

微波消解-ICP-MS 同时测定中药海藻及其混伪品中 20 种重金属及微量元素

戚鹏飞¹, 张彩霞¹, 张晓萍¹, 李洁¹, 郭月秋², 李晓丽³, 姬良亮^{1*} (1.兰州市食品药品检验所, 兰州 730050; 2.大连市药品检验所, 辽宁 大连 116000; 3.大连海洋大学, 农业部北方海水增养殖重点实验室, 辽宁 大连 116023)

摘要: 目的 建立电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)测定中药海藻及其混伪品中 20 种重金属及微量元素的方法, 并对海藻中重金属及微量元素分布情况进行测定。方法 样品加入 3.0 mL 硝酸和 1.0 mL 的超纯水, 按照微波消解程序消解后, 采用电感耦合等离子体质谱法进行测定。载气为氩气, 碰撞气为氦气, 等离子体气流速为 15.0 L·min⁻¹, 载气流速 1.17 L·min⁻¹, 等离子体射频功率 1.3 kw, 蠕动泵转速 30 r·min⁻¹; 采用全定量分析模式。结果 测定的 20 种重金属及微量元素线性关系良好, 各元素的检出限在 0.001~1.701 μg·L⁻¹, 回收率在 78.6%~108.2%, 砷是有害元素中含量较高的元素, 镁、钙、铁、锌、硒含量较其他元素高。结论 该方法操作简便、准确、专属性强、重复性好、灵敏度高, 内标法更能提高测定结果的准确性, 能用于测定中药海藻及其混伪品中重金属及微量元素的测定。

关键词: 海藻; 电感耦合等离子体质谱; 重金属; 微量元素; 微波消解

中图分类号: R917 文献标志码: B 文章编号: 1007-7693(2020)20-2481-06

DOI: 10.13748/j.cnki.issn1007-7693.2020.20.009

引用本文: 戚鹏飞, 张彩霞, 张晓萍, 等. 微波消解-ICP-MS 同时测定中药海藻及其混伪品中 20 种重金属及微量元素[J]. 中国现代应用药学, 2020, 37(20): 2481-2486.

Simultaneous Determination of 20 Heavy Metals and Trace Elements in *Sargassum Pallidum* and *Sargassum Fusiforme* and Its Adulterants by Microwave Digestion-ICP-MS

QI Pengfei¹, ZHANG Caixia¹, ZHANG Xiaoping¹, LI Jie¹, GUO Yueqiu², LI Xiaoli³, JI Liangliang^{1*} (1.Lanzhou Food and Drug Inspection Institute, Lanzhou 730050, China; 2.Dalian Drug Inspection Institute, Dalian 116000, China; 3.Dalian Ocean University, Key Laboratory of Mariculture in the North of the Ministry of Agriculture, Dalian 116023, China)

ABSTRACT: OBJECTIVE To establish a method for the determination of 20 heavy metals and trace elements in *Sargassum pallidum* and *Sargassum fusiforme* and its adulterants by inductively coupled plasma mass spectrometry(ICP-MS), and to determine the distribution of heavy metals and trace elements in *Sargassum pallidum* and *Sargassum fusiforme*. **METHODS** The 3.0 mL nitric acid and 1.0 mL ultrapure water were added into the sample and digested to the microwave digestion procedure and then determined by ICP-MS. The carrier gas was argon, the collision gas was helium, the plasma gas flow rate was 15.0 L·min⁻¹, the carrier gas flow rate was 1.17 L·min⁻¹, the plasma radio frequency power was 1.3 kw, and the creep pump rotation number was 30 r·min⁻¹. Full quantitative analysis model was adopted. **RESULTS** The 20 heavy metals and trace elements measured had a good linear relationship. The detection limit for each element was of 0.001–1.701 μg·L⁻¹, with the average recovery from 78.6% to 108.2%. As was the highest content of harmful element, Mg, Ca, Fe, Zn, Sr were higher than other elements. **CONCLUSION** The method is simple, accurate, specialized, repeatable and sensitive, internal standard method can improve the accuracy of measurement results and can be used for the determination of heavy metals and trace elements in *Sargassum pallidum* and *Sargassum fusiforme* and its adulterants.

KEYWORDS: *Sargassum pallidum* and *Sargassum fusiforme*; ICP-MS; heavy metals; trace elements; microwave digestion

中药海藻为马尾藻科植物海蒿子 *Sargassum pallidum* 或羊栖菜 *S. fusiforme* 的干燥藻体, 前者习称“大叶海藻”, 后者习称“小叶海藻”^[1], 在《神农本草经》中列为中品^[2], 《名医别录》和《本草纲目》等书籍均有记载^[3]。海藻性“苦、咸、寒”,

归“肝、胃、肾经”, 有“软坚散结、消痰利水”的功效^[4]。主要用于治疗“癭瘤瘰癧、痰饮水肿”等症^[1]。

海藻在生长时极易富集海洋中的重金属等有害物质, 尤其对砷有着很强的富集能力^[5], 中国药

基金项目: 甘肃省食品药品科研项目(2018GSFDA020)

作者简介: 戚鹏飞, 男, 工程师 Tel: 13669306722 E-mail: qp0602036@163.com *通信作者: 姬良亮, 女, 硕士, 工程师 Tel: (0931)2312648 E-mail: 523804212@qq.com

典 2015 年版在 2010 年版的基础上增加了重金属及有害元素的检查,但是只规定了铅(Pb)不得过 $5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;镉(Cd)不得过 $4\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;汞(Hg)不得过 $0.1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;铜(Cu)不得过 $20\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ [6-7];对砷(As)元素没有限量标准。监督检验中发现海藻混伪品较多,市场流通的主要混伪品有海黍子 *S. muticum*(Yendo) Fensholt、铜藻 *S. horneri*(Turn.) C. Agardh、亨氏马尾藻 *S. henslowianum* C. Agardh 和裂叶马尾藻 *S. siliguastrum*(Turn.) C. Ag.等,有必要对海藻正品及其混伪品中重金属元素及微量元素进行测定,以期获得数据相关性的研究,为用药安全和今后的研究工作提供科学依据。

目前对中药中重金属测定方法主要有原子吸收分光光度法(atomic absorption spectrophotometry, AAS),原子荧光光谱法(atomic fluorescence spectrometry, AFS),电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)等。常规的分析方法如 AAS、AFS 存在分析速度慢、检出限高等缺点,无法满足多种元素同时测定的需求。ICP-MS 是以等离子体为离子源的一种质谱型元素分析方法,具有灵敏度高、检出限低、分析速度快、动态线性范围宽、能同时测定多种元素的优点[8]。通过查阅文献[9-11],中药材中重金属的检测方法主要有比色法、HPLC、紫外分光光度法、原子荧光光度法、纳米探针技术、重金属离子免疫检测、近红外慢反光谱法等。这些方法检测元素品种少,检测成本高。对食用藻类的重金属检测主要集中在 Pb, Cd, As, Hg, Cu 等有害重金属元素。对中药海藻的多种重金属及微量元素同时测定研究较少,本研究采用微波消解技术,结合 ICP-MS 检测技术,对中药海藻中有害重金属元素及微量元素同时测定,检测数据对总砷的限量标准制定有参考意义,多种微量元素的测定数据对进一步研究海藻正品及混伪品的安全性有重要意义。

1 材料

1.1 仪器

Agilent 7900 型电感耦合等离子体质谱仪(美国 Agilent 科技股份有限公司);BHW-09C 型恒温消解仪(上海博通化学科技有限公司);MS105DU 型十万分之一电子天平(梅特勒-托利多仪器上海有限公司);Milli-Q IQ7000 型超纯水系统(密理博中国有限公司)。

1.2 试剂

20 种元素混合对照品溶液[含有锂(Li),镁(Mg),铝(Al),钙(Ca),钒(V),铬(Cr),锰(Mn),铁(Fe),镍(Ni),Cu,锌(Zn),As,硒(Se),铷(Rb),锶(Sr),银(Ag),Cd,铯(Cs),钡(Ba),Pb,美国 Inorganic Ventures 公司,批号:K2-MEB653023,各元素质量浓度均为 $10\ 000\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$];铋(Bi)、铈(Ce)、铟(In)、镨(Lu)、铑(Rh)、钪(Sc)、铽(Tb)混合内标溶液(批号:5188-6525,各元素质量浓度均为 $100\ 000\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)和 Ce, Co, Li, Mg, Tl, 钇(Y)标准调谐液(批号:5185-5959,各元素质量浓度均为 $1\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)均由美国 Agilent 公司提供;水为超纯水;65%硝酸(默克化工技术有限公司,色谱纯,批号:K48328756642);氩气和氦气均为 99.999%的高纯气体。

1.3 样品

24 批样品来源说明:样品来源“甘肃”的均是监督检验的样品,来源“北京”和“大连”的是在北京和大连药店购买的样品。均由兰州市食品药品检验所张彩霞副主任中药师鉴定,具体信息见表 1。

表 1 样品来源及基源鉴定信息

Tab. 1 Sample source and basic source identification information

样品编号	来源	品种	分类
1	甘肃	亨氏马尾藻 <i>Sargassum henslowianum</i> C.Ag.	伪品
2	甘肃	羊栖菜 <i>Sargassum fusiforme</i> (Harv.)Setch.	正品
3	甘肃	瓦氏马尾藻 <i>Sargassum vachellianum</i> Grev.	伪品
4	甘肃	铜藻 <i>Sargassum horneri</i> (Turn.)C.Ag.	伪品
5	甘肃	羊栖菜 <i>Sargassum fusiforme</i> (Harv.)Setch.	正品
6	甘肃	亨氏马尾藻 <i>Sargassum henslowianum</i> C.Ag.	伪品
7	甘肃	铜藻 <i>Sargassum horneri</i> (Turn.)C.Ag.	伪品
8	甘肃	海蒿子 <i>Sargassum pallidum</i> (Turn.)C.Ag.	正品
9	甘肃	羊栖菜 <i>Sargassum fusiforme</i> (Harv.)Setch.	正品
10	甘肃	瓦氏马尾藻 <i>Sargassum vachellianum</i> Grev.	伪品
11	亳州	海黍子 <i>Sargassum kjellmanianum</i> Yendo.	伪品
12	甘肃	羊栖菜 <i>Sargassum fusiforme</i> (Harv.)Setch.	正品
13	甘肃	亨氏马尾藻 <i>Sargassum henslowianum</i> C.Ag.	伪品
14	甘肃	瓦氏马尾藻 <i>Sargassum vachellianum</i> Grev.	伪品
15	甘肃	裂叶马尾藻 <i>Sargassum siliguastrum</i> (Turn.) C.Ag.	伪品
16	甘肃	亨氏马尾藻 <i>Sargassum henslowianum</i> C.Ag.	伪品
17	甘肃	羊栖菜 <i>Sargassum fusiforme</i> (Harv.)Setch.	正品
18	甘肃	羊栖菜 <i>Sargassum fusiforme</i> (Harv.)Setch.	正品
19	北京	羊栖菜 <i>Sargassum fusiforme</i> (Harv.)Setch.	正品
20	大连	羊栖菜 <i>Sargassum fusiforme</i> (Harv.)Setch.	正品
21	大连	铜藻 <i>Sargassum horneri</i> (Turn.)C.Ag.	伪品
22	甘肃	铜藻 <i>Sargassum horneri</i> (Turn.)C.Ag.	伪品
23	甘肃	海黍子 <i>Sargassum kjellmanianum</i> Yendo.	伪品
24	甘肃	裂叶马尾藻 <i>Sargassum siliguastrum</i> (Turn.) C.Ag.	伪品

2 方法与结果

2.1 ICP-MS 工作条件^[12-17]

采用氦气碰撞反应池模式,用调谐液对仪器质量轴、分辨率、灵敏度、双电荷、氧化物进行优化。仪器参数设置:氦气为载气,氦气为碰撞气体,等离子体气流速为 $15.0\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$,采样深度为 8.0 mm ,载气流速为 $1.17\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$,雾化器为 Barblinton,石英双通道雾化室,雾化室温度为 $2\text{ }^{\circ}\text{C}$,等离子体射频功率为 1.3 kW ,碰撞模式,氦气流量为 $5.0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,蠕动泵转数为 $30\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,测点数为 3,分析时间为 0.1 s ,重复次数为 3 次,全定量分析模式。

2.2 溶液的制备

2.2.1 混合对照品溶液的制备 精密量取 20 种元素混合对照品溶液储备液,用 2%硝酸稀释制成 Li, Mg, Al, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sr, Ag, Cd, Cs, Ba, Pb 质量浓度均分别为 $10.0, 20.0, 30.0, 40.0, 50.0, 100.0, 200.0\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的系列混合对照品溶液。

2.2.2 混合内标溶液的制备 精密量取 0.5 mL 混合内标对照溶液置 100 mL 量瓶中,用 2%硝酸稀释制成含 Bi, Ge, In, Lu, Rh, Sc, Tb 质量浓度为 $500\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的混合内标对照溶液,作为内标溶液。

2.2.3 供试品溶液的制备 海藻样品粉碎,过三号筛,取约 0.3 g ,精密称定,置于微波消解罐中,加入 3.0 mL 硝酸和 1.0 mL 的超纯水,按程序进行消解,见表 2。冷却后取出消解罐,待消解罐放冷后,将消化液转移至 25 mL 量瓶中,用少量超纯水洗涤消解罐 3 次,合并洗涤液至量瓶中,用超纯水定容至刻度,摇匀,作为供试品溶液。

表 2 微波消解程序

Tab. 2 Microwave digestion procedure

指标	程序			
	1	2	3	4
温度/ $^{\circ}\text{C}$	初始温度 $\rightarrow 110$	$110\rightarrow 180$	$180\rightarrow 220$	$220\rightarrow 240$
升温时间/min	8	6	5	5
保持时间/min	2	2	2	10

2.2.4 空白对照溶液 不加海藻样品,其余按“2.2.3”项下供试品溶液制备方法操作,即得空白对照溶液。

2.3 标准曲线的绘制

取“2.2.1”项下系列质量浓度混合对照品溶液和“2.2.2”项下混合内标溶液各适量,按“2.1”项下 ICP-MS 工作条件进样测定,记录仪器测定

值。以对照品浓度($X, \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)为横坐标,测量值与内标测量值的比值(Y)(3 次读数平均值)为纵坐标,绘制标准曲线,得到各元素的线性方程和相关系数。结果见表 3。结果表明,各元素的质量浓度在 $10.0\sim 200.0\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 与其测量值呈良好线性关系。

2.4 方法检出限

精密吸取“2.2.4”项下空白对照溶液和混合对照品溶液(质量浓度 $50.0\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)适量,倍比稀释,按“2.1”项下 ICP-MS 工作条件进样测定,记录仪器响应值,以连续测定空白对照溶液仪器响应值的 3 倍标准偏差对应的各待测元素质量浓度为方法检出限,结果见表 3。

2.5 仪器精密度试验

取“2.2”项下混合对照品溶液(质量浓度为 $50.0\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)适量,按“2.1”项下 ICP-MS 工作条件连续进样 6 次,结果, Li, Mg, Al, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sr, Ag, Cd, Cs, Ba, Pb 仪器响应值 RSD 在 $0.9\%\sim 3.2\%$,说明仪器精密度良好,结果见表 3。

2.6 稳定性试验

取“2.4”项下制备的供试品溶液(样品编号 S2),在制备后 0, 1, 2, 4, 6, 10, 12 h 按“2.1”项下 ICP-MS 工作条件进样测定,记录仪器测定结果, Li, Mg, Al, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sr, Ag, Cd, Cs, Ba, Pb 仪器响应值 RSD 在 $0.9\%\sim 3.2\%$,表明供试品溶液在 12 h 内稳定性良好。

2.7 重复性试验

精密称取海藻样品(样品编号 S2)6 份,分别按“2.4”项下方法操作,按“2.1”项下 ICP-MS 工作条件进样测定,记录仪器测定结果, Li, Mg, Al, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sr, Ag, Cd, Cs, Ba, Pb 仪器响应值 RSD 在 $0.6\%\sim 3.7\%$,表明该方法重复性良好。

2.8 加样回收率试验

精密称取已知含量的粉碎样品(样品编号 S2)6 份,每份约 0.3 g ,加入 3.0 mL 的硝酸和 1.0 mL 的超纯水,再加入 $50.0\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 混合对照品溶液 1 mL ,按“2.2.3”项下方法制备供试品溶液,按“2.1”项下 ICP-MS 条件进样测定,记录仪器响应值并计算加样回收率。结果, Li, Mg, Al, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sr, Ag, Cd, Cs, Ba, Pb 共 20 种元素平均加样回收率为 $78.6\%\sim 108.2\%$, RSD 为 $0.8\%\sim 4.6\%$,该方法

准确可靠,能满足样品中各元素的分析测定要求。

2.9 样品中 20 种元素的含量测定

取 24 批海藻及混伪品样品粉末适量,精密称

定,按“2.2.3”项下方法操作,按“2.1”项下 ICP-MS 条件进样测定,平行测定 3 次,计算平均值,结果见表 4。

表 3 各元素的线性关系、检出限、精密度及重复性试验

Tab. 3 Linear relations, detection limit, precision and repeatability test results of each elements

元素	回归方程	<i>r</i>	检出限/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	精密度 RSD/%	重复性试验	
					平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	RSD/%
Li	$Y=2.327\times 10^{-4}X+9.781\times 10^{-4}$	0.999 1	1.012	2.2	2.21	1.7
Mg	$Y=3.637\times 10^{-3}X+8.561\times 10^{-2}$	0.998 3	1.701	1.8	7 792.54	0.8
Al	$Y=1.376\times 10^{-3}X+3.001\times 10^{-3}$	0.998 6	0.736	0.9	1 105.23	0.7
Ca	$Y=1.196\times 10^{-4}X+9.138\times 10^{-4}$	0.996 9	1.382	0.5	2 633.28	0.3
V	$Y=6.391\times 10^{-2}X+5.217\times 10^{-4}$	0.999 5	0.009	1.5	2.13	2.1
Cr	$Y=8.358\times 10^{-2}X+5.157\times 10^{-3}$	0.999 4	0.044	1.8	10.85	1.2
Mn	$Y=3.710\times 10^{-2}X+6.003\times 10^{-3}$	0.999 2	0.043	2.1	20.41	0.9
Fe	$Y=6.710\times 10^{-2}X+1.030\times 10^{-1}$	0.998 6	0.031	0.6	708.09	0.8
Ni	$Y=4.180\times 10^{-2}X+1.158\times 10^{-2}$	0.999 4	0.106	1.6	6.08	2.3
Cu	$Y=1.437\times 10^{-1}X+4.314\times 10^{-3}$	0.999 8	0.014	0.9	7.34	2.0
Zn	$Y=1.860\times 10^{-2}X+3.665\times 10^{-3}$	0.992 0	0.070	1.3	18.95	0.7
As	$Y=1.354\times 10^{-2}X+2.712\times 10^{-3}$	0.999 5	0.188	1.2	102.05	0.5
Se	$Y=6.501\times 10^{-4}X+3.560\times 10^{-4}$	0.997 6	0.285	2.9	0.74	1.3
Rb	$Y=4.218\times 10^{-3}X+6.066\times 10^{-4}$	0.999 8	0.033	2.4	26.54	1.4
Sr	$Y=5.581\times 10^{-2}X+1.026\times 10^{-1}$	0.999 8	0.057	1.8	1 108.07	0.4
Ag	$Y=8.686\times 10^{-3}X+4.347\times 10^{-5}$	0.999 7	0.003	1.9	0.05	3.4
Cd	$Y=1.075\times 10^{-3}X+9.671\times 10^{-6}$	0.999 6	0.016	2.9	1.59	2.3
Cs	$Y=1.597\times 10^{-2}X+8.560\times 10^{-5}$	0.999 7	0.001	2.4	0.16	2.4
Ba	$Y=3.083\times 10^{-3}X+5.360\times 10^{-4}$	0.999 5	0.058	3.2	46.52	1.1
Pb	$Y=1.409\times 10^{-2}X+3.275\times 10^{-4}$	0.999 7	0.006	2.1	2.21	2.7

表 4 24 批样品中 20 种元素含量测定结果($n=3$)

Tab. 4 Results of determination of 20 elements in 24 samples($n=3$)

编号	mg·kg ⁻¹																			
	Li	Mg	Al	Ca	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Se	Rb	Sr	Ag	Cd	Cs	Ba	Pb
1	2.28	9 863.67	3 132.22	9 027.12	6.25	30.23	247.54	1 757.17	5.07	2.78	15.49	125.40	1.47	31.66	1 816.36	0.03	1.86	0.41	27.73	3.57
2	1.26	7 794.61	1 108.22	2 635.74	2.12	10.97	20.91	707.02	6.12	7.23	19.31	101.68	0.73	27.42	1 109.77	0.06	1.61	0.17	47.15	2.13
3	2.34	10 089.79	3 915.89	4 894.76	8.99	52.23	82.67	2 943.95	8.06	3.91	18.61	84.27	1.92	33.94	1 375.52	0.03	1.95	0.50	44.02	1.86
4	2.35	10 740.71	3 974.66	7 245.71	4.98	30.00	96.89	1 857.39	15.28	5.71	14.86	97.31	1.90	54.70	1 289.11	0.02	0.80	0.46	30.69	3.52
5	0.49	20 323.73	1 301.36	3 560.56	2.16	8.27	44.51	726.10	31.73	3.09	19.27	47.89	0.55	14.84	1 716.21	0.02	0.73	0.17	33.32	1.45
6	1.99	10 584.63	3 353.41	3 891.91	11.32	36.13	86.67	3 157.42	73.36	5.16	19.46	121.65	1.32	32.45	1 289.87	0.03	1.62	0.42	35.72	2.02
7	3.38	16 634.80	5 245.29	3 296.83	8.98	19.97	429.98	3 246.65	56.33	6.85	29.78	88.94	3.08	20.89	1 579.42	0.02	0.49	0.80	102.80	3.64
8	1.09	12 508.50	1 584.32	3 696.76	3.11	17.13	55.42	1 151.43	17.72	4.94	33.77	92.26	1.16	20.37	1 698.08	0.03	3.39	0.25	101.46	1.80
9	1.23	7 794.47	761.35	3 274.03	1.86	3.54	18.93	512.04	5.62	8.93	12.87	93.07	0.23	18.11	1 304.98	0.11	2.47	0.13	53.12	1.10
10	0.51	9 885.54	738.17	4 295.69	4.10	14.34	46.15	839.53	4.71	1.29	6.65	110.65	0.38	23.41	1 568.03	0.03	2.29	0.07	17.01	0.80
11	1.57	20 392.75	1 593.05	2 964.59	2.78	8.31	275.76	1 019.83	23.31	4.00	25.30	147.88	0.74	29.58	1 253.67	0.02	0.98	0.25	52.61	1.65
12	0.44	11 462.08	917.98	4 242.23	3.05	9.80	84.60	786.90	22.13	2.12	10.98	169.06	0.42	28.17	1 455.31	0.03	0.94	0.09	15.84	0.76
13	0.19	9 728.50	501.09	4 580.05	2.76	34.07	49.85	1 055.11	69.93	3.09	14.57	202.35	0.35	24.70	1 844.22	0.01	0.29	0.04	14.58	0.50
14	3.32	8 551.31	5 372.13	6 629.41	8.61	50.78	147.87	3 136.29	6.50	7.18	28.10	77.59	2.92	33.72	1 642.27	0.02	1.59	0.77	61.85	4.54
15	1.20	11 043.59	1 576.50	5 933.47	3.43	19.85	60.72	1 052.84	14.62	3.36	14.04	139.50	0.70	28.01	1 442.06	0.02	0.48	0.20	17.94	1.94
16	0.32	9 481.30	538.04	4 342.74	3.22	37.25	50.28	1 206.45	22.78	1.69	7.56	207.67	0.24	23.85	1 746.45	0.01	0.27	0.04	13.86	0.52
17	0.67	9 627.98	1 621.44	4 292.07	3.97	29.14	60.37	1 296.32	41.86	3.09	15.86	143.58	0.79	28.61	1 499.64	0.09	0.68	0.22	24.93	1.24
18	0.57	9 132.33	1 821.63	3 606.13	6.61	16.80	52.25	1 930.64	8.75	3.25	12.15	114.79	0.97	31.37	1 374.65	0.04	1.92	0.21	26.99	0.96
19	0.98	7 435.94	729.34	2 396.77	1.70	4.46	15.34	510.49	7.04	5.72	14.88	87.16	0.27	29.49	921.03	0.08	1.75	0.13	37.44	1.15
20	0.92	7 098.67	1 450.88	2 482.05	2.49	8.99	22.16	802.87	7.82	6.67	13.23	67.22	0.67	28.90	946.37	0.09	1.94	0.21	47.77	1.07
21	3.30	13 717.60	5 185.16	3 294.91	9.15	33.96	157.13	3 700.20	64.25	12.95	38.02	93.99	2.37	15.00	1 645.52	0.02	0.80	0.70	109.75	4.32
22	1.46	24 121.15	2 138.37	3 257.27	4.80	26.08	69.59	2 035.32	8.28	4.69	18.82	64.60	1.99	19.48	1 668.98	0.02	1.37	0.27	71.89	1.80
23	1.02	12 019.53	860.05	4 681.11	4.23	12.08	90.25	971.50	17.04	2.14	13.87	177.33	0.41	30.01	1 581.04	0.03	0.89	0.09	15.19	0.75
24	0.38	11 315.19	577.56	5 364.95	3.17	42.51	57.85	1 186.42	59.37	2.93	15.54	235.71	0.27	29.03	2 176.59	0.01	0.34	0.05	16.55	0.61

2.10 样品测定数据聚类分析

采用 PASW Statistics 18.0 软件, 以 20 种重金属及微量元素含量为变量, 采用组间联接的聚类方法, 以“平方 Euclidean 距离”为度量标准, 绘制中药海藻及其混伪品中重金属及微量元素的树状图, 结果见图 1。

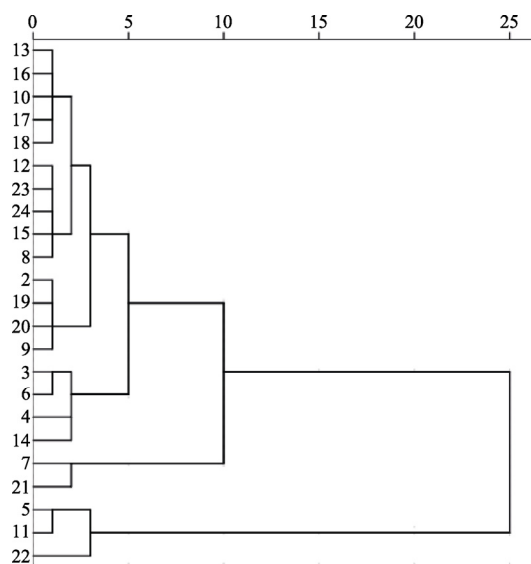


图 1 不同样品各元素树状聚类分析

Fig. 1 Cluster analysis of elements in different samples

3 讨论

3.1 标准缺失

中国药典 2015 年版海藻项下检查项测定重金属及有害元素, 标准规定 Pb 不得过 $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; Cd 不得过 $4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; Hg 不得过 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; Cu 不得过 $20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ [1], 但是对 As 元素没有规定限量标准。As 及砷化物是联合国环境署确认的对人体有巨大危害的一类物质 [18-19], 依据中国药典 2015 年版三七、黄芪、甘草等项下重金属及有害元素的限量指标, 即 As 不得超过 $2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。本实验对海藻中包括 As 元素在内的 20 种元素的含量进行测定, 测定结果发现, 样品中重金属及有害元素 As 含量在 $47.89 \sim 235.71 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 远 $> 2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。有文献报道, 海藻在生长时极易富集海洋中的重金属, 尤其对 As 有着很强的富集能力 [5,20]。需要对 As 的形态进行分析, 重点关注无机 As 的占比。有必要加快完善海藻中重金属 As 的限量标准。

海藻样品中 Mg, Al, Ga, Fe, Sr 含量较高, 分别达到: $7098.67 \sim 24121.15 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $501.09 \sim 5372.13 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $2396.77 \sim 9027.12 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $510.49 \sim$

$3700.20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $921.03 \sim 2176.59 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; Pb, Cu, Cd 含量均符合中国药典 2015 年版海藻项下的标准规定。人体必需微量元素 Mn, Zn, Se, Ni 的含量均在合理范围。

3.2 数据差异性

通过数据聚类分析, 从正品和混伪品的角度看, 同一元素无明显的趋势性, 不同元素趋势性一致, 说明元素测定结果无法区分正品和混伪品。文献报道 [21], 不同藻类对重金属的富集程度存在差别。海蒿子样品少, 数据代表性不强。海蒿子与羊栖菜的重金属含量差异可能与生长习性及相关性有关, 海蒿子是多年生植物, 生长在深水区的岩石上; 羊栖菜藻体成熟后, 枝叶即烂去, 次年再生嫩枝。相对来说, 海蒿子生长年限长, 富集重金属的生长时间长一些。

3.3 对人体健康风险提示

羊栖菜是一种食用海藻, 各地都喜欢食用。羊栖菜也是一种药用海藻, 为我国用药年代较久远的种类之一 [4]。羊栖菜和海蒿子中重金属 As 的含量较高, 经常食用摄入总 As 的风险较大, 需要进一步研究制定 As 的限量标准, 更加研究对人体危害较大的无机 As 的限量标准。

综上, 本研究建立 ICP-MS 同时测定中药海藻中多种重金属及微量元素方法, 通过数据统计分析, 提出了药用海藻中总 As 的风险点, 为今后进一步研究海藻中总 As 及无机 As 的限量标准提供依据, 为食用羊栖菜摄入重金属风险提出建议, 同时有必要加快完善海藻的重金属限量标准。

REFERENCES

- [1] 中国药典. 一部[S]. 2020.
- [2] 顾观光. 神农本草经[M]. 北京: 学苑出版社, 2007: 173.
- [3] 陶弘景. 名医别录[M]. 尚志钧点校. 北京: 人民卫生出版社, 1986: 157.
- [4] 曾呈奎, 陆保仁. 中国海藻志[M]. 北京: 科学出版社, 2000: 32, 52.
- [5] YOU H, WANG X Q, ZUO T T, et al. Determination of heavy metals in Gongliuxiao tablets by digestion-atomic fluorescence spectrometry [J]. Central South Pharm(中南药学), 2008, 6(4): 429-431.
- [6] 中国药典. 一部[S]. 2015: 295.
- [7] 中国药典. 一部[S]. 2010: 277.
- [8] ZHANG J, LI X Y, XU H, et al. Application on detection and analysis in food by inductively coupled plasma [J]. Packag Food Mach(包装与食品机械), 2014, 32(5): 62-66.
- [9] 常家琪. 海产品中多元素及砷形态检测技术开发与应用[D].

舟山: 浙江海洋大学, 2018.

- [10] LI X Y, KONG D D, Wang R, et al. Safety evaluation of heavy metals contaminated Xiaochaihu Tang using health risk assessment model [J]. China J Chine Mater Med(中国中药杂志), 2019, 44(23): 5058-5064.
- [11] 孟珊, 邵阳, 胡伟杰, 等. ICP-MS 法同时测定中药类保健食品中 22 种微量元素[J]. 中成药, 2019, 41(6): 1395-1399.
- [12] GAO Z J, GAO H X, LIU Y L, et al. Contents determination of 5 heavy metals in 5 TCM powders by ICP-MS [J]. China Pharm(中国药房), 2015, 26(27): 3847-3848, 3849.
- [13] ZHANG P, MA X, ZHANG M T, et al. Determination and analysis of trace elements and heavy metals content in platycladi cacumen from different origins by ICP-MS [J]. Chin J Exp Tradit Med Formulae(中国实验方剂学杂志), 2018, 24(7): 75-81.
- [14] LI L M, XIA J, ZHANG S, et al. Simultaneous determination of 29 elements in traditional Chinese medicines by inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS) [J]. Chin J Pharm(中国医药工业杂志), 2015, 46(9): 999-1003.
- [15] 李敏, 陈骁鹏, 叶慧, 等. 微波消解-ICP-MS 法测定三种中药材中 12 种重金属元素含量[J]. 亚太传统医药, 2018, 14(8): 69-71.
- [16] JIN G Y. Determination of harmful elements in sargassumfusiforme with microwave digestion ICP-MS [J]. Central South Pharm(中南药学), 2017, 15(8): 1131-1133.
- [17] LI W, WU Y T, HAO J J. Determination of heavy metals in notoginseng powder by microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Anal Instrum(分析仪器), 2019(1): 36-39.
- [18] YOSHIDA T, YAMAUCHI H, SUN G F. Chronic health effects in people exposed to arsenic via the drinking water: dose-response relationships in review [J]. Toxicol Appl Pharmacol, 2004, 198(3): 243-252.
- [19] YAMAUCHI H, FOWER B A. Arsenic in the Environment [M]. NewYork: John Willey & Son, 1994. 313-32.
- [20] YANG Z, FAN Y, CHI S Y, et al. Determination of total arsenic and inorganic arsenic in seven kinds of algae [J]. Chin J Mar Drugs(中国海洋药物), 2007, 26(2): 43-46.
- [21] CHEN X X, WU Y, ZHOU C S, et al. Determination of heavy metal contents and health risk evaluation of algae in coastal region of Zhejiang Province [J]. Acta Agric Zhejiangensis(浙江农业学报), 2018, 30(6): 1029-1034.

收稿日期: 2019-08-10

(本文责编: 李艳芳)