

超级微波消解-电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 检测砂仁中的 8 种元素

倪明龙¹, 邱志超², 薛雪¹

(1. 广东食品药品职业学院实验实训中心, 广东广州 510520)

(2. 广州检验检测认证集团有限公司, 广东广州 511447)

摘要: 建立了超级微波消解-电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS) 同时测定药食同源食品-砂仁中铝、铬、镍、砷、锡、镉、汞、铅 8 种元素的快速方法。HNO₃-H₂O 作消解液, 利用 ICP-MS 检测, 在动能甄别模式下 (KED), 采用内标法, 结果表明各元素检出限低, 线性关系良好, 相关系数 (r) 0.9997~1.0000 (Hg 为 0.9935), 检出限 0.00025~0.25 μg/kg。用该方法对标准物质大米 (GBW10010)、丹参 GBW (E) 090066 进行方法验证, 结果均在证书的范围以内; 选取广东砂仁实验, 加标回收率 85.71%~109.09%, 相对标准偏差 1.93%~8.17%。通过对市场上销售的不同产地砂仁 (广西、云南、海南、广东) 进行检测分析, 8 种元素含量有差异, 主要分布在果壳; 壳中 Al 含量最高, 范围为 437.32~613.45 mg/kg, 广西产地最高; 壳中 Pb 含量范围为 1.10~4.56 mg/kg, 海南产地最高; 壳、果仁的 Ni 含量分布相当, 分别 0.42~2.06 mg/kg、0.22~2.29 mg/kg; 壳中 Cr 范围 0.53~1.05 mg/kg; 所有样品 Cd<0.04 mg/kg; Hg、Sn 只分布在壳中, Hg 均为 0.01 mg/kg、海南砂仁壳 Sn、As 最高分别是 0.10 mg/kg、1.05 mg/kg。该方法精密度和准确度高, 适合砂仁进行多元素分析, Cd、Hg、Sn、As 均低于国家标准规定的限量, Pb、Ni、Al 建议纳入风险监测指标。

关键词: 超级微波消解; 电感耦合等离子体质谱; 砂仁; 元素检测

文章编号: 1673-9078(2021)08-326-332

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2021.8.0765

Determination of Eight Elements in *Amomum villosum* by Super Microwave Digestion/Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

NI Ming-long¹, QIU Zhi-chao², XUE Xue¹

(1. Guangdong Food and Drug Vocational College Experiment and Training Center, Guangzhou 510520, China)

(2. Guangjian Trusted Testing & Certification Group Co. Ltd., Guangzhou 511447, China)

Abstract: A rapid super-microwave-digestion/ICP-MS method was established for the simultaneous determination of aluminum (Al), chromium (Cr), nickel (Ni), arsenic (As), tin (Sn), cadmium (Cd), mercury (Hg), and lead (Pb) in *Amomum villosum*, a plant with medicinal and nutritional value. A HNO₃-H₂O super microwave digestion system was employed to digest the *Amomum villosum* samples, and the contents of the aforementioned elements were determined by ICP-MS in kinetic energy discrimination (KED) mode. Moreover, the internal standard method was adopted to improve the matrix effect and interference. The detection limits of all the investigated elements were found to be low (0.00025~0.25 μg/kg). Adequate linear relationships between the signals and concentrations, and correlation coefficients (r) within 0.9997~1.0000 were obtained [r(Hg)=0.9935]. The proposed method was validated using standard reference materials, namely rice (GBW10010) and *Salvia miltiorrhiza* (GBW(E)090066), and the results were found to be within the recommended ranges of the references. The spiked recovery rates of *Amomum villosum* samples sourced from Guangdong were found to be 85.71%~109.09%, with relative standard deviations of

引文格式:

倪明龙,邱志超,薛雪.超级微波消解-电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 检测砂仁中的 8 种元素[J].现代食品科技,2021,37(8):326-332

NI Ming-long, QIU Zhi-chao, XUE xue. Determination of eight elements in *Amomum villosum* by super microwave digestion/inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Modern Food Science and Technology, 2021, 37(8): 326-332

收稿日期: 2021-04-20

基金项目: 广东高校省级重点平台和重大科研项目 (2019GKQNCX061); 广东省中医药局科研项目 (20191238; 20211284); 广东食品药品职业学院自然科学研究项目 (2018ZR020)

作者简介: 倪明龙 (1985-), 女, 实验师, 研究方向: 食品加工及质量安全检测

1.93%~8.01%。The analysis of *Amomum villosum* samples sourced from different locations (Guangxi, Yunnan, Hainan, and Guangdong) revealed variations in the contents of the target elements, with the differences being primarily reflected in the shell components. The Al content in the shells was found to be the highest (455.59~613.45 mg/kg), with the Guangxi-based samples exhibiting the highest Al content among the samples. The content of Pb in the shells was found to be in the 0.68~4.56 mg/kg range, with the samples sourced from Hainan exhibiting the highest Pb content. The Ni contents of the shells (0.42~2.06 mg/kg) and nuts (0.22~2.29 mg/kg) were found to be similar. The Cr content of the shell was estimated to be 0.53~1.05 mg/kg, and the Cd content was below 0.04 mg/kg. Hg and Sn were found to be present only in the shells. In particular, the content of Hg was ascertained to be 0.01 mg/kg in all the samples. The highest contents of Sn (0.10 mg/kg) and As (1.05 mg/kg) were detected in the shells of samples sourced from Hainan. The proposed method exhibits high precision and accuracy, and sufficient suitability for the determination of multiple elements in *Amomum villosum*. The contents of Cd, Hg, Sn, and As are all lower than the limits recommended by national standards. Additionally, the inclusion of Pb, Ni, and Al in risk monitoring indicators was recommended.

Key words: super microwave digestion; inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS); *Amomum villosum*; elemental analysis

砂仁是姜科豆蔻多年生草本植物,至今已有一千三百多年的食用历史,药典规定正品砂仁主要为阳春砂 (*Amomum villosum* Lour)、绿壳砂 (*Amomum villosum* Lour. var. *xanthioides* T.L.Wu et Senjen)或海南砂 (*Amomum longiligulare* T.L.Wu)的干燥成熟果实^[1],同时具有“药用”和“食用”功能,尤其是广东一带居民,煲汤文化盛行,砂仁成为最受欢迎的材料之一。以广东阳春市产阳春砂最著名,称为地道南药。砂仁,其性辛、温,归脾胃经,具有化湿开胃、温脾止泻、理气安胎等功效^[2,3]。

超级微波消解技术是近几年迅猛发展的先进微波消解技术^[4,5],与传统的普通微波消解相比,一是温度和压力耐受性高,且不需人工为样品逐一装卸消解管的步骤,对于高通量检测来讲,大大降低了劳动强度;二是消解效果更加彻底,尤其是针对一些难以消解的样品,比如茶叶等;三是消解液用酸量少,降低环境污染;越来越受检测机构的欢迎,逐渐应用于食品、化妆品等行业检测。ICP-MS是成熟运用的国标规定的一种快速元素分析测定方法^[6-10]。ICP-MS以高灵敏度、同时测定多种且含量差异较大的元素、配合质谱,抗干扰性强、可以实现高通量快速分析,颇受检测结构的喜爱。

食品药品中无机元素的分析,报道较多^[11-16],但是关于砂仁的元素分析,报道较少,熬慧等^[17]采用石墨炉-原子吸收分光光度法测定了不同产地砂仁的铜、铅、镉含量;苟合等^[18]采用 ICP-AES 测定了砂仁中 8 种重金属元素的含量,并进行了煎煮后重金属形态分析。查阅文献,用超级微波消解-ICP-MS 进行砂仁中重金属检测的不多见,而且对目前市场上流通的砂仁重金属污染情况未见全面报道。中药重金属超标问题频繁报道的背景下,砂仁作为药食同源食材,非常有必要建立科学的砂仁中多元素分析方法以及对不同产区砂仁质量进行综合评价。本文通过大量实

验,建立了超级微波消解-ICP-MS 同时测定砂仁中 8 种元素(包括有害元素、微量元素)的方法,样品前处理效果好,消化后直接进样检测,测定方法准确性高,为砂仁元素分析提供了可操作性强的检测方法,并且针对不同产地的砂仁进行分析比较,为居民日常选购砂仁、政府相关部门质量安全监测提供参考意见。

1 材料与方法

1.1 实验对象

砂仁,2020年8月购买于广州清平中药材专业市场,采购回来的样品经鉴定均符合2020年版《中华人民共和国药典》^[1]相关项下要求,不同产地云南、广东、海南、广西各一批次,常温保存以备使用。

1.2 仪器与试剂

Ultra CLAVE 超级微波化学平台,北京莱伯泰科仪器股份有限公司;Agilent7900 电感耦合等离子体质谱仪,美国安捷伦公司;Milli-Q 去离子水发生器,美国密理博公司;Mettler MS204S 电子分析天平,瑞士梅特勒公司;大龙 DRAGON 移液枪 10~100 μL 和 100~1000 μL 各一支及枪头若干^[20],北京大龙兴创实验仪器有限公司;容量瓶 50 mL 及量筒若干。

生物成分分析标准物质大米 GBW10010,中国地质科学院物理地球化学勘查研究所;丹参中重金属及微量元素成分分析标准物质 GBW(E)090066,上海市计量测试技术研究院;超纯水,电阻率 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$; Sc、Ge、In、Bi 内标溶液(各 50 $\mu\text{g/L}$),由各元素单标储备液配制;Al 单标储备溶液,国家钢铁材料测试中心; Sc、Ge、In、Bi、Cr、Ni、Cd、Sn、Hg、Pb、As 单标储备溶液(浓度为 1000 mg/L),国家有色金属及电子材料分析测试中心;硝酸(BV-III

级), 北京化学试剂研究所; Ce、Co、Li、Mg、Ti、Y 调谐液 (1 $\mu\text{g/L}$), 美国 Agilent 公司。

1.3 方法

1.3.1 仪器的条件

超级微波化学平台升温程序: 步骤 1, 温度从室温到 110 $^{\circ}\text{C}$, 升温 10 min, 压力为 80.0 bar; 步骤 2, 温度从 110 $^{\circ}\text{C}$ 到 200 $^{\circ}\text{C}$, 升温 16 min, 压力 120.0 bar; 步骤 3, 温度从 200 $^{\circ}\text{C}$ 到 220 $^{\circ}\text{C}$, 升温 5 min, 压力 150.0 bar; 步骤 4, 温度 220 $^{\circ}\text{C}$, 保持 10 min, 压力 150.0 bar。

ICP-MS 仪器参数^[19]: 射频功率: 1550 W; 测试模式为 He 模式, 等离子体气流速: 15.0 L/min; 载气流速: 氩气, 1.0 L/min, 辅助气流量 0.5 L/min; 雾化室温度: 2 $^{\circ}\text{C}$; 采样深度 8.0 mm, 采样锥孔径 1.0 mm, 截取锥孔径 0.4 mm, 采集模式为跳峰 Spectrum; 进液速度 0.30 r/s, 进液时间 20 s, 稳定时间 20 s, 重复次数 3 次。

1.3.2 样品前处理

用剪刀将砂仁从中轴线剪开, 壳和果仁分开, 分别取壳和果仁测试, 测试前 60 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 2 h, 均匀打碎。石英消解管做容器, 称取样品 0.3 g 左右, 精确至小数点后 0.0001 g, 加入硝酸水溶液 (1:1.25, V:V) 4.5 mL, 盖上盖子, 注入反应釜水浴盆 500 mL 蒸馏水和 5 mL 硝酸溶液。将样品杯放到样品盘上并将整个样品盘挂到反应容器中, 上升工作平台, 关闭钳子, 关闭泄压阀门, 充进高纯氮气开始微波消解, 样品消解完后取出消解管, 转移到容量瓶中, 用超纯水定容至 50 mL, 待分析, 每批次样品做 5 次平行实验, 同时做试剂消解空白实验。

1.3.3 标准曲线的配制

按照下表 1 中 8 种元素标准溶液线性范围配制, 将不同元素的单元素标准溶液以 2% (体积分数) 的

HNO_3 溶液进行定容, 制备成混合标准储备溶液, 最后配制成含有 Al、Cr、Ni、As、Cd、Hg、Sn、Pb 标准系列工作曲线待用。

2 结果与分析

2.1 干扰及消除方法的选择

ICP-MS 的干扰分为质谱干扰和非质谱干扰 (基体效应)。非质谱干扰-基体效应主要有空间电荷效应、信号的抑制或增强效应、由高含量总溶解固体引起的物理效应。非质谱干扰消除方法有稀释样品、内标法、标准加入法、去除基体等。质谱干扰主要有同量异位素重叠、多原子或加合物离子、难熔氧化物离子、双电荷离子。解决办法主要通过优化仪器条件参数、选择无干扰同位素 (如 ^{78}Se 代替 ^{80}Se), 干扰校正方程, 冷等离子体技术, 碰撞/反应池技术等^[20]。本实验通过惰性气体氦气碰撞反应、最佳化 RF (射频功率) 工作功率和雾化气流速、选择合适的同位素来避免多原子离子干扰。为减少仪器信号漂移和基体干扰的影响程度, 本实验选用加入混合内标元素 Sc (45)、Ge (72)、In (115)、Bi (209) (浓度 50 ppb) 进行定量, 校正补偿样品的基体效益和信号漂移来改善各待测元素的准确性和稳定性 (见表 1)^[19]。

2.2 方法线性相关参数及检出限

各元素的线性方程、相关系数、检出限、定量限见表 1, 可见, 8 种元素线性参数均在 0.9996 以上 (Hg 为 0.9935), 标准曲线线性良好。重复测定样品空白溶液 20 次, 测得各元素信号的响应值, 以 3 倍测量值标准偏差 (δ) 所对应的浓度值为检出限, 10 倍所对应的浓度值为定量限^[19,21], 因此该实验方法的检出限范围 0.00025~0.25 $\mu\text{g/kg}$, 定量限范围 0.0008~0.83 $\mu\text{g/kg}$, 符合国家标准相关要求。

表 1 各元素内标元素、线性参数、检出限和定量限

Table 1 Internal standard elements, linearity parameters, detection limits and quantitation limits

元素	内标名称	内标质量数	检出限/ $(\mu\text{g/kg})$	定量限/ $(\mu\text{g/kg})$	线性范围/ $(\mu\text{g/L})$	相关系数	回归方程($Y=k*X+b$)
^{27}Al	Sc	45	0.25	0.83	0.00~1000	1.0000	$Y=0.9987X+0.894$
^{52}Cr	Sc	45	0.008	0.025	0.00~20.0	0.9999	$Y=1.0027X-0.0383$
^{60}Ni	Ge	72	0.03	0.11	0.00~20.0	0.9997	$Y=1.0143X-0.1995$
^{78}As	Ge	72	0.018	0.059	0.00~20.0	0.9999	$Y=0.9948X+0.0723$
^{111}Cd	In	115	0.00025	0.0008	0.00~20.0	0.9999	$Y=0.9954X+0.0647$
^{118}Sn	In	115	0.0015	0.005	0.00~20.0	0.9999	$Y=0.9958X+0.0583$
^{202}Hg	Bi	209	0.003	0.010	0.00~4.00	0.9935	$Y=0.9956X+0.0837$
^{208}Pb	Bi	209	0.0015	0.005	0.00~20.0	0.9999	$Y=0.9948X+0.0723$

表2 大米、丹参的标准值与测定值

Table 2 Analytical results of rice and salvia (n=3)

元素	GBW10010 测定值	GBW10010 证书值	GBW(E)090066 测定值	GBW(E)090066 证书值	单位/(mg/kg)
²⁷ Al	0.037±0.002	0.039±0.004	-	-	10 ⁻²
⁵² Cr	0.08±0.002	0.09	-	-	10 ⁻⁶
⁶⁰ Ni	0.26±0.005	0.27±0.02	14.5±1.2	15.1±2.1	10 ⁻⁶
⁷⁵ As	0.104±0.004	0.102±0.008	0.38±0.03	0.40±0.06	10 ⁻⁶
¹¹¹ Cd	88±2	87±5	48±3	47±4	10 ⁻⁹
¹¹⁸ Sn	-	-	-	-	-
²⁰² Hg	5.2±0.4	5.3±0.5	11±0.5	12±1	10 ⁻⁹
²⁰⁸ Pb	0.06±0.01	0.08±0.03	0.91±0.02	0.93±0.04	10 ⁻⁶

表3 加标回收率与精密度

Table 3 Results of the recovery and precision (n=5)

元素	样品本底值/(mg/kg)	加标量/(mg/kg)	加标后测定值/(mg/kg)	回收率/%	RSD/%
²⁷ Al	492.45	1.00	485.23	98.33	5.21
		30.00	535.45	102.49	3.11
		100.00	602.23	101.65	3.92
⁵² Cr	0.53	0.01	0.58	107.41	4.63
		0.48	0.96	95.05	4.61
		0.96	1.56	104.70	4.25
⁶⁰ Ni	0.51	0.03	0.57	105.56	8.17
		0.48	1.03	104.04	3.62
		0.96	1.40	95.24	5.36
⁷⁵ As	0.09	0.02	0.12	109.09	2.29
		0.50	0.55	93.22	7.21
		2.00	2.16	103.35	4.56
¹¹¹ Cd	0.04	0.01	0.05	100.00	4.11
		0.20	0.26	108.33	2.16
		1.00	1.10	105.77	4.36
¹¹⁸ Sn	0.06	0.01	0.06	85.71	3.01
		0.24	0.27	93.10	4.53
		0.68	0.67	91.79	3.03
²⁰² Hg	0.01	0.01	0.02	100.00	5.21
		0.10	0.10	90.91	8.01
		0.20	0.19	90.48	5.16
²⁰⁸ Pb	1.10	0.01	1.08	97.30	4.12
		0.68	1.70	95.51	1.93
		5.00	5.90	95.72	4.21

注: 单位 (mg/kg)。

2.3 标准物质的方法验证

为验证本实验方法的准确性和可靠性, 选择相同的实验方法对标准物质 GBW10010(大米)、GBW(E)090066(丹参)进行了测定, 标准物质的测定值和证书值见表 2。使用万分之一天平称量标准物质大米、

丹参均 0.3 g, 按照前面方法, 做 3 个平行样品, 实验数据用平均值±标准差来表示。结果表明标准物质的测定值均在证书要求范围内, 说明该实验方法准确性和重现性较好, 可以满足日常样品, 包括大米、丹参文中所测元素含量测定的要求 (n=3)。

表4 4种砂仁样品各元素含量

Table 4 Contents of elements in 4 *Amomum villosum* samples (n=5)

元素	部位	云南	广东	海南	广西
²⁷ Al	壳	437.32±35.76	492.45±35.27	466.71±23.56	613.45±46.77
	果仁	8.27±2.56	4.98±1.23	1.96±0.23	24.41±2.34
⁵² Cr	壳	1.05±0.17	0.53±0.05	0.75±0.09	0.61±0.06
	果仁	0.07±0.01	0.10±0.02	0.03±0.01	0.06±0.01
⁶⁰ Ni	壳	2.06±0.22	0.51±0.09	0.59±0.11	0.42±0.07
	果仁	2.29±0.32	0.46±0.06	0.35±0.06	0.22±0.06
⁷⁵ As	壳	0.11±0.02	0.09±0.01	1.05±0.23	0.15±0.01
	果仁	0.01±0.00	ND	0.05±0.01	ND
¹¹¹ Cd	壳	0.02±0.01	0.04±0.01	ND	0.01±0.00
	果仁	0.01±0.00	0.01±0.00	ND	ND
¹¹⁸ Sn	壳	0.06±0.01	0.06±0.01	0.10±0.02	0.07±0.02
	果仁	ND	ND	ND	ND
²⁰² Hg	壳	0.01±0.00	0.01±0.00	0.01±0.00	0.01±0.00
	果仁	ND	ND	ND	ND
²⁰⁸ Pb	壳	4.51±0.70	1.10±0.12	4.56±0.45	2.78±0.21
	果仁	0.31±0.02	0.04±0.01	0.08±0.01	0.18±0.01

注：单位 (mg/kg)，ND 表示未检出。

2.4 样品的加标回收率和精密度

按照 1.3.2 样品前处理方法，称取广东产地砂仁壳 0.3 g，将超级微波消解后的样品定容，采用前述方法进行元素含量的测定，然后进行加标回收率实验。参考 GB/T 27404-2008《实验室质量控制规范 食品理化检测》^[22]的要求，未制定最高残留限量 (MRL) 的元素，选择在方法测定低限、常见限量指标，选一合适点进行三水平实验；对已经制定 MRL 的，选择方法测定低限、MRL、选一合适点进行三水平实验。按照表 3 设计的三个水平加标，平行制备样品 5 份，实验数据见表 3。本实验加标回收率范围为 85.71%~109.09%，相对标准偏差为 1.93%~8.17%，表明此检测方法具有较好的精密度和准确度，符合 GB/T 27404-2008 的要求。

2.5 不同产地砂仁样品的测定

为验证方法的可行性，利用同样的实验方法检测从广州清平中药材专业批发市场购买的 4 种不同产地砂仁，分别是云南、广东、海南、广西，并且将果壳和果仁分开检测，每批样品测定 5 个平行样。按照 1.3.2 所述方法进行超级微波消解，消解结束后定容进行测定，数据结果见表 4。

通过测定结果表 4 可以看出，检测的 7 种元素，Al、Cr、As、Cd、Sn、Hg、Pb 均主要分布在砂仁壳中，

果仁中含量较少。根据 GB 2762-2017《食品中污染物限量》^[23]规定，Pb 有害元素的限量标准为 3 mg/kg，药典^[1]中针对砂仁没有明确规定各种元素的限量值，参考其它物质 (丹参、黄芪等) 的限量标准 As≤2 mg/kg、Cd≤0.3 mg/kg、Hg≤0.2 mg/kg、Pb≤5 mg/kg，如果作为食品原料用，其中云南、海南产地砂仁壳 Pb 含量分别是 4.56 mg/kg、4.51 mg/kg，砂仁果仁 Pb 含量分别是 0.08 mg/kg、0.31 mg/kg，超出国家标准，如果作为中药材用，则四种砂仁均符合国家标准，受检样品壳中 Pb 含量范围 1.10~4.56 mg/kg，与敖慧等报道的^[17]0.64~0.88 mg/kg，广东产地无明显差异，其他产地明显差异。Cd 属于有害元素，四种产地的砂仁壳和果仁中最高含量为 0.04 mg/kg，远远低于国家标准限量值，说明污染性较低；其中 Cr 是人体必需的微量元素，摄入不足可引起糖、脂代谢紊乱等，本次检测的 4 种砂仁壳含量范围为 0.53~1.05 mg/kg，从高到低是云南>海南>广西>广东，云南产地最高含量为 1.05 mg/kg，与敖慧等报道^[17]的含量范围 0.71~1.76 mg/kg 比较接近。Ni 是人体可能必需的微量元素，在砂仁壳和果仁中分布相当，分别 0.42~2.06 mg/kg、0.22~2.29 mg/kg，GB 2762-2017 对油脂及其制品的 Ni 进行限量规定 (1.0 mg/kg)，受检的 4 种砂仁，其中云南产地砂仁壳、果仁的含量分别达到了 2.06 mg/kg、2.29 mg/kg，因此砂仁中 Ni 元素可以作为风险监测指标。Hg 在四种受检样品中，果仁均未检出，壳中含量无差异，均为 0.01 mg/kg，远低于

国家标准规定的限量, 风险较低; Al、As、Sn具有潜在毒性, 但在低剂量时候, 对人体有可能是有益的微量元素^[19]。长期摄入含有较高浓度Al的食品会使人体形成积累性中毒, 导致老年性痴呆、骨病、肾病和非缺铁性贫血等危害性疾病, 该实验所检四种砂仁含量高低顺序为广西>广东>海南>云南, 最低含量为437.32 mg/kg, 现行有效的GB 2760-2014《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》^[24]中硫酸铝钾(又名钾明矾)和硫酸铝铵(又名铵明矾)属于允许使用的食品添加剂, 其中规定豆类制品等干制品Al的残留量≤100 mg/kg, 表6可以看出, 砂仁的Al含量较高, 应该引起相关政府部门的重视。As在4种砂仁样品中, 均低于国家相关标准, 符合质检要求, 与王奎等^[25]报道的贵州产地砂仁1.48 mg/kg都符合药典要求。Sn只存在壳中, 果仁中均未检出, GB 2762-2017只针对采用镀锡薄板容器包装的食品, 婴幼儿食品≤50 mg/kg, 海南产地砂仁总量最高为0.10 mg/kg, 该元素风险极低。表中可以看出, Hg、Sn只分布在果壳中, 且风险都较低。

3 结论

砂仁作为深受居民喜爱的药食同源食材之一, 中药重金属超标问题频繁报道的背景下, 砂仁作为药食同源中药材, 非常有必要建立科学的砂仁元素分析方法以及对不同产区砂仁质量进行综合评价。本文建立了超级微波消解-ICP-MS法测定4种不同产地(云南、广东、海南、广西)砂仁中Al、Cr、Ni、As、Cd、Sn、Hg、Pb共8种元素的含量测定方法, 进行了方法的检出限、准确度、精密性、加标回收率实验, 结果表明: 本方法线性关系良好, 检出限均符合国家要求, 检测方法灵敏度高; 采用标准物质验证, 检测结果均在不确定度范围内, 加标回收率为85.71%~109.09%, 相对标准偏差为1.93%~8.17%, 说明本方法具有较好的准确度和精密性, 该方法适合砂仁中多元素含量的测定, 为质量控制提供必要的技术支持。Hg元素的测定线性系数 r 为0.9935, 说明ICP-MS针对复杂基质中Hg元素检测效果不是很理想, 后续针对Hg的测定进一步优化研究。检测了4个产地的砂仁, 除了Ni元素, 其他元素均主要分布在砂仁壳中, Ni在果壳和果仁中分布相当; 目前药典中并没有针对砂仁有害元素进行限量规定, 参考其它中药材的规定, Cd、Hg、Sn、As低于药典限量值, Pb、Ni、Al建议纳入风险监测指标。其他元素本文没有进行检测分析, 有必要纳入后续研究工作, 实现更多元素的同时测定, 为提高砂仁质量、保证食品药品安全, 以及开拓砂仁的国际市场均具有重要的意义。

参考文献

- [1] 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, 2020: 264-265
Chinese Pharmacopoeia Commission. Pharmacopoeia of the People's Republic of China (part I)[M]. Beijing: China Medical Science and Technology Press, 2020: 264-265
- [2] Jafri M A, Javed K, Singh S. Evaluation of the gastric antiulcerogenic effect of large cardamom (fruits of *Amomum subulatum* Roxb) [J]. Journal of Ethnopharmacology, 2001, 75(2): 89-94
- [3] Tam N T, Nhung L T H, San H, et al. Preliminary results on phytochemical constituents of *Amomum villosum* fruits [J]. Vietnam Journal of Chemistry, 2018, 2: 260-261
- [4] 赵一霖, 霍霏霖, 李吉龙, 等. 超级微波消解-电感耦合等离子体发射光谱/质谱法高效测定不同基质食品中27种矿物质元素[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(10): 2404-2410
ZHAO Yi-lin, HUO Pei-lin, LI Ji-long, et al. Determination of 27 elements in different food matrix by super microwave digestion coupled with inductively coupled plasma optical emission spectrometry/mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety and Quality, 2018, 9(10): 2404-2410
- [5] 张国强, 李运, 鲁艳梅, 等. 超级微波消解-ICP-MS/AES测定雪松松针中28种元素[J]. 药物分析杂志, 2021, 41(6): 1046-1053
ZHANG Guo-qiang, LI Yun, LU Yan-mei, et al. Determination of 28 elements in pine needles of *Cedrus deodara* by super microwave digestion-ICP-MS/AES [J]. Journal of Pharmaceutical Analysis, 2021, 41(6): 1046-1053
- [6] Akira O, Tsunenori N. A simple method of the recovery of selenium from food samples for the determination by ICP-MS [J]. Flavour Fragrance Cosmet, 2015, 10(12): 693-698
- [7] 倪明龙, 周航, 罗立津. 广东省内珠江口海域深海鱼重金属富集特征及食用安全性评价[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 22(10): 7798-7805
NI Ming-long, ZHOU Hang, LUO Li-jin. Accumulation characteristics and safety evaluation of heavy metals of deep-sea fishes from the Pearl River sea area in Guangdong province [J]. Journal of Food Safety and Quality, 2019, 22(10): 7798-7805
- [8] LIU Ping, ZHOU Yi-qi, ZANG Li-jie. Investigation of heavy metal contamination in four kinds of fishes from the different farmer markets in Beijing [J]. Huanjing Kexue, 2011, 32(7): 2062-2068

- [9] 鹿保鑫,马楠,王霞,等.基于电感耦合等离子体质谱仪分析矿物元素含量的大豆产地溯源[J].食品科学,2018,39(8): 288-294
LU Bao-xin, MA Nan, WANG Xia, et al. Tracing the geographical origin of soybeans based on inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) analysis of mineral elements [J]. Food Science, 2018, 39(8): 288-294
- [10] Todorov Todor I, Tammy S, Abdalla A, et al. Comparison of ICP-MS and spectrophotometry methods for the analysis of iodine in 2013 US FDA total diet study samples [J]. Food Analytical Methods, 2018, 11(11): 3211-3223
- [11] Liang Liang Yin, Qing Tian Xian, Zhang Shao Xiang, et al. Determination of trace elements in edible nuts in the Beijing market by ICP-MS [J]. Biomedical and Environmental Sciences, 2015, 28(6): 449-454
- [12] Copat C, Grasso A, Fiore M, et al. Trace elements in seafood from the Mediterranean Sea: an exposure risk assessment [J]. Food and Chemical Toxicology, 2018, 115(115): 13-19
- [13] Ral V, Vajpayee P, Singh S N, et al. Effect of chromium accumulation on photosynthetic pigments, oxidative stress defense system, nitrate reduction, proline level and eugenol content of *Ocimum tenuiflorum* L [J]. Plant Science, 2004, 167(5): 1159-1169
- [14] Teta C, Ncube M, Naik Y S, et al. Heavy metal contamination of water and fish in peri-urban dams around Bulawayo, Zimbabwe [J]. African Journal of Aquatic Science, 2017, 42(4): 351-358
- [15] Demirel S, Tuzen M, Saracoglu S, et al. Evaluation of various digestion procedures for trace element contents of some food materials [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 152(3): 1020-1026
- [16] Pohl P, Szymczycha-Madeja A, Welna M. Simple ICP-OES based method for determination of selected elements in brewed ground and soluble coffees prior to evaluation of their intake and chemical fractionation [J]. Food Chemistry, 2018, 263(10): 171-179
- [17] 敖慧,刘红梅,王江瑞,等.不同产地砂仁的挥发油 GC-MS 分析及重金属残留测定[J].中药新药与临床药理,2016,27(2): 250-254
AO Hui, LIU Hong-mei, WANG Jiang-rui, et al. Determination of volatile oil by GC-MS and evaluation of heavy metals residue in fructus amomi from different producing areas [J]. Traditional Chinese Drug Research and Clinical Pharmacology, 2016, 27(2): 250-254
- [18] 苟合,潘佳钊,梁维新,等.煎煮对几种特色南药中重金属元素含量和形态影响[J].分析测试学报,2017,36(3):382-387
XUN He, PAN Jia-chuan, LIANG Wei-xin, et al. Effect of decoction on contents and speciation of heavy metals in south China medicine [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2017, 36(3): 382-387
- [19] 倪明龙,邱志超,李银花,等.基于微波消解-电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定深海鱼肌肉中 12 种元素[J].食品工业科技,2020,41(9):244-249
NI Ming-long, QIU Zhi-chao, LI Yin-hua, et al. Determination of 12 elements in deep-sea fish muscles by ICP-MS after pretreatment of microwave digestion [J]. Science and Technology of Food Industry, 2020, 41(9): 244-249
- [20] 陈雪云,刘丽萍.ICP-MS测定水中 16 种元素[J].世界科技研究与开展,2008,30(2):143-146
CHEN Xue-yun, LIU Li-ping. Determination of 16 elements in water by inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. World Sci-Tech R & D, 2008, 30(2): 143-146
- [21] LIANG Liang-yin, QING Tian-xian, ZHANG Shao-xiang, et al. Determination of trace elements in edible nuts in the Beijing market by ICP-MS [J]. Biomedical and Environmental Sciences, 2015, 28(6): 449-454
- [22] GB/T27204-2008,实验室质量控制规范 食品理化检测[S]
GB/T27204-2008, Laboratory Quality Control Specification-physical and Chemical Testing of Food [S]
- [23] GB2762-2017,食品安全国家标准 食品中污染物限量[S]
GB2762-2017, National Food Safety Standard-Limit of Pollutions in Food [S]
- [24] GB2760-2014,食品安全国家标准 食品添加剂使用标准 [S]
GB2760-2014, National Food Safety Standard- Standard for the Use of Food Additives [S]
- [25] 王奎,张尼,魏增,等.微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定砂仁中的铜、铅、砷、镉[J].化学分析计量,2018,27(5):25-28
WANG Kui, ZHANG Ni, WEI Zeng, et al. Determination of copper, lead, arsenic and cadmium in fructus amomi by microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2018, 27(5): 25-28