

# 原子吸收法测定烘干与硫熏金银花中的重金属含量

杜向红<sup>1</sup>, 杜云锋<sup>1</sup>, 刘伟<sup>2\*</sup>, 崔永霞<sup>2</sup>

(1. 河南省人民医院, 郑州 450008; 2. 河南中医学院, 郑州 450008)

**[摘要]** 目的: 本文考察烘干与硫熏两种加工方法金银花中重金属含量之间的差别。方法: 收集不同产地的新鲜金银花, 分别运用烘干与硫熏两种加工方法对其进行加工处理, 并以原子吸收光谱法测定各样品中的铅、镉、砷、汞、铜 5 种重金属的含量。结果: 分别测定 10 批不同产地烘干与硫熏金银花中铅、镉、砷、汞、铜的含量, 并计算加样回收率, 其平均加样回收率在 96.65% ~ 98.97%。结论: 烘干和硫熏两种加工方法中测定的铅、镉、砷、汞、铜的含量均未超出限量范围。且经过对比发现经过硫熏以后的金银花中 Pb 的含量明显降低, As 的含量略有升高, 而 Hg 的含量明显升高, Cu, Cd 的含量基本保持不变。

**[关键词]** 金银花; 重金属; 原子吸收光谱

**[中图分类号]** R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2014)03-0063-04

**[doi]** 10.11653/syfy2014030063

## Determination of Heavy Metals in Sulphur Fumigated and Drying *Lonicera japonica* from Different Areas by AAS

DU Xiang-hong<sup>1</sup>, DU Yun-feng<sup>1</sup>, LIU Wei<sup>2\*</sup>, CUI Yong-xia<sup>2</sup>

(1. The People's Hospital of Henan Province, Zhengzhou 450008, China;

2. Henan College of Traditional Chinese Medicine, Zhengzhou 450008, China)

**[Abstract]** **Objective:** To investigate the content of heavy metals in Sulphur fumigated and Drying *Lonicera japonica* Thunb. **Method:** The sample is prepared via microwave digestion, the processing using the method of sulphur fumigated and drying, using atomic absorption spectroscopy to determine the content of Pb, Cd, As, Hg, Cu in sulphur fumigated and drying *L. japonica*. **Result:** The content of heavy metal in 10 batches of sulphur fumigated and drying *Lonicera japonica* from different areas were determined. The recovery rate was between 96.65% and 98.97%. **Conclusion:** The content of Pb, Cd, As, Hg and Cu in all samples were within the limitation, the content of Pb in the sample to be low after sulphur fumigated, the content of Hg elevates, the content of Hg elevates obviously, Cu and Cd maintains invariable basically.

**[Key words]** *Lonicera japonica* Thunb.; heavy metal; atomic absorption spectroscopy

金银花为忍冬科植物忍冬的干燥花蕾或带初开的花<sup>[1]</sup>。其味甘、性寒, 为临床常用中药, 具有广谱抗菌、解热抗炎、利胆保肝等作用。金银花经过硫磺

熏蒸<sup>[2]</sup>加工方法处理后, 能够达到干燥药材防腐防虫的目的。由于硫熏过程中重金属对中药材的污染进而影响中药材的质量<sup>[3-5]</sup>, 2005 年版《中国药典》起不再收载硫磺熏蒸方法, 但它作为一种传统的中药材防腐、防虫、杀虫的方法仍被广泛用于中药材和食品加工贮藏。本文将新鲜金银花通过硫磺熏蒸后, 研究金银花中重金属含量的变化及是否在《中国药典》规定的重金属限量标准内并和烘干加工法进行比较, 收集了 10 批不同产地硫熏与烘干金银花, 测定其铅、镉、砷、汞、铜的含量, 为硫熏与烘干金银花药材重金属含量控制提供参考依据。

**[收稿日期]** 20120212(007)

**[基金项目]** 河南省教育厅自然科学研究计划项目 (2009A360010)

**[第一作者]** 杜向红, 主任药师, 从事中药研究, Tel: 0371-65580506, E-mail: missdxianghong@163.com

**[通讯作者]** \* 刘伟, 教授, 本科, 从事中药质量标准 and 仪器分析方法的研究 Tel: 0371-65575838, E-mail: hnliuwei2088@sina.com

## 1 材料

AAAnalyst 800 型原子吸收光谱仪(美国 Perkin Elmer 公司);Mars-5 型微波消解系统(美国 CEM 公司);METTLER AE240 型电子分析天平(德国梅特勒公司);Milli-Q 型超纯水发生器(美国密理博公司);铅、镉、铜空心阴极灯,砷、汞无极放电灯;1 000  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的铅(Pb)、镉(Cd)、砷(As)、汞(Hg)、铜(Cu)标准液(国家有色金属及电子材料分析测试中心,批号分别为 GSB04-1742-2004, GSB04-1721-2004, GSB04-1714-2004, GSB04-1729-2004, GSB04-1725-2004);氢氧化钠、硝酸(优级纯)、30% 过氧化氢(分析纯);硼氢化钠(光谱纯);硝酸镍、氯化钡、硝酸镁、磷酸二氢铵。

试验所用金银花样品均由河南中医学院药学院董诚明教授鉴定为忍冬科植物忍冬 *Lonicera japonica* Thunb.。

## 2 方法与结果

### 2.1 铅、镉、砷、汞、铜样品溶液制备

**2.1.1 铅、镉、砷、铜样品溶液制备** 将采收或购买回的金银花分别用硫熏和烘干两种不同加工方法进行处理,硫熏工艺为 1% 硫磺用量,硫熏 1 次,每次 60 min,抽风 1 h;烘干方法为“四段升温法”,初时温度一般 35  $^{\circ}\text{C}$  左右,烘 2 h 后,温度升至 40  $^{\circ}\text{C}$ ,鲜花排出水汽,经 5 ~ 10 h 后室内保持 45 ~ 50  $^{\circ}\text{C}$ ,待烘 10 h 后鲜花水分大部分排出,再把温度升至 55  $^{\circ}\text{C}$ ,使花迅速干燥。精密称取硫熏和烘干过的金银花粉末 0.3 g(40 目筛),置于消解罐中,加入 6 mL 硝酸和 1 mL 30% 过氧化氢,封盖后放入微波消解仪中消解,同时做 2 份空白。选择 3 步梯度升温方式消解,5 min 内由室温升至 120  $^{\circ}\text{C}$ ,保持 1 min;3 min 内升至 150  $^{\circ}\text{C}$ ,保持 3 min;4 min 内升至 180  $^{\circ}\text{C}$ ,保持 25 min,然后逐渐冷却到室温,取出消解罐,冷却后转移至烧杯中,在电热板上赶酸至近干,用超纯水溶解并定容至 50 mL,摇匀,作为铅、镉、砷、铜试样溶液。

**2.1.2 汞样品溶液制备** 精密称取硫熏和烘干过的金银花粉末 0.3 g(40 目筛),置于消解罐中,加入 6 mL 硝酸和 1 mL 30% 过氧化氢,封盖后放入微波消解仪中消解,同时做 2 份空白。按 2.1.1 项下微波消解程序消解样品,取出消解罐,冷却后转移至 50 mL 量瓶中,用超纯水洗涤消解罐,合并洗涤液至量瓶中,定容至刻度,摇匀,作为汞样品溶液。

### 2.2 对照品溶液的制备

**2.2.1 铅、砷、镉对照品溶液的配制** 精密量取

Pb, As, Cd 标准液(1 000  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )0.1 mL 分别置于 100 mL 量瓶中,用 0.5%  $\text{HNO}_3$  溶液稀释至刻度。精密量取上述 Pb, As 溶液 5 mL、Cd 溶液 1 mL 分别置于 100 mL 量瓶中,用 0.5%  $\text{HNO}_3$  溶液稀释至刻度,得 50  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  Pb, As 对照品液和 10  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  Cd 对照溶液。

**2.2.2 汞对照品溶液的配制** 精密量取 Hg 标液(1 000  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )0.1 mL 于 100 mL 量瓶中,用 0.5%  $\text{HNO}_3$  溶液稀释至刻度,分别精密量取上述溶液 0.1, 0.3, 0.7, 1, 2 mL 于 100 mL 量瓶中,用 0.5%  $\text{HNO}_3$  溶液稀释至刻度,即得质量浓度分别为 1, 3, 7, 10, 20  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  的 Hg 对照品溶液。

**2.2.3 铜对照品溶液的配制** 精密量取 Cu 标准液(1 000  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )0.05 mL, 0.1, 0.3, 0.4, 0.5 mL 于 100 mL 量瓶中,用 0.5%  $\text{HNO}_3$  溶液稀释至刻度,即得浓度分别为 0.5, 1, 3, 4, 5  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的 Cu 对照品溶液。

**2.3 仪器工作参数的设定** Pb, Cd, As 采用石墨炉原子吸收法(GFAAS)测定, Hg 用冷吸收法(HGAAS)测定,所用波长 253.7 nm,狭缝宽度 0.4 nm,灯电流 120 mA,乙炔气流 1.8  $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ ,空气流量 17  $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ ,还原剂 3%  $\text{NaBH}_4$ ,载液 0.1%  $\text{NaOH}$ , 3%  $\text{HCl}$ ;Cu 用火焰原子吸收法(FAAS)测定,所用波长 324.8 nm,狭缝宽度 0.4 nm,灯电流 12 mA,乙炔气流 1.8  $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ ,空气流量 17  $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ 。具体见表 1。

**2.4 线性范围试验** 分别移取一定量的标准溶液,在给定的光谱条件下,测定吸收度,以标准溶液浓度为横坐标,吸收度为纵坐标绘制标准曲线,得回归方程。见表 2。

**2.5 精密度试验** 分别取 Pb, Cd, As, Hg, Cu 元素的标准液,按 2.3 项下的仪器条件,连续测定 5 次,以吸收度计算各 RSD 分别为 1.48%, 0.21%, 0.57%, 1.19%, 1.50%, 表明仪器精密度良好。

**2.6 重复性试验** 精密称定取同一批样品 5 份,每份 0.3 g,按 2.1 项下的方法制备供试品溶液,以各元素含量计算 RSD 分别为 2.48%, 2.21%, 2.96%, 2.74%, 2.94%。表明该方法重复性良好。

**2.7 加样回收率试验** 在已知含量的样品(取 0.15 g,精密称定)中加入一定量的 Pb, Cd, As, Hg, Cu 标准溶液,测定其回收率,试验结果见表 3。

**2.8 含量测定** 不同产地硫熏与烘干金银花中重金属含量检测结果见表 4。

表1 GFAAS 仪器工作参数表(Pb,Cd,As)

元素名称	波长/nm	狭缝/nm	灯电流/mA	干燥		灰化		原子化		基体改进剂
				温度/℃	时间/s	温度/℃	时间/s	温度/℃	时间/s	
Pb	283.3	0.7	15	130	30	850	20	1 500	5	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> + Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Cd	228.8	0.7	20	130	30	500	20	1 600	5	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> + Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
As	193.7	0.7	380	130	30	1 300	20	2 000	5	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

表2 5种重金属元素回归方程及相关系数

元素	标准液浓度	回归方程及相关系数	r	线性范围
Pb	50 μg·L <sup>-1</sup> 对照溶液,仪器自动稀释成5,10,20,30,50 μg·L <sup>-1</sup>	A = 0.003 0C - 0.005 9	0.998 8	0 ~ 50 μg·L <sup>-1</sup>
Cd	10 μg·L <sup>-1</sup> 对照溶液,仪器自动稀释成2,4,6,8,10 μg·L <sup>-1</sup>	A = 0.015 2C - 0.001 8	0.999 8	0 ~ 10 μg·L <sup>-1</sup>
As	50 μg·L <sup>-1</sup> 对照溶液,仪器自动稀释成10,20,30,40,50 μg·L <sup>-1</sup>	A = 0.003 8C + 0.002 32	0.999 6	0 ~ 50 μg·L <sup>-1</sup>
Hg	1,3,7,10,20 μg·L <sup>-1</sup> 对照品溶液	A = 0.098 72C - 0.032 06	0.999 5	0 ~ 20 μg·L <sup>-1</sup>
Cu	0.5,1,3,4,5 mg·L <sup>-1</sup> 对照品溶液	A = 0.042 86C + 0.008 6	0.999 9	0 ~ 5 mg·L <sup>-1</sup>

表3 金银花中5种重金属加样回收率试验(n=6)

元素	称样量/g	样品含量/ng	加入标样/ng	测定量/ng	回收率/%	平均回收率/%	RSD/%
Pb	0.149 7	215.72	200	408.82	96.55	97.30	1.44
	0.149 9	216.01	200	410.03	97.01		
	0.150 4	216.73	200	408.79	96.03		
	0.150 0	216.15	200	408.87	96.36		
	0.150 2	216.44	200	415.92	99.74		
	0.149 9	216.01	200	412.23	98.11		
Cd	0.149 7	6.356 2	10	16.014	96.58	97.22	1.14
	0.149 9	6.364 8	10	15.926	95.61		
	0.150 4	6.386 0	10	16.257	98.72		
	0.150 0	6.369 0	10	16.176	98.07		
	0.150 2	6.377 5	10	16.067	96.90		
	0.149 9	6.364 8	10	16.108	97.43		
As	0.149 7	37.096	40	75.480	95.96	96.65	1.00
	0.149 9	37.145	40	75.981	97.09		
	0.150 4	37.269	40	76.593	98.31		
	0.150 0	37.170	40	75.862	96.73		
	0.150 2	37.220	40	75.484	95.66		
	0.149 9	37.145	40	75.593	96.12		
Hg	0.149 7	5.323 3	5	10.222	97.97	98.97	0.96
	0.149 9	5.330 4	5	10.302	99.43		
	0.150 4	5.348 2	5	10.368	100.39		
	0.150 0	5.334 0	5	10.266	98.64		
	0.150 2	5.341 1	5	10.241	97.99		
	0.149 9	5.330 4	5	10.301	99.41		
Cu	0.149 7	1 917.7	200 0	3 839.1	96.07	97.64	1.12
	0.149 9	1 920.2	200 0	3 857.8	96.88		
	0.150 4	1 926.6	200 0	3 897.8	98.56		
	0.150 0	1 921.5	200 0	3 870.9	97.47		
	0.150 2	1 924.1	200 0	3 905.1	99.05		
	0.149 9	1 920.2	200 0	3 876.4	97.81		

表 4 不同产地金银花中 4 重金属含量测定

No.	产地	Pb/ng·g <sup>-1</sup>	Cd/ng·g <sup>-1</sup>	As/ng·g <sup>-1</sup>	Hg/ng·g <sup>-1</sup>	Cu/μg·g <sup>-1</sup>
1	封丘杜庄(烘干)	1 703	50.37	206.6	42.87	15.61
2	封丘鸭固集(烘干)	1 441	45.44	247.8	35.56	12.81
3	河南新乡(烘干)	3 116	55.25	210.0	57.62	13.45
4	河南禹州(烘干)	3 930	39.93	211.8	39.13	10.82
5	山东平邑(烘干)	3 274	46.18	154.0	66.41	14.98
6	河南郑州(烘干)	3 439	41.07	222.7	6.100	14.10
7	郑州密县(烘干)	1 618	272.7	229.6	6.577	14.64
8	封丘小石桥(烘干)	844.3	52.01	244.6	4.186	15.38
9	封丘贾庄(烘干)	1 739	131.2	235.5	49.76	19.40
10	封丘牛所村(烘干)	1 642	107.3	185.4	16.18	14.79
11	封丘杜庄(硫熏)	1 039	40.69	274.2	49.94	13.47
12	封丘鸭固集(硫熏)	846.5	36.32	274.4	23.26	13.46
13	河南新乡(硫熏)	1 789	42.46	272.4	95.87	13.78
14	河南禹州(硫熏)	2 061	61.7	262.9	48.72	13.15
15	山东平邑(硫熏)	1 357	25.97	207.8	87.38	13.94
16	河南郑州(硫熏)	2 730	41.57	271.0	44.95	16.62
17	郑州密县(硫熏)	1 054	357.9	245.5	51.38	14.87
18	封丘小石桥(硫熏)	1 081	52.65	280.8	19.76	15.72
19	封丘贾庄(硫熏)	1 450	122.19	268.4	38.48	15.23
20	封丘牛所村(硫熏)	1 046	114.02	276.6	26.19	13.68

### 3 讨论

金银花作为传统常用中药材,2010 年版药典对其重金属做了限量检查<sup>[6-8]</sup>。由于重金属来源与其土壤条件及加工方法有着密切关系,因此本试验对不同产地加工方法的金银花中重金属含量特别是硫熏后金银花中重金属含量进行全面的分析,从而保证金银花用药安全。

通过对 10 批不同产地的烘干和硫熏金银花进行重金属含量检测,并参照 2010 年版《中国药典》中的重金属元素的限量标准:铅 ≤ 5 000 ng·g<sup>-1</sup>;镉 ≤ 300 ng·g<sup>-1</sup>;砷 ≤ 2 000 ng·g<sup>-1</sup>;汞 ≤ 200 ng·g<sup>-1</sup>;铜 ≤ 20 μg·g<sup>-1</sup>。结果可知,所有烘干及硫熏金银花样品的 Pb, Cd, As, Hg, Cu 含量均在标准范围内<sup>[9]</sup>。经过硫熏以后金银花中 Pb 的含量变低, Hg 的含量明显升高, Cu, Cd 的含量基本保持不变。其中河南密县的 Cd 含量比较高,这与当地的土壤、环境有着重要的关系。这提示我们在种植药材时,应当注意当地的生态环境和土壤质量,以便控制金银花药材的重金属含量。

#### [参考文献]

[1] 中华人民共和国国家药典委员会. 中华人民共和国

药典. 一部[S]. 北京: 中国医药科技出版社, 2010:205.

[2] 杜薇, 王建科, 李光立. 硫磺炮制方法的探讨[J]. 中国医院药学杂志, 1998, 18(1):32.

[3] 常学秀, 文传浩, 王焕校. 重金属污染与人体健康[J]. 云南环境科学, 2000, 19(1):6.

[4] 李智欣, 肖韦华, 何计国. 中药材中重金属的控制及其分析方法[J]. 中药研究与信息, 2004, 6(5):10.

[5] 谭忠谋, 杨帆, 韦升坚. 五种常见中草药中有害元素铅、镉、铜的含量测定与分析[J]. 中南药学, 2011, 9(11):844.

[6] 孟君, 李险峰. 超声波提取-火焰原子吸收光谱法测定金银花中的 Fe、Cu 和 Pb[J]. 光谱实验室, 2011, 28(5):2338.

[7] 王锦芳, 王纯健. 金银花药材中重金属铅、镉含量分析[J]. 海峡药学, 2010, 22(10):72.

[8] 陈磊, 刘怡. 不同产地栀子重金属含量测定[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(23):68.

[9] 张世仙, 金茜. 屋顶花园种植的金银花、竹荪中铅和镉含量及其评价[J]. 光谱实验室, 2012, 29(3):1449.

[责任编辑 顾雪竹]