

原子吸收光谱法测定不同产地白术中的重金属含量

吕良忠¹, 沈国芳² (1. 浙江省人民医院, 杭州 310014; 2. 杭州市药品检验所, 杭州 310017)

摘要:目的 考察白术药材的重金属含量情况。方法 收集 12 个不同产地的白术样品, 以原子吸收光谱法测定样品中的铅、镉、铜、砷和汞的含量。结果 所有样品的铅、铜、砷、汞的含量均未超出限量范围, 但有 4 个产地的镉含量超出限量。结论 4 个产地白术药材的重金属镉含量有超标存在, 应引起高度重视。

关键词: 白术; 重金属; 原子吸收光谱

中图分类号: R917.102; R93

文献标识码: B

文章编号: 1007-7693(2008)02-0143-03

Determination of Heavy Metals in *Atractylodes Macrocephala* Koidz From Different Area by Atomic Absorption Spectroscopy

LV Liang-zhong¹, SHEN Guo-fang² (1. *Zhejiang Provincial People's Hospital, Hangzhou 310014, China*; 2. *Hangzhou Municipal Institute for Drug Control, Hangzhou 310017, China*)

ABSTRACT: OBJECTIVE To investigate the content of heavy metals in *Atractylodes Macrocephala* Koidz. (AMK). **METHODS** Using atomic absorption spectroscopy to determine the content of Pb, Cd, Cu, As and Hg in AMK samples collected from 12 different

作者简介: 吕良忠, 男, 副主任药师

Tel: (0571) 85893122

E-mail: lvliangzhong@126.com

ent areas. **RESULTS** The content of Pb, Cu, As and Hg in all of 12 samples were within the limitation, but the content of Cd in 4 samples exceeded criterion. **CONCLUSION** The content of Cd in 4 samples exceeded criterion, and the situation must be paid enough attention.

KEY WORDS: *Atractylodes Macrocephala* Koidz; Heavy metal; Atomic absorption spectroscopy

白术 (*Atractylodes Macrocephala* Koidz.) 是浙江著名道地药材“浙八味”之一, 具有健脾益气, 燥湿利水的功效^[1], 临床使用广泛, 有“北参南术”之称, 全国各地广为栽培。随着对中药认识的不断发展, 对白术药材的重金属含量进行研究非常必要, 但尚未见报道。笔者收集了 12 个不同产地的白术药材, 以原子吸收光谱法测定铅、镉、铜、砷、汞的含量, 为白术药材的重金属控制提供参考依据。

1 实验材料

1.1 仪器与试剂

SensAA 原子吸收仪 (澳大利亚 GBC 公司); AG254 电子天平 (METTLER TOLEDO); DFY-200 粉碎机 (浙江温岭市大德中药机械有限公司); $1\ 000\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的铅 (Pb)、镉 (Cd)、铜 (Cu)、砷 (As)、汞 (Hg) 标准液 (国家标准物质研究中心, 批号分别为 GBW08619, GBW08612, GBW08615, GBW08611, GBW08617); 灌木枝叶标准物质 (GBW07602); 杨树叶标准物质 (GBW07604); 硝酸 (优级纯, 国药集团化学试剂有限公司, 批号: F20060427); 高氯酸 (优级纯, 上海金鹿化工有限公司, 批号: 20060204); 其他试剂为分析纯。

1.2 药材

本研究共收集了浙江临安、浙江文成、浙江淳安、浙江东阳、浙江嵊县、浙江新昌、浙江磐安、安徽亳州、四川雅安、福建永安、河北安国、江西修水十二个产地的白术样品, 均经杭州市药品检验所郭怡飏主任中药师鉴定为菊科植物白术 (*Atractylodes Macrocephala* Koidz.) 的干燥根茎。

2 实验方法与结果

2.1 铅、镉、铜样品溶液的制备^[2]

精密称取过 5 号筛的白术粉末 2 g, 置于 150 mL 锥形瓶中, 加入硝酸-高氯酸 (4:1) 混合液 20 mL, 瓶口加一小漏斗, 浸泡过夜。取浸泡过夜的样品溶液置电炉上, 调解温度使溶液呈微沸状, 消化 2.5 h, 溶液澄清后, 升高温度, 继续加热至冒浓烟, 待白烟散尽, 消解液呈无色透明或略带黄色, 升高温度至溶液浓缩至 2~3 mL, 放冷, 滤纸过滤转入 25 mL 量瓶中, 用 2% 硝酸洗涤容器, 洗液合并于量瓶, 并稀释至刻度, 作为样品供试液。随行空白 1 份。

2.2 砷样品溶液的制备

精密吸取上述样品溶液 10 mL, 置 25 mL 量瓶中, 加 25% 碘化钾溶液 (临用前新配) 1 mL, 摇匀, 加 10% 抗坏血酸溶液 (临用前新配) 1 mL, 摇匀, 用盐酸溶液 (20→100) 稀释至刻度, 摇匀, 密塞, 置 80℃ 水浴中加热 3 min, 取出, 放冷即得。

2.3 汞样品溶液的制备

精密称取过 5 号筛的白术粉末 2 g, 置于 150 mL 锥形瓶中, 加入硝酸-高氯酸 (4:1) 混合液 20 mL, 瓶口加一小漏斗, 浸泡过夜。取浸泡过夜的样品溶液置电炉上, 调解温度使溶

液呈微沸状, 消化 2.5 h, 溶液澄清后, 升高温度, 继续加热至冒浓烟, 待白烟散尽, 消解液呈无色透明或略带黄色, 升高温度至溶液浓缩至 2~3 mL, 放冷, 加入 4% 硫酸溶液约 15 mL, 5% 高锰酸钾溶液 1 mL, 摇匀, 滴加 5% 盐酸羟胺溶液至紫红色恰消失, 转入 50 mL 量瓶中, 用 4% 硫酸溶液洗涤容器, 洗涤液合并于量瓶, 并稀释至刻度。随行空白 1 份。

2.3 对照品溶液的制备

2.3.1 铅对照品溶液的配制 精密量取 Pb 标准液 ($1\ 000\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) 250 μL 于 25 mL 量瓶, 加去离子水适量, 加入 HNO_3 1 mL, 加去离子水至刻度。精密量取上述溶液 500 μL 于 50 mL 量瓶中, 加去离子水适量, 加入 HNO_3 1 mL, 加去离子水至刻度, 得 $100\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Pb 对照品液。

2.3.2 镉对照品溶液的配制 精密量取 Cd 标准液 ($1\ 000\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) 250 μL 于 50 mL 量瓶, 加去离子水适量, 加入 HNO_3 2 mL, 加去离子水至刻度。精密量取上述溶液 100 μL 于 50 mL 量瓶中, 加去离子水适量, 加入 HNO_3 1 mL, 加去离子水至刻度, 得 $10\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Cd 对照品液。

2.3.3 铜对照品溶液的配制 精密量取 Cu 标准液 ($1\ 000\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) 50, 150, 250 μL 于 50 mL 量瓶, 加去离子水适量, 分别加入 HNO_3 2 mL, 加去离子水至刻度。即得浓度分别为 $1\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, $3\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, $5\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的对照品溶液。

2.3.4 砷对照品溶液的配制 精密量取 As 标准液 ($1\ 000\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) 250 μL 于 100 mL 量瓶, 加去离子水适量, 加入 HNO_3 2 mL, 加去离子水至刻度, 摇匀。分别精密量取 100, 200, 300 μL 上述溶液于 25 mL 量瓶, 加去离子水适量 (约 10 mL), 加 25% 碘化钾溶液 (临用前新配) 1 mL, 摇匀, 加 10% 抗坏血酸溶液 (临用前新配) 1 mL, 摇匀, 用盐酸溶液 (20→100) 稀释至刻度, 摇匀, 密塞, 置 80℃ 水浴中加热 3 min, 取出, 放冷, 即得浓度分别为 10, 20, 30 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的对照品溶液。

2.3.5 汞对照品溶液的配制 精密量取 Hg 标准液 ($1\ 000\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) 250 μL 于 100 mL 量瓶, 加去离子水适量, 加入 HNO_3 2 mL, 加去离子水至刻度, 摇匀。分别精密量取 100, 200, 300 μL 上述溶液于 50 mL 量瓶, 加 4% 硫酸溶液适量 (约 15 mL), 5% 高锰酸钾溶液 1 mL, 摇匀, 滴加 5% 盐酸羟胺溶液至紫红色消失, 4% 硫酸定容至刻度, 即得浓度分别为 10, 20, 30 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的对照品溶液。

2.4 仪器工作参数的设定

按不同金属离子设定仪器的工作参数, 具体见表 1。

2.5 精密度试验

取上述各对照品溶液测定含量, 连续测量 6 次, 计算 RSD, 分别为: Pb: 2.8%; As: 1.3%; Cu: 1.3%; Cd: 2.2%; Hg: 3.1%。

2.6 准确度试验

表 1 仪器工作参数表

Tab 1 Working parameters of instrument

仪器参数	Pb	Cd	Cu	As	Hg
系统类型	石墨炉	石墨炉	火焰	氢化物-火焰	氢化物冷原子吸收
波长 /nm	283.3	228.8	324.7	193.7	253.7
狭缝宽度 /nm	0.50	0.60	0.50	0.80	0.50
测量模式	峰高	峰高	峰高	峰高	峰面积

Pb, As, Cu以灌木枝叶标准物质 (GBW07602)同法消化, 表 2 各元素浓度拟合方程结果

Tab 2 Fitting equations of elements' concentration

元素	进样条件	回归方程	相关系数 r
Pb	100 μg•L ⁻¹ 对照品溶液,仪器自动稀释成 10,30,50 μg•L ⁻¹	Conc = Abs/(0.023 1 - 0.011 6 × Abs)	0.998 8
Cd	10 μg•L ⁻¹ 对照品溶液,仪器自动稀释成 1,3,5 μg•L ⁻¹	Conc = Abs/(0.265 2 - 0.106 5 × Abs)	0.999 2
Cu	以去离子水为空白,分别吸取 1,3,5 μg•mL ⁻¹ 对照品液测量	Conc = Abs/(0.097 7 - 0.008 8 × Abs)	1.000 0
As	以去离子水为空白,分别吸取 10,20,30 μg•L ⁻¹ 对照品溶液测量	Conc = Abs/(0.029 0 - 0.038 6 × Abs)	0.996 0
Hg	以去离子水为空白,分别吸取 10,20,30 μg•L ⁻¹ 对照品溶液测量	Conc = Abs/(0.023 5 - 0.005 0 × Abs)	0.995 6

2.8 结果

各产地白术样品的重金属含量检测结果见表 3。

表 3 各产地白术重金属含量测定结果 (mg•kg⁻¹)

Tab 3 Determining results of heavy metals in AMK from different areas (mg•kg⁻¹)

产 地	Pb	Cd	Cu	As	Hg
浙江临安	0.56	0.37 ¹⁾	11.63	0.16	0.03
浙江文成	2.95	0.21	11.92	0.19	0.05
浙江淳安	0.43	0.21	14.76	0.08	0.06
浙江东阳	1.05	0.24	11.98	0.05	0.03
浙江嵊县	0.18	0.13	13.30	0.07	-
浙江新昌	0.53	0.38 ¹⁾	8.46	0.08	0.03
浙江磐安	0.45	0.23	11.27	0.04	-
安徽亳州	0.26	0.04	11.39	0.19	0.05
四川雅安	0.28	0.46 ¹⁾	11.49	0.13	0.05
福建永安	2.85	0.51 ¹⁾	10.31	0.02	0.12
河北安国	0.45	0.26	12.33	0.13	0.20
江西修水	0.57	0.27	14.18	0.08	0.02

注:“-”表示未检出;¹⁾表示参照《药用植物及制剂进出口行业绿色标准》超出限量,各元素的限量标准为 Pb≤5 mg•kg⁻¹, Cd≤0.3 mg•kg⁻¹, Cu≤20 mg•kg⁻¹, As≤2 mg•kg⁻¹, Hg≤0.2 mg•kg⁻¹

Note:“-” was not detected,¹⁾ exceeded criterion according to Green Trade Standards of Importing & Exporting Medicinal Plants & Preparations, the limitation of every element is Pb≤5 mg•kg⁻¹, Cd≤0.3 mg•kg⁻¹, Cu≤20 mg•kg⁻¹, As≤2 mg•kg⁻¹, Hg≤0.2 mg•kg⁻¹

3 讨论

3.1 重金属含量超标是影响中药质量、中药出口贸易、中药

Cd、Hg以杨树叶标准物质 (GBW07604)同法消化,平行 6 份,计算平均含量 (mg•Kg⁻¹)和 RSD。结果是 Pb: 6.86(7.1 ± 1.1), RSD: 3.5%; As: 0.893(0.95 ± 0.12), RSD: 2.1%; Cu: 5.10(5.2 ± 0.5), RSD: 1.9%; Cd: 0.31(0.32 ± 0.07), RSD: 1.9%; Hg: 0.0225(0.026 ± 0.003), RSD: 2.8%。括号内为标准物质的标示值。

2.7 标准曲线的绘制

按不同金属元素的标准曲线绘制要求,进样对照品溶液,仪器自动进行浓度最小二乘拟合,得回归方程。见表 2。

用药安全的重要因素之一,世界各国均已高度重视^[3]。中药材作为中药饮片和中药制剂的原料,是中药重金属的直接来源,对其进行监测,并加以控制,是解决中药重金属问题的关键环节之一。中国药典从 2000 年版开始增加重金属检测方法,2005 年版药典更增补了运用 ICP 等先进手段检测重金属的方法,对丹参、甘草等 6 味药材规定了 Pb, Cd, Cu, As, Hg 等 5 种重金属元素的限量。

3.2 从 12 个不同产地白术的重金属检测情况看,重金属 Cd 超标的有 4 个,占 30%,产地分布也很广。元素 Cd 引起人体的急慢性中毒,损害肝、肺、肾等重要脏器,并与前列腺肿瘤、心血管疾病的发生有关^[4],提示应高度重视重金属 Cd 对白术药材的污染问题。

REFERENCES

[1] Zhejiang provincial drug administration. Zhejiang provincial processing nom of traditional Chinese medicine(浙江省中药炮制规范)[M]. Zhejiang: Zhejiang Science & Technology publishing house, 2005: 33.

[2] Ch. P(2005) Voll (中国药典 2005 年版.一部)[S]. 2005: Appendix 43-44.

[3] FU F Y, LI M, BAI Z C. Preliminary exploration on the causes of contamination by heavy metals of Chinese Medicinal Materials and measures for its improvement [J]. World Sci Technol Mod Tradit Chin Med(世界科学技术—中医药现代化), 2003, 5(4): 69-70.

[4] LIU M S. The harmful Cadmium and human healthy[J]. Stud Trace Elements Health(微量元素与健康研究), 2005, 22(4): 66-67.

收稿日期: 2007-04-13