

7种藏药材中8种微量元素的测定^{*}

牛迎凤^{1,2}, 邵赟¹, 陶燕铎¹, 梅丽娟¹

(1. 中国科学院 西北高原生物研究所, 西宁 810001; 2 中国科学院 研究生院, 北京 100049)

摘要 目的: 利用原子吸收光谱法测定7种藏药材镰形棘豆、珠芽蓼、绿绒蒿、甘青青兰、夏至草、细果角茴香、花锚中8种微量元素钙、铜、铁、锰、锌、钾、镁和钠的含量。方法: 采用空气-乙炔火焰的原子吸收光谱法。结果: 上述7种藏药材中含有较丰富的钾、镁、钠。结论: 镰形棘豆、珠芽蓼、绿绒蒿、甘青青兰、夏至草、细果角茴香、花锚中钙、铜、铁、锰、锌、钾、镁和钠的含量有差异, 为这7种藏药材的合理药用提供了可靠依据。

关键词: 火焰原子吸收光谱法; 藏药材; 微量元素

中图分类号: R917 文献标识码: A 文章编号: 0254-1793(2009)06-0915-04

Determination of eight trace elements in seven Tibetan medicines^{*}

NIU Ying-feng^{1,2}, SHAO Yun¹, TAO Yan-duo¹, MEI Li Juan¹

(1. Chinese Academy of Sciences Northwest Institute of Plateau Biology, Xining 810001, China)

2 The Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract Objective To determine eight trace elements in seven Tibetan medicines (*Oxytropis falacata* Bunge, *Polygonum viviparum* L., *Lagopsis supina* (Steph.) Ilk.-Gal, *Hypecoum leptocarpum* Hook. f et Thoms, *Mecanopsis quintuplinervia* Regel, *Dracocaphalum tanguticum* Maxim, *Halenia elliptica* D. Don) by flame-atomic absorption spectrometry. **Method** A flame-atomic absorption spectrometry with air-acetylene flame was adopted. **Result** The content of K, Mg and Na in seven Tibetan medicines was abundant. **Conclusion** There are considerable differences of the content of the eight trace elements in these Tibetan medicines, the data provide an accurate and credible evidence for reasonable medicinal use of these Tibetan medicines.

Keywords flame-atomic absorption spectrometry; Tibetan medicine; trace elements

近年来,微量元素与疾病、中药药效及药性的关系越来越受到人们的关注。人体内的必需微量元素虽然含量甚微,但在新陈代谢中却起着十分重要的作用,对其微量元素的分析研究,在预防、诊断疾病和延长人的寿命等方面都有十分重要的意义^[1]。

本研究所选用的7种药材镰形棘豆、珠芽蓼、绿绒蒿、甘青青兰、夏至草、细果角茴香、花锚都是常见藏药。如甘青青兰具有清热祛湿,疏风解表,舒肝和胃之功效,配方用于治头晕、肝炎、胃炎、关节炎和疖疮等症;夏至草具有活血调经功能,主治贫血性头昏、半身不遂、月经不调^[2~4];十二味翼首散中用到镰形棘豆,治疗流行性感冒;二十五味绿绒蒿丸中用到绿绒蒿,可解毒、清肝热;二十九味羌活散中用到角茴香、镰形棘豆,清热消炎、镇痛杀痨^[5]。本研究

应用火焰原子吸收光谱法对7种藏药材镰形棘豆、珠芽蓼、绿绒蒿、甘青青兰、夏至草、细果角茴香、花锚中8种微量元素钙、铜、铁、锰、锌、钾、镁和钠进行测定分析,旨在为这7种藏药材的进一步研究利用提供理论依据。

1 仪器、样品与试剂

1.1 仪器 KSW型电炉温度控制器(北京市光明医疗仪器厂); SK-4-10型箱式电阻炉(北京市光明医疗仪器厂); 220-FS型原子吸收光谱仪(美国Varian)。

1.2 材料 镰形棘豆(*Oxytropis falacata* Bunge)采自青海省青海湖,珠芽蓼(*Polygonum viviparum* L.)、夏至草(*Lagopsis supina* (Steph.) Ilk.-Gal)、细果角茴香(*Hypecoum leptocarpum* Hook. f et Thoms)采自

* 青海省重点科技攻关(2007-N-136)

第一作者 Tel:(0971)6117264 E-mail:ningyfeng@163.com

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

青海省平安县, 绿绒蒿 (*Mecynopsis quinquefida* Regel)、甘青青兰 (*Dracocephalum tanguticum* Maxim.)、花锚 (*Habenaria elliptica* D. Don) 采自青海省大通回族土族自治县, 由中国科学院西北高原生物研究所梅丽娟高级工程师鉴定。

1.3 试剂 盐酸、硝酸为分析纯, 实验用水为二次蒸馏水, 标准溶液的稀释用水为去离子水。钙、铜、铁、锰、锌、钾、镁、钠标准溶液购自国家标准物质研究中心, 规格 20 mL, 浓度 $1000 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 使用时再逐级稀释。

2 方法与结果

2.1 样品溶液的制备^[6] 7种藏药材在 105 ℃条

表 1 火焰原子吸收光谱法工作条件
Tab 1 Flame spectrometry working condition

元素 (element)	波长 (wavelength) /nm	灯电流 (current for lamp) mA	狭缝 (path of spectrum) /nm	空气流量 (flow capacity of air) /mL•min ⁻¹	乙炔流量 (flow capacity of acetylene) /mL•min ⁻¹
Ca	422.7	12.0	0.5	13.5	2
Cu	324.8	4.0	0.5	13.5	2
Fe	248.3	7.0	0.2	13.5	2
Mn	279.5	8.0	0.2	13.5	2
Zn	213.9	8.0	1.0	15	2
K	766.5	5.0	1.0	13.5	2
Mg	202.5	4.0	1.0	15	2
Na	589.0	10.0	0.5	13.5	2

2.3 线性关系考察 用去离子水逐级稀释钙、钾、钠标准溶液; 用 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸逐级稀释锌、铁、锰标准溶液; 用 0.5% (体积百分数) 的硝酸逐级稀释铜标准溶液; 用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸逐级稀释镁标准溶液。各溶液浓度见表 2。按表 1 选定的工作条件进行测定, 绘制标准曲线。以吸收度 A 与浓度 C 进行线性回归, 回归方程、 r 及线性范围见表 3。

表 2 各元素标准溶液系列浓度
Tab 2 The concentration lines of different element standards

元素 (element)	浓度 (concentration) / $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$						
	Ca	2	5	10	20	40	80
Cu	1	2	4	8	10		
Fe	1	2	4	8	10	20	
Mn	1	2	4	8	10		
Zn	1	2	4	8	10		
K	2	5	10	20	40	80	100
Mg	2	5	10	20	40	80	
Na	1	3	5	7	9	11	13 15

件下烘干至恒重, 粉碎过 40 目筛后备用。分别称取样品 4 g 于瓷坩埚中, 将瓷坩埚放入电阻炉中, 250 ℃炭化 1 h 后, 再在 550 ℃下灰化 5 h 至白炽。冷却后, 加入 50% 盐酸 5.0 mL, 溶解灰分, 滤入 50 mL 量瓶中, 用少量水洗涤坩埚数次, 洗涤液一并滤入量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀, 即得样品溶液, 备用。同时将 5.0 mL 50% 盐酸用水定容至 50 mL 量瓶中作空白溶液。

2.2 分析测试条件 分析测试条件见表 1。

表 3 各元素的回归方程和相关系数

Tab 3 The regression equation and correlation coefficient of different elements

元素 (element)	回归方程 (regression equation)	r	检出限 (LOD) / $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	定量限 (LOQ) / $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	线性范围 (linear range) / $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$
Ca	$A = 0.0049C + 0.0016$	0.9996	0.219	0.723	0.219~80
Cu	$A = 0.0042C + 0.0004$	0.9992	0.162	0.535	0.162~10
Fe	$A = 0.0024C + 0.0018$	0.9975	0.142	0.469	0.142~20
Mn	$A = 0.0178C + 0.0018$	0.9987	0.057	0.188	0.057~10
Zn	$A = 0.0096C + 0.003$	0.9969	0.116	0.383	0.116~10
K	$A = 0.0021C + 0.0061$	0.9946	0.416	1.373	0.416~100
Mg	$A = 0.0015C + 0.0001$	0.9999	0.097	0.320	0.097~80
Na	$A = 0.0851C + 0.0051$	0.9985	0.409	1.350	0.409~15

2.4 检出限和定量限的测定 根据 Keith 的表示方法, 检出限 (LOD) 为 3 倍空白值的标准差, 定量限 (LOQ) 为 10 倍空白值的标准差, 结果见表 3。

2.5 精密度考察 配制钙、铜、铁、锰、锌、钾、镁、钠浓度分别为 $40, 4, 8, 4, 4, 40, 40, 12 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的标准溶液, 每份溶液连续进样 6 次, 计算各相应值的 RSD, 即各元素检测方法的精密度。结果各元素的

精密度分别为 1.4%, 1.1%, 4.1%, 1.3%, 2.6%, 1.7%, 3.4%, 2.2%。

2.6 回收率考察 分别精密称取 5份已知待测元素含量的镰形棘豆 4 g 分别精密加入铜 (0.06 mg)、锰 (0.03 mg)、锌 (0.04 mg)、钾 (0.9 mg) 标准溶液; 另分别精密称取 5份已知待测元素含量的镰形棘豆 0.4 g 分别精密加入钙 (0.2 mg)、铁 (0.09 mg)、镁 (0.5 mg) 标准溶液; 另分别精密称取 5份已知待测元素含量的镰形棘豆 0.04 g 精密加入钠 (0.2 mg) 标准溶液, 在上述条件下测定各元素平均加样回收率。结果钙、铜、铁、锰、锌、钾、镁、钠的平均回收率分别为: 98.7% (RSD = 2.6%), 99.3% (RSD = 1.5%), 97.6% (RSD = 1.5%), 99.6% (RSD = 1.2%), 97.0% (RSD = 3.8%), 98.9% (RSD = 3.6%), 98.8% (RSD = 2.3%), 98.5% (RSD = 3.2%)。其他 6种藏药的回收率测定同上法, 测定结果如下: 珠芽蓼 97.2% ~ 101.1% (RSD = 2.7% ~ 4.1%)、夏至草 97.6% ~ 99.8% (RSD = 1.1% ~ 3.5%)、细果角茴香 95.4% ~ 99.3% (RSD = 1.5% ~ 3.2%)、绿绒蒿 97.0% ~ 99.1% (RSD = 1.4% ~ 3.9%)、甘青青兰 96.8% ~ 101.7% (RSD

= 2.3% ~ 5.4%)、花锚 96.0% ~ 99.4% (RSD = 1.9% ~ 4.7%)。

2.7 重复性试验 分别精密称取镰形棘豆 5份, 按“2.1”项下制备样品溶液后测定钙、铜、铁、锰、锌、钾、镁、钠含量。结果各元素 RSD 分别为 3.7%, 5.9%, 6.0%, 4.2%, 2.9%, 3.3%, 5.6%, 5.4%。其他 6种藏药的重复性试验同上法, 测定结果如下: 珠芽蓼 RSD = 2.6% ~ 4.9%, 夏至草 RSD = 2.8% ~ 5.5%, 细果角茴香 RSD = 2.2% ~ 5.1%, 绿绒蒿 RSD = 3.2% ~ 6.4%, 甘青青兰 RSD = 2.8% ~ 6.2%, 花锚 RSD = 3.3% ~ 5.4%。

2.8 稳定性试验 分别取测定重复性后的样品溶液, 放置 24 h 后, 同法测定钙、铜、铁、锰、锌、钾、镁、钠含量, 结果基本一致, 表明样品溶液在室温下放置 24 h 各元素含量基本不变。

2.9 样品测定 按“2.2”项下测试条件进样分析, 平行测定 5份样品, 取平均值。直接测定样品溶液中的钙、铁、锰、锌的含量; 测定铜、镁、钠的含量时, 样品溶液再稀释 10 倍; 测定钾的含量时, 样品溶液再稀释 20 倍。结果见表 4

表 4 样品含量测定结果 ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, $n=5$)

Tab 4 Result of sample determination

样品 (sample)	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Zn
镰形棘豆 (<i>Oxytropis fakata</i> Bunge)	1.3	0.029	0.47	0.44	2.8	0.015	2.6	0.022
珠芽蓼 (<i>Polygonum viviparum</i> L.)	0.66	0.007	0.057	2.9	2.0	0.042	0.85	0.027
夏至草 (<i>Lagopsis supina</i> (Steph.) K.-Gal.)	0.88	0.015	1.1	6.0	4.5	0.033	1.4	0.028
细果角茴香 (<i>Hypocaccum leptocarpum</i> Hook. et Thoms.)	0.88	0.024	0.91	6.6	4.0	0.032	0.48	0.029
绿绒蒿 (<i>Mecanopsis quintuplinervia</i> Regel)	0.27	0.014	0.59	4.3	1.9	0.028	0.48	0.036
甘青青兰 (<i>Dracocephalum tanguticum</i> Maxim.)	0.96	0.031	0.69	6.8	2.4	0.011	1.2	0.024
花锚 (<i>Halenia elliptica</i> D. Don)	0.44	0.014	0.16	4.3	2.2	0.014	1.7	0.041

3 讨论

3.1 本研究所测定的 8 种微量元素在人体生命活动中均具有重要生理功能: 钙是形成骨骼和牙齿的主要成分; 铜对中枢神经、免疫系统和内脏的发育及功能有重要影响; 铁是造血原料^[7]; 锰可影响体内多种酶的活性, 是公认的抑癌元素; 锌与体内多种酶活性有关, 有抗菌、抗菌毒作用; 镁是多种酶的辅基和激活剂^[8]; 钾、钠则是调节细胞渗透压, 维持体内酸碱平衡的重要元素。

3.2 由表 4 可以看出, 在镰形棘豆、珠芽蓼、绿绒蒿、甘青青兰、夏至草、细果角茴香、花锚这 7 种藏药材中, 钾、镁、钠 3 种元素的含量普遍较高。7 种藏药材中钙、钠含量最高的是镰形棘豆, 分别为 1.3 和

2.6 $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$; 铜、钾含量最高的是甘青青兰, 分别为 0.031 和 6.8 $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$; 铁、镁、锰含量最高的是夏至草, 分别为 1.1, 4.5, 0.033 $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$; 锌含量最高的是花锚, 为 0.041 $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。以上结果可为这 7 种藏药材的进一步开发和合理药用提供精确的基本数据。

参考文献

- 1 WANG Nai-xing(王乃兴), SONG Xiao-hong(宋晓红), CUI Xue-gui(崔学桂), et al. Determination of the trace elements in different parts of *Bupleurum Chinense* DC. by flame atomic absorption spectrometry(火焰原子吸收光谱法测定柴胡的不同部位中微量元素). *Chin J Pharm Anal*(药物分析杂志), 2006, 26(8): 1151
- 2 Yunnan Institute of Botany, the Chinese Academy of Sciences(中国科学院植物研究所). All rights reserved. <http://www.cnki.net>

- 科学院云南植物研究所), Institute of Botany the Chinese Academy of Sciences(中国科学院植物研究所). Firma of China(中国植物志). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1977, 65(2): 254, 353
- 3 ZOU Han-yan(邹寒雁), GAO Cheng-ren(高承仁), GAO Lian-yuan(高连元). Summary of Material Medica in Qinghai Plateau(青海高原本草概要). Xining(西宁): Qinghai People's Press(青海人民出版社), 1993. 189
- 4 Jiangsu New Medical College(江苏新医学院). Dictionary of Traditional Chinese Medicine(中药大辞典). Shanghai(上海): Shanghai Science and Technology Publishers(上海科学技术出版社), 1993. 1827
- 5 Drug Specifications Promulgated by the Ministry of Public Health, P.R. China(中华人民共和国卫生部药品标准). Tibetan Medicine, Vol 1(藏药第一册). 1995. 141, 160
- 6 SHI Yan(石燕), ZHENG Wei-wan(郑为完), XIAO Wei-wei(肖薇薇), et al. Determination of nutrition elements in Yak Milk Powder by atomic absorption spectrometry(原子吸收法测定牦牛奶粉中的营养元素). Spectrosc Spectral Anal(光谱学与光谱分析), 2007, 27(12): 2588
- 7 WANG Xin-ping(王新平). Determination of eight trace elements in the *Illicium verum* Hook by FAAS(火焰原子吸收光谱法测定八角茴香中的8种微量元素). Chin J Pharm Anal(药物分析杂志), 2005, 25(3): 336
- 8 ZHANG Wei(张薇), ZHANG Zhuo-yong(张卓勇), SHI Yan-zhi(施燕之), et al. Determination of nine trace elements in *Dioscorea opposita* Thunb. by flame atomic absorption spectrophotometry(火焰原子吸收光谱法测定山药中多种微量元素). Spectrosc Spectral Anal(光谱学与光谱分析), 2005, 25(3): 336

(本文于 2008年 5月 5日收到)

您的包装能否保证产品的质量安全？

肉眼看得到的问题 您来解决
肉眼看不到的问题 Labthink 来解决

Labthink

愈了解，愈信任！

历经生产、运输、仓储、上架销售等各个环节，如果包装存在任何质量隐患，都可能导致产品出现霉变、潮解、破损、保质期缩短等严重问题。Labthink 兰光——包装检测国际知名品牌，为您提供全方位包装质量与安全解决方案。

济南兰光机电技术有限公司
咨询热线：0531-85953155
E-mail: labthink@labthink.cn
www.labthink.cn