

用火焰原子吸收光谱法对傣药灯台叶中八种金属元素进行形态分析

叶艳青¹, 吴娜¹, 杨丽娟¹, 念晓², 张代云¹, 高云涛¹

1. 云南民族大学化学与生物技术学院, 云南 昆明 650031
2. 云南省西双版纳州食品药品检验所, 云南 景洪 666100

摘要 照传统煎煮法对中药灯台叶中铜、锌、铁、镁、钙、铬、锰和镉8种元素进行提取;用微孔滤膜分离提取液中的可溶态与悬浮态,利用大孔吸附树脂柱对可溶态中的有机态与无机态进行分离;采用火焰原子吸收光谱法对各种形态中的8种元素进行测定。结果显示,灯台叶中8种元素的总提取率为9.84%~89.07%,浸留比为10.96%~903.4%,悬浮态颗粒吸附率为3.44%~23.37%。该法对各元素的加标回收率为94.5%~111.6%;相对标准偏差在0.29%~2.47%之间,测定结果的精密度和准确度令人满意。

关键词 灯台叶;金属元素;火焰原子吸收光谱法;形态分析

中图分类号: O657.3 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)12-3416-04

引言

灯台叶系夹竹桃科鸡骨常山属植物糖胶树(*Alstonia scholaris* (L.) R. Br.)的干燥树叶,为云南西双版纳地区傣族人民常用止咳平喘的良药,收载于《中药大辞典》中。灯台叶可清热化痰止咳,用于痰热阻肺所致的咳嗽、咯痰及慢性支气管炎,百日咳等^[1]。关于灯台叶的研究较多,但主要集中于有机成分与药理作用的研究^[2]。中药中微量元素形态与生物活性直接相关。中药中微量元素的形态分析,文献报道较少^[3-5]。本实验选取云南省西双版纳傣族自治州产的道地灯台叶药材,采用火焰原子吸收光谱法(FAAS),对其中的微量元素Cu, Zn, Fe, Mg, Ca, Cr, Cd和Mn进行了形态分析,计算了水煎液的提取率、残留率、浸留比、颗粒吸附率,这对灯台叶功效原理及质量控制具有积极意义。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

AA-6300原子吸收分光光度计(日本岛津公司);钙、铬、铜、锰、镁、锌、镉、铁空心阴极灯;电子天平(北京赛多利斯天平有限公司);高速离心机(北京医用离心机厂)。

1 000 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 钙、镉、铬、铜、锰、镁、铁、锌标准溶液(国家钢铁材料测试中心制);硝酸、高氯酸、盐酸、四氯化碳、甲醇,均为分析纯;0.45 μm 微孔滤膜;HP20大孔吸附树脂(H & E三菱化学);实验用水为去离子水。

灯台叶原药(购于云南省西双版纳傣族自治州民族医药研究所),用去离子水洗净,干燥,粗碎后瓶装保存备用。

1.2 火焰原子吸收光谱法工作条件

火焰原子吸收光谱法工作条件见表1。

Table 1 Working conditions for FAAS

元素	波长/nm	狭缝宽度/nm	灯电流/mA	燃烧器高度/mm	空气流量/(L·min ⁻¹)	乙炔流量/(L·min ⁻¹)
Ca	422.7	0.7	10	7	15	2.0
Cd	228.8	0.7	8	7	15	1.8
Cr	357.9	0.7	10	9	15	2.8
Cu	324.8	0.7	6	7	15	1.8
Mn	279.5	0.2	10	7	15	2.0
Mg	285.2	0.7	8	7	15	1.8
Fe	248.3	0.2	12	7	15	2.2
Zn	213.9	0.7	8	7	15	2.0

收稿日期: 2008-12-02, 修订日期: 2009-03-06

基金项目: 云南省社会发展科技计划项目(2007B148M)和国家民委教育部共建民族药资源化学重点实验室开放基金项目(MJ Y07012)资助

作者简介: 叶艳青, 1967年生, 云南民族大学化学与生物技术学院教授 e-mail: yey-qing@163.com, yeyqing@21cn.com

1.3 形态分析流程

1.3.1 灯台叶中微量元素总含量测定

准确称取试样 0.500 0 g 置于烧杯中,加硝酸 10.0 mL 浸泡过夜,次日加硝酸 8.0 mL 和高氯酸 2.0 mL,在电热板上缓慢加热至澄清透明近干,冷却,转移至 25 mL 容量瓶,用 1%硝酸稀释至刻度,同时做样品空白,用火焰原子吸收法测定微量元素含量。

1.3.2 灯台叶微量元素的提取

准确称取试样 50 g 置于烧杯中,加去离子水约 250 mL 浸泡 1 h,加热煮沸,然后用温火保持微沸 40 min,稍冷,用中药过滤袋滤掉,再用约 20 mL 去离子水淋洗 2~3 遍,得到首煎溶液和残渣,在残渣中加入 100 mL 去离子水重复以上步骤,分别得到二煎溶液、二煎残渣、三煎溶液和三煎残渣,合并首煎液、二煎液和三煎液得总提取液。浓缩定容于 250 mL 容量瓶中。取总提取液 100 mL,高速离心后,将离心液用 0.45 μm 微孔滤膜过滤,滤液为可溶态;离心物与滤膜上残渣合并为悬浮态,消解后测定其含量。

1.3.3 可溶态中无机态和有机态的分离

用稀 HCl 和 NaOH 溶液将 pH 调至 3.0,通过大孔树脂柱(树脂预先经乙醇浸泡 24 h,装柱,用去离子水冲洗干净

后使用),用去离子水淋洗直至流出液呈中性,定容于 100 mL 容量瓶,得到可溶无机态。然后再用甲醇洗脱树脂吸附物,收集洗脱液,水浴挥去甲醇,按 1.3.1 节消解得可溶有机态,定容到 25 mL,测定。

1.3.4 水煎渣中无机态和有机态的提取

水煎渣中加入 100 mL CCl_4 ,超声萃取 30 min 后滤出溶液,滤渣同样处理一次,合并滤液,水浴挥去 CCl_4 ,按 1.3.1 节消解,得水煎渣中有机结合态。残渣内再加入 $6.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸 100 mL 同上操作,得水煎渣中无机态。

2 结果与讨论

2.1 灯台叶中微量元素的形态分析

从表 2 可以看出,各种元素在原生药中的含量具有较大的差别。含量最高的是 Ca 为 $7.353 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,其次为 Mg, Fe, Mn, Cr, Zn, Cu, 含量最低的是 Cd 为 $4.07 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

2.2 形态分析参数

总提取率、残留率、浸留比、颗粒吸附率等参数按文献[6]计算,结果如表 3 所示。

Table 2 Determination results of speciation of metal elements in common alstonia leaf (n=3)

	Ca ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	Cd ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	Cr ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	Fe ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	Mg ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	Mn ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	Zn ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
总含量	7.353	4.07	92.72	18.69	557.9	750.2	288.2	52.58
总提取液	2.702	2.34	82.59	15.55	54.89	254.7	183.1	7.93
水提残渣	4.647	1.35	9.14	2.26	500.7	489.9	100.6	43.89
可溶态	2.107	2.60	65.53	14.20	26.22	203.9	173.7	10.89
悬浮态	605.3	0.14	21.67	1.89	33.19	53.00	15.00	1.94
可溶有机态	1.682	1.40	30.74	9.25	18.36	150.5	153.4	7.24
可溶无机态	321.4	0.82	30.11	3.81	5.13	40.82	15.29	2.35
残渣有机态	5.39	0.028	0.006	0.067	0.68	0.285	0.333	0.067
残渣无机态	120.8	0.060	0	0.14	3.74	9.88	12.77	0.439

Table 3 Parameter of speciation analysis of metal elements in common alstonia leaf

	Ca/ %	Cd/ %	Cr/ %	Cu/ %	Fe/ %	Mg/ %	Mn/ %	Zn/ %
总提取率	36.75	57.53	89.07	83.19	9.84	33.95	63.53	22.72
残留率	63.20	33.12	9.86	12.09	89.75	65.31	34.92	83.74
浸留比	58.15	173.7	903.4	688.1	10.96	51.98	181.9	27.13
颗粒吸附率	8.23	3.44	23.37	10.11	5.95	7.06	5.20	3.69
可溶态: 有机态/ 无机态	7.55	1.71	0.902	2.56	2.51	2.89	16.24	3.08
残渣: 有机态/ 无机态	0.045	0.458	0	0.481	0.183	0.029	0.026	0.153

2.2.1 微量元素的提取参数

提取率表示该药的实际服用部分,是其药效或毒性的作用量,所以水煎液中微量元素提取率是制定中药剂量或考察其毒性的重要依据。从表 3 结果可知,各元素的总提取率在 9.84%~89.07% 之间。Cr 的提取率最高,为 89.07%;其次为 Cu 和 Mn,分别为 83.19% 和 63.53%。Cr, Cu 和 Mn 的提取率相对较高,可能是因为它们灯台叶中的结合方式相对来说更为简单和松散,易被加热破坏,因而易于溶出。Fe

和 Zn 的提取率相对较低,其原因可能是这些元素在灯台叶中与有机大分子结合率高,或所受到的吸附力较强。Fe, Zn, Mg 和 Ca 的残留率均大于 60%,说明仍有大量的 Fe, Zn, Mg 和 Ca 未被提取出来。

2.2.2 悬浮态颗粒吸附率

从表 3 结果可知,各微量元素悬浮态颗粒吸附率在 3.44%~23.37% 之间,悬浮态形成的主要原因是形成了假胶体分散体系,该部分也是人可服用的。

2.2.3 可溶态中的无机态与有机态

从表 3 的可溶态中有机态与无机态的比率可以看出,可溶态中 Mn 和 Ca 主要以有机态为存在形式,比值分别为 16.24% 和 7.55; 其他元素主要以无机态存在,比值在 0.902% ~ 3.08% 之间。中药配位化学认为^[7],中药有效化学成分不是单纯的有机成分,也不是单纯的微量元素,而是有机成分与微量元素组成的配位化合物。微量元素如果未与有机成分结合进入体内,其结果是,或者难以被机体吸收,或者蓄积在体内产生毒副作用。当中药的有机成分与微量元素形成配合物进入体内后,由于改变了原来的分子大小、电荷性和脂溶性,特别是改变了立体构型,使其与一定载体、受

体和酶易于结合,增加了对靶细胞和受体的选择性,从而达到提高疗效,降低毒副作用和耐药性。灯台叶的水煎液中可溶态的 Mn, Ca 与 Zn 具有较大的有机态比例,可能与其药用功效有一定的关系。

2.2.4 水煎渣中的无机态与有机态分析

传统中药煎煮法所得煎渣中仍残留有微量元素,从表 3 可知,溶于弱极性 CCl_4 中微量元素形态较少,绝大部分都溶于强酸。

2.3 回收率、相对标准偏差及检出限

以灯台叶的可溶无机态为样品,采用标准加入法进行回收率实验,结果见表 4(其中 n 为测量次数)。

Table 4 Recovery ratio, relative standard deviation and detection limit

元素	加标量/ μg	测得量/ μg	回收率/%	RSD($n=5$)/%	检出限($n=10$)/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
Ca	1 000.0	986.0	98.6	1.13	0.0048
Cd	50.0	47.60	95.2	0.29	0.0013
Cr	250.0	279.0	111.6	1.29	0.0015
Cu	100.0	99.10	99.1	2.47	0.0024
Fe	250.0	25.02	100.8	2.43	0.0018
Mg	500.0	489.0	97.8	1.24	0.0033
Mn	500.0	477.5	95.5	1.26	0.0054
Zn	200.0	189.0	94.5	2.12	0.0061

本实验测定的八种元素的回收率在 94.5% ~ 111.6%; 相对标准偏差在 0.29% ~ 2.47% 之间。

3 结 论

(1) 建立了灯台叶中微量元素形态分析的方法。中药灯台叶按照传统煎煮法对其中的八种微量元素进行提取;用微孔滤膜分离提取液中的可溶态与悬浮态;利用大孔吸附树脂

柱对可溶态中的有机态与无机态进行分离;采用火焰原子吸收光谱法对各种形态中的八种元素含量进行测定,测定结果的精密度和准确度令人满意。

(2) 生活中,水煎剂是中药常用剂型,水煎液中微量元素的含量才是实际服入的量。实验数据表明,灯台叶的水煎液中 Cr, Cu 和 Mn 的提取率相对较高,可溶态的 Mn, Ca 与 Zn 也具有较大的有机态比例,这可能与药用功效有一定的关系。

参 考 文 献

- [1] Jiangsu New Medical College(江苏新医学院). Chinese Traditional Medicine Dictionary(中药大辞典). Shanghai: Shanghai Science and Technology Press(上海:上海科技出版社), 1986. 2214.
- [2] DU Guo-shun, CAI Xiang-hai, SHANG Jian-hua, et al(杜国顺,蔡祥海,尚建华,等). China Journal of Natural Medicine(中国天然药物), 2007, 5(4): 259.
- [3] HU Xia, WU Xi-ping, CHEN Yuan-dao, et al(胡霞,吴西平,陈远道,等). Journal of Hunan University of Arts and Science(湖南文理学院学报), 2006, 18(4): 42.
- [4] HU Xue-mei, XU Xiucheng, LI Hui(胡雪梅,许秀成,李晖). Guangdong Science of Trace Elements(广东微量元素科学), 2004, 11(3): 40.
- [5] SHEN Xiao-fang, ZHANG Yong, YANG Cheng, et al(沈晓芳,张勇,杨成,等). Chinese J. Anal. Chem.(分析化学), 2006, 34(3): 396.
- [6] ZHOU Tian-ze(周天泽). Chinese Traditional Herbal Drugs(中草药), 1990, 21(10): 37.
- [7] LIU Wen-sheng, LUO Wei-zao, ZHANG Zhi-rong, et al(刘文胜,罗维早,张志荣,等). Journal of West China Pharmaceutical Sciences(华西药科学杂志), 2001, 16(4): 293.

Speciation Analysis of Eight Metal Elements in the Leaves of *Alstonia Scholaris* by Flame Atomic Adsorption Spectrometry

YE Yan-qing¹, WU Na¹, YANG Li-juan¹, NIAN Xiao², ZHANG Dai-yun¹, GAO Yun-tao¹

1. School of Chemistry and Biotechnology, Yunnan Nationalities University, Kunming 650031, China

2. Yunnan Xishuangbanna Institute of Food and Drug Control, Jinghong 666100, China

Abstract The eight elements, Cu, Zn, Fe, Mg, Ca, Cr, Mn and Cd, in the leaves of *Alstonia scholaris* were extracted based on traditional analytical flowchart program and separated into water-soluble state and suspension state by micro porous filtering film. The water-soluble state was divided into organic state and inorganic state based on macro porous adsorption resin. The elements were detected by flame atomic adsorption spectrometry (FAAS). The results show that the extractive rates of the elements were in the range of 9.84%-89.07%, and the immersion-residue ratio in the range of 10.96%-903.4%. Adsorption ration of suspension state was in the range of 3.44%-23.37%. The recovery ratios by standard addition were in the range of 94.5%-111.6%, and the relative standard deviations (RSD) were in the range of 0.29%-2.47%. The precision and accuracy of determining results are satisfactory.

Keywords *Alstonia scholaris*; Metal element; Flame atomic absorption spectrometry; Speciation analysis

(Received Dec. 2, 2008; accepted Mar. 6, 2009)

www.cnki.net