

石墨炉原子吸收分光光度法测定瓜蒌皮中铅和镉的含量

王超群, 朱玉, 王晓华*

(安徽省医学科学研究院, 合肥 230061)

[摘要] 目的:建立了瓜蒌皮中铅(Pb)和镉(Cd)的含量测定方法,并测定了5个产地瓜蒌皮中Pb和Cd的含量。方法:采用微波消解法消解样品,用石墨炉原子吸收分光光度法测定了样品中Pb和Cd的含量。结果:Pb在0.0~80.0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 线性关系良好($r=0.999\ 1$),平均回收率为94.2% ($n=5$, RSD 1.4%), Cd在0.0~10.0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 线性关系良好($r=0.999\ 2$),平均回收率为94.0% ($n=5$, RSD 1.9%)。瓜蒌皮的Pb和Cd的含量分别为0.814,0.057 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (安徽),0.919,0.114 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (浙江),0.989,0.120 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (河北),0.745,0.042 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (山东),1.244,0.089 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (江苏)。结论:该药材均检出一定量的Pb和Cd,但含量较低,符合中国《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》规定($\text{Pb}\leq 5.0\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, $\text{Cd}\leq 0.3\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)。该方法快速,干扰小,精密度高,结果可靠。

[关键词] 原子吸收分光光度法; 瓜蒌皮; 铅; 镉; 含量测定

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2013)14-0158-03

[doi] 10.11653/syjf2013140158

Content Determination of Plumbm and Cadmium in Pericarpium Trichosanthis by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

WANG Chao-qun, ZHU Yu, WANG Xiao-hua*

(Anhui Academy of Medical Sciences, Hefei 230061, China)

[Abstract] **Objective:** To establish a method for determination of plumbm (Pb) and cadmium (Cd) in *pericarpium trichosanthis*, and the content of plumbm (Pb) and cadmium (Cd) in *pericarpium trichosanthis* from 5 different origins were determined. **Method:** Microwave digestion was used to digest the samples and graphite furnace atomic absorption spectrometry was adopted for the content determination of Pb and Cd in samples. **Result:** The calibration curves were linear in the range of 0.0-80.0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ for plumbum ($r=0.999\ 1$); the average recovery was 94.2% ($n=5$, RSD 1.4%). The calibration curves were linear in the range of 0.0-10.0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ for cadmium ($r=0.999\ 2$); the average recovery was 94.0% ($n=5$, RSD 1.9%). The content of Pb and Cd was 0.814 and 0.057 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Anhui), 0.919 and 0.114 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Zhejiang), 0.989 and 0.120 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Hebei), 0.745 and 0.042 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Shandong), 1.244 and 0.089 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Jiangsu). **Conclusion:** Harmful heavy metals have been detected in *pericarpium trichosanthis*, which is in line with the limitation stated in the Green Trade Standard for Medicinal Plant and Preparations ($\text{Pb}\leq 5.0\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, $\text{Cd}\leq 0.3\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). This method is simple, accurate and suitable for the determination of heavy metals in *pericarpium trichosanthis*.

[Key words] atomic absorption spectrometry; *pericarpium trichosanthis*; plumbm; cadmium; determination

在中药材重金属污染中,以铅(Pb),镉(Cd)污染情况尤为突出。Pb在人体内易蓄积中毒,当含量

达12 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上时,可出现功能障碍性和脑病,直接损伤人和动物的甲状腺功能,降低甲状腺摄取碘

[收稿日期] 20120912(014)

[第一作者] 王超群,助理研究员,从事中药质量分析方法研究, Tel: 0551-62828461, E-mail: 50780339@qq.com

[通讯作者] * 王晓华,研究员,硕士生导师,从事天然药物及分析方法的研究, Tel: 0551-62823664, E-mail: 1210wxh@sina.com

及血浆蛋白结合碘的能力,降低垂体激素的分泌及肾上腺皮质质的功能,还可损伤生殖细胞并降低性功能。Cd 对人体的毒性与铅相似,抑制人体的免疫系统,导致肿瘤和衰老^[1]。中药材中有害重金属的检测和控制,已成为当前的研究热点之一^[2]。

瓜蒌皮来源于葫芦科植物栝楼或双边栝楼的干燥成熟果皮,具有清热化痰、利气宽胸等功效,用于治疗痰热咳嗽,胸闷胁痛等病症^[3]。瓜蒌皮中的化学成分主要含有精氨酸、亮氨酸、谷氨酸、天冬氨酸等 17 种氨基酸和钾、钠、钙、镁、铜、锌、铁、锰等无机元素及多糖、少量的挥发油、饱和脂肪醇等^[4]。文献报道瓜蒌皮的研究大部分是氨基酸、多糖、有机酸等有效成分研究^[5-7]及其微量元素的研究^[8-9]。但是有关于瓜蒌皮 Pb 和 Cd 等有害成分分析的报道不多。在相关参考文献^[10-12]的基础上,笔者建立了石墨炉原子吸收分光光度法测定瓜蒌皮药材中 Pb 和 Cd 的含量的方法,并测定了 5 个产地瓜蒌皮中 Pb 和 Cd 的含量。

1 材料

AA6300C 型石墨炉原子吸收光谱仪(日本岛津公司),GFA-EX7i 型石墨炉原子化器,ASC-6100 型自动进样器,AH-6300CF 型空心阴极灯,DX-208 型抽水泵,MARS 5 微波消解系统(CEM 公司),

BP210S 型 1/万电子天平(德国),XFB-500 型粉碎机。

Pb 和 Cd 标准溶液为 $1\ 000\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (国家标准物质研究中心),瓜蒌皮样品来源见表 1,并经安徽中医学院俞年军教授鉴定,均为葫芦科植物栝楼 *Trichosanthes kirilowii* Maxim 的干燥成熟果皮, HNO_3 (优级纯),去离子水。

表 1 瓜蒌皮样品详细资料

No.	产地	购买地
1	安徽	合肥长江大药房
2	浙江	亳州药材市场
3	河北	省立药房连锁有限公司宏康药房
4	江苏	亳州药材市场
5	山东	合肥北京同仁堂连锁药房

2 方法与结果

2.1 原子吸收光谱仪的工作条件 光源用铅空心阴极灯,波长为 283.3 nm,灯电流为 10 mA,狭缝 0.7 mm,氘灯扣背景,进样体积 $10\ \mu\text{L}$ 。光源用镉空心阴极灯,波长为 228.8 nm,灯电流为 7 mA,狭缝 0.7 mm,氘灯扣背景,进样体积 $10\ \mu\text{L}$ 。

2.2 石墨炉升温程序 石墨炉升温程序见表 2。

表 2 石墨炉升温程序

步骤	Pb			Cd			采样
	温度/°C	时间/s	氩气流量/MPa	温度/°C	时间/s	氩气流量/MPa	
1	150	20	0.35	150	20	0.35	off
2	250	10	0.35	250	10	0.35	off
3	500	10	0.35	500	10	0.35	off
4	800	10	0.35	500	10	0.35	off
5	800	10	0.35	500	3	0.35	off
6	2 400	3	0.35	2 200	2	0.35	on
7	2 500	2	0.35	2 400	2	0.35	off

2.3 样品溶液的制备 取本品 0.5 g(过三号筛),精密称定,置耐压耐高温微波消解罐(聚四氟乙烯消解罐)中,加硝酸 5 mL,浸泡过夜,盖好内盖,旋紧外套,置微波消解炉内进行消解。消解完全后,冷却消解液低于 $60\ ^\circ\text{C}$,取出消解罐,放冷,将消解液转入 50 mL 量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,即得。同法同时制备试剂空白溶液。

2.4 标准曲线制备

2.4.1 铅 精密量取 1 mL Pb 标准溶液($1\ 000\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)至 100 mL 量瓶中,加 2% HNO_3 稀释至刻度,再精密取 1 mL 上述稀释液至 100 mL 量瓶中,加 2%

HNO_3 稀释至刻度,作为 Cd 标准储备液,分别吸取 0.0,0.5,2.0,4.0,6.0,8.0 mL 铅标准储备液至 10 mL 量瓶中,加 2% HNO_3 稀释至刻度。按 2.1,2.2 项下方法利用石墨炉进行测定,测定吸光度,以吸光度为纵坐标,浓度为横坐标,回归方程为 $A = 0.011C + 0.061$ ($r = 0.999\ 1$),线性范围为 $0 \sim 80.0\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2.4.2 镉 精密量取 1 mL Cd 标准溶液($1\ 000\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)至 100 mL 量瓶中,加 2% HNO_3 稀释至刻度,再精密取 1 mL 上述稀释液至 100 mL 量瓶中,加 2% HNO_3 稀释至刻度,作为 Cd 标准储备液,分别吸取 0.0,0.5,1.0,1.5,2.5,3.5,5.0 mL Cd 标准储备液至 50 mL 量瓶中,加 2% HNO_3 稀释至刻度。按

2.1, 2.2 项下方法利用石墨炉进行测定,测定吸光度,以吸光度为纵坐标,浓度为横坐标,回归方程为 $A = 0.0823C + 0.036$ ($r = 0.9992$),线性范围为 $0 \sim 10.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.5 方法检出限的考察 对同法同时制备试剂的空白溶液连续测定 11 次,求出空白溶液的吸收值的标准偏差 (S);根据 IUPAC 中光谱学的检出限即为 3 倍标准偏差 ($3S$)除以标准曲线斜率。见表 3。

表 3 铅和镉的检出限

元素	空白溶液标准偏差	标准曲线斜率	检出限/ $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$
Pb	0.00021	0.011	5.7
Cd	0.00013	0.0823	0.47

2.6 精密度试验 取 Pb 标准溶液 ($40.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) 在相同设定条件下,重复测定 5 次结果,计算 RSD,结果 RSD 2.58%。取 Cd 标准溶液 ($3.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) 在相同设定条件下,重复测定 5 次,计算 RSD,结果 RSD 3.25%。表明仪器精密度良好。

2.7 回收率试验 精密称取已知 Pb, Cd 含量的瓜蒌皮样品约 0.5 g 5 份,分别加入一定量的 Pb, Cd 标准溶液,按照 2.3 项下方法消化处理,按照 2.1 和 2.2 项下的仪器工作条件,分别测定待测溶液中 Pb, Cd 的吸光度,计算回收率。结果 Pb 的平均回收率为 94.2%, RSD 1.4%, Cd 的平均回收率为 94.0%, RSD 1.9%。见表 4。

表 4 Pb, Cd 加样回收率试验结果 ($n = 5$)

元素	称样量 /g	样品含量 / μg	加入量 / μg	测得量 / μg	回收率 /%	平均回收率 /%	RSD /%
Pb	0.5023	0.4089	0.4000	0.7925	95.9	94.2	1.4
	0.5128	0.4174	0.4000	0.7929	93.9		
	0.5007	0.4076	0.4000	0.7775	92.5		
	0.5086	0.4140	0.4000	0.7885	93.6		
	0.5002	0.4072	0.4000	0.7871	95.0		
Cd	0.5023	0.0286	0.0200	0.0471	92.5	94.0	1.9
	0.5128	0.0292	0.0200	0.0484	96.0		
	0.5007	0.0286	0.0200	0.0471	92.5		
	0.5086	0.0290	0.0200	0.0481	95.5		
	0.5002	0.0286	0.0200	0.0473	93.5		

2.8 样品测定 取不同产地的瓜蒌皮药材粉碎,过三号筛。分别称取粉末约 0.5 g 样品各 2 份,精密称定,用 2.3 项下方法消化处理按照 2.1 和 2.2 项下的仪器工作条件,分别测定样品溶液中 Pb, Cd 的吸光度,计算含量。结果见表 5。

表 5 不同产地瓜蒌皮药材的 Pb, Cd 的含量 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

No.	Pb	Cd
1	0.814	0.057
2	0.919	0.114
3	0.989	0.12
4	0.745	0.042
5	1.244	0.089

3 讨论

本实验采用微波消解法处理瓜蒌皮药材时,样品及溶剂的用量少,消解时间短;采用石墨炉原子吸收光谱法测定样品,灵敏度高,准确度高,选择性好,方法简便,分析速度快。

中国《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》规定^[13],进出口的药用植物及制剂中重金属铅 (Pb) 和镉 (Cd) 的限量为 $\text{Pb} \leq 5.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $\text{Cd} \leq 0.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。瓜蒌皮的 Pb 和 Cd 的含量分别为 $0.814, 0.057 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (安徽), $0.919, 0.114 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (浙江), $0.989, 0.120 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (河北), $0.745, 0.042 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (山东), $1.244, 0.089 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (江苏),远低于规定要求,研究结果为瓜蒌皮及其制剂的药用和出口提供了科学依据。

[参考文献]

- [1] 王冬,关宏峰,刘晓秋. 中药中重金属和残留农药去除方法研究进展[J]. 沈阳药科大学学报, 2009, 26(2):152.
- [2] 黄卫平,金锋,谭玉凤.“浙八味”药材中重金属铅、镉、铜含量分析[J]. 广东微量元素科学, 2008, 15(2):52.
- [3] 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, 2010:105.
- [4] 滕勇荣,张永清. 瓜蒌化学成分研究进展[J]. 山东中医药大学学报, 2011, 35(1):85.
- [5] 洪燕龙,杜守颖,杨刚. 等. 瓜蒌皮药材及其注射液中总氨基酸的含量测定方法研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2004, 10(3):10.
- [6] 王国凯,刘劲松,王刚. 不同产地瓜蒌皮多糖的含量测定[J]. 安徽中医学院学报, 2008, 27(2):48.
- [7] 巢志茂,刘静明,王伏华,等. 五种瓜蒌皮挥发性有机酸的分析[J]. 中国中药杂志, 1992, 17(11):673.
- [8] 巢志茂,刘静明. 瓜蒌皮微量元素的分析[J]. 微量元素, 1992(1):42.
- [9] 郭庆梅,周凤琴,张照荣. 山东道地药材瓜蒌中无机元素及农药残留量的检测[J]. 国外医药:植物药分册, 2008, 23(4):167.
- [10] 王永来,熊明玲,陈红军. 原子吸收分光光度法测定骨碎补药材中的重金属[J]. 中国药业, 2011, 20(13):19.
- [11] 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, 11(23):68.
- [12] 李奇豫,张贵君,李素丽. 桂蚕沙的氨基酸组分和金属元素及有害元素分析[J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(4):139.
- [13] 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准[S]. W M2-2001. 2001, 7:1.

[责任编辑 顾雪竹]