

电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法 测定胡蜂酒中无机元素

李秀林¹ 田先娇² 田孟华³ 郭云胶² 杨新周^{2,4*}

(1. 瑞丽海关, 云南 瑞丽 678600; 2. 德宏师范高等专科学校 民族医药研究所, 云南 芒市 678400;
3. 昭通市天麻研究院, 云南 昭通 657000; 4. 德宏师范高等专科学校 理工学院, 云南 芒市 678400)

摘要 采用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定胡蜂酒中 20 种无机元素, 建立无机元素对照指纹图谱, 对重金属元素进行风险评估。结果表明, 胡蜂酒中无机元素种类丰富, 其中 P、K、Na 元素占测定总元素的 96.14%。有害元素 Pb、Cd、As、Hg、Cu 含量符合国家药典标准要求, Cu 的靶标危险系数 (THQ) 为 1.00×10^{-2} , $THQ < 1$ 说明摄入的重金属对人体健康造成的影响不明显。不同产区胡蜂酒金属元素含量存在差异, 根据金属元素图谱得出元素含量按原子序数顺序出现相似的分布态势。结果表明, 胡蜂酒中含有丰富的金属元素, 很多为营养微量元素, 有害元素 (Pb、Cd、As、Hg、Cu) 含量符合药典要求, 从金属元素方面单一来看, 饮用胡蜂酒没有明显的健康风险。胡蜂酒无机元素指纹图谱可为胡蜂酒的鉴别提供一定的参考依据。

关键词 胡蜂酒; 无机元素; 指纹图谱; 健康风险评估

中图分类号: O657.31 TH744.11 文献标志码: A 文章编号: 2095-1035(2022)01-0155-08

Determination of Inorganic Elements in Vespa Wine by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry(ICP-AES)

LI Xiulin¹, TIAN Xianjiao², TIAN Menghua³,

GUO Yunjiao², YANG Xinzhou^{2,4*}

(1. Ruili Customs, Ruili, Yunnan 678600, China;

2. The Research Institute of Ethnic Minority Medicine, Dehong Teachers' College, Mangshi, Yunnan 678400, China;

3. Zhaotong Tianma Research Institute, Zhaotong, Yunnan 657000, China;

4. Institute of Science and Technology, Dehong Teachers College, Mangshi, Yunnan 678400, China)

Abstract Inductively coupled plasma emission spectrometry (ICP-AES) was used to determine 20 kinds of inorganic elements in wasps wine. The results showed that there were many kinds of metal elements in wasps wine, of which P, K and Na accounted for 96.14% of the total elements. The contents of harmful elements Pb, Cd, As, Hg and Cu meet the requirements of national pharmacopoeia standards, and the target

收稿日期: 2021-07-30 修回日期: 2021-12-16

基金项目: 云南省中医联合专项面上项目 (202001AZ070001-076); 云南省中青年学术和技术带头人后备人才项目 (202005AC160061)

作者简介: 李秀林, 男, 工程师, 主要从事光谱分析研究。E-mail: 1063592063@qq.com

* 通信作者: 杨新周, 男, 教授, 主要从事民族药物及分离分析化学研究。E-mail: YXZ1149@126.com

引用格式: 李秀林, 田先娇, 田孟华, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定胡蜂酒中无机元素[J]. 中国无机分析化学, 2022, 12(1): 155-162.

LI Xiulin, TIAN Xianjiao, TIAN Menghua, et al. Determination of Inorganic Elements in Vespa Wine by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2022, 12(1): 155-162.

risk coefficient (THQ) of Cu is 1.00×10^{-2} . $THQ < 1$ indicates that the intake of heavy metals has no obvious impact on human health. The contents of metal elements in wasps wine from different producing areas were different. According to the atlas of inorganic elements, the contents of inorganic elements showed a similar distribution trend according to the order of atomic number. In conclusion, there are many kinds of metal elements in wasps wine, and there are many nutritional trace elements. The content of harmful metal elements meets the requirements of pharmacopoeia. From the single point of view of metal elements, there is no obvious health risk for drinking wasps wine. The fingerprint of inorganic elements in wasps wine can provide some reference for the identification of wasps.

Keywords vespa wine; different producing areas; inorganic elements; fingerprint; health risks assess

胡蜂酒来源于景颇民族医药,由德宏州瑞丽人梅干家族发明^[1]。自 1977 年以来一直收录在中国药典中,胡蜂酒不仅可以去除风湿,治疗急性风湿病,风湿性关节炎、而且对治疗肩周炎、坐骨神经痛、四肢麻木、跌打损伤都有一定的疗效,用法上不仅可以口服,还可以外用^[2]。胡蜂酒承载着民族文化和历史的文化,目前对胡蜂酒的研究主要集中在制作工艺上,对胡蜂酒中化学成分研究较少,对胡蜂酒金属元素的测定鲜见报道。

酒中含有的醇类、酯类、有机酸、羰基化合物及各种无机金属元素等会直接影响其品质和风格^[3],如 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 能催化白酒的老熟,若含量过高致使酒质变差,甚至使白酒出现金属味^[4-6]; Na^{+} 、 K^{+} 、 Mg^{2+} 过多导致酒质变差^[4-5]。有害金属元素(As、Pb、Cd、Hg)含量过高对人们健康造成不良影响^[4-8]。为了确保胡蜂酒的品质和饮用安全,对胡蜂酒进行金属元素分析尤为重要。

目前检测酒中金属元素的方法主要有火焰原子吸收光谱法、石墨炉原子吸收光谱法^[9-11]、原子荧光光谱法^[12-13]、电感耦合等离子体原子发射光谱法^[14]、电感耦合等离子体质谱法^[4,15]。火焰原子吸收光谱法、石墨炉原子吸收光谱法、原子荧光光谱法适用于单元素的分析,对于多元素的测定速度慢,且操作复杂繁琐^[16]。电感耦合等离子体原子发射光谱法、电感耦合等离子体质谱法均具有高灵敏度和检出限低的特点,且能同时测定多种元素,能提高工作效率^[17]。本实验采用消解电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定不同产区胡蜂酒中 Al、B、Ba、Cu、Fe、Mn、Ni、Sr、Ti、V、Zn、Ca、K、Mg、Na、P 等 16 种元素,用石墨炉原子吸收光谱法测定 Cd、Pb,并用原子荧光光谱法测定 As、Hg 元素,分析不同产区胡蜂酒金属元素含量之间的差异,以期对胡蜂酒的品质、安全评价提供科学依据。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

7200 电感耦合等离子体光谱仪(美国热电公司),AFS-9530 双通道原子荧光光度计(北京海光仪器有限公司),AL204 电子分析天平(梅特勒-托利多),Milli-Q 纯水仪。

金属元素标准溶液(GSB G62027-90(3301),国家钢铁材料测试中心),浓硝酸(MOS 级,天津市风船化学试剂科技有限公司)。

1.2 样品信息及制备

实验样品金环胡蜂成熟职蜂来自云南省 14 个不同地区,所有样品经德宏师范高等专科学校郭云胶教授鉴定胡蜂科金环胡蜂的职蜂。各样品信息如表 1 所示。胡蜂群中存在职蜂、雄蜂、蜂王。其中职蜂能释放蜂毒,且数量大,雄蜂主要负责交配,没有毒液。实验中选择职蜂进行浸泡制作胡蜂酒。按照 2020 版药典,称取 100 g 鲜胡蜂(成熟职蜂)于玻璃瓶中,加入 1 000 mL 50%~60%(vol)白酒,浸泡 90 d,得胡蜂酒。

表 1 样品信息

Table 1 Samples information

序号	采集地	序号	采集地
1	德宏州陇川县	9	德宏州陇川
2	德宏州芒市	10	德宏州芒市
3	德宏州盈江	11	文山州广南县
4	德宏州陇川	12	文山州广南县
5	德宏州陇川	13	文山州广南县
6	德宏州盈江	14	文山州广南县
7	德宏州陇川县	15	德宏州芒市
8	德宏州陇川县		

1.3 仪器测试条件

ICP-OES 观测方式:K、Ca、Na 三种元素为垂直观测,其他元素为水平观测;功率 1 150 W,辅助气流量 0.5 L/min,雾化器气体流量 0.65 L/min,分析

泵速 50 r/min。

石墨炉原子吸收光谱仪测定 Cd 波长 228.8 nm,狭缝 0.5 nm,测量模式为峰高,灯电流 7.0 mA,采用扣背景。

原子荧光测定 As 灯总电流 50 mA,负高压:260 V,原子化器高度 10 mm,载气流速 400 mL/min,屏蔽器流量 1 000 mL/min;原子荧光测定 Hg 灯总电流 20 mA,负高压 240 V,原子化器高度 8 mm,载气流速 400 mL/min,屏蔽器流量 1 000 mL/min。

1.4 样品溶液制备

称量 3 g(精确至 0.000 1 g)胡蜂酒样品,100 ℃加热至溶液剩余 0.5~1.0 mL,加 5 mL 硝酸,105 ℃消解 2 h,用超纯水定容至 25 mL,上机测定。利用 ICP-OES 法测定。其中 Cd、Pb 利用石墨炉原子吸收光谱法测定,汞利用原子荧光光谱法测定。

胡蜂酒中 As、Hg 含量较低适用于用原子荧光光谱法进行测定。

砷消解方法:称量 3 g 胡蜂酒,100 ℃加热至溶液剩余约 1.0 mL,加 5 mL 硝酸,150 ℃消解至剩余 1 mL,加入 1 mol/L 盐酸至 22.5 mL,加入 2.5 mL 硫脲-抗坏血酸(50 g/L),放置 0.5 h 后,用原子荧光光谱法测定。

1.5 非致癌重金属健康风险评价模型

Cu、Pb、Cd、Hg 4 种重金属元素主要具有非致癌毒性。根据美国国家环保署创建的非致癌风险评价方法^[18-21],长期服用胡蜂酒重金属元素造成的健康风险可以运用靶标危害系数来评价,计算公式如式(1)、(2)所示。

EDI=(C_i×FIR×EF×ED)/(WAB×TA) (1)

THQ=EDI/RfD (2)

EDI—重金属*i*的平均日摄入量,mg/(kg·d); RfD—重金属*i*的每日允许最大摄入量,mg/(kg·d); C_i—胡蜂酒中重金属*i*的平均含量,mg/kg; EF—暴露频率,d/a; ED—接触年限,a; TA—接触时间,d; WAB—成年人体重以 60 kg 计算; FIR—每日胡蜂酒摄入量,g/d。

2 结果分析

2.1 标准曲线方程

20 种无机金属元素线性方程如表 2 所示。从

表 2 中可得,20 种金属线性方程相关系数(*r*) 在 0.998 5~1.0,说明 20 种金属线性关系良好,适合检测胡蜂酒中金属元素。

表 2 20 种无机元素线性回归方程
Table 2 Linearity of 20 elements

元素	回归方程	<i>r</i>	线性范围/(mg·L ⁻¹)
Al	y=284x+15760	1	0~10
B	y=1648x+4743	0.997 8	0~1
Ba	y=88.3x+828800	0.999 8	0~1
Cu	y=-0.5859x+31910	0.999 7	0~0.5
Fe	y=57.65x+20330	0.999 9	0~5
Mn	y=18.62x+61370	0.999 3	0~0.5
Ni	y=128.9x+5736	0.999 5	0~5
Sr	y=563.7x+1613000	0.999 4	0~1
Ti	y=193.4x+31350	0.999 6	0~1
V	y=29.78x+10650	0.999 6	0~0.5
Zn	y=119x+15120	0.999 8	0~5
Ca	y=1203x+13600	0.999 5	0~80
K	y=28.58x+485.6	0.999 8	0~80
Mg	y=38.67x+1912	0.999 7	0~80
Na	y=50.32x+407.9	0.999 9	0~80
P	y=-0.1733x+549.5	0.999 8	0~80
Hg ¹⁾	y=496.208x+19.914	0.999 7	0~4
As ¹⁾	y=102.505x-16.404	0.999 6	0~10
Pb ¹⁾	y=0.00780x+0.02109	0.998 9	0~10
Cd ¹⁾	y=0.12234x+0.02021	0.998 5	0~3.2

注:1)单位为 μg/L,下同。

2.2 精密度实验

将同一份混合标准溶液连续测定 6 次,得出各元素相对标准偏差(RSD)为 0.05%~1.3%,表明仪器精密度良好。

2.3 重复性实验

以 1 号样品为例,按照 1.5 平行 3 组实验,18 种元素以检测浓度表示,Hg、As 以检测荧光强度表示,利用检测平均值计算 3 组间的相对标准偏差,结果见表 3,由表 3 可得 20 种无机元素的精密度为 0.25%~3.4%,说明该检测方法偏差较小。

2.4 稳定性实验

以 1 号样品为例,按照实验方法进行样品制备,在不同时间段(0、2、4、6、8、16、24 h)测定样品溶液中 20 种无机元素,18 种元素以检测浓度表示,Hg、As 以检测荧光强度表示,结果见表 4,由表 4 可知 20 种无机元素的 RSD 为 0.10%~4.60%,表明在 24 h 之内无机元素稳定。

表 3 20 种元素精密度测试
Table 3 Precision test for 20 elements $/(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$

元素	测量值	标准偏差	精密度(%)
Al	0.124 6	0.001 8	1.42
B	0.064 1	0.002 3	3.42
Ba	0.001 9	0.000 1	3.15
Cu	0.043 5	0.000 6	1.39
Fe	0.077 3	0.002 1	2.78
Mn	0.007 3	0.000 1	1.57
Ni	0.008 4	0.000 3	2.98
Sr	0.001 8	0.000 1	3.15
Ti	0.004 8	0.000 2	3.20
V	0.001 7	0.000 1	3.27
Zn	0.062 3	0.000 2	0.33
Ca	0.258 9	0.004 2	1.64
K	12.575 7	0.318 1	2.49
Mg	0.638 6	0.005 8	0.92
Na	4.843 8	0.076 9	1.56
P	16.895 3	0.087 5	0.52
Hg	70.245 6	0.384 9	0.55
As	60.293 2	0.152 3	0.25
Pb	0.023 4	0.000 7	3.13
Cd	0.003 3	0.000 1	1.79

表 4 20 种元素稳定性测试
Table 4 Stability test of 20 elements $/(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$

元素	0 h	2 h	4 h	6h	8 h	16 h	24 h	RSD(%)
Al	0.124 6	0.128 5	0.128	0.123 5	0.127 1	0.128 1	0.129 4	1.58
B	0.064 1	0.068 9	0.068 7	0.065 4	0.068 5	0.068 7	0.067 7	2.62
Ba	0.001 9	0.002	0.002 1	0.002	0.002	0.002 1	0.002	3.17
Cu	0.043 5	0.044 9	0.044 2	0.043 6	0.043 8	0.044 2	0.043 9	1.00
Fe	0.077 3	0.077 8	0.078 5	0.078	0.076 4	0.078 5	0.078 4	0.92
Mn	0.007 3	0.007 4	0.007 4	0.006 9	0.007 7	0.007 4	0.007 2	3.07
Ni	0.008 4	0.008 6	0.008 8	0.007 9	0.008 2	0.008 4	0.007 6	4.60
Sr	0.001 8	0.002 0	0.001 9	0.001 9	0.002 0	0.001 9	0.002 0	3.63
Ti	0.004 8	0.004 3	0.004 6	0.004 7	0.004 5	0.004 4	0.004 2	4.44
V	0.001 7	0.001 8	0.001 9	0.001 9	0.001 8	0.001 9	0.001 9	3.95
Zn	0.062 3	0.063 6	0.062 1	0.061 7	0.063 0	0.062 1	0.061 3	1.15
Ca	0.258 9	0.251 1	0.245 1	0.254 9	0.252 5	0.245 1	0.251 2	1.84
K	12.575 7	13.156 2	12.730 2	12.683 2	13.136 8	12.730 2	12.684 7	1.68
Mg	0.638 6	0.627 7	0.627 4	0.634 9	0.625 7	0.627 4	0.632 9	0.71
Na	4.843 8	4.993 6	4.920 1	4.926 4	4.996 9	4.920 1	4.933 3	0.97
P	16.895 3	17.270 8	16.976	17.123 6	17.329 8	16.976	17.125 7	0.87
Hg	70.245 6	70.254 2	70.262 2	70.298 8	70.289 1	70.452 2	70.399 1	0.10
As	60.293 2	61.562 8	62.536	62.257 3	61.379 8	62.536	62.286 8	1.23
Pb	0.023 4	0.022 6	0.024 7	0.024 2	0.022 8	0.024 7	0.025 1	3.85
Cd	0.003 3	0.003 5	0.003 4	0.003 7	0.003 6	0.003 4	0.003 7	4.15

2.5 方法回收率

以 1 号样品进行加标回收率实验,加标回收率为平行测定 3 次的平均值,通过实验得出,样品溶液的加标回收率均在 80.0%~120%,说明该方法准确度好(表 5)。

表 5 20 种元素方法回收率
Table 5 Method recovery experiment of 20 elements

元素	1 号样品含量/ (mg·kg ⁻¹)	加标量/ (mg·kg ⁻¹)	检出量/ (mg·kg ⁻¹)	回收率/%
Al	1.195 9	0.500 0	1.758 1	112.4
B	0.626 7	0.500 0	1.206 3	115.9
Ba	0.013 3	0.500 0	0.492 1	95.76
Cu	0.405 0	0.500 0	0.923 5	103.7
Fe	0.796 6	0.500 0	1.298 2	100.3
Mn	0.058 7	0.500 0	0.601 2	108.5
Ni	0.075 8	0.500 0	0.532 1	91.26
Sr	0.013 4	0.500 0	0.492 2	95.76
Ti	0.052 2	0.500 0	0.472 8	84.12
V	-	0.500 0	0.456 1	91.22
Zn	0.604 5	0.500 0	1.168 6	112.8
Ca	2.414 9	1.000	3.446 9	103.2
K	118.657 3	20.00	134.670 1	80.06
Mg	5.917 1	1.000	7.036 1	111.9
Na	45.421 4	20.00	63.851 2	92.15
P	154.505 4	20.00	172.513 4	90.04
Hg	-	0.200 0	0.203 5	101.8
As	-	0.200 0	0.231 4	115.7
Pb	-	0.200 0	0.240 2	120.1
Cd	-	0.200 0	0.203 4	101.7

2.6 不同产地胡蜂酒金属元素的测定结果及分析

对不同产区胡蜂制作的胡蜂酒进行元素测定,结果见表 6。从表 6 中可以看出,胡蜂酒中含有 Al、B、Ba、Cu、Fe、Mn、Ni、Sr、Ti、V、Zn、Ca、K、Mg、Na、P 等 16 种元素,16 种无机元素中 P 含量最高,为 118.132 mg/kg,Sr 元素含量最低,为 0.011 9 mg/kg。所有产区胡蜂酒中均未检出 Hg、Cd、Pb、As 等元素。其中 Cu 元素含量为 0.258 3 mg/kg。胡蜂酒中 Pb、Cd、As、Hg、Cu 含量均符合 2020 版中国药典限定值。16 种元素中 Ti 变异系数最大,说明 Ti 元素含量在不同产区胡蜂酒中差异较大。变异系数最小的是 K 元素,说明 K 元素含量在不同产区胡蜂酒中较稳定。

从图 1 可看出,P、K、Na 含量分别占据 16 种元素的 43.64%、38.58%、13.92%,其余元素占比 3.86%。

2.7 胡蜂酒金属元素指纹图谱的建立

按照元素的原子顺序,以元素含量为纵坐标,元素名称为横坐标,绘制胡蜂酒金属元素指纹图谱。由于胡蜂酒中部分元素含量级别相差较大,在建立指纹图中将部分金属元素扩大或缩小到一个数量级,Na、P、K 元素含量均缩小 100 倍,绘制的金属元素指纹图谱见图 2。可见不同产区胡蜂酒金属元素含量存在差异,但整体上呈现相似的分布态势。胡蜂酒中金属元素谱具有很强的一致性和特征性,生成的金属元素指纹图谱可为胡蜂酒的质量控制研究提供思路 and 科学依据。

2.8 胡蜂酒中 Cu、Pb、Cd、Hg 的健康风险评价

Cu、Pb、Cd、Hg 等 4 种重金属主要具有非致癌毒性,为评价胡蜂酒中 Cu、Pb、Cd、Hg 等 4 种重金属的非致癌健康风险,但是胡蜂酒中 Pb、Cd、Hg 未检测出,所以主要考虑 Cu 的健康风险。为评价胡蜂酒中 Cu 的非致癌健康风险,采用 1.6 中的模型进行研究。通过查阅《中国药典》可得胡蜂酒使用方法为每日服用 2 次,每次为 15~25 mL,综合考虑,本文中以其平均值 40 mL(大约为 36 g)为胡蜂酒日摄入量进行计算。根据美国环保署规定的安全限量和世界卫生组织暂定的每周可耐受摄入量,其他参数假设如下:ED=30 a,EF=90 d/a,WAB=60 kg,TA=30 a×365 d/a,重金属 Cu 的每日允许最大摄入量(RfD)为 4.00×10⁻² mg/(kg·d)^[18,20]。通过计算得出胡蜂酒中 Cu 的每日摄入量(EDI)为 3.82×10⁻⁵ mg/(kg·d),低于每日允许摄取最大量值(RfD),Cu 的靶标危险系数(THQ)为 1.00×10⁻²。THQ<1 说明摄入的重金属对人体健康造成的影响不明显,THQ>1 时,表明暴露量高于不良反应的阈值,对人体可造成非致癌健康风险^[18]。胡蜂酒中 Cu 元素 THQ 值远远小于 1,从金属元素方面单一起来看,饮用胡蜂酒没有明显的健康风险。

表 6 胡蜂酒中金属元素含量
Table 6 Contents of metal elements in vespa wine /(mg · kg⁻¹)

编号	Al	B	Ba	Cu	Fe	Mn	Ni	Sr	Ti	V	Zn
1	1.195 9	0.626 7	0.013 3	0.405	0.796 6	0.058 7	0.075 8	0.013 4	0.052 2	—	0.604 5
2	1.102 8	0.470 1	0.010 1	0.189 2	0.542 9	0.100 1	0.076 4	0.011 5	0.061 7	0.002 5	0.291 9
3	1.538 4	0.639 7	0.015 8	0.289 2	0.591 1	0.077	0.104 5	0.011 9	0.131	0.003 1	0.835 8
4	1.035 9	0.444 2	0.009 9	0.322 7	0.390 4	0.089 5	0.131 9	0.012 4	0.295 7	0.001 6	0.341 3
5	1.110 3	0.392 5	0.010 5	0.206 3	0.503	0.146 9	0.105 3	0.013 7	0.638	0.007 3	0.396 3
6	0.990 5	0.421 6	0.015 4	0.202	0.485 2	0.148 4	0.110 3	0.013 2	0.684 6	0.006 2	0.429 6
7	1.494 4	0.399 6	0.014 5	0.202 5	0.471 4	0.471 7	0.106 1	0.012 3	0.548 9	0.011 4	0.408 1
8	0.800 6	0.257 1	0.098 9	0.158 2	0.225 3	0.209 1	0.102	0.014 9	2.628 8	0.012 7	0.351 6
9	1.100 3	0.365 9	0.010 9	0.331 4	0.609	0.069 8	0.117 5	0.009 9	0.232 9	0.004 8	1.009
10	0.945 9	0.164 7	0.011 3	0.190 5	0.430 4	0.068 8	0.103	0.011 9	0.054 7	0.005 5	0.362 4
11	0.874 2	0.324 2	0.010 3	0.305	0.421 1	0.058	0.133 7	0.009 9	0.019 1	0.007 9	0.882 8
12	2.079 5	0.353 9	0.013 5	0.361	0.997 4	0.083 5	0.148	0.010 6	0.359 5	0.01	1.144 1
13	1.285 8	0.344 9	0.022 5	0.318	0.791 7	0.142 1	0.133 1	0.011 4	0.063 9	0.005 4	1.078 5
14	0.806 5	0.148 2	0.016 4	0.227 9	0.354 6	0.067 4	0.118 7	0.010 7	0.092 7	0.009 7	0.520 2
15	1.771 6	—	0.011 5	0.166 3	0.596 1	0.141 4	0.113	0.011 3	0.028 2	0.004	0.298 4
平均值	1.208 8		0.019 0	0.258 3	0.547 1	0.128 8	0.112 0	0.011 9	0.392 8		0.597 0
最大值	2.079 5		0.098 9	0.405 0	0.997 4	0.471 7	0.148 0	0.014 9	2.628 8		1.144 1
最小值	0.800 6		0.009 9	0.158 2	0.225 3	0.058 0	0.075 8	0.009 9	0.019 1		0.291 9
极差	1.278 9		0.089 0	0.246 8	0.772 1	0.413 7	0.072 2	0.005 0	2.609 7		0.852 2
标准差	0.37		0.02	0.08	0.20	0.10	0.02	0.00	0.66		0.31
变异系数 ³⁾	30.40		117.77	30.34	35.87	81.14	17.84	11.95	167.84		51.29

编号	Ca	K	Mg	Na	P	Hg	Cd	Pb	As
1	2.414 9	118.657 3	5.917 1	45.421 4	154.505 4	—	—	—	—
2	2.061 8	102.417	2.433 6	39.091 5	113.465 6	—	—	—	—
3	2.364 1	101.96 5	1.328 8	35.67 5	116.092 4	—	—	—	—
4	4.185 5	95.295 4	6.940 8	31.222 6	111.151 9	—	—	—	—
5	3.716 8	98.269 8	3.600 2	38.400 3	111.792 5	—	—	—	—
6	4.265 7	99.158 7	4.846 6	33.306 9	108.856 3	—	—	—	—
7	6.074 6	102.919 7	7.547 3	39.047 3	115.993 8	—	—	—	—
8	4.802 4	96.282 4	6.284 2	37.812 7	106.791 2	—	—	—	—
9	2.299 4	106.108 1	1.652 1	36.921 1	120.363 6	—	—	—	—
10	3.223 4	105.026 6	2.938 6	37.689 4	109.596 8	—	—	—	—
11	2.408 9	105.196 5	0.898 9	37.514	117.91	—	—	—	—
12	2.608 9	124.782	1.335 8	45.567 1	142.357 1	—	—	—	—
13	3.185 8	111.537 9	1.199 9	38.531 3	122.359 6	—	—	—	—
14	2.466 1	94.510 5	1.668 6	34.373 2	108.629 2	—	—	—	—
15	3.128 3	104.411	4.402 2	34.612 3	112.114 8	—	—	—	—
平均值	3.280 4	104.435 9	3.533 0	37.679 1	118.132 0				
最大值	6.074 6	124.782 0	7.547 3	45.567 1	154.505 4				
最小值	2.061 8	94.510 5	0.898 9	31.222 6	106.791 2				
极差	4.012 8	30.271 5	6.648 4	14.344 5	47.714 2				
标准差	1.14	8.44	2.30	3.90	13.27				
变异系数 ³⁾	34.61	8.08	65.12	10.35	11.24				

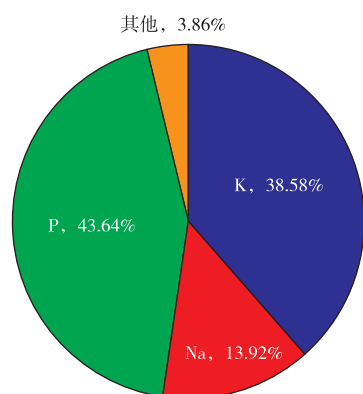


图 1 胡蜂酒金属元素占比分析

Figure 1 Proportion of elements in vespa wine.

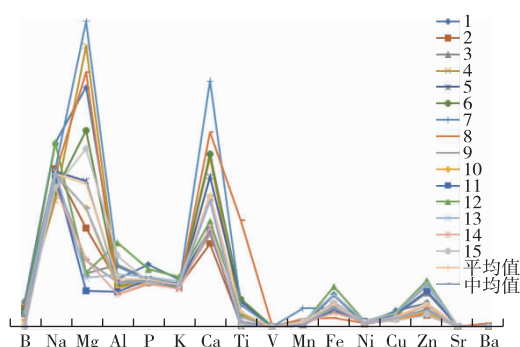


图 2 胡蜂酒无机元素指纹图谱

Figure 2 Metal elemental fingerprint of Vespa wine.

3 结论

收集不同产区金环胡蜂,按照中国药典(2020版)浸制胡蜂酒,测定胡蜂酒中 20 种金属元素。通过实验从胡蜂酒中检测出 16 种无机元素,其中重金属 Hg、Cd、Pb、As 等 4 种元素未被检出。其中非金属 P 含量最大,为 118.132 mg/kg, Sr 元素含量最低,为 0.011 9 mg/kg。经过实验得出胡蜂酒中含有 P、K、Na、Mg、Ca 等营养元素,其中 P、K Na 含量占比 16 种金属元素的 96.14%,说明胡蜂酒中营养元素在就所含有的金属元素中含量较高。

胡蜂酒中未检出 Pb、Cd、As、Hg、Cu 含量为 0.258 3 mg/kg, 5 种重金属元素均未超过中国药典限定值。对胡蜂酒中 Cu、Pb、Cd、Hg 等 4 种重金属健康风险评价(主要考虑 Cu 的健康风险),经过健康风险评价胡蜂酒中 Cu 元素 THQ 值远远小于 1,从金属元素方面单一起来看,饮用胡蜂酒没有明显的健康风险。

15 个不同产区金环胡蜂泡制的胡蜂酒中金属元素含量存在差异,由于泡制胡蜂酒的基酒、容器、

环境都一致,导致存在差异的原因主要是胡蜂的生长环境、进食种类等不同。通过对胡蜂酒中金属元素含量分析,建立了胡蜂酒金属元素指纹图谱,可为胡蜂酒的鉴别提供思路和科学依据。

参考文献

- [1] 何开仁. 景颇族医药的历史现状与发展[J]. 中国民族医药杂志, 2009, 15(10): 6-7.
HE Kairen. The historical present situation and development of Jingpo nationality medicine[J]. Journal of Medicine & Pharmacy of Chinese Minorities, 2009, 15(10): 6-7.
- [2] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典: 第一部[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2020.
Chinese Pharmacopoeia Commission. Pharmacopoeia of People's Republic of China: First part[M]. Beijing: China Press of Traditional Chinese Medicine, 2020.
- [3] 谢小林, 江伟, 吴德光. 酱香型白酒中金属元素的分析研究[J]. 中国酿造, 2017, 36(11): 158-160.
XIE Xiaolin, JIANG Wei, WU Deguang. Analysis of mental elements in Moutai-flavor Baijiu [J]. China Brewing, 2017, 36(11): 158-160.
- [4] 侯敏, 李志, 孙啸涛, 等. ICP-MS 直接进样法测定白酒中 24 种金属元素[J]. 中国食品学报, 2017, 17(5): 239-246.
HOU Min, LI Zhi, SUN Xiaotao, et al. Determination of 24 kinds of metal elements in Baijiu (Chinese Liquors) by ICP-MS using direct sampling[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2017, 17(5): 239-246.
- [5] 熊小毛, 向军, 赵耀. 金属离子对白云边原酒质量的影响[J]. 酿酒科技, 2013 (5): 56-62.
XIONG Xiaomao, XIANG Jun, ZHAO Yao. Effects of metal ions on the quality of Baiyunbian base liquor[J]. Liquor Making Science & Technology, 2013(5): 56-62.
- [6] 苗西印. 对白酒中金属离子的认识[J]. 酿酒, 2013, 40(1): 96-99.
MIAO Xiyin. Understanding of the metal ions in liquor[J]. Liquor Making, 2013, 40(1): 96-99.
- [7] 周筱春, 王仪信. 白酒中有害成分的性状和毒性剖析[J]. 江西食品工业, 2007(1): 44-45.
ZHOU Xiaochun, WANGYixin. Characterization and toxicity analysis of harmful components in Baijiu[J]. Jiangxi Food Industry, 2007(1): 44-45.
- [8] TARIBA B. Metals in wine-impact on wine quality and health outcomes[J]. Biol. Trace Elem. Res., 2011, 144: 143-156.
- [9] CALIN C, SCAETEANU G, PELE M, et al. Assessment of copper content in wines from Tohani-Dealul Mare by flame atomic absorption spectrometry [J]. Revistade

- Chimie, 2012, 63; 1062-1064.
- [10] RODRIGUEZ S, SALGADO J M, DOMINGUEZ J M, et al. Assessment of minerals in aged grape marc distillates by FAAS/FAES and ICP-MS: Characterization and safety evaluation[J]. Food Control, 2014, 35(1): 49-55.
- [11] TARIBA B, PIZENT A, KLJAKOVIA-GASPIC Z. Determination of lead in Croatian wines by graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. Arhiv za Higijenu Rada i Toksikologiju-archives of Industrial Hygiene and Toxicology, 2011, 62: 25-31.
- [12] 严腊梅, 赵静, 汪地强. 微波消解-原子荧光光谱法测定白酒中的总砷[J]. 酿酒科技, 2009(5): 107-109. YAN Lamei, ZHAO Jing, WANG Diqiang. Determination of arsenic content in liquor by microwave digestion & hydride generation atomic fluorescence spectrometry[J]. Liquor Making Science & Technology, 2009(5): 107-109.
- [13] 唐莲仙, 吴晓, 郑绍成. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定白酒中的痕量铅[J]. 化学分析计量, 2008, 4(2): 34-36. TANG Lianxian, WU Xiao, ZHENG Shaocheng. Determination of trace lead in spirits by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2008, 4(2): 34-36.
- [14] PAN X D, TANG J, CHEN Q, et al. Evaluation of direct sampling method for trace elements analysis in Chinese rice wine by ICP-OES[J]. Eur. Food Technol., 2013, 23: 531-535.
- [15] CATARINO S, CURVELO-GARCIA A S, DE SOUSA R B. Measurements of contaminant elements of wines by inductively coupled plasma-mass spectrometry: A comparison of two calibration approaches[J]. Talanta, 2006, 70: 1073-1080.
- [16] 戴瑞平, 陈世坤. 石墨炉原子吸收光谱法测定食盐中钡[J]. 中国无机分析化学, 2020, 10(6): 58-63. DAI Ruiping, CHEN Shikun. Determination of barium in table salt by graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(6): 58-63.
- [17] 王倩, 直俊强, 石奥, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法同时测定土壤中 11 种金属元素[J]. 中国无机分析化学, 2021, 11(01): 7-11. WANG Qian, ZHI Junqiang, SHI Ao, et al. Simultaneous determination of eleven kinds of metal elements in soil by ICP-MS with microwave digestion[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(01): 7-11.
- [18] USEPA. guidelines for performing aggregate exposure and risk assessments[S]. Washington DC: U. S. Environmental Protection Agency, Office of Pesticide Programs, 1999b.
- [19] 卢恒, 徐宁, 孟繁蕴. 冬虫夏草重金属的含量测定和健康风险评价[J]. 环境化学, 2017, 36(5): 1004-1008. LU Heng, XU Ning, MENG Fanyun. Determination and health risk assessment of heavy Metals in Cordyceps sinensis (Berk.) Sacc[J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(5): 1004-1008.
- [20] 杨新周, 马艳粉, 林惠昆, 等. 云南不同产区白花蛇舌草中 5 种金属元素含量分析及健康风险评价[J]. 安全与环境学报, 2018, 18(4): 1555-1559. YANG Xinzhou, MA Yanfen, LIN Huikun, et al. On the content analysis and health risk assessment of the 5 metallic elements in Hedyotis diffusa Willd from the different areas of Yunnan[J]. Journal of Safety and Environment, 2018, 18(4): 1555-1559.
- [21] 周晓腾, 卢恒, 李耿, 等. 川产道地药材川芎重金属富集能力及健康风险评价[J]. 环境化学, 2014, 33(4): 562-567. ZHOU Xiaoteng, ZHOU Xiaoteng, LI Geng, et al. Enrichment ability and health risk assessment of heavy metals in Ligusticum Chuanxiong hort originated from Sichuan province in China[J]. Environmental Chemistry, 2014, 33(4): 562-567.