[J]. 中国科技论文, 2015, 10(6): 643–647.  
SUN Y, GUO QX, TONG QY. Research on the resistance to diabetes and its complications of flavonoids in *Brassica napus* L. bee pollen [J]. Chin Sci Pap, 2015, 10(6): 643–647.
- [7] 徐元元, 王悦, 杨二林. 3 种蜂花粉酚类化合物组成及抗氧化活性研究[J]. 西北大学学报(自然科学版), 2021, 51(2): 303–313.  
XU YY, WANG Y, YANG EL. Phenolic composition and antioxidant activities of three kinds of bee pollen [J]. J Northwest U (Nat Sci Edit)2021, 51(2): 303–313.
- [8] LI QQ, WANG K, MARCUCCI MC, et al. Nutrient-rich bee pollen: A treasure trove of active natural me-tabolites [J]. J Funct Foods, 2018, 49: 472–484.
- [9] 王言之, 张静姝, 顾晨曦, 等. 不破壁松花粉对小鼠免疫功能的调节作用[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(20): 7449–7454.  
WANG YZ, ZHANG JS, GU CX, et al. Regulation effect of unbroken pine pollen on immunological functioning in mice [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(20): 7449–7454.
- [10] 张会芳, 杨亚琛, 张久亮, 等. 油菜蜂花粉加工副产物多酚对小鼠急性肝损伤的保护作用[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(9): 2033–2040.  
ZHANG HF, YANG YC, ZHANG JL, et al. Protective effect of polyphenols of rape pollen processing by-products against acute liver injury in mice [J]. J Food Saf Qual, 2018, 9(9): 2033–2040.
- [11] 王顺利, 任秀霞, 薛璟祺, 等. 牡丹籽油成分、功效及加工工艺的研究进展[J]. 中国粮油学报, 2016, 31(3): 139–146.  
WANG SL, REN XX, XUE JQ, et al. Research progress in the competent, function and process technology of peony seed oil [J]. J Chin Cereal Oil Ass, 2016, 31(3): 139–146.
- [12] 刘萍, 张少帅, 丁义峰, 等. 牡丹常见品种花瓣中主要营养成分与食用安全性分析[J]. 北方园艺, 2012, (1): 86–88.  
LIU P, ZHANG SS, DING YF, et al. Analysis of nutritional components and safety for eaten in common flowers of peony [J]. North Horticul, 2012, (1): 86–88.
- [13] 刘娟, 李楠, 王昌涛. 牡丹花粉黄酮的提取及抗氧化活性研究[J]. 食品研究与开发, 2012, 33(10): 39–44.  
LIU J, LI N, WANG CT. Study on extraction and antioxidant activity of flavonoids from the peony pollen [J]. Food Res Dev, 2012, 33(10): 39–44.
- [14] 李志, 李琳, 石晓峰, 等. 牡丹花粉口含片的制备工艺及抗氧化活性[J]. 甘肃农业大学学报, 2020, 55(1): 177–185.  
LI Z, LI L, SHI XF, et al. Preparation process and anti-oxidant activity of peony pollen buccal tablet [J]. J Gansu Agric Univ, 2020, 55(1): 177–185.
- [15] 毛文岳, 段向东, 邵琳雅, 等. 牡丹花粉植物甾醇的分析及其与油菜花粉的比较[J]. 中国食物与营养, 2020, 26(11): 35–37.  
MAO WY, DUAN XD, SHAO LY, et al. Analysis on phytosterols from peony pollen and comparison with that from rape pollen [J]. Food Nutr China, 2020, 26(11): 35–37.
- [16] 沙尔比亚·阿合尼亚孜. 重金属对植物影响及其解决措施[J]. 现代农业科学, 2009, (5): 182–183.  
SHAERBIYA AHNYZ. The impact of heavy metals on plants and their solutions [J]. Mod Agric Sci, 2009, (5): 182–183.
- [17] 张凤杰, 范俊岗, 张玉伟, 等. 环境重金属污染监测研究的指示物-大型野生哺乳动物、鸟类和花粉虫媒[J]. 辽宁林业科技, 2004, (3): 31–33.  
ZHANG FJ, FAN JG, ZHANG YW, et al. Indicators for environmental heavy metal pollution monitoring research-large wild mammals, birds, and pollen vectors [J]. Liaoning For Sci Technol, 2004, (3): 31–33.
- [18] 蓝海英, 丁冶春, 范小娜, 等. 微波消解-原子荧光光谱法测定两种花粉中四种重金属元素含量[J]. 广东微量元素科学, 2013, (2): 32–35.  
LAN HY, DING ZC, FAN XN, et al. Determination of heavy metal elements in two pollen by microwave digestion-atomic fluorescence spectrometry [J]. Guangdong Trace Elem Sci, 2013, (2): 32–35.
- [19] 陈至婷, 徐凯, 史梦琪, 等. 不同重金属对‘黄花’梨花粉萌发及花粉管生长的影响[J]. 果树学报, 2017, 34(10): 1266–1273.  
CHEN ZT, XU K, SHI MQ, et al. Effects of different kinds of heavy metals on pollen germination and tube growth of ‘Huang hua’ pear [J]. Int J Fruit Sci, 2017, 34(10): 1266–1273.
- [20] 张朵, 闫荣玲, 罗志威, 等. 山茶花花粉中稀土与重金属元素含量及花

粉多糖的提取与生物活性研究[J]. 天然产物研究与开发, 2019, 31(8): 1418-1424.

ZHANG D, YAN RL, LUO ZW, *et al.* Polysaccharide extraction and bioactivity test from *camellia japonica* pollen and its rare earth elements and heavy metal elements content determination [J]. Nat Prod Res Dev, 2019, 31(8): 1418-1424.

[21] 赵艳, 马晓静, 崔业波. 油菜花粉药材中 5 种有害重金属残留量的测定 [J]. 中国药物评价, 2019, 36(6): 427-429.

ZHAO Y, MA XJ, CUI YB. Determination of heavy metal residues in pollen brassicae cammestris [J]. China Drug Eval, 2019, 36(6): 427-429.

[22] BILL BUXTON. Sketching user experiences: Getting the design right and

the right design [M]. California: Morgan Kaufmann, 2007.

(责任编辑: 王 欣)

### 作者简介



孙亚真, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品、农产品理化检验。

E-mail: ciqsunyz@126.com