

微波消解-火焰原子吸收光谱法测定 2 种不同来源重楼药材中的金属元素含量^①

李焘 屈新运 张序贵 林文媛 王喆之^②

(陕西师范大学 药用资源与天然药物化学教育部重点实验室 西北濒危药材资源开发国家工程实验室
西安市长安南路 199 号 710062)

摘要 采用微波消解-火焰原子吸收光谱法测定滇重楼和华重楼中 Ca、Mg、K、Fe、Zn、Cu、Mn 等 7 种金属元素的含量。结果表明, 2 种药材中金属元素的含量存在差异, 其中滇重楼中宏量元素 Ca、K、Mg, 以及微量元素 Cu 的含量高于华重楼; 而华重楼中微量元素 Fe、Zn、Mn 的含量高于滇重楼。实验的相关系数 $r \geq 0.9898$, 测定值的 RSD 在 0.38%—1.70% 之间, 方法稳定可靠, 其结果为进一步开发利用重楼药材资源提供了依据。

关键词 微波消解; 火焰原子吸收光谱法; 重楼; 金属元素

中图分类号: O657.31 **文献标识码:** B **文章编号:** 1004-8138(2011)01-0113-05

1 引言

重楼(*Rhizoma Paris*) 又名蚤休、华重楼、七叶一枝花等, 为百合科(Liliaceae) 重楼属(*Paris*) 的多年生草本植物; 《中华人民共和国药典》(2005 版)^[1] 规定, 重楼药材为滇重楼[*Paris polyphylla* Smith var. *yunnanensis* (Franch.) Hand.-Mazz.] 或七叶一枝花[*P. polyphylla* Smith var. *chinensis* (Franch.) Haraj] 的干燥根茎。其药用历史悠久, 具有清热解毒, 消肿止痛, 凉肝定惊之功效, 用于治疗咽喉肿痛、毒蛇咬伤、跌扑伤痛、惊风抽搐等症。现代药理学研究表明, 重楼皂苷具有抗肿瘤、抑菌、免疫调节、止血等多种活性^[2]。

重楼的化学成分复杂, 包括甾醇、甾醇苷、黄酮苷、 β -蜕皮激素、甾体皂苷及多糖类成分, 已有的研究工作主要侧重于对其皂苷类成分的分析及抗肿瘤活性的探讨^[3-5]; 而对于重楼药材中无机元素组成和含量分析的研究工作开展得较少^[6-8], 加之传统的溶样和测定方法耗时长, 溶剂消耗量大, 回收不完全, 测定条件和结果均有待进一步优化。此外, 较多的研究证明, 一些必需金属元素在许多生物大分子中具有特殊的生理功能^[9, 10], 并最终影响药材的临床疗效, 因此有必要对重楼药材中无机成分的组成进行研究。本文在前人研究工作的基础上, 采用微波消解-火焰原子吸收光谱法对《药典》收录的两种不同来源重楼药材中 7 种金属元素的含量进行了测定和比较, 为深入探讨重

① 陕西省科技攻关计划(2009K19-07); 西安市科技创新支撑计划[CXY1018(3)]

② 联系人, 电话: (029) 85310281; E-mail: litao@snnu.edu.cn

作者简介: 李焘(1976—), 女, 湖南省常宁市人, 博士, 讲师, 主要从事药用植物资源开发利用方面的研究工作。

王喆之(1958—), 男, 陕西省户县人, 教授, 博士生导师, 主要从事药用植物资源分子生物等方面的研究工作。

收稿日期: 2010-03-23; 接受日期: 2010-05-20

楼药材质量提供了一定的实验依据。

2 实验部分

2.1 仪器、试剂与材料

MDS-6 型非脉冲式温度-压力双重控制微波消解仪(上海新仪微波化学科技有限公司); ECH-II型微机控温加热板(上海新仪微波化学科技有限公司); SP-3520 A APC 原子吸收分光光度计(上海光谱仪器有限公司); Fe、Zn、Cu、Mn、Ca、K、Mg 等 7 种元素的 HL-1 型空心阴极灯(河北宁强光源有限公司)。

硝酸、高氯酸(优级纯,北京化学试剂公司); 氯化镧(优级纯,国药集团化学试剂有限公司); 氯化铯(色谱纯,国药集团化学试剂有限公司); Ca、K、Mg、Fe、Zn、Cu、Mn 标准储备液,浓度均为 1000mg/L(国家标准物质研究中心)。实验用水为超纯水。

经药用资源与天然药物化学教育部重点实验室王炳利教授鉴定,药材分别为滇重楼 [*Paris polyphylla* Smith var. *yunnanensis* (Franch.) Hand.-Mazz.] 和华重楼 [*P. polyphylla* Smith var. *chinensis* (Franch.) Hara] 的干燥根茎。

2.2 实验方法

2.2.1 样品处理

将供试药材用水洗净,经超纯水淋洗后,于 50℃ 烘干至恒重;粉碎,过 80 目筛。平行称取样品粉末各 3 份,每份 0.5000g,分别置于聚四氟乙烯消解罐中,加入 12mL 浓硝酸,放置 10min;再加入 3mL 高氯酸,放置 5min,加盖;然后放入微波消解仪中进行消解,消解程序详见表 1。

表 1 微波消解程序

程序	压力(MPa)	时间(min)	功率(W)
1	0.2	3	1000
2	0.6	2	1000
3	1.0	2	1000
4	1.5	2	1000

样品消解完毕,冷却,缓慢放气,取出消解罐,至 160℃ 电热板上彻底赶酸。用适量超纯水将消解液定容至 100mL,定容液直接用于 Cu、Zn、Mn、Fe 的测定;定容液加入氯化镧至浓度 0.5% 后,稀释 10 倍,用于 Ca 和 Mg 的测定;定容液加入氯化铯至浓度 0.2% 后,稀释 100 倍,用于 K 的测定。仪器工作条件见表 2。

表 2 仪器测定条件

元素	波长 (nm)	灯电流 (mA)	光谱通带 (nm)	燃烧头高度 (mm)	乙炔流量 (L/min)
Ca	422.7	4.0	0.7	7.5	1.30
Mg	285.2	5.0	0.7	7.5	1.20
K	766.5	6.0	0.7	7.5	1.30
Fe	248.3	7.0	0.2	11.0	1.20
Zn	213.9	4.0	0.7	7.0	1.00
Cu	324.8	4.0	0.7	6.0	1.20
Mn	279.5	5.0	0.2	8.0	1.60

2.2.2 校准曲线的绘制

分别准确吸取一定量 Fe、Zn、Cu、Mn、Ca、K、Mg 等 7 种金属元素的标准溶液,用超纯水按比例稀释成不同的工作液,依表 2 选定的工作条件测定吸光度并求得吸光度与浓度关系的一元线性回

归方程(见表 3)。

表 3 各元素标准工作液浓度及回归方程

金属元素	标准工作液浓度($\mu\text{g/mL}$)						回归方程	相关系数 r
Ca	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	$y = 0.0611x + 0.0078$	0.9985
Mg	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	$y = 0.2800x + 0.0030$	0.9949
K	0.0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	$y = 0.5554x + 0.0285$	0.9909
Fe	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	$y = 0.0931x + 0.0015$	0.9995
Zn	0.0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	$y = 0.2432x + 0.0196$	0.9898
Cu	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	$y = 0.1599x + 0.0023$	0.9998
Mn	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	$y = 0.2800x + 0.0030$	0.9999

3 结果与讨论

3.1 实验结果

3.1.1 2 种重楼药材中 7 种金属元素含量的测定

分别取 2 种重楼药材消解液各 5 份,按照 2.2.1 项下的仪器工作条件对其中的 7 种金属元素进行测定,计算 5 份平行样品液中金属元素含量的平均值,测定结果见表 4。由表 4 可知,滇重楼和华重楼药材中的金属元素含量存在差异。其中滇重楼药材中宏量元素 Ca、Mg、K 的含量高于华重楼;而华重楼中除了 Cu 的含量略低于滇重楼外,其他微量元素 Fe、Zn、Mn 的含量均高于滇重楼。对于宏量元素而言,滇重楼药材中 $\text{Ca} > \text{K} > \text{Mg}$, 而华重楼中 $\text{K} > \text{Ca} > \text{Mg}$; 对于微量元素而言,2 种药材中金属元素的含量组成均为 $\text{Fe} > \text{Zn} > \text{Mn} > \text{Cu}$ 。

表 4 2 种重楼药材中金属元素含量的测定

($n = 5$)

元素	滇重楼		华重楼		
	平均值($\mu\text{g/g}$)	RSD(%)	平均值($\mu\text{g/g}$)	RSD(%)	
宏量元素	Ca	11351.1	1.40	4775.3	1.30
	Mg	1790.7	0.75	1689.7	0.61
	K	8568.6	0.38	7940.1	0.57
微量元素	Fe	1112.7	1.10	1435.4	1.00
	Zn	80.9	1.70	117.4	1.30
	Cu	5.2	0.56	4.1	0.62
	Mn	42.1	1.21	77.4	0.92

3.1.2 加样回收率的测定

为了考察方法的可靠性,在供试样品中分别加入一定量 Ca、Mg、K、Fe、Zn、Cu、Mn 标准物质进行回收实验,各元素的回收率测定结果见表 5。滇重楼和华重楼各元素回收率在 92.1%—107.5% 之间,相对标准偏差(RSD)小于 3%,说明本法稳定、可靠,可用于重楼药材金属元素的含量测定。

表 5 2 种重楼药材中各金属元素的回收率测定

($\mu\text{g/mL}$, $n = 5$)

元素	滇重楼				华重楼			
	样品 测定值	标准 加入值	测定 总量	回收率 (%)	样品 测定值	标准 加入值	测定 总量	回收率 (%)
Ca	4.239	2.000	6.326	104.4	4.590	2.000	6.432	92.1
Mg	0.552	0.300	0.842	96.7	0.430	0.300	0.737	102.3
K	0.272	0.200	0.457	92.5	0.269	0.200	0.482	106.5
Fe	0.460	0.400	0.854	98.5	0.380	0.300	0.665	95.0
Zn	5.325	3.000	8.550	107.5	5.560	2.000	7.690	106.5
Cu	1.350	1.000	2.362	101.2	1.187	1.000	2.180	99.3
Mn	1.030	1.000	1.998	96.8	0.831	0.800	1.623	99.0

3.2 讨论

金属元素的分析测定,其精密度和准确度在较大程度上取决于样品的处理方法,样品处理是分析测定结果是否准确的关键^[1]。本实验所测得的结果与已发表文献^[6-8]的测定结果相比,滇重楼中各金属元素的含量均接近或超过已报道的测定结果^[6,7](如实验测得 Fe 含量为 1112.7 $\mu\text{g/g}$,而王强等的测定结果为 318.1 $\mu\text{g/g}$),尤其是明显高于利用传统溶样法所测得的结果^[6](如实验测得 Ca 含量为 11351.1 $\mu\text{g/g}$,而王强等的测定结果为 5124 $\mu\text{g/g}$),这可能是由于微波消解法处理样品能够进一步提高提取效率,降低样品损失率的原因。而与张金渝等^[8]采用湿法硝酸-双氧水对样品进行消解处理的测定结果相比, Mg 和 Mn 的含量略低于该文报道的测定结果,这种差异的存在是样品不同所致,还是样品处理方法差异所造成的结果,仍有待于进一步系统地研究。

《中华人民共和国药典》(2005 版)收录的重楼药材分别为滇重楼和华重楼的干燥根茎,二者在临床药用时可以相互替代,说明二者在有效成分组成和药理作用方面存在相似性,本实验主要探讨了药典收录的 2 种不同来源重楼药材中 7 种金属元素含量的差异。实验结果表明,滇重楼中 3 种宏量元素 Ca、Mg、K 的含量高于华重楼中的含量,同时滇重楼中 Ca > K > Mg,而华重楼中 K > Ca > Mg,两种药材中 Mg 的含量均为最低。在所测定的 4 种微量元素中,除了华重楼中 Cu 的含量略低于滇重楼外,华重楼的其他 3 种微量元素 Fe、Zn、Mn 都高于滇重楼,并且 2 种药材中均呈现 Fe > Zn > Mn > Cu。本实验所用华重楼采自陕西太白,民间亦称“灯台七”,为著名的“太白七药”之一,与滇重楼同属《药典》收录药材,通过对 2 种重楼药材的金属元素含量测定发现,尽管二者同为重楼药材的来源,但金属元素的含量存在一定的差异,考虑到金属元素具有的特殊生理功能,并有可能最终影响到药材的临床疗效,因此,揭示重楼药材的金属元素组成具有一定的研究意义。此外,尽管滇重楼无论在理论研究还是实践中已经引起了人们的足够重视,但随着市场对重楼药材需求量的不断加大,进一步开发利用其他来源的重楼药材资源也是当务之急,而本实验的结果表明陕西太白的华重楼药材中微量元素 Fe、Zn、Mn 的含量均高于滇重楼,提示该药材也具有潜在的开发利用价值,应当予以重视。

致 谢 感谢陕西师范大学生命科学学院曹晓燕老师和食品工程与营养科学学院张峰同学对本实验提供的帮助。

参考文献

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典(一部)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005. 182.
- [2] 卢汝梅, 杨长水, 苏醒等. 重楼属药用植物的最新研究进展[J]. 新医学, 2008, 5(7): 1083—1084.
- [3] 王羽, 张彦军, 高文远等. 滇重楼的抗肿瘤活性成分研究[J]. 中国中药杂志, 2007, 34(14): 1425—1428.
- [4] 边洪荣, 李小娜. 重楼的研究及应用进展[J]. 中药材, 2002, 25(3): 218—220.
- [5] Zhang T, Liu H, Liu X T *et al.* Qualitative and Quantitative Analysis of Steroidal Saponins in Crude Extracts from *Paris Polyphylla* Var. *Yunnanensis* and *P. Polyphylla* Var. *Chinensis* by High Performance Liquid Chromatography Coupled with Mass Spectrometry [J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2010, 51: 114—124.
- [6] 王强, 徐国均. 七叶一枝花类中药的微量元素分析[J]. 微量元素与健康研究, 1988, 2: 35—39.
- [7] 李秀珍, 于昌贵, 柏岩. 清热解毒药北重楼中微量元素的分析[J]. 黑龙江医药, 1995, 8(2): 328—329.
- [8] 张金渝, 王元忠, 金杭等. ICP-AES 法测定滇重楼中的微量元素[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 8(29): 2247—2249.
- [9] 王健, 贾仁勇, 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): 29—30.
- [10] 黎晓敏, 贾仁勇, 王健等. 中药不同药性与无机元素关系的研究[J]. 中国中药杂志, 1997, 22(8): 502—504.
- [11] 杨惠芳, 赵淑英, 王朝晖. 原子吸收光谱在中药微量元素分析中的应用[J]. 陕西师范大学学报(自然科学版), 2004, 23(专辑): 109—112.

Determination of 7 Metal Elements in Two Kinds of *Rhizoma Pridis* by FAAS with Microwave Digestion

LI Tao QU Xin-Yun ZHANG Xu-Gui LIN Wen-Yuan WANG Zhe-Zhi

(Key Laboratory of Medicinal Resource and Natural Pharmaceutical Chemistry of Ministry of Education,

National Engineering Laboratory for Resource Developing of Endangered Chinese Crude Drug in Northwest of China,

Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, P. R. China)

Abstract The 7 metal elements (calcium, potassium, magnesium, iron, zinc, copper and manganese) in two kinds of *Rhizoma Pridis* [*Paris polyphylla* Smith var. *yunnanensis* (Franch.) Hand. -Mazz. and *P. polyphylla* Smith var. *chinensis* (Franch.) Hara] were determined by FAAS with microwave digestion. The contents of macro and trace elements from the two kinds of *Rhizoma Pridis* were quite different. The concentrations of Ca, Mg, K and Cu in *P. polyphylla* Smith var. *yunnanensis* (Franch.) Hand. -Mazz. were higher than *P. polyphylla* Smith var. *chinensis* (Franch.) Hara. then the contents of Fe, Zn and Mn of the second one was higher than the first one. The relative coefficients were equal or greater than 0.9898, and the RSD were between 0.38% and 1.70%. The method is stable and reliable. And the experimental data provides a basis for the further development and utilization of *Rhizoma Pridis* resources.

Key words Microwave Digestion; FAAS; *Rhizoma Paridis*; Metal Elements

1980多种核心
期刊从12400
多种中文期刊
中脱颖而出

北京高校图书馆期刊工作研究会最新评选结果汇编
北京大学图书馆馆长朱强等主编
北京大学出版社出版

各学科5500多
位专家参加了
审查工作,评议
指标高达80种

《中文核心期刊要目总览》(2008) 化学/晶体学类核心期刊一览表

序号	刊名	序号	刊名	序号	刊名
1	高等学校化学学报	10	分析测试学报	19	化学试剂
2	分析化学	11	化学通报	20	功能高分子学报
3	化学学报	12	分子科学学报	21	光谱实验室
4	催化学报	13	分析科学学报	22	合成化学
5	无机化学学报	14	中国科学(B辑), 化学	23	人工晶体学报
6	物理化学学报	15	化学进展	24	影像科学与光化学
7	有机化学	16	理化检验(化学分册)	25	计算机与应用化学
8	分析实验室	17	分子催化	26	核化学与放射化学
9	色谱	18	化学研究与应用		