

# ICP-AES 测定乌药饮片及其煎煮液中 无机元素的含量<sup>①</sup>

郭岚<sup>②</sup> 王蕊 柳英霞 雷晓康 万筱芬

(南昌大学分析测试中心 南昌市南京东路 235 号 330047)

**摘要** 选择硝酸-双氧水作为消解体系, 分别采用微波消解和电热板直接消解法对乌药饮片及其煎煮液进行消解, 然后用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)同时测定了全药、一次煎煮液及二次煎煮液中的 Al、B、Ba、Ca、Co、Cr、Cu、Fe、K、Li、Mg、Mn、Ni、P、Pb、V、Zn、Be、Cd、Sr、Na 等 21 种元素。加标回收率在 82.0%—115.2% 之间, 相对标准偏差均小于 10%, 具有良好的精密度和准确度。各元素的检出限在 0.3—12.9 $\mu\text{g/L}$  之间, 能满足中草药中无机元素的测试要求。实验结果表明乌药中含有丰富的 K 和 Ca 元素, Mg、Al、Fe、Mn 的含量也相对丰富, 而乌药各次煎煮液中无机元素的溶出率各不相同, 为进一步探讨乌药中元素含量与其药效的相关性, 指导合理用药提供科学依据。

**关键词** 电感耦合等离子体-原子发射光谱; 乌药; 煎煮液; 微量元素; 溶出率

**中图分类号:** O657.31

**文献标识码:** B

**文章编号:** 1004-8138(2011)06-2921-05

## 1 引言

乌药是樟科山胡椒属植物乌药 [*Lindera aggregata*(Sims) Kosterm] 的干燥块根。乌药性味辛温, 归肺、脾、肾、膀胱经, 具有顺气止痛、温肾散寒的功效<sup>[1]</sup>, 是我国传统的理气药。目前关于乌药的研究主要集中在其药用部位、有效成分、药理作用及安全性等方面<sup>[2-4]</sup>, 而关于乌药中无机元素的研究报道很少<sup>[5]</sup>。无机元素, 特别是微量元素虽然在人体内的含量不多, 但与人的生存和健康息息相关<sup>[6]</sup>, 它们的摄入不足或过量都会不同程度地引起人体生理的异常甚至导致疾病。中草药中含有多种人体所必需的微量元素, 近年来研究表明, 中药的内在质量、药理药效与微量元素有密切关系<sup>[7]</sup>, 微量元素作为药材的一个重要指标已被普遍接受。

人体对中药材中的无机元素的吸收通常是以水煎剂的形式, 水煎剂是中医传统剂型, 其临床疗效显著。ICP-AES 具有多元素同时测定、速度快、线性范围宽等优点, 已成为草药中无机元素测定普遍采用的检测手段<sup>[8,9]</sup>。本文采用 ICP-AES 测定了乌药饮片及乌药煎煮液中 Al、B、Ba、Ca、Co、Cr、Cu、Fe、K、Li、Mg、Mn、Ni、P、Pb、V、Zn、Be、Cd、Sr、Na 等 21 种元素的含量, 并对煎煮液中各元素的溶出特性进行了考察, 为探讨乌药中无机元素与疗效的内在联系, 指导合理用药提供科学依据。

① 长沙学者和创新团队发展计划项目 (IRT 0540)

② 联系人, 手机: (0) 13970851525; E-mail: guolan@ncu.edu.cn

作者简介: 郭岚(1973—), 女, 江西省于都县人, 副教授, 博士, 主要从事食品质量与安全及中药现代化的研究工作。

收稿日期: 2011-01-24; 接受日期: 2011-03-04

## 2 实验部分

### 2.1 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—872nm,分段式电感耦合检测器 SCD, 宝石喷嘴十字交叉雾化器与 Scott 雾化室; Milli-QS 超纯水器(美国 Millipore 公司); DGG-9140BD 型电热恒温鼓风干燥箱(上海森信实验仪器有限公司); ETHOS E 微波消解仪(意大利 Milestone 公司)。

### 2.2 试剂及样品

多元素混合标准溶液储备液(1000mg/L, 美国 SPEX 公司), 混合标准工作液临用时逐级稀释; 浓硝酸:(68%, V/V, 优级纯); 双氧水(30%, V/V, 优级纯)。实验用水为超纯水(18.2M $\Omega$ ·cm), 由 Milli-QS 超纯水器制备。

乌药饮片在浙江震元堂有限公司购买。

### 2.3 仪器工作参数

Optima 5300DV 工作参数如下: 射频功率 1300W; 雾化气流量 0.8L/min; 辅助气流量 0.2L/min; 冷却气流量 18L/min; 样品提升量 1.5mL/min; 观测方向: Li、Na、K、Mg、Ca、Sr、Ba 观测方向为纵向, 其余元素为横向观测; 元素分析谱线(nm): Al 396.153, B 249.772, Ba 493.408, Ca 315.887, Co 228.616, Cr 205.560, Cu 324.752, Fe 238.204, K 766.490, Li 670.784, Mg 280.271, Mn 257.610, Ni 232.003, P 214.914, Pb 217.000, V 290.880, Zn 213.857, Be 234.861, Cd 228.802, Sr 407.771, Na 589.592。

### 2.4 样品的预处理

将乌药饮片用自来水冲洗干净后, 再用超纯水冲洗数次, 晾干, 置于烘箱中保持 80℃ 下烘干(约 4 h), 取出粉碎后过 40 目筛, 放入干燥器备用。

#### 2.4.1 乌药全药的消解

准确称取 1.0g 左右的乌药样品于聚四氟乙烯(PTFE)罐中, 加 7mL 浓 HNO<sub>3</sub>(68%)、1mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(30%) 摇匀、安装好消解罐, 放入微波消解仪中进行消解(消解程序如表 1), 待消解完成, 冷却至 40℃ 左右, 打开消解罐, 在电热板上蒸酸至 1mL 左右, 将溶液移至 25mL 容量瓶中, 用硝酸(1+49)定容, 摇匀, 即为待测样液。试剂空白按同样方法处理。

表 1 微波消解程序

步骤	时间(min)	起始温度(℃)	终止温度(℃)
1(升温)	10	室温	200
2(恒温)	10	200	200

#### 2.4.2 乌药煎煮液的制备

准确称取 50g 左右乌药饮片于 500mL 玻璃烧杯中, 先用 300mL 超纯水浸泡 30min(水面没过饮片 2cm 左右), 然后用大火迅速煮沸, 再用小火维持微沸 1h, 取下冷却后将溶液离心, 合并清液于 250mL 容量瓶中并用硝酸(1+49)定容, 得乌药首煎液。向滤渣中补加 300mL 超纯水, 按乌药首煎液法同样处理得乌药二煎液。

#### 2.4.3 乌药煎煮液的消解

准确移取 50mL 煎煮液至 100mL 烧杯中, 加入 5mL 浓 HNO<sub>3</sub>(68%), 在电热板上蒸至 2—3mL, 补 10mL 浓 HNO<sub>3</sub>(68%), 盖上表面皿, 放在电热板上消解, 待黄烟基本冒净后, 再补加

2mL 浓  $\text{HNO}_3$  (68%) 和 2mL  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%), 继续消解, 反复这一过程 2—3 次, 至溶液消解至无色或淡黄色, 再在电热板上蒸酸至 1mL 左右, 将溶液转移到 25mL 容量瓶里, 用硝酸(1+49) 稀释至刻度, 摇匀, 待测。试剂空白按同样方法处理。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 水分的测定

取一干净的称量瓶放置于 105℃ 烘箱中, 烘至恒重。再准确称取 5g 左右的样品于已恒重的称量瓶中, 并将其放置于 105℃ 烘箱中, 烘至恒重。计算样品含水量为 2.133%。以下测定结果均按干基计算。

#### 3.2 检出限的测定

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) = 3SD, 其结果为( $\mu\text{g/L}$ ): Al 0.9, B 0.9, Ba 0.3, Ca 6.3, Co 0.6, Cr 1.2, Cu 0.3, Fe 0.6, K 12.9, Li 0.9, Mg 2.1, Mn 0.3, Ni 2.7, P 6.0, Pb 6.3, V 1.5, Zn 0.9, Be 0.3, Cd 0.9, Sr 0.4, Na 8.1。

#### 3.3 测定结果

在优化的实验条件下对乌药全药及一次煎煮液和二次煎煮液中的元素进行测定, 并计算各元素的含量及溶出率。结果见表 2。

表 2 乌药全药及煎煮液中元素含量及溶出率

( $n=5$ )

元素	全药 (mg/kg)	一次煎煮液 (mg/kg)	一次煎煮液溶出率 (%)	二次煎煮液 (mg/kg)	二次煎煮液溶出率 (%)
Al	593.4±17.0	54.36±2.60	9.16	24.03±1.27	4.05
B	6.25±0.22	1.09±0.17	17.4	0.80±0.12	12.8
Ba	36.25±0.66	1.23±0.04	3.4	0.78±0.04	2.15
Ca	1364.5±31.8	239.4±11.1	17.5	108.4±7.7	7.94
Co	0.42±0.02	0.123±0.006	29.3	0.062±0.004	14.8
Cr	2.09±0.08	0.037±0.004	1.77	0.010±0.003	0.478
Cu	6.85±0.20	0.064±0.005	0.934	0.05±0.003	0.730
Fe	260.2±22.5	15.47±0.75	5.95	9.82±0.50	3.77
K	2531.1±66.0	1123.1±61.0	44.4	470.7±37.5	18.6
Li	0.36±0.03	0.027±0.003	7.50	0.015±0.001	4.17
Mg	422.7±6.6	174.32±6.68	41.2	78.84±4.86	18.7
Mn	153.1±4.0	52.97±2.14	34.6	26.04±1.10	17.0
Ni	0.89±0.04	0.11±0.02	12.4	0.06±0.01	6.74
P	63.38±2.19	21.20±1.22	33.4	10.86±0.84	17.1
Pb	1.44±0.09	ND	—	ND	—
V	ND	ND	—	ND	—
Zn	25.85±1.07	5.38±0.31	20.8	2.82±0.25	10.9
Be	ND	ND	—	ND	—
Cd	0.97±0.02	0.15±0.01	15.5	0.072±0.005	7.42
Sr	10.43±0.16	2.26±0.06	21.7	1.22±0.07	11.7
Na	25.46±1.17	14.38±1.01	56.5	4.55±1.00	17.9

注: ND: 未检出; 溶出率 =  $\frac{\text{煎煮液中各元素的含量}}{\text{乌药全药中各元素的含量}} \times 100\%$ ; “—”: 无法计算出溶出率。

由乌药全药测定结果可以看出乌药中含有丰富的 K、Ca、Al、Fe、Mg、Mn 等元素, 尤其是 K 的含量高达 2531.1mg/kg, K 在人体内的主要作用是维持酸碱平衡, 参与能量代谢以及维持神经肌肉的正常功能。当体内缺钾时, 会造成全身无力、疲乏、心跳减弱, 严重缺钾还会导致呼吸肌麻痹死亡。另外, 低钾会使胃肠蠕动减慢, 导致肠麻痹, 加重厌食, 出现恶心、呕吐等症状。据研究报道乌药

可治疗胃病、缓解疲劳等<sup>[10,11]</sup>,这与乌药中含钾丰富有相互映证的关系。与此同时,乌药中的Na含量相对较低,高K低Na食品对保护心血管也有一定的作用,因此,乌药可作为一种富含元素K的天然食物用于高血压患者的营养保健。乌药中Mn的含量为153.1mg/kg,在首煎液和二煎液中溶出率分别为34.6%和17.0%,锰是人体必需的微量元素,在大分子代谢中具有广泛作用,可参与免疫反应、血糖稳态、三磷酸腺苷(ATP)调节、生殖、消化和骨骼生长。锰缺乏,会引起发育缺陷,包括骨骼畸形,大分子代谢改变和生育能力下降<sup>[12]</sup>。乌药具有温肾散寒的功效,被用于膀胱虚冷,遗尿尿频,疝气,痛经等<sup>[1,13]</sup>。乌药中Mn元素含量较高可能是其治疗泌尿系统疾病药效的物质基础之一。

从乌药煎煮液测定结果可知,不同元素在煎煮液中的溶出率各不相同。例如在首煎液中,K、Na、Mg、Mn的溶出率高达44.4%、56.5%、41.2%和34.6%,其原因可能是乌药中的K、Na、Mg和Mn有相当部分以水溶性状态存在,而这种状态的化合物是容易被人体吸收利用的。而有些元素的溶出率则相对较低,如Fe、Al、Cr等,所以说仅仅测定中药材全药中元素的含量,并不能真实反映出人体通过煎煮液摄入的量,从而也无法客观评价无机元素的药效。此外,乌药首煎液中无机元素的含量普遍较二煎液高,但部分元素在二煎液中的含量还是比较丰富,如K含量为470.7mg/kg,Mg含量为78.84mg/kg,Mn含量为26.04mg/kg,Ca的含量为108.4mg/kg等。因此,就无机元素的利用而言,对乌药进行二次煎煮是必要的。

### 3.4 回收率及精密度实验

为考察方法的准确性,本实验对乌药全药、一次煎煮液及二次煎煮液分别进行了加标回收实验,并计算其回收率和精密度,由表3可知该方法的加标回收率为82.0%—115.2%,相对标准偏差均小于10%,说明采用本方法测定乌药全药及煎煮液中各元素含量准确可靠。

表3 加标回收率实验结果

(n=5)

元素	全药					一次煎煮液					二次煎煮液				
	本底值 (mg/L)	加入量 (mg/L)	测定值 (mg/L)	回收率 (%)	RSD (%)	本底值 (mg/L)	加入量 (mg/L)	测定值 (mg/L)	回收率 (%)	RSD (%)	本底值 (mg/L)	加入量 (mg/L)	测定值 (mg/L)	回收率 (%)	RSD (%)
Al	23.51	10	34.21	107.0	3.11	22.88	10	32.37	94.9	1.14	10.14	10	20.93	107.9	4.62
B	0.245	0.1	0.336	91.0	2.06	0.415	0.1	0.520	105.0	3.15	0.309	0.1	0.416	107.0	1.84
Ba	1.467	1.0	2.542	107.5	1.93	0.516	0.1	0.610	94.0	1.12	0.351	0.1	0.448	97.0	1.52
Ca	64.78	10	76.21	114.3	3.60	98.60	10	107.9	93.0	1.27	47.35	10	58.26	109.1	3.47
Co	0.021	0.1	0.120	99.0	0.46	0.050	0.1	0.134	84.0	6.88	0.024	0.1	0.106	82.0	2.43
Cr	0.082	0.1	0.188	106.0	1.39	0.011	0.1	0.102	91.0	6.71	0.004	0.1	0.102	98.0	2.87
Cu	0.264	0.1	0.372	108.0	3.29	0.026	0.1	0.131	105.0	6.45	0.013	0.1	0.113	100.0	3.38
Fe	10.30	10	20.71	104.1	0.48	7.034	5.0	12.31	105.5	5.13	3.990	5.0	9.04	101.0	2.83
K	98.07	10	106.3	82.3	0.44	454.6	10	465.2	106.0	0.56	203.1	10	212.5	94.0	2.41
Li	0.013	0.1	0.111	98.0	2.47	0.010	0.1	0.105	95.0	5.94	0.007	0.1	0.101	94.0	2.34
Mg	16.54	10	27.21	106.7	1.80	74.34	10	85.86	115.2	5.06	32.66	10	41.61	89.5	5.81
Mn	6.080	10	16.53	104.5	1.73	22.11	10	32.02	99.1	2.61	10.85	10	20.23	93.8	4.02
Ni	0.035	0.1	0.129	94.0	1.95	0.056	0.1	0.149	93.0	4.91	0.026	0.1	0.109	83.0	2.42
P	2.532	1.0	3.449	91.7	0.49	7.825	1.0	8.749	92.4	1.6	4.724	1.0	5.683	95.9	3.21
Pb	0.061	0.1	0.175	114.0	1.51	ND	0.1	0.090	90.0	4.73	ND	0.1	0.093	93.0	2.72
V	ND	0.1	0.104	104.0	1.56	ND	0.1	0.091	91.0	9.2	ND	0.1	0.090	90.0	4.4
Zn	1.017	1.0	2.031	101.4	7.16	2.204	1.0	3.126	92.2	1.52	1.091	1.0	1.964	87.3	2.25
Be	ND	0.1	0.091	91.0	2.59	ND	0.1	0.100	100.0	6.29	ND	0.1	0.089	89.0	2.20
Cd	0.044	0.1	0.159	115.0	1.83	0.052	0.1	0.148	96.0	7.03	0.026	0.1	0.113	87.0	1.71
Sr	0.434	0.1	0.543	109.0	2.24	1.040	1.0	1.996	95.6	0.88	0.520	0.1	0.617	97.0	2.51
Na	0.952	1.0	2.043	109.1	2.56	5.374	5.0	10.56	103.7	5.09	2.340	1.0	3.218	87.8	4.70

注:ND.未检出。

## 4 结论

采用硝酸-双氧水消解体系对乌药的全药,一次煎煮液及二次煎煮液试样进行了处理,样品消解完全,用电感耦合等离子体-原子发射光谱法同时测定了其中的 21 种无机元素的含量,并进行了加标回收试验,该方法的加标回收率为 82.0%—115.2%,RSD<10%,说明该方法用于乌药全药及煎煮液中各元素含量的测定准确可靠。结果发现:乌药中含有丰富的 K、Ca、Al、Fe、Mg、Mn 等元素,另外 Na 的含量也较相对丰富,并且 K、Na、Mg、Mn 在煎煮液中的溶出率也较高,这些与乌药的疗效在一定程度上存在着内在联系,对研究乌药的医用价值具有重要的指导意义。

## 参考文献

- [1] 国家药典委员会编. 中华人民共和国药典一部[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005. 53.
- [2] 谷丽华, 吴, 张紫佳等. 应用薄层色谱-生物自显影技术评价乌药等三种中药的抗氧化活性[J]. 药学学报, 2006, 41(10): 956—962.
- [3] 余翠琴, 陈方亮. 高效液相色谱法测定乌药中乌药酯内酯[J]. 中草药, 2009, 40(6): 983—984.
- [4] 左美玲, 欧阳荣, 皮晓华. 乌药不同炮制品中乌药内酯含量测定[J]. 中国医药指南, 2010, 8(5): 43—44.
- [5] 张剑, 李银保, 彭金年等. 原子吸收光谱法对赣南产乌药中六种金属元素的测定[J]. 湖北农业科学, 2010, 49(9): 2228—2229.
- [6] Hardy G, Menendez A M, Manzanares W. Trace Elements Supplementation in Parenteral Nutrition: Pharmacy, Posology, and Monitoring Guidance [J]. *Nutrition*, 2009, 25(11—12): 1073—1084.
- [7] 李吉锋, 焦更生. 解表类中草药中微量元素的含量测定及药效关系的初步探讨[J]. 光谱实验室, 2010, 27(4): 1583—1585.
- [8] Gomez M R, Cerutti S, Sombra L L *et al.* Determination of Heavy Metals for the Quality Control in Argentinian Herbal Medicines by ET AAS and ICP-OES[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2007, 45(6): 1060—1064.
- [9] 胡兰基, 马文, 马龙等. 电感耦合等离子体-原子发射光谱法测定红景天中锌、铁、锰和钛[J]. 光谱实验室, 2010, 27(3): 1156—1159.
- [10] 凌东升. 天台乌药散治疗胃痛 84 例[J]. 江苏中医药, 2003, 24(5): 29.
- [11] 陈宇, 吴人照, 戴关海等. 乌药缓解体力疲劳作用的实验研究[J]. 浙江中医杂志, 2010, 45(1): 64—65.
- [12] Aschner J L, Aschner M. Nutritional Aspects of Manganese Homeostasis[J]. *Molecular Aspects of Medicine*, 2005, 26(4—5): 353—362.
- [13] 程可佳. 天台乌药散治疗 III 型前列腺炎临床观察[J]. 中国医药导报, 2009, 6(34): 52—53.

## Determination of Inorganic Elements in *Lindera Aggregata*(Sims) Kosterm Piece and Its Decoctions by ICP-AES

GUO Lan WANG Rui LIU Ying-Xia LEI Xiao-Kang WAN Xiao-Fen  
(Center of Analysis and Testing, Nanchang University, Nanchang 330047, P. R. China)

**Abstract** A method for simultaneous determination of elements Al, B, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Ni, P, Pb, V, Zn, Be, Cd, Sr and Na in *Lindera aggregata*(Sims) Kosterm and its decoctions by ICP-AES was studied. The recoveries obtained by standard addition method were between 82.0% and 115.2%, while the RSD ( $n=5$ ) was lower than 10%, which showed good accuracy and precision. The limits of detection were between 0.3 $\mu$ g/L and 12.9 $\mu$ g/L. There are rich K, Ca, Mg, Al, Fe and Mn in the *Lindera aggregata*(Sims) Kosterm and the dissolved rates of inorganic elements are different from each other, which offers scientific data for the ulterior study on *Lindera aggregata*(Sims) Kosterm.

**Key words** ICP-AES; *Lindera Aggregata*(Sims) Kosterm; Decoctions; Trace Elements; Dissolved Rate