

李亚贤, 田怀香, 于海燕, 等. 不同产地保健食品原料中总砷及无机砷含量检测 [J]. 食品工业科技, 2022, 43(12): 10–17. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021120117

LI Yaxian, TIAN Huaixiang, YU Haiyan, et al. Detection of Total Arsenic and Inorganic Arsenic Content in Health Food Raw Materials from Different Habitats[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(12): 10–17. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021120117

· 青年编委专栏—食品及相关产品质量安全及法规标准 (客座主编: 兰韬、田明) ·

不同产地保健食品原料中总砷及无机砷含量检测

李亚贤¹, 田怀香², 于海燕², 陆智^{1,*}

(1.无限极(中国)有限公司, 广东广州 510665;

2.上海应用技术大学香料香精化妆品学部, 上海 201418)

摘要:为考察保健食品原料中砷污染情况, 确保保健食品的质量安全, 采用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)和高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱(HPLC/ICP-MS)法对来自 16 个产地 14 种保健食品原料中总砷和无机砷含量进行测定。结果表明, 总砷和无机砷浓度与信号强度在 0~100 $\mu\text{g/L}$ 范围内呈良好的线性关系, 样品检测结果的相对标准偏差(RSD)在 0.00~2.52% 之间, 精密度良好。所检测保健食品原料中, 总砷含量在 (0.0004~0.3900) mg/kg 之间, 未超出保健食品限量标准; 无机砷的含量在 (0.0003~0.1962) mg/kg 之间。河北金银花的总砷及无机砷含量最高; 吉林的人参、新疆的大枣、云南的核桃肉、安徽的白芍、山西的山茱萸及福建的猴头菇等 6 种原料的砷含量较低, 其中人参、大枣、核桃肉的总砷含量相同, 且为最低, 为 0.0004 mg/kg, 无机砷含量亦相同, 为 0.0003 mg/kg。本研究给出了多种保健食品原料不同产地的砷残留数据, 扩充了保健食品原料砷含量数据库, 为砷污染风险评估提供了重要参考。

关键词:保健食品原料, 总砷, 无机砷, ICP-MS, HPLC/ICP-MS

中图分类号: O657.6; TS218

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2022)

12-0010-08

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2021120117



本文网刊:

Detection of Total Arsenic and Inorganic Arsenic Content in Health Food Raw Materials from Different Habitats

LI Yaxian¹, TIAN Huaixiang², YU Haiyan², LU Zhi^{1,*}

(1. Infinitus (China) Co. Ltd., Guangzhou 510665, China;

2. Department of Perfume and Aroma Technology, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China)

Abstract: To investigate the arsenic pollution in health food raw materials and to ensure the quality and safety of health food, the contents of total arsenic and inorganic arsenic in 14 kinds of health food raw materials from 16 habitats were determined by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) and high-performance liquid chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry (HPLC/ICP-MS), respectively. The relationship between arsenic concentration and signal intensity is linear with R^2 higher than 0.9999 in range of 0~100 $\mu\text{g/L}$. The relative standard deviation (RSD) of detecting results of health food raw materials were from 0.00% to 2.52%, and the precision was satisfactory. The total arsenic content was between (0.0004~0.3900) mg/kg, which did not exceed the health food limit standard. The content of the inorganic arsenic was (0.0003~0.1962) mg/kg. Among them, total arsenic and inorganic arsenic content of Hebei honeysuckle was the highest, the contents of arsenic in ginseng from Jilin, jujube from Xinjiang, walnut from Yunnan, white peony root from Anhui, cornus officinalis from Shanxi and Hericium erinaceus from Fujian were low. The total

收稿日期: 2021-12-13

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2018YFC1602106)。

作者简介: 李亚贤 (1985-), 女, 硕士, 工程师, 研究方向: 食品安全, E-mail: Yaxian.Li@infinitus-int.com。

* 通信作者: 陆智 (1981-), 男, 硕士, 工程师, 研究方向: 食品安全, E-mail: Chris.Lu@infinitus-int.com。

arsenic contents of ginseng, jujube and walnut meat were the same and the lowest, 0.0004 mg/kg, and the inorganic arsenic contents were also the same, 0.0003 mg/kg. The data of arsenic residues in a variety of health food raw materials were given, which expanded the arsenic content database of health food raw materials and would provide an important reference for arsenic pollution risk assessment.

Key words: health food raw materials; total arsenic; inorganic arsenic; inductively coupled plasma-mass spectrometry(ICP-MS); high-performance liquid chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry (HPLC/ICP-MS)

药食同源产品因其对人体有益、副作用少,已成为保健食品的主要原料,大多数药食同源产品都可用于保健食品中^[1]。然而,中草药会通过生物富集作用吸收土壤中的 As(砷)元素,不同的天气和土壤条件、种植区的环境质量可能会导致不同程度的砷污染的出现^[2]。保健食品原料一旦被 As 污染,经食用后在人体中积蓄,会在不同程度上造成肾脏、心血管系统、呼吸系统、血液系统及皮肤不可逆的伤害^[3-5]。现代医学研究表明,砷元素与肾癌、皮肤癌、肺癌等癌症密切相关^[6-9]。因此,不同产地保健食品原料砷含量的检测在保障保健食品质量安全方面是十分必要的。

近年来,程敏等^[10]测定了源于中草药的口服液类保健品中砷污染情况,受检的两种口服液中砷元素均未超标。李爱阳等^[11]、陈双阳等^[12]研究者对不同产地的不同食用菌中总砷含量进行了考察,没有重金属超标情况;此外,研究者们报道了牡丹皮^[13]、当归^[14]、芦荟、五味子、龙胆草^[15]、甘草、薄荷^[16]、百合、厚朴、卷柏、紫丁香等 339 种中草药^[17-18]、马齿苋、大蒜、山药等 50 种药食同源植物^[19]、虫草等 900 多种菌菇^[20-21]中总砷和无机砷含量,根据国家标准 GB 16740-2014 的限值,砷的超标率达 43%。保健食品原料的种类繁多,其生长环境存在众多不确定因素,仅从现有文献所提供的基础数据来看,尚有许多可用于保健食品的原料的砷含量情况未知,无法确保这类保健食品原料的安全使用,因而研究者们依然在关注着保健食品原料中砷污染情况^[22-24]。

目前,有关元素砷的测定已有大量文献报道,所采用的分析方法主要有原子吸收光谱法(atomic absorption spectroscopy, AAS)^[25]、原子荧光光谱法(atomic fluorescence spectrometry, AFS)^[26]、电感耦合等离子体原子发射光谱法(inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, ICP-AES)^[27]、电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)^[28]、液相色谱原子荧光光谱法(high-performance liquid chromatography-atomic fluorescence spectrometry, LC-AFS)^[29]、液相色谱电感耦合等离子体质谱法(high-performance liquid chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry, HPLC/ICP-MS)^[30]。其中,AFS 和 ICP-MS 是最常用的总砷的检测方法,HPLC/ICP-MS 是最常用的无机砷的检测方法,以上三种方法是国标 GB 5009.11-2014 所规定的食品中

总砷和无机砷测定的方法,但该标准未明确保健食品原料的预处理方法,故本研究首先对微波消解和湿法消解处理下的样品分别采用 AFS 和 ICP-MS 测定总砷含量,比较两种检测方法的灵敏度,其次对检测方法的准确度和精密度进行考察,从而选出适合保健食品中总砷的预处理方法和检测方法。基于此,本文检测来自不同产地不同保健食品原料的总砷和无机砷含量,为保健食品原料砷污染风险的安全性评估、监督提供科学的数据支持。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

猴头菇(福建)、金针菇(浙江常山、浙江江山、福建)、木耳(福建、浙江)、金银花(山东、河南、河北)、葛根(安徽)、大枣(新疆)、黄精(福建)、茯苓(安徽、云南)、巴戟天(广东肇庆、广东云浮)、玄参(浙江、河南、湖北)、白芍(安徽)、人参(吉林)、生地黄(河南)、山萸肉(山西)、核桃肉(云南)、黄芪(内蒙古、青海、甘肃)。以卫生部卫法监发[2002]51号文件为依据,本研究涉及的 27 批次原料 6 批次为食用菌,12 批次为药食同源原料,另外 9 批次为明确规定可用于保健食品的原料,每一批次样品收集 3 份,每份 500 g;砷标准溶液 1000 mg/L 国家标准物质研究中心;内标储备铬(Ge),浓度为 10 μg/L,稀释 1000 倍备用 钢研纳克检测技术股份有限公司;硫脲(分析纯)、硼氢化钾(分析纯)、浓硝酸、过氧化氢溶液、高氯酸、硫酸、氢氧化钠、抗坏血酸、无水乙酸钠、磷酸二氢钠、乙二醇四乙酸二钠、氨水、氢氧化钾 优级纯,国药集团化学试剂上海有限公司;三氧化二砷(As_2O_3)标准品、砷酸二氢钾(KH_2AsO_4)标准品 纯度≥99.5%,西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司。

Thermo iCAP RQ 型 ICP-MS 电感耦合等离子体质谱仪、Agilent infinity/Thermo iCAP RQ 液相色谱-电感耦合等离子体质谱、 C_{18} 样品净化柱 美国赛默飞科技有限公司;AFS-8510 原子荧光光度计 北京海光仪器有限公司;WX-6000 微波消解仪、KJ-180 消解罐 中国屹尧科技公司;HC-700 高速多功能粉碎机 永康盛世工贸有限公司;DHG-9145A 电热恒温鼓风干燥箱 上海一恒科技有限公司;SMART-N 系列超纯水系统 上海康雷分析仪器有限公司;Mettler Toledo ME 型号电子天平 梅特勒-托利多仪器上海有限公司;0.45 μm 有机滤膜 北京百奥莱博科技有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 样品前处理

1.2.1.1 总砷的提取 参考 GB 5009.11-2014《食品安全国家标准 食品中总砷及无机砷的测定》中稻米样品的前处理方法。微波消解法:将样品在 90 ℃ 恒温鼓风干燥 2 h 后,用多功能粉碎机粉碎,过 40 目筛,准确称取样品 0.300 g(精确至 0.0001 g)于微波消解罐中,加入 7 mL 优级纯 HNO_3 放置 30 min。完成控制消解罐与标准消解罐的组装,将消解罐放入微波消解系统中,微波消解程序见表 1。消解程序结束后,取出消解罐,于 160 ℃ 赶酸至近干,将消化液转移至 50 mL 离心管中,用少量水(超纯水)洗涤内罐 3 次,合并洗涤液并定容至 25 mL,过 0.45 μm 有机滤膜,进样检测样液中总砷的含量。另不加样品,按同一方法加入相同的试剂,按相同的操作步骤做空白试验。

表 1 微波消解仪升温程序

Table 1 Heating program of microwave digestion instrument

步骤	功率 (W)	升温时间 (min)	控制温度 (℃)	保持时间 (min)	控制压力 (Bar)
1	1200	5	120	6	10
2	1200	5	160	6	20
3	1200	5	190	20	30

参考 GB 5009.11-2014《食品安全国家标准 食品中总砷及无机砷的测定》中稻米样品的前处理方法,略作修改。湿法消解:称取 3 份 1.00 g 样品置于烧杯中,加入 20 mL 硝酸(2%, v/v)、4 mL 高氯酸(5%, v/v)、1.25 mL 硫酸(10%, v/v)放置过夜。次日在电热板上加热(200 ℃)消解,并不断的补加硝酸使样品能够完全消化,避免炭化。加入一定量的高氯酸,继续加热至烧杯中出现白色烟雾,溶液成无色或者浅黄色。冷却后加入 25 mL 水,加热赶酸蒸发至溶液为 0.5~1 mL。再次冷却后用水将内容物转移至 25 mL 容量瓶中,加入 2 mL 硫脲+抗坏血酸溶液(称取 10.0 g 硫脲,加 80 mL 水,加热溶解,待冷却后加入 10.0 g 抗坏血酸,稀释至 100 mL,现用现配)并补水至刻度,混匀放置 30 min 至室温,用 AFS 分光光度计检测样液中总砷的含量。另不加样品,按同一方法加入相同的试剂,按相同的操作步骤做空白试验。

1.2.1.2 无机砷的提取 参考 GB 5009.11-2014《食品安全国家标准 食品中总砷及无机砷的测定》中稻米样品的前处理方法。称取约 1.00 g 试样(准确至 0.001 g)于 50 mL 塑料离心管,加入 20 mL 0.15 mol/L 硝酸溶液,放置过夜。于 90 ℃ 恒温水浴锅中热浸提 2.5 h,每 0.5 h 振摇 1 min。提取完毕冷却至室温,9000 r/min 离心 15 min,取上层清液,上机检测前过 C_{18} 柱以及 0.45 μm 有机滤膜。另不加样品,加 20 mL 0.15 mol/L 硝酸溶液,重复以上操作制备空白对照实验。

1.2.2 检测条件

1.2.2.1 ICP-MS 检测条件 辅助气流量 0.0047 L/min,载气流量 1.0700 L/min,等离子体气流量 8 L/min,采样深度 15.0 mm,进样量 50 μL ,柱箱温度 30 ℃,蠕动泵转速 40.0 r/min,等离子体功率 1550 W,在 STD 下模式对步骤 1.2.1.1 经过微波消解预处理的样品进行测定。

1.2.2.2 AFS 检测条件 As 灯电流:50 mA,光电倍增管负高压:290 V,载气流量:600 mL/min,屏蔽气流量:1100 mL/min,测量方法:标准曲线法,读数方式:峰面积,读数时间:3 s,延迟时间:5 s,载气:氩气(99.99%),在此条件下对 1.2.1.1 经过湿法消解预处理的样品进行测定。

1.2.2.3 HPLC/ICP-MS 检测条件 色谱柱:IonPac AS19,柱温箱温度:30 ℃,流速:1.000 mL/min,进样量:50 μL ,流动相:10 mmol/无水乙酸钠+3 mmol/硝酸钾+10 mmol 磷酸二氢钠+0.2 mmol/乙二胺四乙酸二钠:无水乙醇=99:1,测量模式:STD,等离子体功率:1550 W,蠕动泵转速:40.0 r/min,在此条件下对 1.2.1.2 的样品进行测定。

1.2.3 总砷及无机砷标准曲线的测定

1.2.3.1 总砷标准曲线 吸取适量砷标准工作液,浓度为 1.00 mg/L,加 2% 硝酸溶液配制砷浓度分别为 0.00、1.00、5.00、10.00、50.00、100.00 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液,采用 ICP-MS 进行检测。

总砷的标准曲线回归方程为 $y=4079.58x-315.23$, $R^2=1.000$ 。

1.2.3.2 无机砷标准曲线 配制 0.00、2.50、5.00、10.00、50.00、100.00 $\mu\text{g/L}$ 的标准工作液,采用 HPLC/ICP-MS 进行检测。以标准工作液的浓度为横坐标,定量离子对峰面积为纵坐标,绘制标准曲线。

在工作液浓度为 0~100 $\mu\text{g/L}$ 范围内,三价及五价无机砷工作液的标准曲线方程分别为: As^{3+} : $y_1=26593.89x_1+13112.97$, $R_1^2=1.00$; As^{5+} : $y_2=62820.27x_2+11512.84$, $R_2^2=1.000$ 。

1.3 数据处理

所有数据均以“平均值±标准差”的形式呈现,并且各组数据之间的差异性通过单因素方差分析进行统计。使用 Origin 9.0 美国北安普敦 OriginLab 公司绘制数据图。

重金属及有害元素残留检测结果中包含大量未检出数据,而这些数据并非全部为“0”值。本文对于未检出的数据处理借鉴了 WHO 的相关经验处理指南,遵从以下原则:若未检出数据的样品占总样品量比例不足 60%,未检出数据按照 1/2 检出限计;若未检出数据的比例大于 60%,未检出数据按照检出限计^[29]。

2 结果与分析

2.1 总砷含量

2.1.1 检测方法比较 将来自安徽安庆岳西县、云

南大理永平县两个产地的茯苓与来自内蒙古、青海、甘肃三个产地的黄芪分别采用湿法消解和微波消解进行预处理,而后分别选用原子荧光光谱法(AFS)和电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)检测样品的总砷含量,结果见表 2。结果表明,微波消解结合 ICP-MS 测定出了样品中微量的总砷含量,而湿法消解结合 AFS 给出的结果为未检出,证明 AFS 的检出限高于 ICP-MS 测定出的样品中总砷含量。可知,AFS 检出限高,难以满足痕量检测需求;而 ICP-MS 法具有灵敏度高、检出限低的优点,因此本文将采用微波消解结合 ICP-MS 法对剩余保健食品原料中的总砷含量进行检测。

表 2 五种样品 ICP-MS 与 AFS 两种方法总砷含量结果对比
Table 2 Comparison of the results of total arsenic content of five samples by ICP-MS and AFS

保健食品原料	产地	ICP-MS		AFS	
		含量(mg/kg)	RSD(%)	含量(mg/kg)	RSD(%)
茯苓	安徽安庆	0.0068	0.05	未检出	—
	云南大理	0.0261	0.02	未检出	—
	内蒙古	0.0886	0.06	未检出	—
黄芪	青海	0.1155	0.04	未检出	—
	甘肃	0.0689	0.03	未检出	—

2.1.2 总砷的检出限 按照 GB 5009.11-2014 食品中总砷及无机砷的测定 第一篇 第一法 电感耦合等离子质谱法(ICP-MS),本文检出限为 0.0008 mg/kg,定量限为 0.0025 mg/kg。

2.1.3 方法的准确度和精密度 取 0.5000 g 原料样品(粉末),添加 0.0010、0.0030、0.0100 μg 的砷标准品,烘干后按 1.2.1.1 微波消解法制备 6 份供试品溶液,按 1.2.2.1 项 ICP-MS 条件测定砷含量,根据元素响应值从标准曲线计算得砷含量,以添加样品的回收率表示方法的准确度,以变异系数表示该方法的精密度。

添加回收率实验结果见表 3,可见在上述三个添加量下砷的平均回收率在 90.00%~101.00% 之间,变

异系数在 3.51%~5.87% 之间,准确度和精密度符合检测要求。因此本实验条件下 ICP-MS 满足测定方法的要求。

表 3 砷在基质中的添加回收率和变异系数
Table 3 Recovery rate and coefficient of variation of arsenic added to the matrix

添加量 (μg)	样品号	实际检出量 (μg)	回收率 (%)	平均回收率 (%)	变异系数 (%)
0.0010	1	0.00095	95.00	90.00	3.51
	2	0.00090	90.00		
	3	0.00090	90.00		
	4	0.00090	90.00		
	5	0.00085	85.00		
	6	0.00090	90.00		
0.0030	1	0.00285	95.00	100.00	4.94
	2	0.00315	105.00		
	3	0.00315	105.00		
	4	0.00305	101.70		
	5	0.00280	93.33		
	6	0.00300	100.00		
0.0100	1	0.00940	94.00	101.00	5.87
	2	0.00985	98.50		
	3	0.00980	98.00		
	4	0.01085	108.50		
	5	0.00975	97.50		
	6	0.01075	107.50		

2.1.4 保健食品原料样品中总砷含量 采用 ICP-MS 对来自 16 个产地的 14 种保健食品原料的总砷含量进行了测定,比较其含量差异,评估不同保健食品原料的砷风险,结果示于表 4。

根据中国国家标准 GB 2762-2012(As≤0.5 mg/kg)所规定的食品污染物限量标准,14 种保健食品原料中总砷含量在 0.0004~0.3900 mg/kg 之间,没有超标的情况。但明确的是,少部分原料中总砷含量已接近限量值,这些原料被用于制备保健食品,而 GB 2762-2012 没有提供明确的意见来评估食品中砷元素产生健康风险的参考值,也没有耐受性的每日摄入量(TDI)限制,人们长期摄入这些保健食品则可能会造成砷的积累,并导致砷中毒。

表 4 保健食品原料样品中的总砷含量
Table 4 Total arsenic content in health food raw materials samples

保健食品原料名	产地	含量(mg/kg)	保健食品原料名	产地	含量(mg/kg)
金针菇	浙江江山	0.0470±0.0032 ^c	核桃肉	云南	0.0004±0.0000 ^a
	福建	0.0310±0.0085 ^{bc}	黄精	福建	0.1370±0.0058 ^f
	浙江常山	0.0280±0.0067 ^b	生地黄	河南	0.2830±0.0252 ^b
金银花	山东	0.0770±0.0139 ^d	猴头菇	福建	0.0110±0.0046 ^a
	河南	0.2970±0.0208 ^{hi}	葛根	安徽	0.0210±0.0036 ^b
	河北	0.3900±0.0200 ^j		浙江	0.1800±0.0100 ^g
巴戟天	广东肇庆	0.2900±0.0100 ^h	玄参	河南	0.1300±0.0100 ^f
	广东云浮	0.3100±0.0200 ⁱ		湖北	0.1370±0.0058 ^f
木耳	福建	0.1644±0.0013 ^g	人参	吉林	0.0004±0.0000 ^a
	浙江	0.1078±0.0013 ^c	山萸肉	山西	0.0020±0.0020 ^a
白芍	安徽	0.0021±0.0017 ^a	大枣	新疆	0.0004±0.0000 ^a

注:上标不同小写字母表示数据存在显著差异(P<0.05);表6同。

从保健食品制备时原料选择的角度出发,希望所用于制备保健品的原料品种本身对砷的富集少,或对于同种原料,可选择砷污染小的产地所出产的原料。对比 14 种保健食品原料的总砷含量可知,金银花(河南、河北)、巴戟天(云浮)、生地黄 3 种原料的总砷含量显著高于其他原料($P<0.05$),其中金银花以 0.3900 mg/kg 达到最高。木耳、玄参、黄精、金针菇、葛根总砷含量次之,在 0.0210~0.1800 mg/kg 之间。人参、大枣、核桃肉、白芍、山萸肉和猴头菇 6 种原料总砷含量较低,其中人参、大枣和核桃肉的总砷含量为 0.0004 mg/kg(接近于 0)。因此,人参、大枣、核桃肉、白芍、山萸肉和猴头菇用于保健食品中的风险相对更小。

对比不同产地同种保健食品原料总砷含量的检测结果,发现大多数保健食品原料在不同产地的总砷含量均存在显著性差异($P<0.05$),比如云浮的巴戟天总砷含量显著高于肇庆的巴戟天($P<0.05$),浙江的玄参总砷含量显著高于河南和湖北的玄参($P<0.05$),浙江江山的金针菇总砷含量显著高于常山的金针菇($P<0.05$),其中不同产地金针菇的总砷含量与陈双阳等^[12]的检测结果基本一致。以上说明,本研究所建立的检测方法具有较高的稳定性、可靠性和准确性。不同产地的金银花总砷差异最大,河北、河南、山东的金银花总砷含量分别为 0.3900、0.2970、0.0470 mg/kg,河北金银花的总砷含量显著高于山东和河南产的金银花($P<0.05$),这一结果与 Tang 等^[31]的研究结果一致;并且河北金银花的总砷含量几乎是山东金银花的 5 倍。在中国,环境中有毒元素可能通过化肥、农药、工业废弃物、汽车尾气和生活垃圾等残留在土壤、水质和空气中,很容易被植物吸收和积累。原料的总砷含量则反映了其养殖环境的污染

程度,相比之下山东可优选为金银花的种植基地。

对比同一产地不同保健食品原料总砷的检测结果,发现来自同一产地河南的生地黄、金银花与玄参总砷之间有显著性差异($P<0.05$),这 3 种原料的总砷含量分别为 0.2830、0.2970、0.1300 mg/kg,可知玄参对砷的富集能力较弱,相对于生地黄与金银花,具有更高的安全性。而来自同一产地福建的金针菇、黄精、猴头菇的总砷含量分别为 0.0310、0.1370、0.0110 mg/kg,可知猴头菇的砷风险低。

2.2 无机砷含量

2.2.1 无机砷的检出限 按照 GB 5009.11-2014 食品中总砷及无机砷的测定 第二篇 第二法 液相色谱电感耦合等离子质谱法(HPLC/ICP-MS),本文所得检出限为 0.0006 mg/kg,定量限为 0.0020 mg/kg。

2.2.2 方法的准确度和精密度 取参考标准物质,以 0.100、0.300 和 1.000 μg 三个水平添加,每个添加浓度做 6 个平行,根据峰面积比计算添加回收率以及变异系数,以添加样品的回收率表示方法的准确度,以变异系数表示该方法的精密度。

添加回收率实验结果见表 5,可见在上述三个水平添加量下无机砷的平均回收率在 94.90%~97.00% 之间,变异系数在 0.10%~0.69% 之间,准确度和精密度符合检测要求。

2.2.3 保健食品原料中无机砷含量 使用 HPLC/ICP-MS 法测定了来自 16 个产地 14 种保健食品原料中无机砷含量,检测结果见表 6。 As^{3+} 和 As^{5+} 的总和即无机砷含量,占总砷含量的比例在 8.18%~99.35% 之间,表明在样品中存在不同比例的四种有机砷(砷甜菜碱 As_5B 、二甲基砷 DMA、砷胆碱 As_5C 和一甲基砷 MMA)及未知风险的砷化合物。如表 6 示,90% 以上批次的原料中 As^{3+} 含量较低, As^{5+} 稍高,

表 5 无机砷在基质中的添加回收率和变异系数

Table 5 Recovery rate and coefficient of variation of inorganic arsenic added to the matrix

添加量(μg)	样品号	信号强度		实际检出量(μg)	回收率(%)	平均回收率(%)	变异系数(%)
		As(III)	As(V)				
0.100	1	76010.17	161621.88	0.0951	95.09	95.00	0.54
	2	76555.35	160698.42	0.0952	95.21		
	3	75143.21	160390.60	0.0940	94.05		
	4	75789.45	162356.88	0.0952	95.16		
	5	76393.13	162168.42	0.0956	95.55		
	6	76018.15	160698.42	0.0948	94.80		
0.300	1	202597.09	465791.36	0.2871	95.71	94.90	0.69
	2	202908.23	458340.87	0.2850	95.00		
	3	204628.86	459019.33	0.2865	95.50		
	4	201817.88	456745.24	0.2837	94.55		
	5	202200.84	451681.92	0.2823	94.11		
	6	200637.12	456877.16	0.2828	94.27		
1.000	1	658320.60	1533428.17	0.9698	96.98	97.00	0.10
	2	657618.52	1534031.24	0.9694	96.94		
	3	658921.63	1532674.32	0.9700	97.00		
	4	657094.63	1535413.29	0.9695	96.95		
	5	657440.35	1531499.58	0.9685	96.85		
	6	657903.08	1535897.00	0.9702	97.02		

表 6 保健食品原料样品中无机砷含量
Table 6 Inorganic arsenic content in health food raw materials samples

保健食品原料名	产地	三价砷(mg/kg)	五价砷(mg/kg)	无机砷(mg/kg)	无机砷/总砷(%)
金针菇	浙江江山	0.0280	0.0066	0.0346±0.0016 ^d	73.62
	福建	0.0230	0.0319	0.0308±0.0026 ^c	99.35
	浙江常山	0.0170	0.0403	0.0256±0.0052 ^c	91.43
金银花	山东	0.0150	0.0078	0.0228±0.0030 ^b	29.61
	河南	0.0790	0.0171	0.0961±0.0038 ^h	32.36
	河北	0.0050	0.1912	0.1962±0.0026 ^m	50.31
巴戟天	肇庆	0.0250	0.1098	0.1348±0.0059 ^j	46.48
	云浮	0.0000	0.1736	0.1736±0.0013 ^l	56.00
木耳	福建	0.0250	0.0442	0.0691±0.0020 ^e	42.03
	浙江	0.0059	0.0614	0.0673±0.0036 ^e	62.43
白芍	安徽	0.0018	0.0000	0.0018±0.0001 ^a	85.71
猴头菇	福建	0.0000	0.0009	0.0009±0.0004 ^a	8.18
葛根	安徽	0.0037	0.0017	0.0054±0.0007 ^a	25.71
玄参	浙江	0.0103	0.0981	0.1084±0.0031 ⁱ	60.22
	河南	0.0074	0.0670	0.0744±0.0015 ^f	57.23
	湖北	0.0072	0.0833	0.0905±0.0047 ^g	66.06
山萸肉	山西	0.0000	0.0008	0.0008±0.0002 ^a	40.00
人参	吉林	0.0000	0.0000	0.0003±0.0002 ^a	75.00
大枣	新疆	0.0000	0.0000	0.0003±0.0002 ^a	75.00
核桃肉	云南	0.0000	0.0000	0.0003±0.0000 ^a	75.00
黄精	福建	0.0124	0.0190	0.0314±0.0013 ^d	22.92
生地黄	河南	0.0167	0.1337	0.1504±0.0054 ^k	53.14

说明原料的生长环境中砷形态主要以五价砷存在,与文献 [32–33] 报道相一致。

不同保健食品原料间无机砷含量存在显著差异($P<0.05$),河北金银花、广东云浮巴戟天、河南生地黄 3 种保健食品原料无机砷含量显著高于其他原料($P<0.05$),分别为 0.1962、0.1736、0.1504 mg/kg,与总砷含量排序一致。不同产地的金银花无机砷含量差异最大,河北金银花检出最高,其无机砷含量为 0.1962 mg/kg,河南金银花为 0.0961 mg/kg,其中河南金银花中无机砷含量与已报道的湖南地区的金银花无机砷含量(0.1005 mg/kg)相接近^[31]。

总体来说,所检原料中无机砷含量高低与其所含总砷情况一致,并经方法学验证及与文献对比表明此方法用于保健食品原料样品中砷形态含量测定的准确性和可靠性,提供了保健食品原料三价、五价砷化合物含量的数据。

3 结论

本研究首先对微波消解和湿法消解处理下的样品分别采用 AFS 和 ICP-MS 测定总砷含量,比较了两种检测方法的灵敏度,证明了微波消解结合 ICP-MS 方法检测保健食品原料中总砷含量的灵敏度更高,其次对方法的准确度和精密度进行了测定,获得了满意的准确度和精密度。

本文进一步评估了不同保健食品原料的砷风险,所测原料中河北金银花对环境中砷的富集作用在所检测的 14 种原料中是最强的,其总砷及无机砷含量为 0.3900 和 0.1962 mg/kg;广东云浮巴戟天、广

东肇庆巴戟天和河南生地黄次之,总砷含量分别为 0.3100、0.2900 和 0.2830 mg/kg,无机砷含量分别为 0.1736、0.1348、和 0.1504 mg/kg;人参、大枣、核桃肉、白芍、山萸肉、猴头菇的对砷的富集能力较弱,在开发保健食品配方时,从砷风险角度考虑可作为优先选择的对象。对比不同产地的同种原料可知,产地对金银花中砷含量影响较大,其中山东产金银花砷含量最低,是该保健食品原料适宜种植地点,因而在购买原料时,可择优选择山东的金银花。虽不同种类和产地的保健食品原料总砷和无机含量存在不同程度的差异,但原料中砷含量均在标准限定浓度范围内,说明本实验所检测的保健食品原料未受到严重污染。

本研究丰富了保健食品原料中 As 残留基础数据,对于未知风险的砷化合物,还有很多有待进一步研究的地方。对保健食品原料中砷形态水平的持续监测和风险评估是必要的,本课题组还在继续检测更多原料的砷含量,希望总结全国范围内地域性的保健食品原料砷含量规律,为保健食品原料风险评估和质量标准的修订提供重要参考。

参考文献

[1] ZHAO J, GE L Y, XIONG W, et al. Advanced development in phytochemicals analysis of medicine and food dual purposes plants used in China (2011-2014)[J]. *Journal of Chromatography A*, 2016, 1428: 39–54.
[2] 谷善勇, 骆骄阳, 刘好, 等. 高效液相色谱电感耦合等离子体质谱法检测 17 种大宗常用中草药中砷元素形态[J]. *中国中药杂志*

- 志, 2019, 44(14): 3078–3086. [GU Shanyong, LUO Jiaoyang, LIU Hao, et al. Determination of arsenic species in 17 common Chinese herbal medicines by high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2019, 44(14): 3078–3086.]
- [3] FALLAHZADEH R A, GHANEIAN M T, MIRI M, et al. Spatial analysis and health risk assessment of heavy metals concentration in drinking water resources[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24: 24790–24802.
- [4] ZUO T T, JIN H Y, ZHANG L, et al. Innovative health risk assessment of heavy metals in Chinese herbal medicines based on extensive data[J]. *Pharmacological Research*, 2020, 163: 104987.
- [5] 袁宇琳, 张静, 毛腾霄, 等. 成都市售即食中药预包装产品重金属含量分析及健康风险评估[J]. 中国实验方剂学杂志, 2018, 24(24): 213–218. [YUAN Yulin, ZHANG Jing, MAO Tengxiao, et al. Heavy metal content analysis and health risk assessment of ready-to-eat Chinese medicine prepackaged products sold in Chengdu[J]. Chinese Journal of Experimental Formulas, 2018, 24(24): 213–218.]
- [6] ZHUANG Yongliang, XIAO Junjiang, SUN Liping, et al. Research progress on the bioaccumulation of cadmium, lead, mercury and arsenic by edible fungi[J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2019, 37(3): 19–32.
- [7] 王红波. 中药饮片发展现状及质量管理中存在的问题与分析[J]. 世界最新医学信息文摘, 2017, 17(17): 194–195. [WANG Hongbo. Development status of traditional Chinese medicine decoction pieces and problems and analysis in quality management[J]. Digest of World Latest Medical Information, 2017, 17(17): 194–195.]
- [8] 李耀磊, 徐健, 金红宇等. 冬虫夏草及产区土壤中5种重金属及有害元素污染评价[J]. 药物分析杂志, 2019, 39(4): 677–684. [LI Yaolei, XU Jian, JIN Hongyu et al. Pollution evaluation of 5 heavy metals and harmful elements in *Cordyceps sinensis* and soil in the production area[J]. Journal of Pharmaceutical Analysis, 2019, 39(4): 677–684.]
- [9] 吕翔, 王佳佳, 邵霞, 等. 砷元素形态分析和在中药研究中的应用进展[J]. 中成药, 2017, 39(8): 1679–1683. [LÜ Xiang, WANG Jiajia, SHAO Xia, et al. Speciation analysis of arsenic and its application in traditional Chinese medicine research[J]. Chinese Patent Medicine, 2017, 39(8): 1679–1683.]
- [10] 程敏, 展敏, 谭丽容, 等. 口服液类保健食品中18种重金属元素检测[J]. 现代食品科技, 2019, 35(2): 285–290, 269. [CHENG Min, ZHAN Min, TAN Lirong, et al. Detection of 18 heavy metal elements in oral liquid health foods[J]. Modern Food Science and Technology, 2019, 35(2): 285–290, 269.]
- [11] 李爱阳, 黄建华. 应用氢化物发生微波等离子体原子发射光谱分析食用菌中总砷含量[J/OL]. 食品科学: 18[2021-09-29]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20201211.1712.042.html>. [LI Aiyang, HUANG Jianhua. Using hydride generation-microwave plasma atomic emission spectrometry to analyze the total arsenic content in edible fungi[J/OL]. Food Science: 18[2021-09-29]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20201211.1712.042.html>.]
- [12] 陈双阳, 陈贵堂, 胡秋辉, 等. 市售食用菌中砷的形态分析以及健康风险评估[J]. 食品工业科技, 2020, 41(1): 180–188. [CHEN Shuangyang, CHEN Guitang, HU Qiuhui, et al. Speciation analysis and health risk assessment of arsenic in edible fungi on the market[J]. Science and Technology of Food Industry, 2020, 41(1): 180–188.]
- [13] 刘威, 王振中, 胡军华, 等. ICP-MS对牡丹皮中24种微量元素形态及其溶出特性分析[J]. 中国实验方剂学杂志, 2017, 23(3): 39–44. [LIU Wei, WANG Zhenzhong, HU Junhua, et al. Analysis of the morphology and dissolution characteristics of 24 trace elements in Moutan cortex by ICP-MS[J]. Chinese Journal of Experimental Formulas, 2017, 23(3): 39–44.]
- [14] SUN L, MA X, JIN H Y, et al. Geographical origin differentiation of Chinese Angelica by specific metal element fingerprinting and risk assessment[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27(2): 1–13.
- [15] 于丽, 顾俊杰, 张宁. ICP-MS法测定四种中药材中重金属含量[J]. 福建分析测试, 2020, 29(4): 47–49. [YU Li, GU Junjie, ZHANG Ning. Determination of heavy metals in four Chinese medicinal materials by ICP-MS[J]. Fujian Analysis and Testing, 2020, 29(4): 47–49.]
- [16] DENG X, LI R, DENG S. Determination of the total content of arsenic, antimony, selenium and mercury in Chinese herbal food by chemical vapor generation-four-channel non-dispersive atomic fluorescence spectrometry[J]. *Journal of Fluorescence*, 2020, 30(4): 949–954.
- [17] WANG Z, WANG H, WANG H, et al. Heavy metal pollution and potential health risks of commercially available Chinese herbal medicines[J]. *The Science of the Total Environment*, 2019, 653(FEB.25): 748–757.
- [18] YANG C M, CHIEN M Y, CHAO P C, et al. Investigation of toxic heavy metals content and estimation of potential health risks in Chinese herbal medicine[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 412: 125142.
- [19] FU L, SHI S Y, CHEN X Q. Accurate quantification of toxic elements in medicine food homologous plants using ICP-MS/MS[J]. *Food Chemistry*, 2018, 245: 692–697.
- [20] CHEN Y, JIANG Z, LI J, et al. Study on the arsenic content of *Ophiocordyceps sinensis* in Sichuan Province[J]. *Medicinal Plant*, 2018, 9(1): 47–49.
- [21] ZHANG J, BARAKIEWICZ D, WANG Y, et al. Arsenic and arsenic speciation in mushrooms from China: A review[J]. *Chemosphere*, 2020, 246: 125685.
- [22] KHAN I, AWAN S A, RIZWAN M, et al. Arsenic behavior in soil-plant system and its detoxification mechanisms in plants: A review[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 286: 117389.
- [23] BALI A S, SIDHU G. Arsenic acquisition, toxicity and tolerance in plants-From physiology to remediation: A review[J]. *Chemosphere*, 2021(7): 131050.
- [24] REHMAN M U, KHAN R, KHAN A, et al. Fate of arsenic in living systems: Implications for sustainable and safe food chains[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 417(1): 126050.
- [25] DOS S, SILVA J, LEMOS V A, et al. An online preconcent-

tration system for speciation analysis of arsenic in seawater by hydride generation flame atomic absorption spectrometry[J]. *Microchemical Journal*, 2018, 143: 175–180.

[26] 左甜甜, 张磊, 石上梅, 等. 10 种根和根茎类保健食品原料中重金属及有害元素的风险评估及最大限量理论值[J]. *药物分析杂志*, 2020, 40(10): 1870–1876. [ZUO Tiantian, ZHANG Lei, SHI Shangmei, et al. Risk assessment and theoretical maximum limit values of heavy metals and harmful elements in 10 root and rhizome Chinese medicinal materials[J]. *Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis*, 2020, 40(10): 1870–1876.]

[27] AHMAD H, ZHAO Lihua, LIU Changkun, et al. Ultrasound assisted dispersive solid phase microextraction of inorganic arsenic from food and water samples using CdS nanoflowers combined with ICP-AES determination[J]. *Food Chemistry*, 2021, 338: 128028.

[28] KOMOROWICZ I, HANC A, LORENC W, et al. Arsenic speciation in mushrooms using dimensional chromatography coupled to ICP-MS detector[J]. *Chemosphere*, 2019, 233: 223–233.

[29] SEGURA F R, SOUZA J, PAULA E, et al. Arsenic speciation in Brazilian rice grains organically and traditionally cultivated: is there any difference in arsenic content?[J]. *Food Research Inter-*

national, 2016, 89: 169–176.

[30] JIA Xiaoyu, GONG Dirong, WANG Jiani, et al. Arsenic speciation in environmental waters by a new specific phosphine modified polymer microsphere preconcentration and HPLC/ICP-MS determination[J]. *Talanta*, 2016, 160: 437–443.

[31] TANG F, NI Z, LU Y, et al. Arsenic speciation in honeysuckle (*Lonicera japonica* Thunb.) from China[J]. *Biologica Trace Element Research*, 2015, 168(1): 269–275.

[32] STACKELBERG K V, WILLIAMS P R D, ERNESTO S T. A systematic framework for collecting site-specific sampling and survey data to support analyses of health impacts from land-based pollution in low- and middle-income countries[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2021, 18(9): 4676–4685.

[33] 李艳苹, 王翠翠, 刘小骐, 等. 液相色谱-原子荧光联用测定海水中无机砷和有机砷[J]. *海洋技术学报*, 2020, 39(3): 6–10.

[LI Yanping, WANG Cuicui, LIU Xiaoqi, et al. Determination of inorganic arsenic and organic arsenic in seawater by liquid chromatography-atomic fluorescence[J]. *Journal of Marine Technology*, 2020, 39(3): 6–10.]