

松属植物重金属的含量测定

张海珠,周萍*,史志婷,刘熙,刘光明
(大理学院药学院,云南大理 671000)

[摘要] 目的:测定松属植物及土壤中重金属含量。方法:采用湿法消解,原子荧光光度法测定云南 3 种松属植物及其土壤中 Pd, Cd, Hg, As 的含量。结果:标准曲线相关系数 $r > 0.999$, 回收率 93.2% ~ 103.6%, RSD < 3.3%。部分松属植物 Pd, Cd, Hg 的含量高于限量标准, As 的含量在限量范围内, 所检测的土壤样品中 4 种元素没有超标现象。结论:方法简单、快速、灵敏, 为松属植物中重金属元素的测定提供了一种可靠方法。

[关键词] 松属植物; 土壤; 原子荧光分光光度法; 重金属

[中图分类号] R284.1 [文献标识码] A [文章编号] 1005-9903(2013)24-0063-03

[doi] 10.11653/syfy2013240063

[网络出版地址] <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20131011.1434.001.html>

[网络出版时间] 2013-10-11 14:34

Heavy Metals Determination of Pinus Plants

ZHANG Hai-zhu, ZHOU Ping*, SHI Zhi-ting, LIU Xi, LIU Guang-ming
(Pharmacy School, Dali University, Dali 671000, China)

[Abstract] **Objective:** To determine the heavy metal elements in Pinus plants and the soil. **Method:** The content of Pd, Cd, Hg, As in three Pinus plants and the soil was determined by atomic fluorescence photometry. **Result:** The correlative coefficients of the standard curves surpassed 0.999, with the recovery at 93.2% -103.6%, while the RSD was below 3.3%. The content of Pd, Cd and Hg was higher than the limited standard levels, the content As and the four heavy metal elements in soil were lower than the limited standard levels. **Conclusion:** The method is quick, simple with high sensitivity. It is a reliable method for the determination of the heavy metal elements in Pinus plants.

[Key words] Pinus plants; soil; atomic fluorescence photometry; heavy metal

松属植物全世界约 80 多种, 广布于北半球, 北至北极圈, 南达北非、中美、马来西亚等地区, 我国有 22 种, 10 个变种。云南产松树主要有马尾松 *Pinus massonianna* Lamb, 云南松 *P. yunnanensis* Fr., 思茅松 *P. szemaensis* Cheng et Lau 等^[1]。松属植物中松塔、松针、松仁、松子壳含有多种化学成分, 历代均入药用^[2-6]。随着对中药的认识不断发展, 重金属的含量问题是困扰中药发展和确保中药安全、有效、可

靠的首要问题之一。本文用原子荧光光度法测定 3 种松属植物的不同部位中铅、镉、砷、汞的含量, 为松属植物药材的重金属控制提供参考, 为保证临床用药的安全性提供依据。

1 材料

EH20A 型电热板(北京莱伯泰科仪器有限公司), AFS-3100 型双道原子荧光分光光度计(北京科创海光仪器公司)。

汞、砷、镉、铅标准储备液(1.000 mg·L⁻¹, 国家环境保护总局标准样品研究所, 批号分别为 GSB-07-1274-2000, GSB-07-1275-2000, GSB-07-1276-2000, GSB-07-1258-2000)。其他试剂均为分析纯, 实验室用水为去离子水。

样品采集时间为 2010 年 10 月 - 2011 年 1 月, 松

[收稿日期] 20130312(014)

[基金项目] 国家自然科学基金项目(81260632)

[第一作者] 张海珠, 硕士学位, 讲师, 从事天然药物品质评价研究, Tel:0872-2257417, E-mail:hzningjing@163.com

[通讯作者] *周萍, 硕士学位, 教授, 从事药物代谢研究, Tel:0872-2257417, E-mail:zhouping725@126.com

属植物样品经大理学院药学院生药学教研室周浓教授鉴定为松科松属植物马尾松 *P. massonianna* Lamb, 云南松 *P. yunnanensis* Fr., 思茅松 *P. szemaoensis* Cheng et Lau。松属植物及土壤晾干, 粉碎(土壤不需粉碎), 过 60 目筛, 储存于密封袋中备用。

2 方法与结果

2.1 样品重金属元素预处理(湿法消解) 分别称取样品 0.5 g, 精密称定, 置 300 mL 烧杯中, 加入混酸(硝酸-高氯酸 4:1)15 mL, 盖上表面皿, 铅元素在 230 °C 电热板上消解, 镉元素在 200 °C 电热板上消解, 汞、砷元素在 140 °C 电热板上消解, 黄烟冒尽, 溶液清亮, 加去离子水, 直至白烟冒尽。同时制备空白溶液。

2.2 样品溶液的转移 铅元素、镉元素、汞元素和砷元素的转移方法参照文献[7]。

2.3 仪器条件 原子化器高度: 铅、镉、汞、砷均为 8 mm; 光电倍增管负高压: 铅 240 V, 镉 280 V, 汞 200 V, 砷 230 V; 灯电流: 铅 40 mA; 镉 45 mA, 汞 15 mA, 砷 45 mA, 载气流量: 铅 500 mL·min⁻¹, 镉 450 mL·min⁻¹, 汞 400 mL·min⁻¹, 砷 400 mL·min⁻¹; 屏蔽气流量: 铅为 1 000 mL·min⁻¹, 镉、汞、砷均为 800 mL·min⁻¹。

2.4 标准曲线的绘制 标准系列浓度的配制: 分别精密量取铅、镉、汞、砷标准储备液(铅: 0.0, 2.0, 4.0, 10.0, 20.0 μg·L⁻¹, 镉: 0.0, 0.2, 0.4, 0.8, 1.2 μg·L⁻¹, 汞: 0.0, 0.2, 0.4, 0.8, 1.2 μg·L⁻¹, 砷: 0.0, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0 μg·L⁻¹)于 50 mL 比色管中, 按 2.2 所述方法加入相应试剂, 以荧光强度(Y)为纵坐标, 浓度(X)为横坐标, 得线性回归方程^[8]。结果见表 1。

表 1 标准曲线线性回归方程

元素	标准曲线回归方程	相关系数 /r	线性范围 /μg·L ⁻¹
Pd	Y = 3.307 9X - 9.900	0.999 8	0 ~ 400
Cd	Y = 312.512X + 15.171	0.999 6	0 ~ 24
Hg	Y = 49.022X - 13.992	0.999 5	0 ~ 24
As	Y = 16.994X - 3.508	0.999 9	0 ~ 100

2.5 方法学考察

2.5.1 精密度试验 取 2.4 项中所配制的铅、镉、汞、砷标准溶液各一份, 分别按 2.3 项实验条件下连续测定 6 次, 计算荧光强度的 RSD。结果铅、镉、汞、砷荧光强度的 RSD 分别为 2.8%、3.1%、3.2%、1.6%, 表明仪器精密度良好。

2.5.2 检出限试验 取标准溶液和空白溶液交替

测定 11 次, 结果空白液的铅、镉、汞、砷的最低检出限分别为 1.650 0, 0.115 3, 0.040 9, 0.276 0 μg·L⁻¹。以 0.5 g 计样品的铅、镉、汞、砷的最低检出限分别为 0.099 0, 0.006 0, 0.002 3, 0.014 1 μg·g⁻¹。

2.5.3 重复性试验 取松枝样品(云南松)0.5 g, 精密称定, 按样品的处理方法平行制备供试品溶液 6 份, 按 2.3 项实验条件下测定。结果铅、镉、汞、砷含量的 RSD 分别为 2.1%、3.1%、1.8%、1.7%。

2.5.4 稳定性试验 取松枝样品(云南松)0.5 g, 精密称定, 按样品的处理方法制备供试品溶液, 按 2.3 项实验条件下每隔 30 min 测定。结果在 180 min 内, 铅、镉、汞、砷的 RSD 分别为 2.3%、1.6%、2.2%、1.2%, 表明样品在 180 min 内稳定性良好。

2.5.5 加样回收率试验 分别取松枝样品(云南松)0.25 g, 精密称定, 加入铅、镉、汞、砷标准溶液, 按样品处理方法制备供试品溶液 6 份, 在 2.3 项实验条件下测定, 计算加样回收率。结果见表 2。

表 2 云南松中 4 种重金属加样回收率试验(n=6)

元素	本底 /μg·L ⁻¹	标准加入量 /μg·L ⁻¹	测得量 /μg·L ⁻¹	回收率 /%	RSD /%
Hg	1.680 2	1.600 0	3.304 1	101.5	2.8
	1.653 4	1.600 0	3.197 3	96.5	
	1.773 5	1.600 0	3.298 4	95.3	
	1.567 1	1.600 0	3.099 8	95.8	
	1.645 8	1.600 0	3.165 9	95.0	
	1.549 4	1.600 0	3.155 7	100.4	
As	0.859 5	0.800 0	1.673 2	101.7	3.2
	1.031 4	0.800 0	1.792 1	95.1	
	0.628 3	0.800 0	1.387 6	94.9	
	0.697 1	0.800 0	1.442 8	93.2	
	0.877 7	0.800 0	1.632 0	94.3	
	0.658 9	0.800 0	1.448 4	98.7	
Cd	4.398 9	4.000 0	8.542 1	103.6	3.0
	3.864 0	4.000 0	7.859 4	99.9	
	4.417 8	4.000 0	8.497 1	102.0	
	4.084 7	4.000 0	8.064 4	99.5	
	3.394 4	4.000 0	7.210 1	95.4	
	4.077 0	4.000 0	8.184 7	102.7	
Pd	22.083 8	22.000 0	43.687 4	98.2	2.9
	21.192 1	22.000 0	42.598 2	97.3	
	22.588 5	22.000 0	45.226 4	102.9	
	20.383 1	22.000 0	41.569 0	96.3	
	21.482 6	22.000 0	42.558 6	95.8	
	24.627 1	22.000 0	47.001 0	101.7	

2.6 样品含量测定 土壤及松属植物按 2.1、2.2 项处理, 所得供试品溶液在 2.3 项实验条件下测定荧光强度, 计算重金属含量, 每种来源的样品均采集

9个批次,取平均值,结果见表3。

表3 松属植物及其土壤中重金属含量($n=9$) $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

来源	样品	Hg	As	Pd	Cd
马尾松 (大理古城)	松枝	0.109 1	0.058 6	1.350 6	0.062 1
	松针	0.297 9 ¹⁾	0.119 7	2.146 1	0.061 3
	松树皮	0.084 1	0.068 9	2.146 5	0.070 7
	松塔	0.106 6	0.364 2	2.882 7	0.073 1
	土壤	0.413 3	6.999 4	5.878 4	0.037 4
云南松 (大理将军洞)	松枝	0.163 4	0.082 2	2.203 3	0.404 1 ¹⁾
	松针	0.157 6	1.017 1	2.905 0	0.214 2
	松树皮	0.251 2 ¹⁾	0.307 0	5.364 4 ¹⁾	0.544 2 ¹⁾
	松塔	0.170 1	0.396 1	2.994 9	0.347 0 ¹⁾
	土壤	0.343 2	9.657 2	1.394 7	0.102 3
思茅松 (大理感通寺)	松枝	0.067	0.068 4	-	0.081 8
	松针	0.033 4	0.099 8	-	0.060 2
	松树皮	0.088 1	0.136 3	0.356 8	0.044 8
	松塔	0.042 1	0.035 0	0.267 4	0.031 6
	土壤	0.446 3	12.773 0	2.401 3	0.064 6

注:1)表示含量超标。

表4 松属植物各部位重金属富集系数($n=9$) $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

来源	样品	Hg	As	Pd	Cd
马尾松 (大理古城)	松枝	0.264 0	0.008 4	0.229 8	1.661 5
	松针	0.720 8	0.017 1	0.365 1	1.638 0
	松树皮	0.203 4	0.009 8	0.365 2	1.890 9
	松塔	0.258 0	0.052 0	0.490 4	1.955 6
	平均	0.361 5	0.021 8	0.362 6	1.786 5
云南松 (大理将军洞)	松枝	0.4762	0.0085	1.5798	3.9492
	松针	0.459 2	0.105 3	2.082 9	2.093 5
	松树皮	0.732 0	0.031 8	3.846 3	5.317 9
	松塔	0.495 6	0.041 0	2.147 3	3.390 6
	平均	0.540 7	0.046 7	2.414 1	3.687 8
思茅松 (大理感通寺)	松枝	0.150 1	0.005 4	-	1.266 3
	松针	0.074 8	0.007 8	-	0.931 9
	松树皮	0.197 4	0.010 7	0.148 6	0.692 7
	松塔	0.094 3	0.002 7	0.111 4	0.489 6
	平均	0.129 2	0.006 6	0.130 0	0.845 1

注:金属富集系数=重金属在植物体中的量/重金属在其植物所生长的土壤中量。

3 讨论

根据《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》对中药材重金属含量限值规定及《土壤环境质量标准》(GB15618-1995) II类对土壤重金属含量限值规定^[10-11]。发现3种松属植物中只有思茅松不同部位及土壤的4种重金属含量均未超标,说明大理感通寺附近环境污染少,可以选择感通寺附近的松属植物做为药材来源。

由表4可知,对于Cd,Pd,As,Hg4种重金属的富集系数大小均为云南松>马尾松>思茅松($P <$

0.05),说明不同的松属植物对于重金属的富集具有一定的规律。在所检测的3种松属植物的松枝、松针、松皮、松塔不同部位的重金属富集系数时,发现Cd的富集系数均大于Pd,As,Hg的富集系数,说明3种松属植物对Cd有明显的富集作用,还可能与Cd在土壤表层有更大的移动性、更容易被植物吸收有关^[12],而Cd元素存于体内,有可能产生皮肤黏膜刺激作用、肾炎、肾脏损害、致突变、致癌等作用。因此要严格控制松属植物种植基地附近Cd元素的污染问题,从各个方面提高中药材的质量,保障临床用药的安全性。

不同的松属植物其富集能力有显著差异($P < 0.05$),同一个松属植物的不同部位的富集能力也有显著差异($P < 0.05$),表明不同重金属元素在松属植物体内的移动能力是不同的。重金属含量与土壤、灌溉水质量、环境等密切相关,通过测定不同松属植物中重金属元素的含量,不但可以确定松属植物的质量,还可以确定采样地区的环境污染状况,另外,对于松属植物的种植环境与质量的关系还有待进一步的研究,以便更好地开发松属植物资源。

[参考文献]

[1] 张洪魁. 中国中药资源志要[M]. 北京: 科学出版社, 1994:145.

[2] 潘焯,刘亚群,陈顺伟,等. 马尾松松针提取物的抗氧化能力研究[J]. 浙江林业科技, 2009, 29(1): 44.

[3] 郑光耀,王成章,谢衡,等. 马尾松树皮提取物抗脑缺血和抗脑肿瘤作用的研究[J]. 林产化学与工业, 2007, 10(27): 21.

[4] 何斌,熊子仙. 云南松松针水提液降血脂作用的实验研究[J]. 云南师范大学学报, 1998, 18(3): 79.

[5] 周萍,杨颖,张海珠,等. 原子荧光光度法测定花生壳中重金属含量[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(8): 4768.

[6] 张海,邓水来,徐亚苏,等. 景东县3种野生草药中重金属含量的测定[J]. 大理学院学报, 2010, 9(12): 10.

[7] 中华人民共和国对外贸易经济合作部. 药用植物及制剂进出口绿色行业标注[S]. 北京: 中国标准出版社, 2001.

[8] 国家环境保护局,国家技术监督局. 中华人民共和国国家土壤环境质量标准(GB15618-1995)[S]. 1995-01-01.

[9] 周振民. 土壤重金属污染作物体内分布特征和富集能力研究[J]. 华北水利水电学院学报, 2010, 31(4): 1.

[责任编辑 顾雪竹]