

杜军良, 杨 凤, 万 燕, 等. 分光光度法测定 3 种中草药中的镉含量[J]. 江苏农业科学, 2015, 43(4): 299–301.  
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2015.04.108

# 分光光度法测定 3 种中草药中的镉含量

杜军良, 杨 凤, 万 燕, 李 静, 何志坚

(绵阳师范学院化学与化学工程学院, 四川绵阳 621000)

**摘要:**为了利用分光光度法测定 3 种中草药中的重金属镉元素含量, 从而提供 3 种中草药中镉含量的数据, 并对其中镉含量是否超标提供数据参考, 采用湿法消解( $\text{HNO}_3$ 、 $\text{HClO}_4$  混酸), 以双硫脲为显色剂, 用酒石酸钾钠、盐酸羟胺联合掩蔽, 用 OP 乳化剂增色增溶, 再用分光光度法测定镉含量。结果表明, 分光光度法测定镉含量的最佳条件为: 最佳吸收波长为 537 nm, NaOH 的用量为 5.00 mL, 显色时间为 20 min, 显色剂的用量为 15 mL; 川芎中镉含量为 0.254  $\mu\text{g/g}$ , 黄连中镉含量为 0.045  $\mu\text{g/g}$ , 地黄中镉含量为 0.195  $\mu\text{g/g}$ 。结果表明, 镉含量大小依次为: 川芎 > 地黄 > 黄连, 其镉含量都符合我国制定的药用植物及制剂进出口绿色行业标准(镉 $\leq 0.3 \mu\text{g/g}$ ), 3 种中草药中镉的回收率在 95.0% ~ 99.0% 之间, 表明结果准确可靠。

**关键词:**分光光度法; 双硫脲; 中草药; 镉

**中图分类号:** O657.31 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2015)04-0299-03

由于中草药价格低廉、使用灵活、服用方便, 因而具有广阔的发展潜力<sup>[1-2]</sup>。尤其是随着中药在治疗癌症、艾滋病等方面取得的突破性进展, 使得中草药的研究与开发越来越多地受到了人们的关注。但是随着生态环境的不断恶化以及中药原材料栽培过程中土壤的污染、农药的过量使用等, 都使得中草药原料的质量越来越难以得到保证。中草药中存有过量有毒物质, 使其在发挥“治病”功效的同时也产生“致病”的副作用, 重金属就是这些有毒物质中的一种<sup>[3]</sup>。

阻碍我国中草药出口的一个重要原因就是中草药中重金属等有害物含量超标。由于重金属超标, 关于我国中药及其产品在欧美等发达国家被查封的事件时有发生报道, 因此许多国家和地区已经对进口中药中重金属含量提出了严格要求, 同时对我国中药的国际声誉也产生了极大的负面影响<sup>[4]</sup>。因此中草药中重金属的检测、控制、评价方法已经成为当前的研究热点之一<sup>[5]</sup>, 也成为毒理学、中药药理学、生物无机化学、环境化学等众多学科的研究热点。

重金属镉(Cd)是人体非必需元素, 正常环境状况下不会影响人体健康; 当环境受到镉污染后, 镉可能在生物体内富集, 且其半衰期较长, 可通过食物链进入人体<sup>[1]</sup>。研究表明, 在当今世界研究的主要毒素中, 镉位居第 3 位; 在联合国环境规划署提出的 12 种具有全球性意义的危险性物质中, 镉被列为首位; 国际癌症研究机构确定镉为人类、试验动物的肺癌、前列腺癌的确证致癌物<sup>[6]</sup>。因此测定中草药中重金属镉含量具有十分重要的现实意义。2005 年我国就制定了适用于

药用植物及制剂进出口的绿色行业标准, 并规定了有害元素的含量限值: 镉 $\leq 0.3 \text{ mg/kg}$ 、汞(Hg) $\leq 0.2 \text{ mg/kg}$ 、砷(As) $\leq 2.0 \text{ mg/kg}$ 、铅(Pb) $\leq 5.0 \text{ mg/kg}$ <sup>[7]</sup>。

川芎(*Ligusticum chuanxiong* Hort.) 中镉元素含量的测定方法主要有原子吸收分光光度法、电感耦合等离子体质谱法<sup>[8-9]</sup>; 地黄 [*Rehmannia glutinosa* (Gaetn.) Libosch. ex Fisch. et Mey.] 中镉元素含量的测定方法主要有 ICP-AES 法、原子吸收分光光度法<sup>[7,10]</sup>; 黄连(*Coptis chinensis* Franch.) 中镉元素含量的测定方法主要有原子吸收分光光度法、原子吸收光谱法、ICP 发射光谱法等<sup>[11]</sup>。虽然其中大多数方法具有灵敏度高、快速准确等优点, 但是由于仪器价格昂贵而不易推广<sup>[12]</sup>, 因此对黄连、地黄、川芎中镉含量的测定多偏重于使用大型精密仪器, 而对于如何选取最佳反应条件、改变试剂条件等采用更为简单易操作的分光光度法测定这 3 种中草药中镉含量的报告还少见报道。本试验采用仪器设备简单、价廉、操作方便并具有较高灵敏度的分光光度法测定来丰富镉的测定方法, 以便能更容易、方便、准确地测定出中草药中的镉含量<sup>[13-14]</sup>。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与设备

T6 新世纪紫外-可见分光光度计, 北京普析通用仪器有限责任公司; FW-100 高速万能粉碎机, 北京市永光明医疗仪器厂; 101-2A 型恒温干燥箱, 上海泸南电炉烘箱厂; AUY120 电子分析天平, 上海精密科学仪器有限公司。

### 1.2 材料与试剂

川芎、黄连、地黄药材购于绵阳师范学院校外天诚大药房, 经绵阳师范学院天然产物研究所边清泉教授鉴定认可。试验用水均是 2 次蒸馏水。

优级纯硝酸、优级纯高氯酸, 成都市科龙化工试剂厂; 分析纯 NaOH, 成都市联合化工试剂研究所; 分析纯盐酸羟胺、分析纯 OP 乳化剂盐酸羟胺、分析纯酒石酸钾钠、分析纯双硫

收稿日期: 2014-05-27

基金项目: 四川省教育厅自然科学基金(编号: 14ZB0267)。

作者简介: 杜军良(1979—), 男, 山西运城人, 硕士, 讲师, 从事中药和食品成分分析与检测。Tel: (0816) 2200064; E-mail: 358959587@qq.com。

通信作者: 何志坚, 硕士, 副教授, 从事环境污染检测与生态修复研究。E-mail: fengzhongyundong@163.com。

脞,天津科密欧化学试剂有限公司;优级纯镉粉,天津市光复精细化工研究所。

1.3 试验方法

1.3.1 分光光度法测定镉最佳条件的选择 (1)最大吸收波长的选择。吸取 20 mL 镉标准溶液于 50 mL 比色管中,加入 5 mL 1 mol/L NaOH 溶液(此时溶液 pH 值约为 12),再依次加入 15 mL 0.002% 双硫脞、1 mL 20% 盐酸羟胺、1 mL 50% 酒石酸钾钠、1 mL 20% OP 乳化剂,用蒸馏水稀释至刻度线,静置;以空白试剂为参比,用紫外-可见分光光度法制作该溶液的光谱扫描曲线。(2)显色剂用量的选择。在 5 支已标号的洁净比色管中,各加入 20 mL 1 μg/mL 的镉标准溶液,再各加入 5 mL 1 mol/L NaOH 溶液,再分别加入 9、12、15、18、21 mL 0.002% 双硫脞、1 mL 20% 盐酸羟胺、1 mL 50% 酒石酸钾钠、1 mL 20% OP 乳化剂,用蒸馏水稀释至刻度线,摇匀、静置;在紫外-可见分光光度计上,于最大吸收波长 537 nm 处用 1 cm 的比色管测定吸光度  $D_{537\text{ nm}}$ ,以空白试剂作为参比。(3)显色时间的选择。在 5 支已标号的洁净比色管中,各加入 20.00 mL 1 μg/mL 的镉标准溶液,再分别加入 5 mL 1 mol/L NaOH 溶液、15 mL 0.002% 双硫脞、1 mL 20% 盐酸羟胺、1 mL 50% 酒石酸钾钠、1 mL 20% OP 乳化剂,用蒸馏水稀释至刻度线,摇匀,静置时间依次设为 10、15、20、25、30 min;在紫外-可见分光光度计上用 1 cm 的比色管测定吸光度  $D_{537\text{ nm}}$ ,采用空白试剂作为参比。(4)NaOH 用量的选择。在 5 支已标号的洁净比色管中,各加入 20 mL 1 μg/mL 镉标准溶液,分别加入 3、4、5、6、7 mL 1 mol/L NaOH 溶液,再分别加入 15 mL 0.002% 双硫脞、1 mL 20% 盐酸羟胺、1 mL 50% 酒石酸钾钠、1 mL 20% OP 乳化剂,用蒸馏水稀释至刻度线,摇匀,静置 20 min;在紫外-可见分光光度计上用 1 cm 的比色管测定吸光度,采用空白试剂作为参比。(5)标准曲线的绘制。分别准确吸取 0.00、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00 mL 1 μg/mL 镉标准溶液,依次加入到 50 mL 比色管中,再分别加入 5 mL 1 mol/L NaOH 溶液、15 mL 0.002% 双硫脞、1 mL 20% 盐酸羟胺、1 mL 50% 酒石酸钾钠、1 mL 20% OP 乳化剂,每加入 1 种试剂后都要充分混匀,最后加去离子水至刻度处,摇匀,静置 20 min;以空白溶液作为参比,在 537 nm 波长下用紫外-可见分光光度计测量上述各溶液的吸光度  $D_{537\text{ nm}}$ 。

1.3.2 样品前处理 将市售川芎用水洗净后用去离子水洗涤,除去样品表面附着的杂质以及由于其他因素带来的金属离子。然后将水沥干,置于烘箱中(70~80℃)烘干至恒质量,最后用粉碎机将样品粉碎且过 100 目筛,装于试剂袋中,放入干燥器中待用。准确称取 2.000 0 g 待用的川芎样品于洁净干燥的小烧杯中,加入 30 mL 混合酸( $\text{HClO}_4\text{:HNO}_3=1:5$ ),将烧杯置于电热板上低温加热消解,保持溶液处于微沸状态。当棕色烟挥发尽、 $\text{HClO}_4$  白烟冒尽、消化液变为透明色并近干时取下烧杯,冷却后转移至 10 mL 容量瓶中定容。黄连、地黄的处理方法相同。

1.3.3 样品的测定 分别准确吸取 5.00 mL 川芎、黄连、地黄样品溶液于 50 mL 比色管中,分别加入 5 mL 1 mol/L NaOH 溶液(此时溶液 pH 值约为 12),再分别加入 15 mL 0.002% 双硫脞、1 mL 20% 盐酸羟胺、1 mL 50% 酒石酸钾钠、1 mL 20% OP 乳化剂,用蒸馏水稀释至刻度线,静置 20 min,在紫外-可

见分光光度计上用 1 cm 的比色管测定吸光度,以空白溶液作参比。通过标准曲线回归方程求出各样品中的镉含量,同时进行加标回收试验。

2 结果与分析

2.1 紫外-可见分光光度法测定镉含量的最佳条件选择结果

镉的最大吸收波长选择结果见图 1,分析可知,用紫外-可见分光光度法得出镉的最佳吸收波长在 537 nm 处。

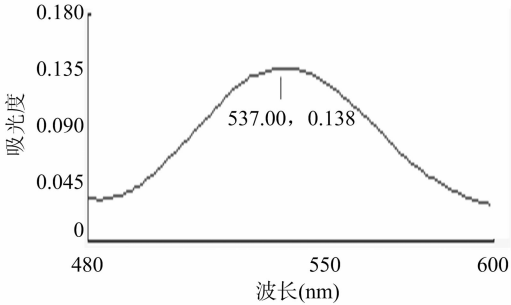


图1 镉的扫描结果

由表 1 显色剂用量的选择结果可知,双硫脞的用量为 15 mL 时测定的吸光度达到最大且比较稳定,因此在镉含量测定试验中选用的显色剂用量为 15 mL。

表 1 不同双硫脞的用量所对应的  $D_{537\text{ nm}}$

双硫脞用量 (mL)	$D_{537\text{ nm}}$
9	0.025
12	0.080
15	0.139
18	0.124
21	0.097

由表 2 显色时间的选择结果可知,显色时间为 20 min 时测定的吸光度  $D_{537\text{ nm}}$  达到最大值且比较稳定,因此在镉含量测定的试验中选用的显色时间为 20 min。

表 2 不同显色时间所对应的  $D_{537\text{ nm}}$

显色时间 (min)	$D_{537\text{ nm}}$
10	0.087
15	0.126
20	0.137
25	0.132
30	0.130

由表 3 NaOH 用量的选择结果可知,NaOH 的用量为 5 mL 时测定的吸光度达到最大且比较稳定,因此在镉含量测定的试验中,选择 NaOH 的用量为 5 mL。

表 3 不同 NaOH 所对应的  $D_{537\text{ nm}}$

NaOH 用量 (mL)	$D_{537\text{ nm}}$
3	-0.042
4	0.079
5	0.143
6	0.122
7	0.078

镉标准样品的浓度及相应的吸光度结果见表 4。回归方程及相关系数为:

$y = 7.6571x + 0.0351, r^2 = 0.9977。$

以浓度为横坐标、吸光度为纵坐标绘制出标准曲线,详见图 2,可以看出,镉浓度在 0 ~ 0.20 μg/mL 间有良好的线性关系。

表 4 镉标准样品的浓度对应的  $D_{537\text{ nm}}$

浓度 (μg/mL)	$D_{537\text{ nm}}$
0	0.036
0.004	0.063
0.008	0.097
0.012	0.131
0.016	0.154
0.020	0.189

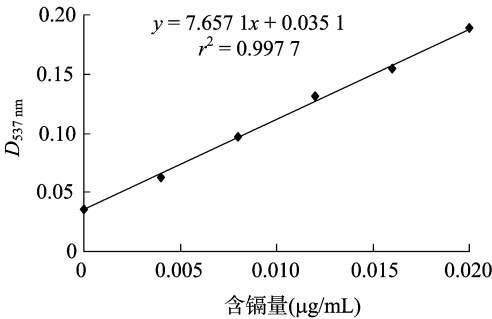


图2  $D_{537\text{ nm}}$ 与含镉量的标准曲线

2.2 样品的测定结果

从表 5 的样品测定结果可以看出,3 种中草药中都含有微量的重金属镉,其中川芎含量最多,黄连中含量最少,但都在国家药用植物的规定范围内 ( $\leq 0.3\text{ }\mu\text{g/g}$ )。

表 5 样品测定结果

样品	$D_{537\text{ nm}}$	浓度 (μg/g)
川芎	0.074	0.254
黄连	0.042	0.045
地黄	0.065	0.195

2.3 川芎加标回收率测定结果

由表 6 至表 8 的川芎加标回收率可以看出,试验准确度较高,稳定性较好,结果可靠。

表 6 川芎加标回收率的测定结果

样品含量 (μg/g)	加标量 (μg/g)	测定值 (μg/g)	回收率 (%)	平均回收率 (%)
0.254	0.200	0.452	99.0	98.3
	0.300	0.551	99.0	
	0.400	0.641	96.8	

表 7 黄连加标回收率的测定结果

样品含量 (μg/g)	加标量 (μg/g)	测定值 (μg/g)	回收率 (%)	平均回收率 (%)
0.045	0.200	0.243	99.0	97.3
	0.300	0.330	95.0	
	0.400	0.437	98.0	

3 结论

本研究采用湿法消化 ( $\text{HNO}_3\text{--HClO}_4$  混酸),以双硫脲为

表 8 地黄加标回收率的测定结果

样品含量 (μg/g)	加标量 (μg/g)	测定值 (μg/g)	回收率 (%)	平均回收率 (%)
0.195	0.200	0.394	99.5	98.6
	0.300	0.489	98.0	
	0.400	0.588	98.3	

显色剂,在强碱性条件下,利用酒石酸钾钠、盐酸羟胺联合掩蔽,通过 OP 乳化剂增色增溶,用紫外 - 可见分光光度法在 537 nm 处测定川芎、黄连、地黄 3 种常见中草药各样品的吸光度,求出样品中重金属镉的含量。结果表明,3 种常见中草药中镉的含量分别为:川芎 0.254 μg/g,黄连 0.045 μg/g,地黄 0.195 μg/g,镉含量大小依次为:川芎 > 地黄 > 黄连,但其镉含量符合我国制定的药用植物及制剂进出口绿色行业标准 ( $\text{镉} \leq 0.3\text{ }\mu\text{g/g}$ )。另外本试验发现,分光光度法测定镉的最佳条件为:最佳吸收波长为 537 nm,NaOH 的用量为 5 mL,显色时间为 20 min,显色剂的用量为 15 mL。试验结果提供了中草药中重金属镉含量的数据,对中草药是否存在重金属镉含量超标提供依据,同时也为中草药是否具有安全可靠的食用性提供数据参考。

参考文献:

[1] 丁月云,余大华,孟 云,等. 中草药复方对猪常见致病菌的体外抑菌试验[J]. 江苏农业科学,2013,41(11):236-238.

[2] 陈 虹. 中草药对 8 种畜禽肠道病原菌的体外抑菌试验[D]. 兰州:甘肃农业大学,2009.

[3] 周勇义. 微波消解 - 石墨炉原子吸收分光光度法在中药重金属含量检测中的应用[D]. 北京:首都师范大学,2004.

[4] 褚卓栋. 土壤 - 中草药重金属含量及中药中砷汞生物可给性研究[D]. 保定:河北农业大学,2008.

[5] 王超群,朱 玉,王晓华. 石墨炉原子吸收分光光度法测定瓜蒌皮中铅和镉的含量[J]. 中国实验方剂学杂志,2013,19(14):158-160.

[6] 李学鹏,段青源,励建荣. 我国贝类产品中重金属镉的危害及污染分析[J]. 食品科学,2010,31(17):457-461.

[7] 杨 健,王宏洁,边宝林. 中药材鲜地黄中砷、汞、铅和镉的含量测定[J]. 中国实验方剂学杂志,2010,16(4):33-34.

[8] 李晓念,陈 幸,李 彬. 川芎中重金属元素镉含量测定的研究进展[J]. 广东微量元素科学,2010,17(10):8-11.

[9] 周斯建,赵印泉,彭培好,等. 川芎微量元素分布特征及影响因子分析[J]. 江苏农业科学,2011,39(5):427-429.

[10] 雷泞非,彭书明,李 凇,等. 6 种常见中草药中重金属元素铅与镉的测定[J]. 时珍国医国药,2008,19(3):565-566.

[11] 谢光武,范 媛,黎晓敏. 重庆道地黄连、青蒿的重金属含量研究[J]. 西南师范大学学报:自然科学版,2013,38(8):100-103.

[12] 梁信源,钟伟明,蔡 卓,等. 风味食品中痕量镉的测定[J]. 广西大学学报:自然科学版,2006,31(3):237-240.

[13] 邱 罡,吴双桃. 显色分光光度法在汞(Ⅱ)测定中的应用[J]. 光谱实验室,2011,28(3):1112-1118.

[14] 李洪刚. 分光光度法测定土壤中铬含量的研究[D]. 北京:中国地质大学,2011.