

# 氢化物发生-原子荧光法测定不同产地绞股蓝及其根际土壤中 As, Hg, Se

王 晶, 肖娅萍\*, 梁晓庆, 邵显会, 张 珂

陕西师范大学生命科学学院, 教育部药用植物资源及天然药物化学重点实验室, 陕西 西安 710062

**摘 要** 通过优化了的氢化物发生-原子荧光法测定了7个省产绞股蓝及其根际土壤中 As, Hg, Se 三种元素的含量, 研究表明: 7个省产绞股蓝中 As, Hg, Se 的含量存在较大差异, 但 As 和 Hg 两种重金属元素含量均低于《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》中 As 和 Hg 的限量标准。Se 元素含量同根际土壤中 Se 元素含量显示极显著相关性, 故湖北恩施富硒区产绞股蓝中 Se 含量明显高于其他 6 省产绞股蓝。研究结果可以初步判定, 绞股蓝中 Se 元素主要来源于土壤, 而 As 和 Hg 元素的积累则不同于 Se 元素, 还可能受到大气气溶胶的干、湿沉降等因素的影响。

**关键词** 绞股蓝; 根际土壤; 砷; 汞; 硒; 湿法消解; 氢化物发生-原子荧光法

**中图分类号:** O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2012)03-0813-04

## 引 言

绞股蓝 *Gynostemma pentaphyllum* (Thunb.) Makino 为葫芦科 Cucurbitaceae 绞股蓝属 *Gynostemma* 多年生草质藤本植物<sup>[1]</sup>。绞股蓝全草入药, 味苦、性寒、归肺、肝、脾经。从 20 世纪 70 年代开始, 国内外学者们就致力于绞股蓝的研究, 遍及各个方面如形态结构、组织培养、分子生物学以及化学成分的研究等, 但是对绞股蓝中微量元素的研究相对比较少, As 和 Hg 等重金属元素会对人体健康产生危害, 而 Se 的摄取不足或过多同样会影响人体健康。因此对不同产地绞股蓝中 As, Hg 和 Se 的含量研究是非常必要的。

目前, 微量元素的测定方法有多种, 常用的有原子吸收法(AAS)<sup>[2]</sup>、原子荧光光谱法(AFS)<sup>[3]</sup>、离子交换-AFS法<sup>[4]</sup>, 也有电感耦合等离子质谱法(ICP-MS)<sup>[5]</sup>等。但氢化物发生-原子荧光光谱法(HG-AFS)具有方法简单、精密度好、灵敏度高、价格低廉等优点, 已在土壤<sup>[6]</sup>、植物<sup>[7]</sup>、环境<sup>[8, 9]</sup>等微量元素测定中取得应用。本研究在优化了湿法消解的条件后, 选用 HG-AFS 法测定了不同产地绞股蓝及其根际土壤中 As, Hg 和 Se 三种元素的含量, 还进一步探讨了绞股蓝及其根际土壤中这三种元素含量的相关性。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

AT2201 电子分析天平( $d=0.1$  mg)(赛多利斯科学仪器北京有限公司); AFS-930 双道原子荧光光度计(北京吉天仪器有限公司); EH-20A plus 型电热板(北京莱伯泰科仪器有限公司)。

As, Hg, Se 三种元素标准溶液(国家标准物质中心); 盐酸、硝酸、高氯酸均为优级纯; 5% 硫脲+抗坏血酸溶液(现用现配)、0.01%  $\text{KBH}_4$ -2% KOH 溶液(现用现配)均为分析纯。

所有玻璃器皿均用 10%  $\text{HNO}_3$  浸泡 24 h 以上(以消除其他离子对测定结果的影响), 再用去离子水多次冲洗, 放入烘箱烘干备用。

### 1.2 仪器工作条件

实验选定的仪器最佳工作条件如表 1 所示。

### 1.3 样品处理

实验用绞股蓝样品和土壤样品分别采自陕西、重庆、四川、湖南、安徽、江西、湖北 7 省市。将绞股蓝样品和土壤样品除杂后晾干, 粉碎过 65 目筛, 存于封口塑料袋中, 编号, 待用。

收稿日期: 2011-06-30, 修订日期: 2011-09-28

基金项目: 国家“十一五”科技支撑计划项目(2006BAI06A12-04)和 2011 国家科技支撑计划项目(2011BA106B05)资助

作者简介: 王 晶, 女, 1987 年生, 陕西师范大学生命科学学院硕士研究生 e-mail: 291591@snnu.stu.edu.cn

\* 通讯联系人 e-mail: yapingxiao@snnu.edu.cn

**Table 1** Operating parameter of the AFS instrument

元素	负高压 /V	灯电流 /mA	载气流量/ (mL·min <sup>-1</sup> )	屏蔽气流量/ (mL·min <sup>-1</sup> )	原子化器 高度/mm	原子化器 温度/°C
As	270	60	400	800	8	室温
Hg	270	30	400	800	8	室温
Se	270	80	400	800	8	室温

准确称取 1 g 绞股蓝样品, 0.5 g 土壤样品置于 100 mL 三角瓶中, 平行 3 份, 加 10.0 mL 混合酸(HNO<sub>3</sub>:HClO<sub>4</sub> = 4:1), 三角瓶口加盖一小漏斗, 冷消化过夜。次日于电热板上加热, 并及时补加硝酸。当溶液变为清亮无色并伴有白烟时, 再继续加热至剩余体积 2 mL 左右(切不可蒸干)。冷却, 转移至 25 mL 具塞比色管中定容, 混匀备用。同时做空白试验。

#### 1.4 工作曲线的绘制

As 和 Hg 工作曲线的绘制 分别准确量取 1.0 mL As 标准液(GBW080390)、Hg 标准液(GBW08617)于 100 mL 容量瓶中, 用去离子水定容, 分别得到 10 μg·mL<sup>-1</sup> As 和 Hg 标准储备液, 将标准储备液逐级稀释, 分别制成 100 μg·L<sup>-1</sup> As 标准使用液及 10 μg·L<sup>-1</sup> Hg 标准使用液。分别吸取 0.0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.8, 1.0, 2.0 mL 标准使用液于 10 mL 比色管中, 再加 2 mL 5% 硫脲+抗坏血酸溶液, 用去离子水定容至刻度, 摇匀, 分别得到浓度为 0.0, 1.0, 2.0, 4.0, 8.0, 10.0, 20.0 μg·L<sup>-1</sup> As 标准溶液及浓度为 0.0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.8, 1.0, 2.0 μg·L<sup>-1</sup> Hg 标准溶液。

Se 工作曲线的绘制 准确量取 1.0 mL Se 标准液(GBW080215)于 100 mL 容量瓶中, 用去离子水定容, 此为 10 μg·mL<sup>-1</sup> Se 标准储备液, 将标准储备液逐级稀释至 100 μg·L<sup>-1</sup>, 制成 Se 标准使用液。分别吸取 0.0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.8, 1.0, 2.0 mL 标准使用液于 10 mL 比色管中, 再加 2 mL 浓盐酸, 用去离子水定容至刻度, 在 100 °C 水浴加热 15 min 后摇匀, 得到 Se 标准溶液浓度为 0.0, 1.0, 2.0, 4.0, 8.0, 10.0, 20.0 μg·L<sup>-1</sup>。

以上各曲线溶液均用现配。以荧光值为纵坐标, 各元素浓度为横坐标, 分别绘制 As, Hg, Se 工作曲线。

#### 1.5 样品的测定

准确量取相应量的样品消化液及样品空白溶液, 按照 1.4 中标准曲线的绘制方法, 制得各元素的样品液及样品空白溶液, 依次放入调至最佳状态的原子荧光自动进样装置中, 按照预先设定的测定条件测得各溶液的荧光值, 样品的荧光值与各元素的标准曲线比较求出含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 湿法消解条件的优化

本实验比较了 HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub> (4:1 及 9:1)、HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1)、HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1:1) 对消解结果的影响。结果表明采用 HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub> (4:1) 和 HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1) 混酸体系所得消解液澄清, 且消解耗时短。但是在 Se 的检测过程中, 采用 HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 消化的样品其荧光值偏大, 可能由

于 S 和 Se 属于同一主族元素, 经常共生, 硫酸试剂中通常混杂有 Se 元素<sup>[10]</sup>。据此选择 HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub> (4:1) 体系对样品进行消解。

消解温度过低, 消解时间长且消解不完全; 而 As, Hg, Se 均属于易挥发性元素, 超过 180 °C 易挥发并使测定结果偏低。故选择 170 °C 作为样品的消解温度。

### 2.2 测定方法准确度的研究

在最佳工作条件下进行测定, As, Hg, Se 的浓度与荧光强度均呈现良好的线性关系, 通过相关计算得出各元素的线性回归方程、相关系数、检出限和精密度如表 2 所示。

**Table 2** Linear equation, correlation coefficient, quantitation limit and RSD of As, Hg and Se (n=6)

元素	线性方程	相关系数	检出限/ (μg·L <sup>-1</sup> )	精密度 /%
As	$I_t = 29.945 \times c - 4.8185$	0.9995	0.189	1.86
Hg	$I_t = 266.03 \times c - 2.31$	0.9998	0.114	1.62
Se	$I_t = 30.717 \times c + 4.9415$	0.9999	0.105	1.27

### 2.3 样品分析

绞股蓝及其根际土壤中 As, Hg, Se 三种元素含量测定结果见表 3。从表中数据得出, 7 个省所产绞股蓝中 As 和 Hg 含量存在较大差异, 但均低于《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》中 As 和 Hg 的限量标准(As ≤ 2.0 mg·kg<sup>-1</sup>, Hg ≤ 0.2 mg·kg<sup>-1</sup>)。

对表 3 中数据进行统计分析表明, 绞股蓝中 As, Hg, Se 三种元素的含量平均值从高到低的顺序为: As > Se > Hg。而相关性分析结果显示, 绞股蓝中 As 和 Hg 含量与根际土壤中 As 和 Hg 含量没有显示出相关性( $r = 0.184$ ,  $r = 0.323$ ), 相比较而言绞股蓝中 Se 含量与根际土壤中 Se 含量显示极显著正相关性( $r = 0.852$ ), 即随着土壤中 Se 含量的升高, 绞股蓝中 Se 含量也随之升高。

### 2.4 讨论

绞股蓝中 As, Hg, Se 三种元素含量, 除去施肥等人为因素外, 不外乎两种来源: 根际土壤与大气气溶胶。近年来由于环境污染的加剧, 燃煤、冶炼等污染源排放的烟尘经气流远距离传输、混合会使得大气中的 As, Hg, Se 三种元素含量存在一定的背景值<sup>[11]</sup>。研究中可以发现, 绞股蓝中 As 和 Hg 两种元素含量可能受到根际土壤和大气气溶胶的干、湿沉降两个因素的相互作用的影响, 而 Se 元素含量则主要受根际土壤中 Se 元素含量的影响。

## 3 结论

采用湿法消解, 氢化物发生-原子荧光法分析了绞股蓝及其根际土壤中 As, Hg, Se 三种元素含量, 优化了湿法消解的条件, 建立了对 As, Hg, Se 含量快速有效的检测方法。同时通过这三种元素含量的高低初步评价了各省产绞股蓝质量的优劣, 并初步断定了绞股蓝对这三种元素的吸收累积途径, 从而为不同品种绞股蓝提供了质量评价中的重要指标,

而且对优质绞股蓝品种的栽培及选育提供了一定的参考价值。

**Table 3** Determined values of As, Hg, Se contents in all *Gynostemma pentaphyllum* samples and rhizospheric soil samples(replicate;3)

产地		As/( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	Hg/( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	Se/( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )
陕西平利	绞股蓝	368.15±5.6	35.72±0.9	82.38±1.1
	土壤	6 603.58±52.6	30.72±0.20	183.57±4.3
重庆缙云	绞股蓝	1 859.82±40.3	42.52±1.1	154.91±1.0
	土壤	13 510.72±235.8	148.81±1.1	290.44±0.9
四川青城	绞股蓝	1 448.69±24.2	23.36±0.7	78.91±0.4
	土壤	6 408.19±152.7	40.65±0.5	228.66±5.5
湖南衡山	绞股蓝	1 462.13±36.2	34.13±0.4	77.41±1.3
	土壤	3 433.85±41.6	90.83±1.3	236.77±0.7
安徽含山	绞股蓝	1 701.54±27.1	44.65±0.4	65.96±1.0
	土壤	6 177.80±115.4	132.61±0.8	131.00±2.3
江西乐平	绞股蓝	517.36±27.6	65.77±1.5	100.53±1.6
	土壤	7 879.89±57.1	160.43±0.3	268.53±6.3
湖北恩施	绞股蓝	538.97±2.9	69.05±1.9	207.54±4.4
	土壤	7 919.98±193.7	43.53±0.9	335.58±4.9

## References

- [1] Editorial Committee of the Flora of China of Chinese Academy of Sciences(中国科学院中国植物志编辑委员会). Flora of China(中国植物志). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 1986, 73(1): 265.
- [2] ZHANG Yi, ZHANG Long-wang, LUO Wen, et al(张毅, 张龙旺, 罗雯, 等). Yunnan Chemical Technology(云南化工), 2011, 38(2): 18.
- [3] ZOU Liang, ZHOU Nong, YANG Ying, et al(邹亮, 周浓, 杨颖, 等). Lishizhen Medicine and Materia Medica Research(时珍国医国药), 2010, 21(4): 1014.
- [4] HU Liang, DONG Ze-qin, HUANG Xiao-han, et al(胡良, 董泽琴, 黄笑寒, 等). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2011, 39(4): 466.
- [5] WU Hong-yu, WU Jing-bo(吴红雨, 吴敬波). Instrumentation Analysis Monitoring(仪器仪表与分析监测), 2009, 3: 40.
- [6] Wu Yaoguo, Xu Youning, Zhang Jianghua, et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(4): 688.
- [7] QIAN Chun-yan, SONG Wei, YANG Yan-li, et al(钱春燕, 宋薇, 杨彦丽, 等). Modern Scientific Instruments(现代科学仪器), 2004, 4: 38.
- [8] Zhong Liping, Cao Yan, Li Wenying, et al. Journal of Environmental Sciences, 2011, 23(1): 171.
- [9] HUANG Guan-xing, SUN Ji-chao, ZHANG Ying, et al. Journal of Earth Science, 2011, 22(3): 396.
- [10] LIU Yun, XIE Jin-zhong, QU Ming-hua, et al(刘云, 谢锦忠, 屈明华, 等). Journal of Bamboo Research(竹子研究会刊), 2007, 26(3): 12.
- [11] Zhang Hongzhen, Luo Yongming, Song Jing, et al. Journal of Environmental Sciences, 2011, 23(1): 70.

# Determination of Arsenic, Mercury and Selenium in *Gynostemma Pentaphyllum* and Rhizospheric Soil Samples Collected from Different Regions by Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrometry

WANG Jing, XIAO Ya-ping\* , LIANG Xiao-qing, SHAO Xian-hui, ZHANG Ke

Key Laboratory of Ministry of Education for Medicinal Plant Resource and Natural Pharmaceutical Chemistry, Life Science College, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China

**Abstract** The contents of arsenic(As), mercury(Hg) and selenium(Se) in *Gynostemma pentaphyllum* and rhizospheric soil samples collected from seven provinces were determined, through the optimization of the hydride generation atomic fluorescence spectrometry working conditions. The results show that: the contents of As, Hg and Se in *Gynostemma pentaphyllum* from seven provinces revealed large differences, but compared with the limits of the two kinds of heavy metal element; As and Hg set by the Green Trade Standards of Importing & Exporting Medicinal Plants & Preparations ( $As \leq 2.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,  $Hg \leq 0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ), the As and Hg contents in *Gynostemma pentaphyllum* samples are both lower than them. The Se content in *Gynostemma pentaphyllum* samples and in rhizospheric soil samples revealed significant correlation, and as a result, the *Gynostemma pentaphyllum* from the Fu Xi area Enshi in Hu Bei province had obviously higher Se content than others in the 6 provinces. From this study, a preliminary conclusion can be drawn that Se in *Gynostemma pentaphyllum* is mainly from the soil, moreover, the As and Hg show the difference from Se, possibly they are still affected by the dry and wet deposition of atmospheric aerosols.

**Keywords** *Gynostemma pentaphyllum*; Rhizospheric soil; Arsenic(As); Mercury(Hg); Selenium(Se); Wet decomposition; Hydride generation atomic fluorescence spectrometry

(Received Jun. 30, 2011; accepted Sep. 28, 2011)

\* Corresponding author