

电感耦合等离子体原子发射光谱测定生脉散中多种微量元素

李铭芳^{1,2}, 柳英霞¹, 万益群^{1*}

1. 南昌大学分析测试中心, 江西 南昌 330047
2. 江西农业大学理学院, 江西 南昌 330045

摘要 采用 ICP-AES 法测定生脉散中多种微量元素, 考查不同品种人参的煎煮液中多种微量元素的溶出情况。实验表明人参、麦冬、五味子生药材及水煎液经硝酸-高氯酸体系消化, 样品消解完全, 可以满足 ICP-AES 检测的要求。结果的相对标准偏差为 0.70%~5.9%, 加标回收率为 95.2%~112.4%, 各种微量元素的溶出率以西洋参、麦冬、五味子为复方药的共煎液中溶出率较高, 从而进一步证实了生脉散该复方药的合理性。文章为药剂学研究提出了一个简便、准确和可行的研究方法的同时, 也对中药复方的合理性进行了考察, 为其临床疗效研究提供了有效依据。

关键词 电感耦合等离子体原子发射光谱; 生脉散; 微量元素; 溶出率

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2008)02-0436-05

引言

生脉散又名生脉饮, 是中医益气养阴的著名古方, 源于金元时期张元素所著《医学起源》^[1]。在经典配方中, 生脉散由人参 1 g、麦冬 2 g、五味子 1 g 三味药组成^[2]。人参的主要成分有人参皂甙、葡萄糖、阿拉伯糖、天冬氨酸、谷氨酸、丙氨酸、苏氨酸、赖氨酸以及多种为人体必需的微量元素; 麦冬主要有效成分有皂甙、麦冬多糖、高异黄酮、氨基酸以及多种微量元素; 五味子的主要成分有有机酸、多糖、木脂素、亚油酸以及多种微量元素。由此可见, 微量元素是生脉散的主要功效成分之一。

中药的药用效果可能是若干种组分的协同作用, 研究中中药化学成分与临床疗效的关联性对于揭示中药治病机理具有重要意义。微量元素是构成机体内各种酶、激素、维生素等物质的重要部分, 参与体内各种生化反应, 具有高度的生物活性, 对维护机体正常代谢及生命活动至关重要^[3]。中药

中含有多种人体所必需的微量元素, 探索中药中微量元素在治疗方面的作用很有必要^[4]。目前, 人们对中药材中的微量元素的吸收通常是以中药水煎剂的形式, 水煎剂是中医传统剂型, 其临床疗效显著^[5]。本文选择经典名方生脉散, 对不同品种人参的煎煮液中微量元素进行了测定并比较了溶出率, 以进一步证明此药方的合理性, 以便更好的开发利用生脉散的药用价值。本文建立的方法为今后深入研究生脉散中微量元素与临床效果相关性打下了一定的基础。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

Optima-5300DV 型等离子体发射光谱仪(美国 PE 公司); 等离子体系统: 等离子体侧向-轴向双观测系统; 光学系统: 中阶梯光栅双光路二维色散分光系统; 分辨率 0.006 nm(200 nm 处); 工作方式: 光谱直读, 顺序多元素同时测定; 雾化系统: 正交雾化器。仪器工作参数如表 1 所示。

Table 1 Operating parameter of instrument

射频功率/kW	雾化气流量/(L·min ⁻¹)	辅助气流量/(L·min ⁻¹)	冷却气流量/(L·min ⁻¹)	观测方向	溶液提升量/(L·min ⁻¹)
1.2	0.8	0.2	15	Axial	1.5

收稿日期: 2006-10-28, 修订日期: 2007-01-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(20462005), 江西省自然科学基金项目(0420039)和南昌大学食品科学教育部重点实验室开放基金项目(200408)资助

作者简介: 李铭芳, 女, 1973 年生, 江西农业大学理学院副教授 *通讯联系人 e-mail: yqwangoy@sina.com

1.2 试剂和标准溶液

铁、铜、锰、锌、钡、锶、硼、镉、铬、硒、铅、砷、钠、钙和镁标准溶液：由美国 PE 公司提供的多元素混合标准储备液，各离子浓度为 $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ， HClO_4 (优级纯)， HNO_3 (优级纯)，水为 Millipore-Q 装置处理过的超纯水。玻璃仪器均经 10% HNO_3 浸泡过夜，用超纯水清洗。

1.3 样品

西洋参：产地长白山，由江西江中中药饮片公司提供；红参：产地长白山，由集安新开河人参有限责任公司提供。麦冬：产地四川；五味子：产地东北，均由安徽亳州市中药饮片厂提供。药材符合 2005 年版《中华人民共和国药典》质量标准。西洋参、红参、麦冬和五味子经剔除泥沙后粉碎，过 40 目筛，以四分法制得粉状药品，于 105℃ 烘干置于干燥器内备用。

1.4 样品处理

1.4.1 不同供试样品的制备

(A) 生脉散生药组：分别准确称取西洋参、红参、麦冬

和五味子药材各 1.000 0 g 于 50 mL 烧杯中，以待消化。

(B) 生脉散分煎组：准确称取西洋参 4.000 0 g，加水 40 mL，先浸泡 30 min，再煎煮 60 min，离心得西洋参煎液；按同样的方法制得红参、麦冬和五味子煎液。将西洋参、红参、麦冬、五味子煎煮液分别浓缩得煎液浸膏。

(C) 不同品种人参共煎组：准确称取 4.000 0 g 药材(人参、麦冬和五味子按照 1:2:1 配比称样)，混匀后加水 40 mL，先浸泡 30 min，再煎煮 60 min，将煎煮液浓缩分别制得不同人参(包括西洋参、红参)的煎煮液浸膏。

1.4.2 HNO_3 - HClO_4 消解

将上述供试样品分别加入一定量的混酸 (HClO_4 : $\text{HNO}_3 = 1:4$)，先在电热板上小火加热消化约 30 min，待黄烟冒尽后，升高温度加热至大量白烟冒尽并有白色固体析出。冷却后以 2% HNO_3 溶解，均定容于 50 mL 的容量瓶中，同时平行做一份空白试液，在选定的工作条件下，对样品进行测定。

Table 2 Analytical wavelengths of elements

元素	Al	As	B	Ca	Co	Cu	Fe
波长/nm	396.153	188.979	249.677	317.933	228.616	327.393	238.204
	Li	Mg	Mn	Pb	V	Zn	Bi
	670.784	285.213	257.610	220.353	290.880	206.200	223.061
	Se	Sr	Na	Cr	Ni	Cd	K
	196.026	421.552	589.592	267.716	231.604	228.802	766.490

Table 3 Results of trace elements in Shengmai San by different extraction method ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) (n=6)

元素	生药材								单煎液							
	西洋参 RSD/ %	红参 RSD/ %	麦冬 RSD/ %	五味子 RSD/ %	西洋参 RSD/ %	红参 RSD/ %	麦冬 RSD/ %	五味子 RSD/ %	西洋参 RSD/ %	红参 RSD/ %	麦冬 RSD/ %	五味子 RSD/ %	西洋参 RSD/ %	红参 RSD/ %	麦冬 RSD/ %	五味子 RSD/ %
Al	0.4818	2.0	0.5825	5.4	0.7738	5.3	2.581	2.5	0.0531	2.3	0.1751	0.89	0.2096	1.9	0.6487	1.1
As	N. D	0	N. D	0	N. D	0	N. D	0	N. D	0	N. D	0	N. D	0	N. D	0
B	0.3782	5.3	0.1738	1.4	0.1500	2.3	N. D	0	0.0500	2.1	0.1103	3.4	0.0695	2.9	N. D	0
Ca	53.15	5.3	59.52	2.1	42.91	2.5	29.54	1.6	10.82	1.0	10.40	2.6	7.040	1.2	16.58	1.5
Co	N. D	0	N. D	0	N. D	0	N. D	0	N. D	0	N. D	0	N. D	0	N. D	0
Cu	0.1530	2.5	0.2192	1.0	0.1496	3.2	0.9724	2.4	0.0558	1.3	0.0322	4.3	0.0157	2.9	0.2287	1.4
Fe	0.3420	2.2	0.4828	1.9	0.9618	1.2	101.3	1.0	0.0179	1.2	0.2653	2.6	0.1718	1.8	49.17	1.6
K	189.6	4.1	159.3	2.7	146.3	1.2	865.3	1.4	138.97	1.4	130.5	0.95	122.7	4.2	272.8	3.6
Li	0.1102	2.0	0.0394	5.0	0.0084	3.4	0.0116	3.7	0.0080	1.2	0.0144	4.3	0.0103	5.2	0.0086	3.8
Mg	24.31	5.3	18.51	2.7	6.308	1.4	34.89	1.7	13.48	1.2	10.99	3.8	3.913	3.1	26.36	1.6
Mn	0.6228	2.5	0.512	3.6	0.0596	4.2	1.918	1.3	0.1879	1.7	0.2233	5.0	0.0281	3.4	1.054	1.5
Pb	0.1774	1.5	0.0776	2.7	0.0346	2.5	0.1446	3.1	0.0080	3.7	0.0058	1.6	0.0495	1.8	0.0283	1.3
V	0.0060	3.1	0.0064	3.3	0.0066	1.7	0.0306	1.3	0.0027	1.4	0.0031	1.9	0.0032	4.4	0.0126	1.1
Zn	0.2268	1.8	0.3732	3.2	0.1914	3.1	1.110	1.8	0.1368	5.5	0.1609	3.5	0.0760	3.6	0.5005	1.2
Bi	N. D	0	N. D	0	N. D	0	N. D	0	N. D	0	N. D	0	N. D	0	N. D	0
Cd	0.0228	0.94	0.0104	2.1	0.0106	5.2	0.007	0.97	0.0005	5.0	0.0007	3.0	0.0010	1.2	0.0002	5.6
Se	0.0188	4.8	0.0086	3.7	0.0044	3.5	0.0096	2.7	0.0038	2.3	0.0022	1.2	0.0011	1.4	0.0033	0.9
Sr	0.3898	4.6	0.4324	2.3	0.1422	2.1	0.1260	4.3	0.0596	1.5	0.0959	3.3	0.0427	2.3	0.0716	1.4
Na	2.919	4.7	2.685	1.4	3.069	4.3	11.29	5.0	1.653	1.5	1.773	1.6	2.505	3.5	7.622	1.5
Cr	0.0464	1.5	0.0512	5.6	0.0450	1.6	0.0872	5.2	0.0006	2.3	0.0010	3.9	0.0025	2.9	0.0126	1.0
Ni	0.0366	1.5	0.0556	3.1	0.0408	2.1	0.1076	2.3	0.0212	1.4	0.0178	3.4	0.0090	1.0	0.0374	1.2

注：表中 N. D 表示未检出

2 结果与讨论

2.1 分析波长的选择

本文采用 ICP-AES 法^[68]测定生脉散中的微量元素。ICP-AES 法对每个元素的测定都可以同时选择多条特征谱线,一般在实验中选择共存元素谱线干扰少、精密度好和信噪比高的谱线,本实验选定各元素分析谱线波长见表 2。

2.2 标准工作曲线

将各元素的标准储备液配制成一系列混合标准工作溶

液,浓度分别为 0.1, 0.5, 1.0, 10.0, 100.0 mg · L⁻¹, 在选定的仪器操作条件下对标液进行测试,化学工作站自动绘制工作曲线,其线性相关系数在 0.999 9 ~ 1.000 0 之间。

2.3 样品分析

将人参、麦冬和五味子生药材和生脉散经典配方的分煎、合煎煎煮液进行消解,在选定实验条件下采用 ICP-AES 法进行测定。为了考察方法的精密度,样品平行测定 6 次,相对标准偏差 RSD 在 0.70 % ~ 5.9 % 之间。其结果分别见表 3 和表 4。不同品种人参煎煮液中被检出微量元素的溶出率见表 4。表中的溶出率为,

Table 4 Content and solubility of trace elements in Shengmai San of different Renshen($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) (n = 6)

元素	合煎液				溶出率	
	西洋参+麦冬+五味子	RSD/ %	红参+麦冬+五味子	RSD/ %	西洋参+麦冬+五味子	红参+麦冬+五味子
Al	0.378 1	4.1	0.349 9	5.7	32.80 %	29.64 %
As	N. D	0	N. D	0	N. D	N. D
B	0.054 4	2.6	0.042 5	2.6	80.21 %	35.92 %
Ca	16.13	2.7	13.20	2.4	38.28 %	30.20 %
Co	N. D	0	N. D	0	N. D	N. D
Cu	0.033 3	1.2	0.021 8	1.0	9.43 %	6.53 %
Fe	16.00	2.7	17.11	0.73	61.79 %	65.97 %
K	173.9	2.9	161.6	3.8	51.64 %	49.07 %
Li	0.009 9	1.9	0.006 5	3.1	28.72 %	38.34 %
Mg	15.40	2.3	13.48	3.2	85.79 %	8.17 %
Mn	0.437 0	3.3	0.404 1	0.7	65.71 %	63.39 %
Pb	0.007 9	3.5	0.003 6	0.7	8.08 %	4.87 %
V	0.006 5	1.4	0.006 6	1.4	52.52 %	52.19 %
Zn	0.228 1	1.4	0.192 4	1.0	53.06 %	41.24 %
Bi	N. D	0	N. D	0	N. D	N. D
Cd	0.001 4	2.4	0.001 3	0.9	10.98 %	13.47 %
Se	0.002 6	5.9	0.003	4.9	28.49 %	44.44 %
Sr	0.098 4	1.2	0.096 6	2.8	49.21 %	45.85 %
Na	4.188	4.5	4.187	2.1	82.34 %	83.26 %
Cr	0.006 3	2.0	0.005 4	0.8	11.36 %	9.54 %
Ni	0.022 4	1.3	0.020 5	0.7	39.77 %	33.50 %

注:表中 N. D 表示未检出

$$\text{溶出率} = \frac{(k + m + n) \text{g 生药共煎液中某元素的量}}{k \times \text{人参生药中某元素的量} + m \times \text{麦冬生药中某元素的量} + n \times \text{五味子生药中某元素的量}} \times 100\%$$

其中 k 为称取人参生药的质量; m 为称取麦冬生药的质量; n 为称取五味子生药的质量。

2.4 加标回收实验

为了考察方法的可行性,本实验选取西洋参 麦冬 五

五味子 = 1 2 1 的复方样品进行了加标回收实验,结果见表 5。结果表明,各元素回收率在 95.2 % ~ 112.4 % 之间,准确度较好,表明方法可行。

3 结 论

(1) 近年来研究表明,微量元素与机体的免疫、内分泌、神经系统的结构和功能有密切的关系。中药中含有丰富的微量元素且与疗效有一定的相关性,研究中药中微量元素对分析方法并应用于各不同配方中元素测定,对于进一步揭示中

药治病机理具有重要意义。

(2) 生脉散是益气养阴的著名古方,一直是历代中医临床的急救方,应用广泛,沿用不衰。但关于生脉散中选用不同品种人参微量元素溶出情况的研究未曾有过报道。本实验分别探索了以西洋参、红参为组成之一的生脉散复方及单方的煎煮液中微量元素溶出情况,结果表明,复方共煎液中各微量元素含量高于单方的煎煮液,其微量元素以西洋参为组

成的生脉散复方煎煮液微量元素溶出率较以红参为组成的复方煎煮液好,各方剂相加后,其微量元素的溶出率不是简单的相加,而是有显著增加。结果表明人参、麦冬和五味子三味药材在共煎煮过程中,各种化学成分之间可能因发生“助溶”、“增溶”等反应而使微量元素的溶出率增大。

(3)从表 3 可以看出,生脉散中含有丰富的 Fe, Ca, Mn, K, Na, Mg 和 Zn。在临床应用上, Zn, Fe 和 Mn 为人体必需

微量元素,其中锌参与多种酶的合成,锰参加肌体的代谢,铁是构成血红蛋白、过氧化氢酶的重要成份,也是很多酶的活性部分,铁还是血红蛋白和肌球蛋白中氧的携带者,血红素的每一个单位都有一个铁原子,没有铁的存在,血红蛋白的合成无法进行,氧就无法运输,组织细胞就不能进行新陈代谢。因此,饮用生脉散对于益气养阴具有较好疗效。

Table 5 Results of recoveries(n = 3)

元素	样品中含量/(mg · L ⁻¹)	加入量/(mg · L ⁻¹)	平均回收量/(mg · L ⁻¹)	平均回收率/ %	RSD/ %
Al	1. 512 2	1. 0	2. 414	96. 1	2. 83
		2. 0	3. 435	97. 8	2. 68
As	0	1. 0	1. 023	102. 3	3. 48
		2. 0	2. 212	110. 6	4. 45
B	0. 217 8	1. 0	1. 175	96. 5	3. 25
		2. 0	2. 249	101. 4	2. 35
Ca	64. 51	1. 0	66. 28	103. 2	2. 54
		2. 0	2. 585	101. 2	2. 89
Co	0	1. 0	1. 101	110. 1	3. 83
		2. 0	2. 040	102. 0	3. 93
Cu	0. 133 4	1. 0	1. 154	101. 8	2. 25
		2. 0	2. 234	104. 7	3. 25
Fe	63. 99	1. 0	65. 88	101. 4	4. 48
		2. 0	66. 20	103. 4	3. 48
K	695. 8	1. 0	698. 0	100. 2	2. 81
		2. 0	700. 17	100. 3	3. 55
Li	0. 039 8	1. 0	0. 991	95. 3	4. 63
		2. 0	2. 123	104. 1	3. 56
Mg	61. 60	1. 0	61. 90	98. 6	3. 22
		2. 0	63. 24	99. 4	4. 85
Mn	1. 748	1. 0	2. 989	108. 8	1. 56
		2. 0	3. 842	102. 5	3. 34
Pb	0. 031 6	1. 0	0. 992	96. 2	3. 28
		2. 0	2. 136	105. 1	3. 67
V	0. 026 0	1. 0	1. 153	112. 4	3. 07
		2. 0	2. 145	105. 9	2. 44
Zn	0. 912 4	1. 0	1. 943	101. 6	4. 36
		2. 0	2. 935	100. 8	2. 38
Bi	0	1. 0	0. 978	97. 8	4. 14
		2. 0	2. 065	103. 3	3. 25
Cd	0. 005 6	1. 0	0. 985	97. 9	4. 69
		2. 0	2. 070	103. 2	3. 58
Se	0. 010 6	1. 0	1. 118	110. 6	1. 87
		2. 0	2. 083	103. 6	3. 26
Sr	0. 393 8	1. 0	1. 483	106. 4	4. 56
		2. 0	2. 483	103. 7	1. 12
Na	16. 754	1. 0	18. 77	105. 7	4. 54
		2. 0	19. 03	101. 5	3. 89
Cr	0. 025 4	1. 0	0. 993	101. 6	1. 74
		2. 0	2. 083	102. 8	3. 98
Ni	0. 089 8	1. 0	1. 108	101. 7	3. 21
		2. 0	1. 989	95. 2	4. 54

参 考 文 献

- [1] LI Dong-yuan(李东垣). Course of Prescription(内外伤辨惑论). Beijing: People's Medical Press(北京:人民卫生出版社), 1959. 19.
- [2] PENG Huai-ren(彭怀仁). Zhongyi Fangji Sacidian(中医方剂大辞典). Beijing: People's Medical Press(北京:人民卫生出版社), 2000. 581.
- [3] WANG Kui, TANG Ren-huan, XU Hui-bi, et al(王夔, 唐任寰, 徐辉碧, 等). Trace Elements in Life Science(生命科学中的微量元素). Beijing: China Metrology Press(北京:中国计量出版社), 1996. 1.
- [4] WANG Xi-rping, CAO Guang-zhi, KANG Wei, et al(王秀萍, 曹广智, 康威, 等). Studies of Trace Elements and Health(微量元素与健康研究), 2001, 18(4): 40.
- [5] LI Feng, LIAO Zhen-huan, DING Jian-hua, et al(李凤, 廖振环, 丁健华, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2000, 20(1): 58.
- [6] CUI Zhen-feng, WU Xian-hua, et al(崔振峰, 吴仙花, 等). Journal of Xinyang Normal University(信阳师范学院学报), 2006, 19(1): 56.
- [7] ZHANG Yi-min, JIANG Hui, LÜ Xue-bin, et al(张毅民, 姜晖, 吕学斌, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(3): 554.
- [8] SHEN Min, ZHANG Shun-xiang, LIU Gui-hua, et al(沈珉, 张顺祥, 刘桂华, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2002, 22(2): 311.

Determination of the Trace Elements in Shengmai San Decoction by ICP-AES

LI Ming-fang^{1,2}, LIU Ying-xia¹, WAN Yi-qun^{1*}

1. Center of Analysis and Testing, Nanchang University, Nanchang 330047, China

2. College of Science, Jiangxi Agricultural University, Nanchang 330045, China

Abstract The method for the determination of the trace elements in Shengmai San by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) was presented. The contents and solubility of the trace elements in Shengmai San with different ginseng were compared. The recovery rates of the procedure were between 95.2% and 112.4%, and the RSDs were between 0.70% and 5.9%. When the ginseng was western ginseng in the Shengmai San, the solubility of trace elements was the highest. The couple of Shengmai San was proved reasonable. The method was simple, rapid, precise, convenient and suitable for traditional Chinese medicine.

Keywords ICP-AES; Shengmai San; Trace elements; Solubility

(Received Oct. 28, 2006; accepted Jan. 28, 2007)

* Corresponding author