

# 电感耦合等离子体质谱法测定常见中药饮片 5种重金属含量

陆叶\*, 邹丹凤, 张学博, 郁爱萍, 陈云忠

(上海市崇明食品药品检验所, 上海 202150)

**摘要:** **目的** 建立电感耦合等离子体质谱 (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS) 法测定黄芪、山楂、枸杞子、金银花、甘草中铅、砷、汞、镉、铜 5 种重金属的含量。**方法** 45 批样品经微波消解后, 采用 ICP-MS 法同时测定中药材中 5 种重金属含量, 射频功率 1550 W, 采用 KED (Kinetic Energy Discrimination) 碰撞模式, 碰撞气为氦气, 载气为氩气, 载气流量 0.8 L/min, 等离子体气体流量 14.0 L/min。**结果** 5 种元素线性关系良好 ( $r > 0.999$ ), 回收率在 84.6%~115.3% 之间, 检出限为 0.0001~0.0140 mg/kg, 45 批次样品中, 金银花存在个别样品超标现象。**结论** 该方法简便高效、稳定可靠, 可用于多种重金属的质量研究, 并为其质量控制和科学监管提供更多依据。

**关键词:** ICP-MS; 中药饮片; 重金属

## Determination of 5 kinds of heavy metal elements in common TCM by inductively coupled plasma mass spectrometry

LU Ye\*, ZOU Dan-Feng, ZHANG Xue-Bo, YU Ai-Ping, CHEN Yun-Zhong

(Shanghai Chongming Institute for Food and Drug Control, Shanghai 202150, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish an inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) method for the determination of Pb, As, Hg, Cd, Hg in astragali radix, crataegi fructus, lycii fructus, loniceræ japonicæ flos and glycyrrhizæ radix et rhizome. **Methods** After microwave digestion of forty-five batches of samples, the contents of five heavy metals in common TCM decoction pieces were determined by ICP-MS. The RF power is 1550 W. Kinetic Energy Discrimination mode is used. The collisional gas was Helium. The carrier gas was Argon with 0.8 L/min, the plasma gas flow rate was 14.0 L/min. **Results** Five heavy metal elements showed a good linear relationships ( $r > 0.999$ ), whose recoveries were 84.6%~115.3%, the detection limit was 0.0001~0.0140 mg/kg. Among the 45 batches of samples, there were individual samples of loniceræ japonicæ flos that exceeded the limit. **Conclusion** This method is simple, efficient, stable and reliable, which can be used for the quality study of a variety of heavy metals, and provides more basis for its quality control and scientific supervision.

**KEY WORDS:** ICP-MS; TCM decoction pieces; heavy metals

## 0 引言

中药是中医用来预防和治疗疾病的药物。传统中药主要包

括中药材、中药饮片和中成药。中药材和中药饮片没有绝对的界限。中药饮片是指在中医药理论的指导下, 可直接用于调配或制剂的中药材及其中药材的加工炮制品, 在中医临床上被广

\* 通信作者: 陆叶, 主管技师, 检验员, 研究方向为食品药品安全检测与质量控制。E-mail: 179914372@qq.com

\*Corresponding author: LU Ye, Technician-in-Charge, Inspector, Shanghai Chongming Institute for Food and Drug Control, Shanghai 202150, China. E-mail: 179914372@qq.com

泛使用<sup>[1-4]</sup>。随着中药现代化的发展,重金属残留问题受到国内外高度关注<sup>[5]</sup>。重金属元素能与体内的酶蛋白结合使蛋白质结构发生不可逆的改变,从而透过细胞影响细胞组织功能<sup>[6-8]</sup>。中药饮片中重金属超标不仅直接影响中药质量、降低临床疗效,甚至还会危害人体健康。

电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)具有灵敏度高、准确性好、多元素同时测定等优点,在中药重金属检测中具有独特的优势<sup>[9-10]</sup>。本文采用微波消解联合ICP-MS对黄芪、山楂、枸杞子、金银花、甘草5种饮片进行铅、砷、汞、镉、铜5种重金属含量测定,进一步补充完善大宗中药饮片品种的重金属及有害元素污染监测数据,为其质量和科学监管提供了技术支撑。

## 1 材料与方法

iCAP RQ型电感耦合等离子体质谱仪(美国Thermo公司); MARS6型微波消解仪(美国CEM公司); AL204-IC型天平(万

分之一,瑞士Mettler公司)。

铅(Pb)、镉(Cd)、汞(Hg)、砷(As)、铜(Cu)单元素标准溶液质量浓度均为1000 μg/mL(中国计量科学研究院,批号分别为GBW08619-20061、GBW08612-20072、GBW08617-20022、GBW08611-20041、GBW08615-19095)。

锗(Ge)、铟(In)、铋(Bi)、金(Au)元素标准溶液质量浓度均为1000 μg/mL(国家有色金属及电子材料分析测试中心,批号分别为GSB04-1728-2004、GSB04-1731-2004、GSB04-1719-2004、GSB04-1715-2004)。

ICP-MS调谐溶液(1 μg/L, Ba、Bi、Ce、Co、In、Li、U, Alfa Aesar)。

硝酸(优级纯,德国Merck公司);超纯水(电阻率 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ ,德国Merck公司);载气为99.999%高纯氩气。

黄芪、枸杞子、金银花、甘草各10批,山楂5批,见表1,由药品经营单位购得,常温下置塑料袋中保存。

表1 样品来源及批号  
Table 1 Sample source and batch number

样品名称	来源	批号	样品名称	来源	批号
黄芪 S1	上海	220702	枸杞子 S1	湖北	220403
黄芪 S2	上海	211011	枸杞子 S2	河北	210702
黄芪 S3	湖南	211005	枸杞子 S3	上海	210510
黄芪 S4	甘肃	210402	枸杞子 S4	上海	211025
黄芪 S5	上海	210714	枸杞子 S5	上海	220702
黄芪 S6	四川	201001	枸杞子 S6	上海	211011
黄芪 S7	甘肃	220816	枸杞子 S7	上海	211005
黄芪 S8	安徽	230803	枸杞子 S8	上海	210402
黄芪 S9	上海	230331	枸杞子 S9	上海	210302
黄芪 S10	湖南	230601	枸杞子 S10	湖北	220710
金银花 S1	河北	221130	甘草 S1	上海	210513
金银花 S2	上海	221217	甘草 S2	上海	211110
金银花 S3	湖北	220801	甘草 S3	上海	210812
金银花 S4	上海	211220	甘草 S4	河北	230112
金银花 S5	上海	220801	甘草 S5	湖南	230101
金银花 S6	上海	220907	甘草 S6	江西	220114
金银花 S7	上海	221201	甘草 S7	上海	230110
金银花 S8	上海	220628	甘草 S8	上海	230201
金银花 S9	上海	230301	甘草 S9	甘肃	230210
金银花 S10	上海	230805	甘草 S10	湖南	231104
山楂 S1	安徽	210302	山楂 S4	江苏	230611
山楂 S2	上海	220710	山楂 S5	安徽	231104
山楂 S3	湖北	221201			

## 2 结果与分析

### 2.1 仪器参数

仪器经调谐成功后,通过在线加入内标消除基体效应,

KED模式消除多原子分子干扰,射频功率1550 W,冷却水流量0.6 L/min,冷却气流量14.0 L/min,载气气流量0.8 L/min,雾化器气体流量1.0 L/min,碰撞气(氦气)流量4.0 mL/min,雾化室温度2.7°C,进样泵速度40 r/min,采样深度15 mm,重复

读数3次,积分时间0.03 s。

2.2 溶液制备

2.2.1 混合标准溶液

各精密量取 1000 µg/mL Pb、As、Cd、Cu、Hg 单元素标准溶液适量,5% 硝酸稀释制成质量浓度均分别含 Pb、As 1、2、4、8、16、20 ng/mL, Cd 0.5、1、2、4、8、10 ng/mL, Cu 25、50、100、200、400、500 ng/mL, Hg (与金标 1:20 配制) 0.25、0.5、1、2、4、5 ng/mL 的系列浓度混合溶液,随行试剂为空白。

2.2.2 内标溶液

各精密量取 1000 µg/mL Ge、In、Bi 元素标准溶液适量,5% 硝酸稀释制成质量浓度均为 5 ng/mL 的混合内标溶液。以 <sup>72</sup>Ge 为内标测定 <sup>63</sup>Cu 和 <sup>75</sup>As; 以 <sup>209</sup>Bi 为内标测定 <sup>202</sup>Hg 和 <sup>208</sup>Pb; 以 <sup>115</sup>In 为内标测定 <sup>114</sup>Cd。

2.2.3 供试品溶液

45 批样品烘干粉碎过 2 号筛,精密称取 0.5 g,置 50 mL 聚四氟乙烯消解管中,加硝酸 7 mL 混匀,盖上内盖,110°C 加热预消解 30 min,取出,冷却至室温,旋紧外盖,置微波消解

仪中消解,程序见表 2,消解完全后,冷却至 60°C 以下,取出消解罐,将消解液转移至 50 mL 量瓶中,超纯水少量多次洗涤,洗液一并转入,用水定容至刻度,摇匀,用 0.22 µm 微孔滤膜过滤,即得。同法制备样品加标和试剂空白溶液。

表 2 微波消解程序

Table 2 Microwave digestion program

Table with 5 columns: 步骤 (Step), 功率 (W) (Power), 温度 (°C) (Temperature), 升温时间 (min) (Heating time), 恒温时间 (min) (Holding time). Rows 1-3 show parameters for steps 1, 2, and 3.

2.3 方法学考察

2.3.1 线性关系考察

取“2.2.1”项下混合标准溶液,在“2.1”项条件下进样测定,“2.2.2”项下内标溶液校正,仪器分析过程中,内标管始终插入内标溶液中,以各元素的质量浓度为横坐标(X),离子强度为纵坐标(Y)进行回归(扣除空白干扰),结果见表 3,各元素相关系数 r > 0.999,说明各元素在各自范围内线性关系良好。

表 3 各元素的线性范围和检出限

Table 3 Linear ranges and detection limits of various elements

Table with 5 columns: 元素 (Element), 回归方程 (Regression equation), 相关系数 r (Correlation coefficient), 线性范围 (µg/L) (Linear range), 检出限 (mg/kg) (Detection limit). Rows for Pb, As, Hg, Cd, Cu.

2.3.2 精密度试验

取“2.2.1”项下混合标准溶液,在“2.1”项条件下进样测定 6 次,结果见表 4,可知仪器精密度良好。

2.3.3 重复性试验

精密称取 0.5 g 样品(黄芪 S1)粉末,按“2.2.3”项下方法平行制备 6 份供试品溶液,在“2.1”项条件下进样测定,结果见表 4,可知该方法重复性良好。

2.3.4 稳定性试验

精密称取 0.5 g 样品(黄芪 S1)粉末,按“2.2.3 项下方法制备供试品溶液,于 0、4、8、12、16、24 h 在 2.1 项条件下进样测定,结果见表 4,可知溶液在 24 h 内稳定性良好。

表 4 各元素精密度、重复性和稳定性

Table 4 Results of precision repeatability and stability

Table with 4 columns: 元素名称 (Element name), 精密度 RSD (%) (Precision RSD), 重复性 RSD (%) (Repeatability RSD), 稳定性 RSD (%) (Stability RSD). Rows for Pb, As, Hg, Cd, Cu.

2.3.5 加样回收率试验

选取黄芪基质进行加标回收试验,精密称取 0.5 g 样品(黄芪 S1)粉末平行 12 份,按“2.2.3”项下方法制备供试品溶液,

测定其中 3 份来计算各元素本底含量,剩余 9 份按低、中、高 3 个浓度梯度加入“2.3.1”项下标准溶液适量,在“2.1”项条件下进样测定,计算回收率。结果见表 5,各元素加样回收率在 84.6%~115.3% 范围内。

表 5 各元素加标回收率

Table 5 Results of recovery tests

Table with 3 columns: 元素名称 (Element name), 加标量 (µg) (Spiked amount), 回收率 (%) (Recovery rate). Rows for Pb, As, Hg, Cd, Cu.

2.4 样品中重金属测定及污染评价

取 45 批样品,按“2.2.3”项下方法制备供试品溶液,在“2.1”项条件下进样测定,其中金银花中有 1 批批含量为 0.32 mg/kg,超限度(0.2 mg/kg) 160%,根据内梅罗综合指数法对 5 种饮片金属污染情况进行综合评价,综合指数越高表明重金属污染状况越严重,结果见表 6。

2.5 质控样

精密称取 0.5 g 质控样粉末(淫羊藿无机成分分析标准物质 GBW08589 批号:1206 中国计量科学研究院),按“2.2.3”项下方法制备,结果见表 7,由该方法所测得的数据均在标准参考值范围内,表明该方法准确可靠。

表6 5种中药饮片重金属含量及污染评价(mg/kg)

Table 6 Five heavy metals determination and pollution assessment in TCMs (mg/kg)

饮片名称	Pb	As	Hg	Cd	Cu	综合指数
黄芪(10批)	0.01~0.93	0.005~0.10	0~0.095	0~0.05	3.2~9.1	0.213
甘草(10批)	0.01~0.29	0.003~0.18	0~0.067	0~0.045	2.2~7.7	0.219
枸杞子(10批)	0~0.62	0.004~0.05	0~0.084	0~0.12	5.4~7.9	0.26
山楂(5批)	0.01~0.31	0~0.22	0~0.10	0~0.05	3.1~13.1	0.229
金银花(10批)	0.3~3.7	0.07~0.23	0~0.32	0~0.34	6.7~10.6	0.576

表7 淫羊藿无机成分分析标准物质

Table 7 Element in Barrenwort

元素	标准参考值(μg/g)	实测值(μg/g)
Pb	3.61±0.15	3.67
As	0.363±0.014	0.344
Hg	0.060±0.004	0.064
Cd	0.339±0.021	0.322
Cu	7.5±0.3	7.34

### 3 讨论与结论

本实验研究对象为中医临床上应用十分广泛的大宗中药品种,在低温加热和微波消解的双重前处理作用下,样品消解的更加均匀彻底,操作较为简便、安全性更高,密闭式微波消解进一步减少了Hg、As元素的挥发损失,是较为理想的样品前处理方法<sup>[11]</sup>。

现行《中国药典》2020年版重金属限量标准规定:铅≤5 mg/kg;砷≤2 mg/kg;汞≤0.2 mg/kg;镉≤1 mg/kg;铜≤20 mg/kg。根据实验结果,从不同的药用部位分析5种饮片的重金属污染情况,花类(金银花)最高,其次是果实和种子类(枸杞子和山楂),根和根茎类(黄芪和甘草)最低,由结果可知,金银花中仍存在部分样品重金属超标的现象,初步推测可能有以下几种原因,首先有研究表明,植物体不同部位对重金属的富集能力不同,倪蓉<sup>[12]</sup>等研究发现忍冬科花部位(金银花为忍冬科忍冬属)中Hg、As的含量显著高于忍冬其他部位(茎、叶、根),因此相比原药材,经净制处理后的金银花饮片中Hg、As的含量随药用部位比例的提高也相对提高,第二,植物在生长和加工过程中若使用了含汞农药或加工设备也可能导致汞超标。此外在暴露于污染的环境中时,金银花植物进行光合作用吸入含汞的工业废气,或含汞粉尘附着于植物表面造成污染<sup>[13-14]</sup>。

本实验为重金属及有害元素污染和拟定限量标准提供了一定的数据基础,但研究仍存在不足,在标准限量制定时,应充分考虑不同重金属的毒性大小和中毒机理,以及临床用药方式、剂量、疗程等各方面的影响。综合分析并在风险评估的基础上制定限量标准<sup>[15]</sup>。因此在未来有必要加强中药中重金属污染的研究,针对不同种类的中药材及饮片制定出更加合理准确的限量标准。

### 参考文献

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典2020版一部[S]. 北京: 中国医药科技出版社, 2020: 31.
- [2] 卢化柱, 蒋淼, 朱红云. 几部重要食物本草文献概述[J]. 中药与临床, 2013, 4(05): 49-53.
- [3] 李淳. 中医经典处方大全[M]. 北京: 中医古籍出版社, 2022.
- [4] 钟赣生. 中药学[M]. 北京: 中国中医药出版社, 2021: 17-18.
- [5] 赵蓉. 我国8种中药材重金属污染的系统评价[D]. 北京: 北京中医药大学 2016: 10.
- [6] 于晓莉, 刘强. 水体重金属污染及其对人体健康影响的研究[J]. 绿色科技, 2001, 10(10): 123-126.
- [7] 叶慧敏, 苏昱, 李月, 等. 重金属与蛋白质相互作用的研究进展[J]. 环境生态学, 2023, 5(04): 88-92, 106.
- [8] 戴家银, 郑微云, 王淑红. 铜和锌离子对真鲷幼鱼组织酶活性的影响[J]. 环境科学, 1998, 9(05): 60-62.
- [9] 李金英, 郭冬发, 姚继军, 等. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)新进展[J]. 质谱学报, 2002, 23(03): 164-179.
- [10] 张浚清, 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(03): 48-49.
- [11] 马维炜, 寇鹏斌, 王锡龙. 微波消解技术及其在分析化学中的应用[J]. 化纤与纺织技术, 2023, (06): 43-45.
- [12] 倪蓉, 张丽, 郭绍芬, 等. 平邑不同区域金银花各部位及土壤中5种重金属元素含量测定[J]. 安徽农业科学, 2016, 44(13): 59.
- [13] ZHELJAZKOV VD, NIELSEN N E. Effect of heavy metals on peppermint and commint[J]. Plant Soil, 1996, 178(01): 59-66.
- [14] SHAW BP, PANIGRAHI AK. Uptake and tissue distribution of mercury in some plant species collected from a contaminated area in India: Its ecological implications[J]. Arch Environ Con Tox, 1986, 15(04): 439-446.
- [15] 左甜甜, 申明睿, 张磊, 等. 中药中重金属及有害元素限量标准的制定及有关问题的思考[J]. 药物分析, 2023, 43(04): 707.

### 作者简介

陆叶, 主管技师, 检验员, 研究方向为食品药品安全检测与质量控制。