

## 微波消解 ICP-MS 法测定凤丹花中多种可溶性元素

李梅青\*, 孔祥淋, 杜晓妹, 孙强, 吴悠

安徽农业大学茶与食品科技学院, 合肥 230036

**摘要:** 采用微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定两种凤丹花(凤丹白、凤丹粉)中8种可溶性元素 Cr、As、Se、Cd、Sb、Ba、Hg、Pb 的含量。结果表明:测定的两种凤丹花样品中,凤丹白中8种可溶性元素含量均高于凤丹粉中的含量;将检测结果与《食品中污染物限量》(GB 2762-2005)比较可知,两种凤丹花的各项指标普遍高于水果和叶菜类标准限量;与茶叶的唯一有害元素 Pb 的标准限量相比,两种凤丹花 Pb 含量远低于茶叶限量标准。本研究结果表明,凤丹花可作为茶品用于饮用,但作为食品食用有一定的限制。本方法的加标回收率范围为 92.25% ~ 106.75%;相对标准偏差 RSD 为 1.3% ~ 4.8%,表明试验精确度高,数值可靠。

**关键词:** 凤丹;微波消解;电感耦合等离子体质谱;可溶性元素

中图分类号: TS207.5

文献标识码: A

## Determination of Soluble Elements in *Paeonia ostii* Flowers by ICP-MS with Microwave Digestion

LI Mei-qing\*, KONG Xiang-lin, DU Xiao-mei, SUN Qiang, WU You

School of Tea and Food Science, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China

**Abstract:** A method based on microwave digestion and inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) detection was established for the determination of eight soluble elements, including Cr, As, Se, Cd, Sb, Ba, Hg, Pb, in *Paeonia ostii* White and *Paeonia ostii* Pink. The samples were dissolved in HNO<sub>3</sub> by microwave digestion, then the above 8 elements were simultaneously detected by ICP-MS. The results showed that the contents of eight soluble elements in *P. ostii* White were higher than that of *P. ostii* Pink. The results were evaluated by analyzing the Maximum Levels of Contaminants in Foods (GB2762-2005), the indicators of two *P. ostii* flowers were generally higher than the limits of fruits and the leafy vegetables; compared with the standard limits of the only harmful element Pb in tea, the contents of Pb in two *P. ostii* flowers were much lower than the limits of tea. The results of this study showed that *P. ostii* flowers can be used as a tea for drinking, but it has certain limitations being a kind of food. The recovery rates of the studied elements were in the range of 92.25% -106.75%, and the relative standard deviations (RSDs) of the method were in the range of 1.3% ~ 4.8%. The experimental results showed that the developed ICP-MS method was precise and reliable.

**Key words:** *Paeonia ostii*; microwave digestion; inductively coupled plasma-mass spectrometry; soluble element

凤丹 (*Paeonia ostii* T. Hong et J. X. Zhang), 即铜陵牡丹, 属江南品种群, 主要出产于铜陵市顺安镇、钟鸣镇和芜湖市南陵县何湾镇所辖行政区域内, 由于独特的土壤、气候条件, 该地区所产的凤丹根皮被历代医药实践证明为药效最好。尤以“凤丹白”为代表的药用牡丹而著称<sup>[1,2]</sup>。凤丹根皮俗称凤丹皮, 富含丹皮酚等多种生物活性物质, 现代药理学研究表明, 凤丹皮有抗菌、抗病毒、消炎、降血糖和抑制

癌细胞增殖等作用<sup>[3]</sup>, 为我国传统道地药材, 每年有较大数量的出口。2006年凤丹被列为“国家地理标志保护产品”<sup>[4]</sup>, 已在全国范围内被广泛引种, 成为药材牡丹皮的主流品种<sup>[5]</sup>, 仅安徽铜陵地区凤丹的种植面积就达1万多亩<sup>[6]</sup>。伴随凤丹产业的快速发展, 每年都会有很多鲜花浪费在田间地头, 凤丹鲜花的综合开发, 尤其是在食品方面的综合开发应该是摆在面前的一项重要课题。

目前, 对凤丹的研究主要集中在丹皮的药用价值上<sup>[7-10]</sup>。Deng CH 等<sup>[11]</sup>采用微波辅助萃取和顶空单滴微萃取测定牡丹丹皮酚的含量, 并用气相色谱-质谱检测, 此方法可用于中药中丹皮酚的定量分

析,简单快速。对其安全性研究方面,郭敏等<sup>[12]</sup>采用电感耦合等离子体-原子发射光谱仪测定丹皮中的 22 种微量元素含量,测得铜陵丹皮中有害元素 Cd 和 As 含量均低于药用植物标准限量,并且微量元素对丹皮的道地性质量起到了一定的作用。

在凤丹花的挥发性成分研究方面,孙强等<sup>[13]</sup>利用顶空固相微萃取/气相色谱/质谱(HS/SPME/GC/MS)联用技术对凤丹白和凤丹粉两种鲜花的挥发性成分进行分析,两种凤丹鲜花共检测出 50 种挥发性成分,其共有的挥发性成分有 27 种。在牡丹花元素含量研究方面,成玉梅等<sup>[14]</sup>采用火焰原子吸收法测定出洛阳红、胡红、凤丹三种鲜花中含有丰富的营养元素 Ca、Mn、Fe;其中金属元素 Cu、Zn 的含量在国标对蔬菜的限量标准内,有害矿物质元素 Pb、Cd 的含量超出了国标对蔬菜的限量标准,分析出洛阳红、胡红、凤丹花存在安全食用风险。李春荣等<sup>[15]</sup>采用火焰原子吸收光谱法测定菏泽产牡丹花茶中的微量

元素,结果表明,牡丹花茶含有丰富的 Ca,微量元素含量  $Ca > Fe > Zn > Cu > Mn$ ,且 Cu 含量未超标,适宜饮用。

本文试图采用微波消解 ICP-MS 法分析测定凤丹白和凤丹粉中可溶性元素含量,并与《食品中污染物限量》(GB 2762-2005)进行比较,从而为凤丹花的食用开发安全性提供一定的依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器及工作条件

MARS-Xpress 微波消解仪(美国 CEM 公司); ELAN DRC-e ICP-MS 电感耦合等离子体质谱仪(美国 PerkinElmer 公司)。

用质量浓度均为 10  $\mu\text{g/L}$  的镁(Mg)、铜(Cu)、铑(Rh)、镉(Cd)、铟(In)、钡(Ba)、铈(Ce)、铅(Pb)、铀(U)多元素调谐液优化 ICP-MS,优化后的工作参数见表 1。

表 1 ICP-MS 的工作参数  
Table 1 Parameter of ICP-MS

项目 Item	工作参数 Operating parameters	项目 Item	工作参数 Operating parameters
射频功率 RF power(W)	1100	透镜电压 Lens voltage(V)	6.00
载气流量 Carrier gas flow rate(L/min)	0.85	每个质量通道数 Each mass Channels	3
辅助气流量 Auxiliary gas flow(L/min)	1.20	测量方式 Measurements	跳峰
样品提升率 Enhance the rate of sample(mL/min)	1.00	扫描次数 Number of scans	60
冷却气流量 Cooling air flow(L/min)	15.00	分析模式 Analysis Mode	定量

### 1.2 材料与试剂

凤丹白和凤丹粉采自安徽铜陵牡丹种质资源保护及良种繁育基地。

$\text{HNO}_3$ (质量分数为 65%,AR); $\text{H}_2\text{O}_2$ (质量分数为 30%,GP);高纯 Ar 纯度为 99.999%;实验用水为超纯水。

Cr、As、Se、Cd、Sb、Ba、Hg、Pb、Sc、In、Bi、Au 单元素标准储备液(国家标准物质研究中心):1000  $\mu\text{g/mL}$ 。

### 1.3 标准溶液的配制

混合标准溶液:准确吸收 Cr、As、Se、Cd、Sb、Ba、Pb 单元素标准储备液,用 2%  $\text{HNO}_3$  配制成单元素均为 1.0  $\mu\text{g/mL}$  混合标准储备液,然后逐级稀释,配制成 1、10、20、50、100  $\mu\text{g/L}$  的标准工作溶液。Hg 溶液单独为一组,配制 Hg 标准系列时加入 Au 标准溶液,Hg 标准系列为 1、2、3、4、5  $\mu\text{g/L}$ ,其中 Au 的质量浓度均为 100  $\mu\text{g/L}$ 。

混合内标溶液:分别吸取适量的 Sc、In、Bi 单元素标准储备液,使用 2%  $\text{HNO}_3$  逐级稀释,配成质量浓度均为 20  $\mu\text{g/L}$  的混合内标溶液。

### 1.4 样品的制备

样品用自来水冲洗除尘,超纯水冲洗 3 遍,除去表面水分。元素分析样品先放入烘箱 90  $^\circ\text{C}$  15 min 灭酶,然后 60~65  $^\circ\text{C}$  烘至半干,再用 105  $^\circ\text{C}$  烘至恒重,经研磨、过 40 目筛、混匀、装瓶备用;计算干物质含量的样品称鲜质量后,如上法烘干至恒重。

称取样品 0.2500 g,放入聚四氟乙烯消解罐中,加入 3 mL 65%  $\text{HNO}_3$  和 2 mL 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  浸泡 1 h 后,旋紧盖子,放入微波消解器中按程序消解,微波消解程序见表 2,消解完成冷却至常温后,取出消解罐放在 140  $^\circ\text{C}$  电热板上加热赶酸 3 h,冷却,用超纯水定容到 10.00 mL 容量瓶,摇匀待测。同时做试验空白。

表2 微波消解程序

Table 2 Microwave digestion procedure of packaging materials

步骤 Procedure	功率 Power(w)	发射率 Emission rate (%)	升温时间 Heating time (min)	温度 Temperature (°C)	保持时间 Hold time (min)
1	800	100	5	120	3
2	800	100	4	160	3
3	800	100	3	180	20

## 2 结果与讨论

### 2.1 凤丹花中干物质测定结果

凤丹白花干物质含量为 14.11%，凤丹粉花干

表3 两种凤丹花基本成分含量

Table 3 Contents of main nutritional components in two *P. ostii* flowers

样品 Sample	水分 Moisture (%)	灰分 Ash (%)	蛋白质 Protein (%)	粗脂肪 Crude fat (%)	还原糖 Reducing sugar (mg/g)	粗纤维 Crude fiber (%)
凤丹白 <i>P. ostii</i> White	85.76	4.22	1.00	3.18	45.64	5.69
凤丹粉 <i>P. ostii</i> Pink	83.54	4.32	1.18	2.71	48.75	5.67

物质含量为 16.41%。对两种凤丹花干物质成分进行分析,测定结果见表 3。

### 2.2 元素的检出限

以 5% 硝酸做空白,重复测 10 次,按照 IUPAC

规定计算出各元素检出限,结果见表 4。

表4 8种可溶性元素 ICP-MS 方法的检出限

Table 4 Detection limit of the 8 soluble elements

元素 Element	Cr	As	Se	Cd	Sb	Ba	Hg	Pb
检出限 Detection limit (mg/kg)	0.21	0.09	0.15	0.03	0.09	0.06	0.03	0.03

### 2.3 测定结果、回收率及精密度

对每一个元素空白进行 5 次平行测量,计算出元素回收率及精密度,添加水平为 0.8 mg/kg,测定结果、回收率及精密度见表 5。

由表 5 可知,加标回收率范围在 92.25% ~ 106.75% 之间,测定结果的 RSD 在 1.3% ~ 4.8% 之间,表明试验精确度高,数值可靠。测定结果与《食品中污染物限量》(GB 2762-2005)中 Cr、As、Se、Cd、Sb、Ba、Hg、Pb 的对比见表 5。

与《食品中污染物限量》(GB 2762-2005)相比,除 Sb 和 Ba 两种元素国标未做要求,其它 6 种元素在国标中均有限制,凤丹白和凤丹粉中 Cr 的含量在国标对水果、叶菜类标准限量之内,而 As、Se、Cd、Hg、Pb 的含量均超过国标对水果、叶菜类的限量标准,所以若将凤丹花作为果蔬进行食用可能存在危害人体健康安全的风险。凤丹白和凤丹粉中 As 和

Pb 含量均超过国标对果酒类的限量标准,若将凤丹花作为果酒饮用可能存在危害人体健康安全的风险。但是两种凤丹花中的 Pb 含量远低于《食品中污染物限量》(GB 2762-2005)中茶叶所要求的标准限量,也低于方艳玲<sup>[16]</sup>、石元值等<sup>[17]</sup>测定的茶叶中的 Pb 的含量,所以凤丹花作为茶饮有一定的可行性。

## 3 结论

凤丹白和凤丹粉中 8 种可溶性元素 Cr、As、Se、Cd、Sb、Ba、Hg、Pb 的含量分别为 0.484、0.438、0.139、2.483、0.024、3.290、0.214、0.820mg/kg 和 0.477、0.125、0.098、2.067、0.010、1.467、0.099、0.515mg/kg。检测结果与《食品中污染物限量》(GB 2762-2005)比较可知,除 Cr 元素外,两种凤丹鲜花的各项指标均高于水果、叶菜类标准,但两种凤

表 5 测定与规定限量对比、回收率及精密度

Table 5 Recovery, precision and contents of the 8 investigated elements in *P. ostii* samples as well as the limitations set in GB 2762-2005

元素 Element	凤丹白 <i>P. ostii</i> White			凤丹粉 <i>P. ostii</i> Pink			食品中污染物限量(mg/kg) Limit set in GB 2762-2005			
	样品含量 Content of the sample (mg/kg)	回收率 recovery rate (%)	RSD (%)	样品含量 Content of the sample (mg/kg)	回收率 Recovery rate (%)	RSD (%)	水果 Fruit	叶菜类 Leaf vegetables	茶叶 Tea	果酒 Wine
Cr	0.484	92.25	2.1	0.477	104.25	1.9	0.5	0.5	-	-
As	0.438	106.75	2.6	0.125	100.88	2.8	0.05	0.05	-	0.05
Se	0.139	97.75	4.8	0.098	97.38	5.1	0.05	0.1	-	-
Cd	2.483	103.63	2.7	2.067	102.38	2.6	0.05	0.2	-	-
Sb	0.024	98.38	2.2	0.010	98.25	2.0	*	*	-	-
Ba	3.290	102.88	1.4	1.467	105.50	1.3	*	*	-	-
Hg	0.214	95.25	2.4	0.099	100.38	2.5	0.01	0.01	-	-
Pb	0.820	97.25	1.5	0.515	97.75	1.8	0.1	0.3	5	0.2

注: \* 国标对该元素未做要求, — 国标对茶叶和果酒中该元素未做要求。

Note: \* no requirement for the element in GB, — no requirement for the element of tea and wine in GB.

丹花 Pb 含量远低于茶叶限量标准。凤丹花的食用安全性还需进一步研究,但作为茶饮有一定的可行性。

#### 参考文献

- Hong DY(洪德元), Pan KY(潘开玉). Taxonomical history and revision of *Paeonia* Sect. Moutan (Paeoniaceae). *Acta Phytotax Sin*(植物分类学报), 1999, 37: 351-368.
- Zhao LY(赵兰勇). China Peony Cultivation and Appreciation(中国牡丹栽培与鉴赏). Beijing: The Jindun Publishing House, 2004. 1-22, 223.
- Wang GC(王高潮), Liu ZJ(刘仲健). The Peonies of China(中国牡丹: 培育与鉴赏及文化渊源). Beijing: Chinese Forestry Press, 2000. 119.
- Sun ZG(孙志国), Chen Z(陈志), Liu CW(刘成武), et al. Protection situation and countermeasures of national geographical indication products of genuine medicinal materials in Anhui province. *J Anhui Agric* (安徽农业科学), 2010, 38: 7353-7355.
- Guo BL(郭宝林), Ba-Sang DJ(巴桑德吉), Xiao PG(肖培根), et al. Research on the quality of original plants and material medicine of *Cortex Paeoniae*. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2002, 27: 654-657.
- Chen RL(陈让廉). Tongling Peony to comprehensive development. *Chin Flower Horticult* (中国花卉园艺), 2001, 14: 6-7.
- Huang YJ(黄远洁), Su Y(苏颖), Zheng QH(郑秋红). The recent advances of the antitumor effects of *Paeonia lacti-*

*flora* Pallas and its constituents. *J Fujian Coll TCM*(福建中医学院学报), 2005, 15: 47-48.

- Guo Q(郭齐), Li YK(李贻奎), Wang ZG(王志国), et al. Advances in studied on pharmacological effects of *Paeonol*. *Inf Tradit Chin Med*(中医药信息), 2009, 26: 20-22.
- Yuan Y(袁颖). Experimental study on Radix *Salviae miltiorrhiza* and red sage root partner-herb in clearing heat and activating blood. *Shanghai J Tradit Chin Med*(上海中医药杂志), 2005, 39: 53-55.
- Lv CM(吕成明), Liu HY(刘海燕). Advances in studied on pharmacological effects of *Paeonol*. *Herald Med* (医药导报), 2005, 24: 142-143.
- Deng CH, Yao N, Wang B, et al. Development of microwave-assisted extraction followed by headspace single-drop microextraction for fast determination of *Paeonol* in traditional Chinese medicines. *J Chromatogr A*, 2006, 1103: 15-21.
- Guo M(郭敏), Chen WP(陈卫平), Xu YC(徐迎春), et al. Icro-elements in *Paeonia Lactiflora* Pallas and its effect on the quality of medicinal materials. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2008, 33: 1083-1085.
- Sun Q(孙强), Li MQ(李梅青), Wu Y(吴悠), et al. Analysis of volatile components in two *Paeonia ostii* flowers by HS-SPME-GC/MS. *Chin J Spectrosc Lab* (光谱实验室), 2013, 30: 145-150.
- Cheng YM(成玉梅), Dong MJ(董苗菊), Kang YB(康业斌), et al. Analysis on the content of venomous element and nourishment element in Luoyang Peony flowers. *Guangdong Trace Elem Sci* (广东微量元素科学), 2007, 14(10): 39-42.

(下转第 2032 页)