

巯基棉富集-原子吸收法测定不同 中药材中镉和铅

冯绍平^{1,2}, 黄兆龙^{1,2}, 李自静^{1,2}, 刘卫^{1,2}, 肖锐敏^{1,2}, 姜艳^{1,2}

(1. 红河学院 理学院, 云南 蒙自 661199; 2. 云南省高校天然药物与化学生物学重点实验室, 云南 蒙自 661199)

摘要:以云三七、云木香、重楼、茯苓、黄连为研究对象,通过巯基棉分离富集后,用火焰原子吸收法测定了样品中镉和铅的含量,对镉、铅的富集条件及洗脱条件进行了研究。结果表明:2种元素测定的相对标准偏差为0.34%~2.86%,回收率在96.32%~103.70%之间。该方法可用于测定中药材中镉和铅的含量。

关键词:巯基棉;中药材;镉;铅

中图分类号:O 657.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0009(2014)13-0162-04

近年来,中药材已经逐步走向了世界各国市场,备受世界各国人民的青睐^[1-2]。但是随着农业生态环境的不断恶化,中药材中重金属污染问题日益严重,重金属含量超标不仅影响中药材的质量,还对人们的健康造成很大威胁。因此,找到一种快速、准确测定中药材中重金属含量的方法具有重要的现实意义^[3]。

目前,重金属含量的检测方法主要有原子吸收光谱、原子发射光谱法、原子荧光光度法、电感耦合等离子体-质谱等。原子吸收光谱法因精确度高、选择性较好、成本低廉而被广泛应用于测定样品中的金属元素含量^[4-7]。因食品、药品中镉、铅的含量甚微,用火焰原子吸收光谱法测定时一般要预先进行分离富集^[8-9]。现通过巯基棉分离富集后,用火焰原子吸收方法测定了5种不同中药材中镉、铅元素的含量,该方法快速准确,以期为建立国家检测标准和质量控制奠定基础,确保中药材的用药安全。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试中药材购买于当地市场的原生药。

供试试剂: Cd、Pb 元素标准储备液由国家有色金属

及电子材料分析测试中心提供。试验所用硝酸、高氯酸均为优级纯,其余化学试剂均为分析纯。巯基棉的制备参照文献^[10],制备好的巯基棉置于棕色瓶中保存备用。

供试仪器: SpectrAA-220 原子吸收光谱仪(美国 Varian 公司), Cd、Pb 空心阴极灯(北京有色金属研究总院生产), 电子天平(F2004 型, 上海精科仪器厂), 超纯水机(UPT-I-20T 型, 上海优普公司生产), 电热鼓风干燥箱等。

1.2 试验方法

1.2.1 巯基棉柱的制备 取一支内径为12 mm,长25 cm的玻璃管,将玻璃管一端拉细并在下端连接一段橡胶管,橡胶管处用一个止水夹控制液体的流速。将0.2 g制备好的巯基棉均匀装入玻璃管中,然后用超纯水洗至流出液 pH 为6~7,备用。

1.2.2 Cd、Pb 元素含量的测定 取制备好的巯基棉0.2 g并置于巯基棉柱中,用去离子水将巯基棉柱润湿并用干净的玻璃棒将巯基棉压实,然后用超纯水洗至流出液 pH 为6~7。取含一定量的 Cd、Pb 标准混合溶液(或样品溶液)100 mL(pH 调节为6~7),以4 mL/min 的流速通过巯基棉柱后,用1.0 mol/L 盐酸5.0 mL 分2次洗脱巯基棉上吸附的 Cd、Pb,洗脱液置于5 mL 带刻度的离心管中。按表1设定的 SpectrAA-220 型原子吸收光谱仪工作条件测定洗脱液中 Cd、Pb 元素的含量。

表1 火焰原子吸收光谱仪工作条件

Table 1 Working conditions of FAAS					
测定元素 Element	波长 Wavelength /nm	灯电流 Lamp current /mA	乙炔流量 Acetylene flow /L·min ⁻¹	空气流量 Air flow /L·min ⁻¹	狭缝 Slit width /nm
Cd	228.8	4.0	2.00	13.50	0.5
Pb	217.0	5.0	2.00	13.50	0.2

第一作者简介:冯绍平(1984-),男,云南大理人,硕士,助教,现主要从事样品中痕量重金属分析等研究工作。E-mail: shaopingfeng@126.com.

责任作者:刘卫(1962-),女,云南个旧人,硕士,教授,现主要从事金属元素分离分析方法等研究工作。E-mail: liuwei4728@163.com.

基金项目:国家公益性行业科研专项资助项目(200810998);云南省应用基础研究计划资助项目(2013FZ121)。

收稿日期:2014-03-13

1.2.3 样品的处理 将购买的中药材样品用去离子水洗涤 3~5 次,晾干,置于 80℃烘箱中干燥 6~8 h,粉碎并过 40 目筛,置于干燥器内备用。称取 5 g(精确到 0.001 g)样品于 100 mL 烧杯中,加 20 mL 硝酸-高氯酸(9:1)混合酸,加盖浸泡过夜。次日放入少许玻璃珠,并将样品置于电炉上加热消化,若样品消解不完全时,待放冷后再加入 10 mL 硝酸-高氯酸(9:1)混合酸进行消解,如此重复多次直至消化液呈无色透明或略带黄色。将消化液转移至 50 mL 容量瓶中,用 1% HNO₃ 定容备用。

1.2.4 标准曲线 Cd、Pb 元素标准储备液浓度为 1 000 μg/mL,标准系列溶液以标准储备液稀释而得,并以 1% HNO₃ 定容。测定标准系列溶液(表 2)的吸光度,以吸光度为纵坐标,浓度为横坐标,绘制标准工作曲线,得到线性回归方程。

表 2 标准溶液的浓度

Table 2 Concentrations of standard solutions

元素	浓度
Element	Concentration/mg · L ⁻¹
Cd	0 0.500 1.000 1.500 2.000 2.500
Pb	0 1.000 2.000 3.000 4.000 5.000

1.2.5 上柱溶液 pH 值对巯基棉吸附 Cd、Pb 的影响 配制多份含一定量 Cd(50 μg/L)、Pb(100 μg/L)的标准混合溶液 100 mL 并调节 pH 为 3~9,将混合溶液参照 1.2.2 的试验方法进行富集、洗脱、测定,计算 Cd、Pb 元素的回收率。

1.2.6 上柱溶液流速对巯基棉吸附 Cd、Pb 的影响 配制多份含一定量 Cd(50 μg/L)、Pb(100 μg/L)的标准混合溶液 100 mL,并将 pH 值调节至 6~7,将溶液以 2~20 mL/min 的流速通过巯基棉柱,按照 1.2.2 试验方法洗脱后,计算 Cd、Pb 元素的回收率。

1.2.7 洗脱液及浓度的选择 上柱溶液按 1.2.2 试验方法富集后,分别考察了不同浓度盐酸、硝酸(表 1)作为洗脱液时 Cd、Pb 的回收效果。

2 结果与分析

2.1 标准曲线

由表 3 可以看出,Cd、Pb 元素标准曲线的相关系数均高于 0.9960,说明该条件下仪器性能稳定,线性范围好。

表 3 标准曲线的线性方程、线性范围及相关系数

Table 3 Linear regression on equation, linearity range, correlation coefficients of the working curves

元素	线性方程	线性范围	相关系数
Element	Equation	Linear ranges/mg · L ⁻¹	Coefficient
Cd	$A=0.1389C+0.0104$	0~2.5	0.9960
Pb	$A=0.0358C+0.0089$	0~5	0.9965

2.2 上柱溶液 pH 值对巯基棉吸附 Cd、Pb 的影响

从图 1 可以看出,当 pH 为 6~7 时,巯基棉对 Cd、Pb 有很强的富集作用,能从溶液中定量地回收 Cd、Pb,后续试验中均控制上柱液的 pH 在 6~7 之间。

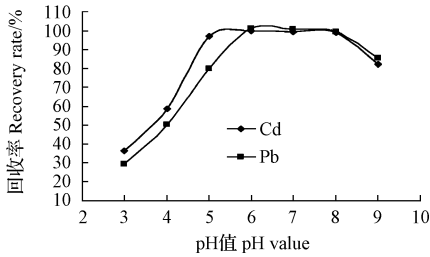


图 1 上柱溶液 pH 值对 Cd、Pb 回收率的影响

Fig. 1 Effect of different pH value on the recovery rate of Cd and Pb

2.3 上柱溶液的流速对巯基棉吸附 Cd、Pb 的影响

从图 2 可以看出,上柱溶液流速在 2~8 mL/min 时 Cd、Pb 可被定量回收,回收率均大于 99%,综合分析,试验选择流速为 4 mL/min。

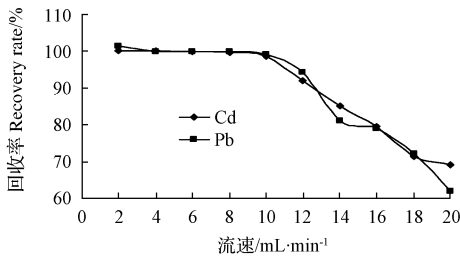


图 2 上柱溶液的流速对 Cd、Pb 回收率的影响

Fig. 2 Effect of different flow rate on the recovery of Cd and Pb

2.4 不同洗脱液及洗脱液浓度对洗脱效率的影响

从表 4 可以看出,一定浓度的盐酸、硝酸都可用作有效的洗脱液,然而硝酸在火焰中易产生有害的氮氧化物。

表 4 不同洗脱液及洗脱液浓度对洗脱效率的影响

Table 4 Effect of different eluent's concentration on elution efficiency

洗脱液	洗脱液浓度	Cd 回收率	Pb 回收率
Eluent	Concentration of eluent/mol · L ⁻¹	Cd recovery/%	Pb recovery/%
HCl	0.2	98.67	95.81
	0.4	99.38	98.76
	0.6	99.14	99.01
	0.8	101.23	99.25
	1.0	99.86	100.19
	2.0	100.02	99.67
	5.0	99.87	102.34
HNO ₃	0.2	93.48	95.79
	0.4	97.92	98.67
	0.6	99.04	103.14
	0.8	99.91	101.08
	1.0	100.27	99.69
	2.0	98.99	99.17
	5.0	99.56	98.23

合物^[11]。所以该试验选用盐酸作为洗脱液。当盐酸浓度大于 0.6 mol/L 时, Cd、Pb 的回收率均大于 99.00%。考虑到盐酸浓度较大时对仪器有腐蚀, 所以该试验选用浓度为 0.6 mol/L 的盐酸作为洗脱液。

2.5 巯基棉用量的选择

在一定的条件下, 巯基棉对样品溶液中重金属元素的吸附富集的容量较大。该试验用 0.1~0.5 g 巯基棉进行了 Cd、Pb 的吸附试验。结果表明, 当巯基棉的用量大于 0.2 g, 回收率均在 98.00% 以上。所以该试验选择巯基棉的用量为 0.2 g。

2.6 精密度试验

从表 5 可以看出, 2 种元素测定的相对标准偏差为 0.34%~2.86%, 表明测定结果具有比较好的精密度。

表 6 回收率试验 ($n=6$)

Table 6 Test for recovery of Cd and Pb ($n=6$)

样品 Sample	Cd				Pb			
	原含量 Found 1/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	加入量 Add/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	测得量 Found 2/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	回收率 Recovery/%	原含量 Found 1/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	加入量 Add/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	测得量 Found 2/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	回收率 Recovery/%
云三七	0.1467	0.1	0.2487	100.81	1.1173	1.0	2.1303	100.61
<i>Parax notoginseng</i>		0.5	0.6405	99.04		3.0	4.1201	100.07
云木香	0.1326	0.1	0.2409	103.57	1.1324	1.0	2.0868	97.86
<i>Aucklandia lappa</i> Decne.		0.5	0.6286	99.37		3.0	4.1504	100.44
重楼	0.1045	0.1	0.1989	97.26	1.0171	1.0	2.0053	99.42
<i>Rhizoma paridis</i>		0.5	0.6079	100.56		3.0	4.0159	99.97
茯苓	0.1219	0.1	0.2301	103.70	1.1168	1.0	2.0388	96.32
<i>Poria cocks</i>		0.5	0.6140	98.73		3.0	4.1209	100.10
黄连	0.0965	0.1	0.2033	103.46	1.2399	1.0	2.2118	98.75
<i>Rhizoma coptis</i>		0.5	0.6127	102.72		3.0	4.1836	98.67

3 结论

将不同的中药材样品经 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ (9:1) 混合酸常压湿法消化完全后, 采用巯基棉-火焰原子吸收光谱法测定了其中 Cd、Pb 元素的含量, 研究并确定了镉、铅的富集条件及洗脱条件。结果表明, 当 pH 为 6~7, 上柱溶液流速在 2~8 mL/min 时, Cd、Pb 可被定量回收巯基棉。采用该法测定 2 种元素的相对标准偏差为 0.34%~2.86%, 加标回收率在 96.32%~103.70%, 所得试验结果准确可靠, 可以作为测定中药材中 Cd、Pb 元素含量的方法。

参考文献

- [1] 梁淑轩, 孙汉文. 石墨炉原子吸收光谱法分析药用植物中微量营养元素的含量[J]. 光谱学与光谱分析, 2002, 22(5): 847-849.
- [2] 华海清, 宋起, 李益生, 等. 现代养生保健中药辞典[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2002: 6-9.
- [3] 李泽鸿, 张璐, 刘文涛, 等. 虎皮兰中 4 种重金属元素的含量测定[J]. 北方园艺, 2010(1): 153-154.

表 5 测定结果与精密度 ($n=6$)

Table 5 Determination results and relative standard deviation ($n=6$)

样品 Sample	测定值 Determination value/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$		RSD/%	
	Cd	Pb	Cd	Pb
云三七 <i>Parax notoginseng</i>	0.1508	1.1249	1.26	2.01
云木香 <i>Aucklandia lappa</i> Decne.	0.1465	1.2005	0.34	2.86
重楼 <i>Rhizoma paridis</i>	0.0974	0.8904	0.93	1.35
茯苓 <i>Poria cocks</i>	0.1190	1.1976	1.05	0.58
黄连 <i>Rhizoma coptis</i>	0.1003	1.3058	0.97	1.72

2.7 加标回收试验

表 6 结果表明, 加标回收率在 96.32%~103.70%, 说明用巯基棉富集-原子吸收光谱法测定样品中的 Cd、Pb 元素含量的方法准确可靠。

- [4] Fabiana A L, Danielle G, Adriana P O, et al. Development of a method to determine Ni and Cd in biodiesel by graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. Fuel, 2011, 90(1): 142-146.

- [5] 魏行, 沈敏, 王金玲, 等. 石墨炉原子吸收光谱法测定转基因棉籽中的铅镉铜铬[J]. 分析科学学报, 2009, 25(2): 201-204.

- [6] 魏益华, 张金艳, 涂田华, 等. 微波消解样品-电感耦合等离子体质谱法测定青菜中砷、镉、铬和铅[J]. 理化检验: 化学分册, 2011, 47(11): 1320-1322.

- [7] Efferth T, Kaina B. Toxicities by herbal medicines with emphasis to traditional Chinese medicine[J]. Current Drug Metabolism, 2011, 12(10): 989-996.

- [8] 刘兴友, 刁有祥. 食品理化检验学[M]. 北京: 农业大学出版社, 1995, 73-74.

- [9] 张珩, 郭汝芳, 薛龙建. 巯基棉富集分离-火焰原子吸收法测定镉[J]. 湖南化工, 2000, 30(2): 41-42.

- [10] 陈朝阳. 巯基棉分离富集测定水中痕量镉[J]. 微量元素与健康研究, 2004, 21(6): 51-52.

- [11] 魏巍, 屈凌波, 李建军, 等. 巯基棉分离富集-火焰原子吸收法测定中药材中的铅[J]. 光谱学与光谱分析, 2003, 23(1): 84-86.

梨园间作牧草根际微生物类群和酶活性的变化

张蕊¹, 智健飞², 刘全兰¹

(1. 青岛科技大学 化工学院, 山东 青岛 266042; 2. 河北省农林科学院 农业资源环境研究所, 河北 石家庄 050051)

摘要:为评价间作牧草对果园土壤质量的影响,对河北省晋州市马于镇梨园间作牧草根际土壤的 pH、微生物群落数量、酶活性及各因素间的相关性进行了研究。结果表明:间作牧草根际土壤 pH、真菌数、放线菌数和脲酶活性有垂直分布特征;二月兰增加土壤 pH、放线菌数和过氧化物酶活性(0~20 cm 土样),降低脲酶活性;早熟禾降低 pH,增加真菌数(0~20 cm)和脲酶活性;黑麦草降低过氧化物酶活性(0~20 cm)和增加脲酶活性(21~40 cm);pH 与土壤深度、过氧化物酶活性与放线菌量和 pH、放线菌量与 pH 等显著正相关,放线菌量与土壤深度、脲酶活性与土壤深度和 pH 等显著负相关,放线菌量与间作牧草显著相关。因此,该梨园中二月兰与早熟禾共同间种于 2 行梨树间将可能获得更好的土壤质量。

关键词:梨园间作牧草;根际;土壤微生物群落;土壤酶活性

中图分类号:S 661.2 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0009(2014)13-0165-07

土壤是陆地植物和微生物的主要栖息地,为其繁衍生长提供大量营养源,为其物质循环和能量流动提供载体。土壤微生物的主要种类有细菌、放线菌、真菌和藻类等;它们与土壤和植被两因素存在紧密联系,常被用

作土壤健康的灵敏性指标^[1]。土壤酶主要来自土壤微生物活动、植物根系分泌物和植物残体以及土壤动物区系分解,是土壤代谢的动力,可作为评价土壤肥力、土壤质量和微生物活性的重要指标^[2]。过氧化物酶是土壤中的氧化还原酶类,其酶促反应产物是氧气和水;其活性可以表征土壤腐殖质化强度大小和有机质转化速度^[2-3]。土壤脲酶是线性酰胺的 C-N 键(非肽)的水解酶,其酶促反应产物是氨、二氧化碳和水;其活性与土壤的微生物含量、有机物质含量、全氮和速效氮含量呈正相关,其活性高低在一定程度上反映土壤供氮水平状况^[2-3]。根际是围绕于植物活根的土壤微域,是土壤-植

第一作者简介:张蕊(1987-),女,硕士研究生,现主要从事植物分子生态学等研究工作。E-mail:zhangrui20@aliyun.com.

责任作者:刘全兰(1974-),女,副教授,现主要从事小麦族植物分子生态学和牧草青贮菌与青贮添加技术等研究工作。E-mail:li-quanlan@yahoo.com.

基金项目:公益性行业(农业)科研专项资助项目(201103005)。

收稿日期:2014-03-19

Determination of Cadmium and Lead in Different Chinese Herbal Medicine by Separating and Enriching With Sulfhydryl Cotton-Flame Atomic Absorption Spectrometry

FENG Shao-ping^{1,2}, HUANG Zhao-long^{1,2}, LI Zi-jing^{1,2}, LIU Wei^{1,2}, XIAO Rui-min^{1,2}, JIANG Yan^{1,2}

(1. School of Science, Honghe University, Mengzi, Yunnan 661199; 2. Key Laboratory of Natural Pharmaceutical and Chemical Biology of Yunnan Province, Mengzi, Yunnan 661199)

Abstract: Taking *Panax notoginseng*, *Aucklandia lappa* Decne., *Rhizoma paridis*, *Poria cocks* and *Rhizoma coptis* as materials, content of cadmium(Cd) and lead(Pb) in 5 different Chinese herbal medicine after separating and enriching with sulfhydryl cotton by flame atomic absorption spectrometry (FAAS) were determined, the enriching and eluting conditions were studied. The results showed that the precision relative standard deviations were between 0.34% and 2.86% for determining of Cd and Pb by this method, and the spike recoveries range from 96.32% to 103.70%. The results indicated that the method was reasonable well for determining content of Cd and Pb in Chinese herbal medicine.

Key words: sulfhydryl cotton; Chinese herbal medicine; cadmium; lead