

# 电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定槲寄生中的微量元素

李<sup>1</sup>, 倪永年<sup>2</sup>, 郭岚<sup>1</sup>, 李莉<sup>1</sup>

1 南昌大学食品科学教育部重点实验室, 江西 南昌 330047

2 南昌大学化学系, 江西 南昌 330047

**摘要** 采用硝酸-双氧水对槲寄生全药及煎煮液进行湿法消解, 用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)同时测定试样中 Cu, Mg, Zn, Mn, Ni, Se, K, Na, Ca 和 Fe 等元素的含量。该法的加标回收率为 91.6%~108.9%, 变异系数为 0.47%~4.59%, 具有良好的准确度和精密度。结果表明: 槲寄生中含有丰富的 K 和 Ca 元素, Na 和 Mg 的含量也相对丰富, 为进一步研究槲寄生的药理提供了科学的数据。

**关键词** 电感耦合等离子体原子发射光谱法; 槲寄生; 微量元素

中图分类号: O657.3 文献标识码: A 文章编号: 1000-0593(2008)05-1157-03

## 引言

槲寄生属(*Viscum*)植物为桑寄生科(*Loranthaceae*)半寄生常绿小灌木。该属植物有 30 多种, 分布在我国大部分省份, 我国药典收载槲寄生 *Viscum coloratum* (Kom.) Nakai 一种。此种的主产区在东北, 主要寄生在榆、桦、柳、枫、杨等树上。有两个变型植物: 红果槲寄生 *V. coloratum* (Kom.) Nakai f. *rubroaurantiacum* Kitag., 果实橙红色; 黄果槲寄生 *V. coloratum* (Kom.) Nakai f. *lutescens* Kitag., 果实橙黄色, 亦等同入药<sup>[1]</sup>。槲寄生作为传统中药有着悠久的历史, 我国传统上将它作为祛风湿药, 其味苦、平、归肝、肾经, 有祛风湿、补肝肾、强筋骨、安胎作用。常以干燥的带叶茎枝入药。用于风湿痹痛, 腰膝酸软, 胎动不安。近年来, 国内外对槲寄生的研究发展较快, 在传统药物基础上不断发现其新疗效和新应用, 对槲寄生主要有效成分如生物碱、黄酮类化合物以及一些高分子化合物研究较多<sup>[2-4]</sup>, 而对微量元素的研究尚未见到报道。

人体内的必需的微量元素在体内必须处于平衡状态, 任何一种过多或过少都将会导致机体生理功能的紊乱, 甚至发生各种各样的疾病。越来越多的学者认为, 中药中的微量元素与其功效存在着一种必然联系<sup>[5]</sup>, 在功效中所占的地位不容低估。长期以来, 人们对中药的有效成分的认识往往局限于有机成分方面, 而对其中的无机成分忽视了, 许多的事实表明, 无机成分(主要是微量元素)的药理作用及活性, 在发挥药效方面, 有着十分重要的作用。微量元素是中草药物质

基础的重要组成部分, 其特点是数量少, 功能作用大, 对许多生物分子如蛋白质、酶、激素等物质的活性往往起着关键的调控作用<sup>[6]</sup>, 几乎所有的中草药均有一定数量的微量元素, 其种类和含量与其功效有着密不可分的关系。现代医学已经证明, 微量元素对人体健康、生长发育和防治疾病有密切的关系。生物无机化学在分子水平上已经或正在揭示微量元素在人体内的作用机制。而微量元素含量的测定为阐明中药的作用机理提供了一定的信息和基础。因此探寻中药中微量元素含量的测定方法, 提供准确的微量元素含量数据, 具有一定的理论和实际应用价值<sup>[7]</sup>。本文采用硝酸-双氧水进行湿法消解, 通过电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)对我国北方产的槲寄生在煎煮前后多种微量元素的同时测定进行了研究, 初步探讨了中药槲寄生及其水煎液中微量元素的含量, 为槲寄生的药效物质基础研究提供一定的科学依据。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

Optima 5300DV 电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 PE 公司): 采用中阶梯光栅双光路分光系统, 波长范围: 165~872 nm; 165~403 nm 为中阶梯光栅+交叉色散光栅; 403~872 nm 为中阶梯光栅+石英棱镜; 分段式电感耦合检测器 SCD; 宝石喷嘴交叉雾化器与 Scott 雾室。Milli-QS 超纯水器(美国 Millipore 公司)。

收稿日期: 2006-11-28, 修订日期: 2007-03-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(20365002)和长江学者和创新团队发展计划项目(IRTO540)资助

作者简介: 李<sup>1</sup>, 女, 1971 年生, 南昌大学食品科学教育部重点实验室讲师 e-mail: liti@ncu.edu.cn

©1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

## 1.2 试剂

多元素混合标准溶液储备液( $10\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ), 由美国 SPEX 公司提供。混合标准工作液临用时用硝酸(1+49)逐级稀释。

硝酸(优级纯); 双氧水(优级纯); 实验用水均为超纯水( $18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ )。

## 1.3 样品

槲寄生由辽宁成大方圆提供的本地地产的生药。

## 1.4 实验方法

### 1.4.1 样品预处理

将槲寄生用水冲洗干净后, 用去离子水冲洗数次, 晾干, 放入烘箱中保持  $70\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$  干燥约 4 h, 取出粉碎过 40 目, 备用。

### 1.4.2 槲寄生全药

准确称取  $1.0\text{ g}$  槲寄生粉末于高型烧杯中, 加入  $10\text{ mL}$   $\text{HNO}_3$ ,  $2\text{ mL}$   $\text{H}_2\text{O}_2$ , 在电炉上低温消化约 2 h, 待  $\text{NO}_2$  黄烟冒尽后, 升高温度至溶液近干, 再重复操作 3~4 次, 加  $\text{H}_2\text{O}_2$  的次数可适当增减。然后加入少量去离子水继续加热至白烟冒尽, 溶液为无色透明, 加  $15\text{ mL}$  去离子水, 溶解, 转移至  $50\text{ mL}$  容量瓶中, 定容。同法做试剂空白。

### 1.4.3 槲寄生一次水煎煮液

准确称取  $50\text{ g}$  生药, 加入一定量蒸馏水, 浸煮微沸 1 h, 过滤得一次浸出液, 离心分离后, 定容至  $500\text{ mL}$ , 放入冰箱冷藏备用。准确移取煎煮液  $10\text{ mL}$  于高型烧杯中, 加  $4\text{ mL}$   $\text{HNO}_3$ , 低温消化 2 h, 再控温  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$  消解 0.5 h, 待氮氧化物作用缓解后, 控温  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  分解并蒸至近干, 稍冷, 加入 2~3

滴  $\text{HNO}_3$  及 3~5 滴  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 加热直至反应停止。反复处理 2~3 次, 使溶液黄色消失, 于烧杯中加入  $2\text{ mL}$   $\text{HNO}_3$ (1+1) 及 4 滴  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 加热溶解后再加入  $15\text{ mL}$  去离子水, 转移至  $25\text{ mL}$  容量瓶中, 定容。同法做试剂空白。

### 1.4.4 槲寄生二次水煎煮液

准确称取  $50\text{ g}$  生药, 加入一定量蒸馏水, 浸煮微沸 1 h, 过滤, 再加入一定量蒸馏水浸煮一次, 合并两次浸出液, 离心分离后, 定容至  $500\text{ mL}$ , 放入冰箱冷藏备用。再参照 1.4.3 节法消化, 定容至  $25\text{ mL}$  容量瓶中。

### 1.4.5 元素测定

采用 ICP-AES 法测定经消化处理后的样品中元素含量。仪器测定参数为: 功率  $1200\text{ W}$ ; 冷却气流速  $15\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ; 辅助气流速  $0.2\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ; 雾化气流速  $0.8\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ; 样品提升量  $1.5\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ; 钾、钠观测方向为纵向, 其余元素为横向观测。各元素测定波长分别为: K  $766.49\text{ nm}$ , Fe  $238.20\text{ nm}$ , Zn  $206.20\text{ nm}$ , Mn  $257.61\text{ nm}$ , Cu  $327.39\text{ nm}$ , Mg  $285.21\text{ nm}$ , Se  $196.02\text{ nm}$ , Na  $589.59\text{ nm}$ , Ca  $317.93\text{ nm}$  和 Ni  $231.60\text{ nm}$ 。

各元素测定的所需标准曲线的相关系数  $r$  为  $0.9994\sim 0.9999$ , 在  $0.1\sim 100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  范围内均成线性关系。

## 2 结果

### 2.1 测定结果

将消化后的待测液用 ICP-AES 法在选定实验条件下进行测定, 结果见表 1。

Table 1 Determination results of elements in mistletoe( $n=5$ )

| 元素名称 | 全药                                     |       | 一次煎煮液                                  |       | 二次煎煮液                                  |       |
|------|----------------------------------------|-------|----------------------------------------|-------|----------------------------------------|-------|
|      | 平均值/ $(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$ | RSD/% | 平均值/ $(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$ | RSD/% | 平均值/ $(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$ | RSD/% |
| Cu   | 19.3                                   | 2.07  | 2.17                                   | 3.88  | 2.27                                   | 3.66  |
| Mg   | 1768                                   | 2.12  | 819                                    | 2.28  | 922                                    | 3.70  |
| Zn   | 64                                     | 1.93  | 20.5                                   | 0.47  | 25.6                                   | 3.75  |
| Mn   | 38                                     | 3.06  | 7.9                                    | 4.12  | 8.6                                    | 0.79  |
| Ni   | 7.6                                    | 2.14  | 2.35                                   | 3.36  | 2.6                                    | 4.59  |
| Se   | 1.7                                    | 3.31  | 0.67                                   | 4.28  | 0.78                                   | 3.88  |
| K    | 10483                                  | 1.23  | 5403                                   | 1.81  | 5759                                   | 1.92  |
| Na   | 1301                                   | 1.22  | 597                                    | 3.14  | 926                                    | 0.89  |
| Ca   | 8505                                   | 1.31  | 786                                    | 2.42  | 981                                    | 3.07  |
| Fe   | 173                                    | 0.62  | 26.5                                   | 1.74  | 28.6                                   | 2.18  |

由表 1 可知, 所测定的微量元素中, 槲寄生中富含 K 和 Ca, 另外 Mg 和 Na 含量也相对比较丰富。二次煎煮液中的 Mg, K, Na 和 Ca 各元素含量比一次煎煮液中的各元素含量增加较为明显外, 其余的几种元素 Cu, Zn, Mn, Ni, Se 和 Fe 等的含量略有增加。

### 2.2 检出限与精密度

在优化的仪器测定条件下, 重复测定空白溶液 13 次, 计算其标准偏差 (SD), 按 IUPAC 规定计算各元素的检出限 (LOD) =  $3\text{SD}$ , 各待测元素的检出限分别为 K  $1.0$ , Fe  $0.004$ , Zn  $0.005$ , Mn  $0.001$ , Cu  $0.005$ , Mg  $0.001$ , Se

$0.075$ , Na  $0.05$ , Ca  $0.01$  和 Ni  $0.01\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。从平行测定样品 5 份的数据 (见表 1) 可求出各元素变异系数范围为  $0.47\%\sim 4.59\%$ 。

### 2.3 回收率测定

按实验方法对槲寄生全药、一次煎煮液及二次煎煮液分别进行加标回收实验, 加标浓度及回收率见表 2。

由表 2 可知, 槲寄生全药、一次煎煮液及二次煎煮液中各元素的回收率为  $90.8\%\sim 110.2\%$ , 说明用本法测定全药及煎煮液中的微量元素含量结果可靠。

Table 2 Results of recovery test( n= 5)

|      |                                          | 元素    |        |       |       |       |        |       |       |        |       |
|------|------------------------------------------|-------|--------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|-------|
|      |                                          | Cu    | Mg     | Zn    | Mn    | Ni    | Se     | K     | Na    | Ca     | Fe    |
| 全药   | 原样值/( $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) | 0 385 | 35 36  | 1 285 | 0 767 | 0 152 | 0 034  | 239 7 | 26 03 | 170 1  | 3 469 |
|      | 加入量/( $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) | 0 500 | 20 00  | 1 00  | 1 00  | 0 200 | 0 050  | 200 0 | 20 00 | 200 0  | 5 00  |
|      | 测定值/( $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) | 0 878 | 56 48  | 2 278 | 1 795 | 0 359 | 0 079  | 427 7 | 47 81 | 360 1  | 8 519 |
|      | 回收率/%                                    | 98 5  | 105. 6 | 99 3  | 102 8 | 103 4 | 91. 6  | 94. 3 | 108 9 | 95 1   | 101   |
| 一次煎液 | 原样值/( $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) | 0 198 | 32 79  | 0 821 | 0 316 | 0 094 | 0 027  | 206 1 | 23 89 | 31 44  | 1 062 |
|      | 加入量/( $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) | 0 500 | 20 00  | 1 00  | 0 500 | 0 200 | 0 050  | 200 0 | 20 00 | 50 00  | 1 00  |
|      | 测定值/( $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) | 0 669 | 35 48  | 1 921 | 0 803 | 0 280 | 0 081  | 414 7 | 42 05 | 77 14  | 2 041 |
|      | 回收率/%                                    | 94 2  | 108. 2 | 110 2 | 97 3  | 92 8  | 107. 9 | 104 3 | 90 8  | 91. 4  | 97. 9 |
| 二次煎液 | 原样值/( $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) | 0 227 | 34 21  | 0 923 | 0 365 | 0 102 | 0 030  | 209 9 | 24 56 | 98 08  | 2 857 |
|      | 加入量/( $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) | 0 500 | 20 00  | 1 00  | 0 500 | 0 200 | 0 050  | 200 0 | 20 00 | 200 0  | 1 00  |
|      | 测定值/( $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) | 0 755 | 52 73  | 1 962 | 0 824 | 0 318 | 0 078  | 393 3 | 45 24 | 313 7  | 3 803 |
|      | 回收率/%                                    | 105 6 | 92. 6  | 103 9 | 91. 7 | 108 1 | 95 6   | 91. 7 | 103 4 | 107. 8 | 94 6  |

3 讨 论

本文采用硝酸 双氧水消解的方法对槲寄生的全药，一次煎煮液和二次煎煮液试样进行了消解，运用电感耦合等离子原子发射光谱法同时测定了传统中药槲寄生中多种微量元素。实验中方法变异系数为 0. 47% ~ 4. 59%，回收率为

90. 8% ~ 110. 2%。结果表明：该法在测定槲寄生中的微量元素简便，可靠，并且有良好的精密度和准确度。实验发现，槲寄生中含有丰富的元素 K 和 Ca，另外 Mg 和 Na 含量也相对比较丰富。其中，一次煎煮液和二次煎煮液中的微量元素含量变化并非很大，所以就微量元素而言，完全可以只煎煮一次得槲寄生煎煮液即可。

参 考 文 献

[ 1 ] SUN Yarr qiu, LIU Ke, WANG Shour yu, et al(孙艳秋, 刘珂, 王守愚, 等). Chinese Traditional and Herbal Drugs(中草药), 2000, 23(6): 471.

[ 2 ] CHEN Shr wei, LI Jur feng, HU Jiar hui, et al(陈世伟, 李俊峰, 胡家会, 等). Journal of Shandong University of Traditional Chinese Medicine(山东中医药大学学报), 2001, 25(5): 373.

[ 3 ] SUN Yarr qiu, LIU Ke, ZHANG Zher xue(孙艳秋, 刘珂, 张振学). Journal of Chinese Medicinal Materials(中药材), 2000, 23(1): 29.

[ 4 ] FU We r xin, LIANG Zai fu, LI Tie ying, et al(傅伟昕, 梁再赋, 李铁英, 等). Journal of Shenyang Pharmaceutical University(沈阳药科大学学报), 2005, 22(1): 59.

[ 5 ] CHEN Hu i jian(陈惠坚). Chinese Journal of Hospital Pharmacy(中国医院药学杂志), 1991; 11(6): 268.

[ 6 ] SU Da shi, et al(苏达世, 等). J. the Traditional Chinese Medicine(中药通报), 1988, 13(3): 52.

[ 7 ] XUE Guo qing, LIU Qing, REN Xu e feng, et al(薛国庆, 刘青, 任雪峰, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(11): 1461.

Simultaneous Determination of Trace Elements in Mistletoe by ICP-AES

LI Ti<sup>1</sup>, NI Yong nian<sup>2</sup>, GUO Lan<sup>1</sup>, LI Li<sup>1</sup>

1. The Key Laboratory of Food Science of MOE, Nanchang University, Nanchang 330047, China
2. Department of Chemistry, Nanchang University, Nanchang 330047, China

**Abstract** A method for the simultaneous determination of elements Cu, Mg, Zn, Mn, Ni, Se, K, Na, Ca and Fe in mistletoe after HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> digestion by ICP-AES was studied. The recoveries obtained by standard addition method were between 90. 8% and 112. 8%, while the RSD (n= 5) was in the range of 0. 47%-4. 59%. The results showed that there were rich K, Ca, Mg and Na in the mistletoe, and offered scientific data for the ulterior study on mistletoe.

**Keywords** ICP-AES; Mistletoe; Trace element

(Received Nov. 28, 2006; accepted Mar. 6, 2007)