

民族药小茴香不同炮制品中各元素的光谱分析

张帆^{1,2}, 李臻², 哈木拉提·吾甫尔¹, 田树革²

1. 新疆医科大学药学博士后流动站, 新疆 乌鲁木齐 830011

2. 新疆医科大学中医学院, 新疆 乌鲁木齐 830011

摘要 中药材经过不同方法炮制后将改变其中物质的组成和含量, 从而影响药理活性。利用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES), 原子吸收光谱法(AAS)和原子荧光光谱法(AFS)全面扫描并分析民族药小茴香生品及其9种不同炮制品中与人体健康和生命相关的常量元素, 微量元素和重金属的种类及含量。结果显示, 3种光谱分析方法均能快速准确地分析中药材中各种元素含量及其变化趋势, 从小茴香中共检测出32种元素, 与生品相比, 不同炮制方法使某些元素发生了明显不同的变化, 表明炮制方法与元素变化有较强的相关性, 说明辅料不仅能改变元素含量而且能与有效成分一道发挥协同治疗疾病, 并首次发现炮制将导致重金属Hg的含量急剧增高, 临床使用清炒小茴香时存在重大安全隐患。实验拓宽了光谱法在中药安全性评价中的应用。

关键词 ICP-AES; AAS; AFS; 小茴香; 元素

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2010)03-0797-04

引言

小茴香为伞形科植物茴香(*Foeniculum vulgare* Mill.)的干燥成熟果实, 属汉、维、蒙和藏族常用药材, 具有散寒止痛, 理气和胃功效^[1]。药材通过炮制可改变其中某些成分的组成和含量, 历代文献记载了小茴香有多种炮制方法, 采用不同辅料对其进行炮制会产生不同疗效^[1-3]。

现代研究已证明特定状态的元素是维持健康和防病治病的必要条件之一, 是中药归经和药性物质基础的重要组成部分, 对许多生物分子的活性往往起着关键调控作用, 中药经炮制后元素的含量常会发生变化^[4]。作者前期已经讨论了不同炮制方法对小茴香挥发油成分的影响^[5], 而关于不同炮制品中元素的研究尚未见报道。本文采用ICP-AES, AAS和AFS全面扫描并分析了小茴香生品及其9种不同炮制品中常量元素, 微量元素和重金属的组成和含量, 以反映各元素的动态变化趋势, 阐明其炮制机理, 获取的动态变化数据为临床选用不同炮制品入药提供了有效参考。

1 实验部分

1.1 实验仪器

Optima 4300DV 全谱直读电感耦合等离子体发射光谱仪(美国PerkinElmer公司), Thermo SOLAAR M6型原子吸收光谱仪(美国热电公司), AF-610A原子荧光光谱仪(北京瑞利分析仪器公司), EHD36智能电热消解仪(美国LabTech公司), SYZ-550型石英亚沸高纯水蒸馏器(金坛市华峰仪器有限公司), BS 2202 S电子天平(北京赛多利斯仪器系统有限公司)。

1.2 试剂与标准溶液

配制Li, B, Na, Mg, Al, P, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Sr, Zr, Mo, Rh, Ag, Cd, Sn, Ba, W, Pt, Hg和Pb标准溶液, 由浓度为1 000 μg·mL⁻¹的国家标准溶液逐级稀释得到; 硝酸, 盐酸和硫酸均为优级纯; 高氯酸, 氢氧化钾, 硼氢化钾, 硫脲和抗坏血酸均为分析纯; 实验用水为二次蒸馏水。

1.3 测试条件

ICP-AES分析条件: 等离子体射频功率1.30 kW; 雾化器压力125.0 kPa; 雾化器流速0.8 L·min⁻¹; 冷却气流速

收稿日期: 2009-05-10, 修订日期: 2009-08-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(30801555), 教育部科学技术研究重点项目(208163)和湖南师范大学化学生物学及中药分析教育部重点实验室开放基金项目(KLCB TCMR2008-03)资助

作者简介: 张帆, 1974年生, 新疆医科大学中医学院副教授 e-mail: zhangfan596@163.com

0.8 L · min⁻¹; 载气流速 15.0 L · min⁻¹; 辅助气流速 0.2 L · min⁻¹; 蠕动泵流量 1.5 mL · min⁻¹。AAS 分析条件: 采用火焰原子吸收法 (FAAS) 测定元素 Li 和 K, 石墨炉原子吸

收法 (GFAAS) 测定 Cr, Ag, Cd 和 Pb, 最佳仪器工作条件如表 1。AFS 分析各元素最佳仪器工作条件见表 2。

Table 1 Operating conditions of AAS

元素	灯电流/ mA	狭缝/ nm	灰化温度/	原子化温度/	乙炔流量/ (L · min ⁻¹)	空气流量/ (L · min ⁻¹)
Li	6	0.5	-	-	0.9	5.5
K	5	0.5	-	-	1.1	5.5
Cr	7	0.5	1 200	2 500	-	-
Ag	3	0.5	450	1 100	-	-
Cd	5	0.5	300	900	-	-
Pb	6	0.5	500	1 600	-	-

Table 2 Operating conditions of AFS

元素	灯电流/ mA	PMT 电压/ V	原子化器高度/ mm	载气流/ (L · min ⁻¹)	读数时间/ s	延时时间/ s	读数方式
As	70	275	7	0.6	17.0	4.0	峰面积
Se	80	285	7	0.6	16.0	3.0	峰面积
Hg	30	270	7	0.6	17.0	3.0	峰面积

1.4 实验方法

1.4.1 样品炮制

按《中华人民共和国药典》(2005 年版),《现代中药炮制手册》和《中药炮制学》选用盐,醋,酒,姜汁,炼蜜,黑牵牛和麦麸等辅料分别对小茴香药材进行清炒,盐制,醋制,酒制,姜汁制,蜜制,牵牛制,“四制”(盐,酒,醋和童便)和麸制,至规定程度,获得各种炮制品备用^[1,2,6]。

1.4.2 样品消解

准确称取小茴香生品及各炮制品 1.00 g, 分别置于消解管中, 加入 20 mL HNO₃-HClO₄ (5:1) 混酸, 放置 16 h, 用消解仪进行加热, 直至溶液变为无色透明, 稍冷却, 将溶液转至 25 mL 容量瓶中, 用超纯水定容至刻度, 平行做空白试液。测元素 As 时, 样品中加入 50 g · L⁻¹ 硫脲和 50 g · L⁻¹ 抗坏血酸的混合液 1 mL, 还原 As(Ⅴ) 至 As(Ⅲ) 价。

2 结果与讨论

2.1 元素分析波长

ICP-AES 对各元素的测定可以同时选择多条特征谱线, 且同时具有同步背景校正功能, 本实验对各测定元素选取 2 或 3 条谱线进行测定, 综合分析强度, 干扰情况及稳定性, 最后选择谱线干扰少, 精密度高的分析线; AAS 则根据检出限低和灵敏度高, 共存元素谱线干扰少, 光谱干扰程度低的原则选择分析线; 而 AFS 是因将元素由载气带入原子化气中进行原子化, 在特制空心阴极灯的发射光激发下产生原子荧光, 根据荧光强度测其元素含量, 免去了元素分析波长的选择。本实验选定各元素分析波长见表 3。

2.2 元素标准曲线

将各元素的标准溶液配制成一定系列工作溶液, 在选定的各仪器工作参数下对标准溶液进行测试, 工作站自动绘制标准曲线, 得到一系列回归方程, 其线性相关系数在 0.999 4

~ 1.000 0 之间。

2.3 分析结果

将溶解后的小茴香生品及 9 种不同炮制品待测溶液用 ICP-AES, AAS 和 AFS 在选定实验条件下进行测定, 从中共分析测定出 32 种元素及其含量, 结果见表 4。

Table 3 Wavelengths of elements

元素	波长/ nm	元素	波长/ nm
Li	670.8	Cu	324.752
B	249.772	Zn	213.857
Na	330.237	Ga	417.206
Mg	285.213	Sr	460.733
Al	394.401	Zr	343.489
P	213.617	Mo	204.597
K	404.4	Rh	343.489
Ca	315.887	Ag	328.1
Ti	337.279	Cd	228.8
V	310.230	Sn	235.485
Cr	357.9	Ba	493.408
Mn	259.371	W	224.876
Fe	259.939	Pt	265.945
Co	236.380	Pb	283.3
Ni	341.476		

3 结 论

小茴香生品经 9 种不同方法炮制后, 在所检测出的 32 种元素中某些元素的含量发生了显著变化。清炒和盐制品是药典规定的常用炮制品, 与生品相比, 清炒后 Ca 含量增长 40%, Fe, Zn 和 Sn 含量增长 60% 以上, Hg 含量却增长了 32 倍; 而盐制后 Hg 含量仅增长了 6 倍, 其余元素含量变化不大。因此, 建议在临床应用中尽可能使用盐制小茴香, 避免药材中汞含量过高造成中毒, 同时建议在药典中明确指出

汞含量的巨大变化以保障药材的安全使用。

小茴香经醋制后, 仅 Zn 的含量增长了 60 %; 酒制后 B 的含量减少 50 %, Pb, Sn 和 Ba 的含量增长 75 %以上, Hg 的含量也增长了 6 倍。姜汁制使 Ca, Mn, Zn, Sn 和 Ba 的含量增长 40 %以上; 蜜制使其 B 的含量下降 60 %, K 的含量增长 50 %; 牵牛制使 B 的含量下降 57 %; 麸制仅使 Ca 的含量增加了 30 %。“四”制和盐制类似, 由于在辅料中添加了大青盐, 炮制品中 Na 的含量分别增长了 9.8 倍和 11 倍, 虽然这

是由于外加辅料导致的结果, 但这可能也正是之所以使用盐辅料增强协同作用引药入肾的原因。

综上所述, 临床上使用小茴香不同炮制品入药在元素变化上有其物质基础和科学根据, 但各元素所引发的不同生理活性还需深入探讨。以不同炮制品入药时应以以上述结果为参考, 控制小茴香入药的剂量, 达到所需微量元素之需求而控制有害元素之摄入量。

Table 4 Contents of elements in different samples of fried *E. vulgare* Mill. ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)

元素	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Li	1.00	1.13	0.99	0.65	0.94	0.81	0.75	0.96	0.68	0.69
B	1 446.00	1 002.35	766.95	1 300.50	655.55	928.70	593.95	616.10	876.35	1 030.20
Na	138.55	175.05	1 678.50	394.20	176.15	221.80	125.10	145.15	1 499.00	150.60
Mg	3 989.50	3 662.50	3 539.0	3 629.00	3 582.50	3 678.50	3 277.50	3 468.50	3 558.50	3 621.50
Al	296.35	322.05	201.05	357.40	520.00	405.65	366.55	223.90	272.05	302.45
P	5 642.50	4 911.50	4 457.50	4 783.00	4 467.00	4 819.50	4 115.50	4 648.00	4 734.00	4 812.50
K	11 625.00	10 256.60	13 049.55	10 636.30	12 908.00	12 770.05	16 970.40	11 347.65	11 249.00	12 109.95
Ca	13 000.00	18 060.00	15 855.00	16 275.00	16 620.00	17 360.00	13 845.00	15 540.00	15 250.00	17 205.00
Ti	3.66	1.94	1.42	3.86	3.03	5.42	4.38	1.56	3.48	2.79
V	0.41	0.69	0.14	0.42	0.42	0.70	0.49	0.29	0.57	0.72
Cr	0.22	0.96	0.38	0.55	0.55	1.22	0.53	0.47	1.42	3.16
Mn	18.38	23.55	19.36	24.88	22.25	26.63	18.81	20.37	22.63	24.53
Fe	139.80	260.40	103.65	182.45	243.95	211.2	143.6	129.55	140.15	151.95
Co	0.53	1.23	0.49	0.96	1.20	1.18	0.86	0.85	0.87	0.81
Ni	1.63	1.56	1.58	1.79	1.96	2.92	1.56	1.77	1.69	1.69
Cu	12.27	14.02	12.35	12.49	13.07	13.69	11.15	12.85	13.21	14.00
Zn	17.51	27.51	24.10	28.02	24.84	27.48	23.41	25.83	26.57	26.84
Ga	1.41	1.36	1.32	1.49	1.49	1.53	1.45	1.30	1.38	1.36
As	0.14	0.20	0.09	0.18	0.18	0.24	0.21	0.14	0.19	0.16
Se	0.07	0.11	0.10	0.06	0.14	0.05	0.12	0.18	0.10	0.04
Sr	124.85	112.20	101.58	103.65	106.65	118.20	91.88	105.25	110.70	116.80
Zr	0.08	0.09	0.07	0.07	0.08	0.10	0.13	0.05	0.07	0.07
Mo	1.11	0.66	1.21	0.95	0.66	0.75	1.25	1.32	1.30	1.52
Rh *	8.00×10^{-3}	ND	ND	0.02	ND	0.02	0.02	ND	0.01	0.04
Ag *	1.80×10^{-3}	3.10×10^{-3}	5.35×10^{-3}	7.70×10^{-3}	2.45×10^{-3}	1.65×10^{-3}	ND	4.90×10^{-3}	5.65×10^{-3}	8.90×10^{-3}
Cd	2.45×10^{-3}	1.50×10^{-3}	2.20×10^{-3}	1.90×10^{-3}	2.65×10^{-3}	3.75×10^{-3}	1.55×10^{-3}	2.60×10^{-3}	2.40×10^{-3}	2.05×10^{-3}
Sn	37.17	69.96	27.70	49.30	64.85	56.53	38.49	34.86	37.57	40.05
Ba	648.00	854.50	571.15	692.65	1 231.00	946.65	618.50	695.80	673.10	716.65
W	0.67	0.50	0.44	0.47	0.78	0.54	1.19	0.70	1.10	0.66
Pt	3.99	4.21	4.06	4.16	4.30	3.82	3.90	4.04	3.72	3.93
Hg	16.05	530.84	124.96	62.03	102.34	31.15	20.22	24.03	31.99	19.40
Pb	0.07	0.06	0.04	0.07	0.07	0.24	0.40	0.38	0.91	0.35

注 *: ND 表示低于检测限; A: 生品小茴香; B: 清炒小茴香; C: 盐制小茴香; D: 醋制小茴香; E: 酒制小茴香; F: 姜汁制小茴香; G: 蜜制小茴香; H: 牵牛制小茴香; I: “四”制小茴香; J: 麸制小茴香

参 考 文 献

- [1] Chinese Pharmacopoeia Committee(国家药典委员会). Pharmacopoeia of the People's Republic of China (Volume 1) (中华人民共和国药典, 一部). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 2005: 32.
- [2] RAN Mao-xiong, GUO Jian-min(冉懋雄, 郭建民). Handbook of Modern Frying Chinese Medicinal Herbs(现代中药炮制手册). Beijing: China Press of Traditional Chinese Medicine(北京: 中国中医药出版社), 2002. 464.
- [3] LI Zhen, ZHANG Fan, ZHANG Gang(李 臻, 张 帆, 张 刚). Xinjiang Journal of Traditional Chinese Medicine(新疆中医药), 2008, 26(4): 52.

- [4] YIN Jun-ya, DING Li, ZHANG Zheng-xing(尹峻雅, 丁 黎, 张正行). China Pharmacist(中国药师), 1999, 2(6): 321.
- [5] ZHANG Fan, HE Wen-jing, SUN Yun, et al(张 帆, 何文静, 孙 芸, 等). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2008, 36(4): 541.
- [6] YE Ding-jiang, ZHANG Shi-chen(叶定江, 张世臣). Science of Frying Chinese Medicinal Herbs(中药炮制学). Beijing: People's Medical Publishing House(北京: 人民卫生出版社), 2004: 520.

Spectral Analysis of Elements in Different Samples of Processed *Foeniculum vulgare*

ZHANG Fan^{1,2}, LI Zhen², HAMULATI Wufuer¹, TIAN Shu-ge²

1. Pharmaceutical Post-doctoral Station, Xinjiang Medical University, Urumqi 830011, China

2. Chinese Medicine College, Xinjiang Medical University, Urumqi 830011, China

Abstract The compositions and contents of chemical compounds in traditional Chinese medicines would be changed after being processed using different methods, and their pharmacological activity may be influenced. ICP-AES, AAS and AFS were the first methods to be used to scan and analyze macro elements, trace elements and heavy metals in *Foeniculum vulgare* and its nine different processed samples in the present paper, which were correlated with people's health and lives. The experiment results showed that the three kinds of analyzing methods could be used to judge the contents and the changing trend of all elements in traditional Chinese medicine quickly and truly. Thirty two elements were found in *F. vulgare*, and there were noticeable changes in the contents of some elements in processed samples compared with *F. vulgare* without processing. These results indicated that there is great relevance between changes in the contents of elements with different processing methods, and auxiliary materials can not only change the contents of elements but also play a role in treating ills with effective constituents. Also, it was firstly found that the content of Hg rose greatly in the experiment, and these showed there was notable potential safety hazard when processed *Foeniculum vulgare* was used. These experiments widen the application of spectrum analyzing methods in safety evaluation of traditional Chinese medicine.

Keywords ICP-AES; AAS; AFS; *Foeniculum vulgare* Mill; Element

(Received May 10, 2009; accepted Aug. 20, 2009)