

微波消解-火焰原子吸收光谱法测定 冬虫夏草中的微量元素

卑占宇 罗晓冰 李银保 向明钧

(赣南医学院天然药物研究与开发实验室 江西省赣州市赣南医学院路 1 号 341000)

摘 要 采用微波消解处理冬虫夏草,使用火焰原子吸收光谱法测定其 6 种微量元素的含量。冬虫夏草中铁、铜、锌、锰、镁、钙的含量分别为 874.68, 7.82, 96.22, 53.47, 1743.91, 196.80 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。该方法加标回收率为在 99.05%—102.32% 之间,方法简单、快速、灵敏、准确,可为冬虫夏草的食品开发,中药的基础研究提供依据。

关键词 微波消解,火焰原子吸收光谱法,冬虫夏草,微量元素。

中图分类号:O 657.31 文献标识码:B 文章编号:1004-8138(2009)02-0391-04

1 前言

冬虫夏草(*Cordyceps sinensis*)已被国家相关新法规定性为药物和食品,具有双重身份。冬虫夏草是球壳目、麦角菌科、虫草属。冬虫夏草真菌寄生于鳞翅目蝙蝠蛾类昆虫的地下幼虫体后形成的虫菌结合体,由虫体和子座组成。蝙蝠蛾的幼虫感染寄生菌后,菌潜伏在幼虫体内,冬季幼虫蛰居土中,至夏季高山积雪溶化,温湿度适宜于菌体生长时,即萌发出子座,伸出土外,使虫体内的蛋白质逐渐凝固僵化而死,基部虫体仍留在土中与幼虫的头部相连,即冬虫夏草。

现代研究表明,在中草药药效发挥过程中,微量元素的协同作用不可忽视^[1],适量的微量元素不仅可以促进机体的生长发育,而且还可以提高机体的免疫功能,降低人类对疾病的易感性^[2]。微量元素的测定可为阐明中药的作用机理改造和新药的创新提供基础数据,也能为中药材的鉴定和改进提供依据^[3]。原子吸收光谱法具有灵敏度高、选择性好、精密度高、分析速度快等优点^[4]。

具有滋补功能的中草药铁、锰、锌、铜含量较高;抗病毒和消炎、抗肿瘤的中草药钙、钾的含量较高^[5]。在清热解毒中草药中除含有丰富的钙、镁外,还含有较为丰富的铁、锌、锰和铜等;具有止血功能的中草药里的钙含量较高^[6]。这些元素在其药效发挥中起着不可替代的作用,正是由于这些微量元素的存在,可以达到强身健体,提高免疫功能,从而起到预防疾病的作用^[7]。

冬虫夏草是我国医药宝库中的一味珍贵的中药药材,主要产于我国青藏高原海拔 3000m 以上的高原草甸区。冬虫夏草和人参、鹿茸并列为我国传统中药中的三大滋补强壮品。“能治诸虚百损”;有“神草”美誉。据《本草从新》记载“味甘、平、温,归肺、肾二经;功能补肾阳、益肾精、止血、化痰、止劳咳、治隔症皆良。现代药理进一步研究冬虫夏草具有:抗疲劳,强身延年和抗衰老、调节心血管、清热解毒、消肿、止痛、止血、补血等功能^[8-10]。

总的来说,针对于补虚益气或治疗肺癌和乳腺癌、食道癌、喉癌、子宫癌、前列腺癌等各种癌症,

联系人,电话:(0797)5863585;E-mail: beizhanyu@sina.com

作者简介:卑占宇(1964—),男,河北省丰润县人,高级实验师,主要从事中草药化学成分分析研究。

收稿日期:2008-05-09;接受日期:2009-02-10

肿瘤,冬虫夏草的确是一副上佳良药。不管是治标还是治本,它都能在某中程度上起到一定的治疗或辅佐的作用。有资料显示,具有保健作用的中草药含有丰富的钙、镁、锰、锌、铜、铁等微量元素^[11-14],钙、镁、钾可拮抗钠,使血管舒张,在保护人体心血管,预防心脏病等方面具有积极作用;锰参与很多酶的合成及激活;锌是上百种酶的活性中心,又为胰岛素成分,是维持生命正常活动的关键因子,对增强人体的免疫功能必不可少;铜参与造血过程,体内铜的缺乏,会导致造血功能下降,胆固醇升高,酶活性下降,主动脉弹性降低,血管脆性增加,产生冠心病的可能性就大大增加;铁参与血红蛋白、肌红蛋白、细胞色素、细胞色素氧化酶、过氧化氢酶的合成,与多种酶的活性密切相关,缺铁可引起贫血,使整个肌体处于衰弱状态,降低酶的活性,还可引起癌变。如果在必要的或是条件允许的情况下,我们可以适当的食用些冬虫夏草,以便增强自身的抗菌抗癌能力。所以,测定冬虫夏草的微量元素含量对其开发与利用具有重要的指导意义。

本研究采用微波消解-火焰原子吸收光谱法,对冬虫夏草中铁、铜、锌、锰、钙、镁的 6 种微量元素含量进行了测定,本方法测定冬虫夏草的微量元素分析未见报道,其结果有一定的参考价值。

2 试验部分

2.1 仪器与试剂

TA S-990 型原子吸收分光光度计(北京普析仪器公司),配有计算机处理系统;铁、铜、锌、锰、钙、镁空心阴极灯;New Human UP 900 型超纯水器(韩国 Human 公司);黄石市恒丰医疗器械有限公司 SFG-01B. 500 电热恒温鼓风干燥箱;上海屹尧分析仪器有限公司 WX-4000 温压双控微波消解系统。

电阻率为 $18.3 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 的超纯水,用单蒸水经上述超纯水器制得;铁、铜、锌、锰、钙、镁标准溶液,含量均为 $1000 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ (国家标准物质研究中心);浓硝酸为优级纯,氯化锶为分析纯。冬虫夏草[产地:西藏]购自江西省赣州市华尔康大药房。

2.2 试验方法

2.2.1 样品处理

取完整冬虫夏草数根用超纯水淋洗,晾干,置于烘箱中 80°C 烘干,用粉碎器粉碎备用。准确称取样品 1.0000 g 于聚四氟乙烯罐中,加入浓硝酸 8 mL ,并把粘在罐壁上的样品清洗到罐底,放置一段时间,放上安全膜后,盖好罐盖,在 WX-4000 温压双控微波快速消解仪内,密闭微波消解,消解程序见表 1。消解后冷却取出,用超纯水反复冲洗安全膜和消解罐中的样品液于干净的小烧杯中,水浴微热蒸干驱除多余的酸,用 1% (质量分数) HNO_3 定容至 50 mL ,待测。

表 1 微波仪消解程序

升温步骤	温度()	压力(Pa)	时间(min)	功率(W)
1	110	1.3×10^5	5	500
2	130	1.5×10^5	5	500
3	160	1.0×10^6	5	500

注:在加热消解开始的前几分钟内,要仔细观察消解罐内的压力变化,确保安全。

2.2.2 仪器工作条件

采用空气-乙炔火焰原子吸收光谱法进行测定铁、铜、锌、锰、钙、镁,各元素测定条件见表 2。

2.2.3 校准曲线

将 $1000 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的钙标准储备液稀释至 $100 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 工作液,移取此工作液 $0.00, 0.50, 1.00, 2.00, 3.00 \text{ mL}$ 于 100 mL 容量瓶中,用 1% (质量分数) 硝酸定容摇匀。钙系列质量浓度为

0.00, 0.50, 1.00, 2.00, 3.00 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 镁标准溶液与钙标准溶液的配法相同。其余铁、铜、锌、锰的标准溶液除了不加氯化锶外, 其配制与上述标准系列相同, 按同样方法制备样品空白, 其相应质量浓度见表 3。

表 2 仪器工作条件

元素	波长(nm)	灯电流(mA)	光谱通带(nm)	乙炔气流量(L · min ⁻¹)
Fe	248.3	4.0	0.2	1.7
Cu	324.7	3.0	0.4	2.0
Zn	213.9	3.0	0.4	1.5
Mn	279.5	3.0	0.2	2.0
Mg	422.7	2.0	0.4	1.7
Ca	285.2	3.0	0.4	1.5

表 3 校准曲线、线性方程及相关系数

元素	校准曲线各元素含量($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)					线性方程	相关系数
	标准 1	标准 2	标准 3	标准 4	标准 5		
Fe	0.00	1.00	2.00	3.00	4.00	$C = 13.5624A - 0.1481$	0.9998
Cu	0.00	0.04	0.05	0.08	0.10	$C = 3.9006A + 0.0047$	0.9973
Zn	0.00	0.20	0.40	0.80	1.00	$C = 2.5892A - 0.1075$	0.9991
Mn	0.00	0.40	0.80	1.20	1.60	$C = 5.1688A - 0.0376$	0.9981
Mg	0.00	0.40	0.80	1.20	1.60	$C = 1.5201A - 0.0088$	0.9993
Ca	0.00	0.50	1.00	2.00	3.00	$C = 35.8151A - 0.2374$	0.9929

3 结果与讨论

3.1 样品消解方法的选择

微量元素的分析测定, 其精密度和准确度在很大程度上取决于样品的制备方法, 样品的消解处理是分析方法是否准确的关键。本试验仅用 HNO_3 进行微波消解。试验表明 HNO_3 具有消解时间短、效果好、消解完全、元素损失少的优点。因此仅采用 HNO_3 进行消解就能达到很好的效果。

3.2 测量结果

按仪器工作条件对样品进行测定, 有磷酸根时, 因其和钙形成稳定的焦磷酸钙而干扰钙的测定。有硫酸根存在时, 干扰钙和镁的测定, 加入释放剂氯化锶可消除磷酸根、硫酸根的干扰。因此除钙、镁加入氯化锶以消除干扰外, 其他元素均根据浓度范围稀释至一定溶液后进行测定。其结果列于表 4。

表 4 冬虫夏草中微量元素的含量 ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)

元素	Fe	Cu	Zn	Mn	Mg	Ca
含量	874.68	7.82	96.22	53.47	1743.91	196.80

3.3 回收率试验

在已知含量的样品中加入一定量的铁、铜、锌、锰、钙、镁的标准溶液测定其回收率。结果见表 5。

表 5 冬虫夏草中微量元素的加标回收率

元素	样品的测定值 ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	加入标准物的质量 ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	测得总量 ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	回收率 (%)
Fe	4.809	4.000	8.800	99.81
Cu	0.043	0.040	0.084	102.32
Zn	0.529	0.500	1.024	99.05
Mn	0.294	0.300	0.593	99.65
Ca	1.082	1.000	2.076	99.44
Mg	0.479	0.500	0.977	99.58

测定结果表明,冬虫夏草含有丰富的铁、铜、锌、锰、钙、镁,特别是锌的含量是其他保健中草药无法比拟的。这与冬虫夏草能增强机体的免疫力,抑制肿瘤细胞的生长,清热解毒、消肿、止痛、止血、补血以及保健等功能相吻合。

试验结果表明,采用微波消解技术应用于中草药样品消解,不仅消解时间短,样品及消解试剂用量少,污染小,而且简便、快速、准确可靠,结合灵敏度高,选择性好的火焰原子吸收光谱法进行测定,可建立灵敏、快速可靠的微量元素测定标准方法。本文提供的测定数据,可作为中药研究以及食品开发的基础资料以供参考。

参考文献

- [1] 董顺福,赵海鹰,朱志国等. 英平诸痹灵药酒中钙镁钾钠含量分析[J]. 仪器仪表与分析监测, 1999, (1): 40—41.
- [2] 符克军. 人体生命元素[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 1995.
- [3] 刘彦明. 原子吸收光谱法测定中成药中微量元素[J]. 光谱学与光谱分析, 2000, 20(3): 373—375.
- [4] 邓勃. 应用原子吸收与原子荧光光谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [5] 王健,贾仁,黎晓敏等. 中药的现代功效与无机元素关系的研究[J]. 微量元素与健康研究, 1996, 13(4): 31—39.
- [6] 沈烈行,王爱武,赵雪梅. 微量元素与重要功效的关系探讨[J]. 广东微量元素科学, 1995, 2(9): 70—71.
- [7] 韩金土,刘彦明,王辉. 原子吸收光谱法测定清热解毒类中草药中的 11 种微量元素[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 10(26): 1931—1934.
- [8] 宋林霞. 冬虫夏草抗肿瘤作用的研究进展及展望[J]. 安徽农业科学, 2006, 34(14): 3387—3388.
- [9] 黄浩,王航,罗荣城. 冬虫夏草提取液抑制结肠癌细胞增殖的研究[J]. 中药材, 2007, 30(3): 310—312.
- [10] 刘东颖. 冬虫夏草诱导乳腺癌细胞MCF-7 凋亡的实验研究[J]. 河北中医, 2007, 29(1): 66—68.
- [11] 邵红,边才苗. 7 种补益中药微量元素的含量及溶出率测定[J]. 广东微量元素科学, 2002, 9(11): 51—53.
- [12] 陈丽霞,吴忠,苏薇薇. 地奥心血康中微量元素的测定及其临床意义[J]. 广东微量元素科学, 1995, 2(6): 66—68.
- [13] 刘君,张京君. 治疗冠心病中药的微量元素测定[J]. 广东微量元素科学, 2001, 8(12): 44.
- [14] 党毅,肖颖. 中药保健食品研究与开发[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2002. 95—116.

Determination of Microelements in Cordyceps Sineensis by Microwave Digestion-FAAS

BEI Zhan-Yu LUO Xiao-Bing LI Yin-Bao Xiang Ming-Jun

(Jiangxi Key laboratory for Research and Development of Natural Drugs, Gannan Medical University,

Ganzhou, Jiangxi 341000, P. R. China)

Abstract To determine microelements in *Cordyceps sinensis*, six microelements were determined in *Cordyceps sinensis* by flame atomic absorption spectrometry after it being digested by microwave-assisted sample digestion. The contents of iron, copper, zinc, manganese, magnesium and calcium are 874.68, 7.82, 96.22, 53.47, 1743.91 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ and 196.80 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ respectively. The addition standard recoveries were between 99.05% to 102.32%. The method is simple, rapid, sensitive and accurate, which can offer a basis for the development of *Cordyceps sinensis* food.

Key words Microwave Digestion, FAAS, *Cordyceps Sineensis*, Microelements