

运城市营养师协会 团体标准

《晋南地产山楂中铅、镉、砷、汞、铜
的测定 电感耦合等离子体质谱法》

（征求意见稿）

编 制 说 明

《晋南地产山楂中铅、镉、砷、汞、铜的测定
电感耦合等离子体质谱法》起草组

2024 年 3 月

一、工作简况

（一）任务来源

为规范晋南地产山楂中铅、镉、砷、汞、铜元素的测定，制订科学性、合理性的分析方法，浮山县综合检验检测中心、翼城县综合检验检测中心、运城市综合检验检测中心、临汾金鑫农业发展有限公司、运城市营养师协会共同承担了团体标准《晋南地产山楂中铅、镉、砷、汞、铜的测定 电感耦合等离子体质谱法》的制订工作。

（二）制定本标准的必要性

山楂（*Crataegus pinnatifida* Bge.），是历史悠久的药食两用物质。山西是山楂最负盛名的道地药材产区之一，其主要分布于晋南地区的垣曲、夏县、芮城、乡宁、侯马等地。2020年山西省卫生健康委员会、山西省工业和信息化厅、山西省农业农村厅等六部门联合发布《关于认定“十大晋药”中药材的通知》，山楂被列为“十大晋药”之一。晋南地产山楂除用作药用外，很大部分作为普通食品、食品补充剂的原料来使用。近年，随着公众自主健康意识及希望“寻找更加温和、天然的产品”的意识增强，晋南地产山楂成为了热销的单成分草药保健品（膳食补充剂）。

由于多年来山楂生长环境受到污染和破坏，导致其铅（Pb）、镉（Cd）、砷（As）、汞（Hg）、铜（Cu）等重金属及有害元素含量超标。其中，砷中毒会引起神经、消化和心血管系统障碍；汞中毒会影响人体中枢神经系统，使听力减弱、语言失控、四肢

麻痹等；铅中毒直接损伤人体甲状腺功能，还会损伤生殖细胞及降低性功能；镉中毒会导致肾功能损伤，还常伴有贫血、骨骼萎缩等；铜在血红细胞的生成和成熟起促进作用，然而摄入过量的铜会引起低血压、黄疸等。如此以来不仅影响山楂使用价值，对人体健康造成危害，而且还严重影响其产业发展进程。

本标准的制定，是晋南地产山楂产品现代化质量提升的需要。同时，本标准可用于指导以山楂为原料的食品、药品、保健食品及其它相关制剂的生产企业进行原料收购，并科学指导晋南山楂初深加工产业发展定位、药食两用价值的开发利用方向，以标准引领晋南山楂产业发展方向，推动乡村振兴。

山楂作为药食同源物质，目前食品相关标准中无同时测定山楂中铅、镉、砷、汞、铜的标准。GB 5009.12-2023 规定了食品中铅的测定、GB 5009.15-2023 规定了食品中镉的测定、GB 5009.11-2014 规定了食品中总砷及无机砷的测定、GB 5009.17-2021 规定了食品中总汞及有机汞的测定、GB 5009.13-2017 规定了食品中铜的测定，五种重金属需要按照五个标准分别进行前处理和上机测试；GB 5009.268-2016 虽然规定了食品中多元素的测定，但对山楂作为药食两用物质无针对性。这就对山楂中五种重金属的测定带来不便。而目前山楂的药用标准《中国药典》虽然规定了铅、镉、砷、汞、铜的电感耦合等离子体质谱测定法，但该方法无明确前处理过程中的微波消解程序

以及电感耦合等离子体质谱仪的测试条件，无针对性。查询有关山楂的行业标准、地方标准及团体标准，均为山楂加工技术规程，未涉及到重金属的检测方法。因此,晋南山楂产业发展中重金属的检测缺少统一的、适用性强的检测方法。本标准山楂中铅、镉、砷、汞、铜的测定 电感耦合等离子体质谱法的建立,不仅可以为山楂的质量控制提供依据,还可以保障市场的公平竞争和消费者的权益及人民的身体健康,同时,还推动现行山楂相关标准与时俱进,促进产业升级和技术创新,服务于大健康产业。

（三）起草单位

该项目由浮山县综合检验检测中心、翼城县综合检验检测中心、运城市综合检验检测中心、临汾金鑫农业发展有限公司、运城市营养师协会联合起草。根据任务内容及工作计划对参与人员进行分工（表 1）

表 1 主要起草人任务分工

序号	姓名	职称	所在单位	任务分工
1	席少华	工程师	浮山县综合检验检测中心	统筹标准制定、检测方法建立、优化及本标准制定、初稿撰写
2	姜琴	工程师	翼城县综合检验检测中心	统筹标准制定、检测方法建立、优化及本标准制定、初稿撰写
3	王小占	工程师	运城市综合检验检测中心	统筹标准制定、检测方法建立、优化及本标准制定、初稿撰写

4	曹本男	工程师	运城市综合检验检测中心	参与本标准制定与修改
5	郭璞	主管中药师	运城市综合检验检测中心	参与本标准修改
6	李青云	助理工程师	浮山县综合检验检测中心	参与检测方法建立
7	李颖	助理工程师	浮山县综合检验检测中心	参与检测方法建立
8	许卓		浮山县综合检验检测中心	本标准制定的指导
9	辛明彦	助理工程师	浮山县综合检验检测中心	参与本标准修改
10	朱亚东		浮山县综合检验检测中心	参与本标准修改
11	任金辉	药师	运城市综合检验检测中心	参与本标准修改
12	耿潇	中药师	运城市综合检验检测中心	参与应用评价
13	张晓东		临汾金鑫农业发展有限公司	参与应用评价
14	樊梨兵		运城市营养师协会	征集意见、组织协调

（四）主要工作过程

1. 成立标准制定工作组

2023 年 10 月中旬,浮山县综合检验检测中心、翼城县综合检验检测中心、运城市综合检验检测中心、临汾金鑫农业发展有限公司、运城市营养师协会组成了标准编制工作组。

2. 调研、资料收集

2023 年 10 月下旬,查阅了大量的国内外相关文献资料,包括有关的法律、部门规定,以及技术研究发展情况等。所有的文献资料都在本标准的编制过程中进行了有益的吸收和借鉴。

3. 组织成员讨论,确定标准制定的原则和技术路线

2023 年 11 月下旬,为了使标准更具代表性和适用性,标准编制工作组的技术人员多次讨论标准的制定和实施,并做出项目的

工作计划安排。

4. 研究建立标准方法,进行标准化方法论证试验

2023 年 11-12 月,本方法标准编制组按照项目组讨论的意见,研究建立了本标准的方法实验方案,并进行了测定验证试验工作。

5.标准立项和成立标准编制起草工作组

2024 年 1 月上旬,向运城市营养师协会提出立项申请。2024 年 1 月 9 日本标准通过立项并公告公示。2024 年 1 月中旬成立了标准编制起草工作组。

6. 编写标准征求意见稿和编制说明

2024 年 1 月中旬至 3 月中旬,标准编制组相关人员进行了实验室数据汇总和数理分析工作,编写了《晋南地产山楂中铅、镉、砷、汞、铜的测定 电感耦合等离子体质谱法》标准(草案)和编制说明。

7. 审查阶段

8. 报批阶段

二、标准编制原则和确定标准主要内容的依据

(一) 编制原则

标准编制遵循“先进性、实用性、统一性、规范性”的原则,符合国家现行法律法规及相关规定及要求,重点突出在样品的前处理方法、Pb、As、Cd、Hg、Cu 5 种重金属测定条件的优化上,并注重标准的可操作性。

(二) 主要内容的依据

1. 制定标准依据

编写格式依据 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定而制定。

根据我国现有标准体系引用相关要求。以下为参考和引用标准。

本标准引用了 GB/T 6682-2008 分析实验室用水规格和试验方法、《中华人民共和国药典》（2020年版）一部。

2. 与现有相关标准的关系

本标准为首次制定，是在参考了《中国药典》一部山楂标准的基础上结合实际状况制定的，因此与现行法律、法规及强制性标准无冲突。

三、确定标准主要技术内容

(一) 主要条款说明

本标准制定了电感耦合等离子体质谱（ICP-MS）法测定晋南地产山楂中铅、镉、砷、汞、铜元素的检验方法。对晋南地产山楂的样品进行前处理考察，并对铅、镉、砷、汞、铜元素方法进行方法学验证。

1、试剂或材料

山楂采购于市场，产地为晋南地区。

硝酸、过氧化氢，均为优级纯，天津市科密欧化学试剂有限公司；超纯水，电阻率 $\geq 18.2\text{ M}\Omega$ ；ICP-MS调谐液（Be为10

ng/mL, Co 和 Mn 为 5ng/mL, Bi、Ce 和 In 为 2 ng/mL, 含 1% 硝酸), 岛津仪器有限公司; Pb、Cu、As、Cd、Hg 标准储备液 (1 000 μ g/mL), 坛墨质检科技股份有限公司; 金 (Au)、铋 (Bi)、锗 (Ge)、铟 (In) 标准溶液 (1 000 μ g/mL), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

2、仪器设备

ICPMS-2030 型电感耦合等离子体质谱仪, 岛津仪器有限公司; MARS 6 型微波消解仪, 培安科技(北京)有限公司; arium 超纯水系统, 赛多利斯; AB-135S、ME-204E 电子天平, 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司; 0.45 μ m 微孔滤膜, 天津津腾科技有限公司; 高纯氩气、高纯氮气。

3、溶液制备

内标溶液: 精密量取 Ge、Bi、In 标准溶液适量, 加 1%硝酸溶液稀释成 1 μ g/mL 的混合溶液, 即为内标溶液。

Pb、As、Cd、Cu 标准系列溶液: 精确移取适量 Pb、As、Cd、Cu 标准储备液适量, 用 5%硝酸溶液稀释成 Pb、As 浓度为 0 ng/mL、1 ng/mL、2 ng/mL、5 ng/mL、10 ng/mL 和 20 ng/mL, Cd 浓度为 0 ng/mL、0.5 ng/mL、2.0 ng/mL、5.0 ng/mL 和 10.0 ng/mL, Cu 浓度为 0 ng/mL、10 ng/mL、20 ng/mL、50 ng/mL、100 ng/mL 和 200 ng/mL 的标准系列溶液。

Hg 标准系列溶液: 精确移取适量汞标准溶液用 5% HNO₃ 稀释成浓度为 0 ng/mL、0.2 ng/mL、0.5 ng/mL、1.0 ng/mL、2.0

ng/mL 和 5.0 ng/mL 的标准系列溶液，汞标准溶液临用现配。

4、样品及试样的前处理

准确称取约 0.5g 样品（经 60 °C 干燥至恒重的粉末）于聚四氟乙烯微波消解管中，用少量水润湿，加入 6 mL 硝酸和 2 mL 过氧化氢（如反应剧烈，放置至反应停止），然后密闭消解罐，放入微波消解仪中 15 min 升温到 115 °C，恒温 5 min，10 min 升温到 185 °C，恒温 30min。微波消解结束、冷却后转移至 50 mL 容量瓶中，加入 1 000 μg/mL 金溶液 50 μL，用水定容至 50 mL，同时做空白试验。

5、仪器与测试条件

仪器条件见表 2，元素和质量数登记见表 3。在氦气碰撞模式下测定，可以消除可能的多原子离子干扰，重复测定 3 次。测定时选取的同位素为 ²⁰⁸Pb、⁷⁵As、¹¹⁴Cd、²⁰²Hg 和 ⁶³Cu，其中 ²⁰⁸Pb、²⁰²Hg 以 ²⁰⁹Bi 作为内标，⁶³Cu、⁷⁵As 以 ⁷²Ge 作为内标，¹¹⁴Cd 以 ¹¹⁵In 作为内标。

表 2 仪器条件

参数	参数设定	参数	参数设定
高频功率/kW	1.20	等离子体气/（L/min）	9.0
辅助气/（L/min）	1.10	载气（雾化气）/（L/min）	0.70
炬管类型	Mini 炬管	雾化器	同心雾化器
雾化室	旋流雾室	雾化室温度/°C	5
采样深度/mm	5.0	采样锥/截取锥	铜锥/镍锥
碰撞气	He	碰撞气流速/（mL/min）	6
池电压/V	-21	能量过滤器电压/V	7.0

表 3 元素和质量数登记

元素	质量	类型	内标校正
As	75	定量	⁷² Ge

Cu	63	定量	⁷² Ge
Cd	111	定量	¹¹⁵ In
Pb	208	定量	²⁰⁹ Bi
Hg	202	定量	²⁰⁹ Bi
Ge	72	内标	/
In	115	内标	/
Bi	209	内标	/

6、方法学考察

6.1 专属性

取稀释剂、空白溶液及限度浓度的标准溶液分别进样分析，测定结果见表 4，稀释剂及空白溶液中 5 个待测元素质核比 m/z 位置响应值均较低，均小于限度浓度响应值的 10%。

表 4 专属性试验结果

元素	响应值/KCPS		
	空白溶液	稀释剂	限度浓度的标准溶液
Pb	0.31	0.26	4.3
As	0.33	0.27	5.1
Cd	0.13	0.09	2.8
Hg	0.05	0.03	1.73
Cu	0.89	0.56	19.2

6.2 线性考察

取配制好的系列浓度标准溶液进样测定，以相应的浓度为横坐标，以测得的相应信号作为纵坐标，用最小二乘法进行线性回归，得到各元素的标准曲线和相关系数，结果见表 5。

表 5 各元素的线性关系

元素	线性方程	r	线性范围/ (ng/mL)
Pb	$y=15.998x+30.987$	0.999 6	0~20
As	$y=0.400 1x+0.912$	0.999 6	0~20
Cd	$y=0.320 1x+0.060 6$	0.999 7	0~10
Hg	$y=0.121 2x+0.001 4$	0.999 8	0~5
Cu	$y=5.230 4x+47$	0.999 5	0~200

6.3 检测限和定量限测定

取空白样品连续进样 11 次,检测限按照 $LOD=3.3 \delta /S$ 计算,定量限按照 $LOD=10 \delta /S$ 计算 (δ : 测定空白值的标准偏差; S : 标准曲线的斜率)。得 Pb、Cu、As、Cd、Hg 的检测限为 0.02 mg/kg、0.02 mg/kg、0.002 mg/kg、0.001 mg/kg 和 0.05 mg/kg, 定量限为 0.07 mg/kg、0.07 mg/kg、0.006 mg/kg、0.003 mg/kg 和 0.17 mg/kg。

6.4 精密度测定

取 3 种不同浓度的山楂样品,每种浓度分别制备至少 3 份供试品溶液进行测定,用至少 9 份样品的测定结果进行评价,计算每个元素的 RSD, 考察其重复性。结果测得 Pb、As、Cd、Cu、Hg 各元素重复性 RSD 分别为 1.3%、1.6%、1.7%、2.1%、1.6%。由不同日期、不同分析人员进行日间精密度测定,得 Pb、As、Cd、Cu、Hg 各元素的 RSD 值分别为 2.2%、1.3%、1.9%、2.3%、2.1%, 满足验证要求。精密度试验结果见表 6。

表 6 精密度试验结果

元素	浓度/ (ng/mL)	RSD/%	
		日内	日间
Pb	1	1.3	2.2
	5		
	20		
As	1	1.6	1.3
	5		
	20		
Cd	0.5	1.7	1.9
	5.0		

	10.0		
Cu	10		
	50	2.1	2.3
	200		
	0.2		
Hg	1.0	1.6	2.1
	5.0		

6.5 准确度测定

取已测定的样品 9 份，精密加入高（0.3 mg/kg）、中（0.2 mg/kg）、低（0.1 mg/kg）3 个不同元素浓度的混合标准品溶液（每种浓度分别制备 3 份供试品溶液进行测定），进样测定，用实测值与供试品中含有量之差，除以加入对照品量计算回收率。计算得 Pb、As、Cd、Cu、Hg 各元素的回收率分别为 80.9%、84.3%、82.4%、82.8%和 85.6%，RSD≤3.0%，符合分析要求。见表 7。

表 7 准确度试验结果

元 素	样品浓度/ (mg/kg)	加标浓度/ (mg/kg)	测得浓度/ (mg/kg)	回收率 /%	平均回收 率/%	RSD/%
Pb	0.211	0.1	0.286	81.0	80.9	0.52
	0.211	0.2	0.366	80.5		
	0.211	0.3	0.449	81.3		
As	0.091	0.1	0.16	82.0	84.3	2.7
	0.091	0.2	0.251	86.5		
	0.091	0.3	0.331	84.3		
Cd	0.062	0.1	0.141	85.0	82.4	3.0
	0.062	0.2	0.216	80.0		
	0.062	0.3	0.303	82.3		
Cu	3.25	0.1	2.24	80.0	82.8	3.1
	3.25	0.2	2.33	85.0		
	3.25	0.3	2.41	83.3		
Hg	0	0.1	0.085	85.0	85.6	0.59
	0	0.2	0.172	86.0		

0	0.3	0.257	85.7
---	-----	-------	------

6.6 样品测定

取样品 10 份，精密称定固体样品 0.5 g，各 3 份，制备供试品溶液，进样测定，记录仪器信号强度，采用标准曲线计算样品中各元素含量，结果见表 8。

表 8 样品测定结果

样品	元素含量/（mg/kg）				
	Pb	As	Cd	Cu	Hg
YP1	0.211	0.092	0.062	3.25	—
YP2	0.201	0.091	0.051	1.97	0.033
YP3	0.213	0.061	0.061	1.36	—
YP4	0.156	0.102	0.053	2.45	—
YP5	0.185	0.055	0.019	2.67	0.016
YP6	0.178	0.019	0.036	2.56	—
YP7	0.236	0.056	0.017	2.76	0.023
YP8	0.212	0.077	0.036	2.35	0.037
YP9	0.213	0.064	0.065	2.53	—
YP10	0.135	0.047	0.051	2.56	0.033

注：“—”表示为未检出

10 批山楂样品测定结果准确度高，重复性好，结果表明，该方法可用于山楂中 Pb、As、Cd、Hg、Cu 5 种重金属的检测。

四、重大意见分歧的处理依据和结果

暂无。

五、其他应予说明的事项

建议《晋南地产山楂中铅、镉、砷、汞、铜的测定 电感耦合等离子体质谱法》作为推荐性标准发布实施。首先，随着生活水平的提高和食品工业的升级，安全性指标越来越受到消费者的

关注与重视，制定晋南地产山楂中铅、镉、砷、汞、铜的测定方法建立十分必要。

通过项目的实施，不仅可以为晋南地产山楂质量控制提供依据，还可以保障市场的公平竞争和消费者的权益及人民的身体健康，同时，还推动现行晋南地产山楂标准与时俱进，与国际接轨，促进产业升级和技术创新，服务于大健康产业。

《晋南地产山楂中铅、镉、砷、汞、铜的测定 电感耦合等离子体质谱法》标准起草小组

2024 年 3 月 10 日

参考文献

- [1] GB 5009.12-2023 食品安全国家标准 食品中铅的测定.
- [2] GB 5009.15-2023 食品安全国家标准 食品中镉的测定.
- [3] GB 5009.11-2014 食品安全国家标准 食品中总砷及无机砷的测定.
- [4] GB 5009.17-2021 食品安全国家标准 食品中总汞及有机汞的测定.
- [5] GB 5009.13-2017 食品安全国家标准 食品中铜的测定.
- [6] GB 5009.268-2016 食品安全国家标准 食品中多元素的测定.
- [7] 《中华人民共和国药典》一部，2020 版.