

## 7种藏药材中 8种微量元素的测定\*

牛迎凤<sup>1,2</sup>, 邵赞<sup>1</sup>, 陶燕铎<sup>1</sup>, 梅丽娟<sup>1</sup>

(1. 中国科学院 西北高原生物研究所, 西宁 810001; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049)

**摘要** 目的: 利用原子吸收光谱法测定 7种藏药材镰形棘豆、珠芽蓼、绿绒蒿、甘青青兰、夏至草、细果角茴香、花锚中 8种微量元素钙、铜、铁、锰、锌、钾、镁和钠的含量。方法: 采用空气-乙炔火焰的原子吸收光谱法。结果: 上述 7种藏药材中含有较丰富的钾、镁、钠。结论: 镰形棘豆、珠芽蓼、绿绒蒿、甘青青兰、夏至草、细果角茴香、花锚中钙、铜、铁、锰、锌、钾、镁和钠的含量有差异, 为这 7种藏药材的合理药用提供了可靠依据。

**关键词:** 火焰原子吸收光谱法; 藏药材; 微量元素

中图分类号: R917 文献标识码: A 文章编号: 0254-1793(2009)06-0915-04

## Determination of eight trace elements in seven Tibetan medicines\*

NIU Ying-feng<sup>1,2</sup>, SHAO Yun<sup>1</sup>, TAO Yan-duo<sup>1</sup>, MEI Li-juan<sup>1</sup>

(1. Chinese Academy of Sciences, Northwest Institute of Plateau Biology, Xining 810001, China;

2. The Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract Objective:** To determine eight trace elements in seven Tibetan medicines (*Oxytropis falcata* Bunge, *Polygonum viviparum* L., *Lagopsis supina* (Steph) Ik-Gal, *Hypocoum leptocarpum* Hook f et Thoms, *Mecynopsis quintuplinervia* Regel, *Draconcephalum tanguticum* Maxim, *Halenia elliptica* D. Don) by flame-atomic absorption spectrometry. **Method:** A flame-atomic absorption spectrometry with air-acetylene flame was adopted. **Result:** The content of K, Mg and Na in seven Tibetan medicines was abundant. **Conclusion:** There are considerable differences of the content of the eight trace elements in these Tibetan medicines; the data provide an accurate and credible evidence for reasonable medicinal use of these Tibetan medicines.

**Key words:** flame-atomic absorption spectrometry; Tibetan medicine; trace elements

近年来,微量元素与疾病、中药药效及药性的关系越来越受到人们的关注。人体内的必需微量元素虽然含量甚微,但在新陈代谢中却起着十分重要的作用,对其微量元素的分析研究,在预防、诊断疾病和延长人的寿命等方面都有十分重要的意义<sup>[1]</sup>。

本研究所选用的 7种药材镰形棘豆、珠芽蓼、绿绒蒿、甘青青兰、夏至草、细果角茴香、花锚都是常见藏药。如甘青青兰具有清热祛湿,疏风解表,舒肝和胃之功效,配方用于治头晕、肝炎、胃炎、关节炎和疖疮等症;夏至草具有活血调经功能,主治贫血性头昏、半身不遂、月经不调<sup>[2-4]</sup>;十二味翼首散中用到镰形棘豆,治疗流行性感;二十五味绿绒蒿丸中用到绿绒蒿,可解毒、清肝热;二十九味羌活散中用到角茴香、镰形棘豆,清热消炎、镇痛杀疔<sup>[5]</sup>。本研究

应用火焰原子吸收光谱法对 7种藏药材镰形棘豆、珠芽蓼、绿绒蒿、甘青青兰、夏至草、细果角茴香、花锚中 8种微量元素钙、铜、铁、锰、锌、钾、镁和钠进行测定分析,旨在为这 7种藏药材的进一步研究利用提供理论依据。

### 1 仪器、样品与试剂

**1.1 仪器** KSW 型电炉温度控制器(北京市光明医疗仪器厂); SK-4-10 型箱式电阻炉(北京市光明医疗仪器厂); 220-FS 型原子吸收光谱仪(美国 Varian)。

**1.2 材料** 镰形棘豆 (*Oxytropis falcata* Bunge) 采自青海省青海湖, 珠芽蓼 (*Polygonum viviparum* L.), 夏至草 (*Lagopsis supina* (Steph) Ik-Gal), 细果角茴香 (*Hypocoum leptocarpum* Hook f et Thoms) 采自

\* 青海省重点科技攻关 (2007-N-136)

第一作者 Tel: (0971) 6117264; E-mail: niuyingfeng@163.com

青海省平安县,绿绒蒿 (*Meconopsis quintuplinervia* Regel)、甘青青兰 (*Draacocephalum tanguticum* Maxim)、花锚 (*Halenia elliptica* D. Don)采自青海省大通回族土族自治县,由中国科学院西北高原生物研究所梅丽娟高级工程师鉴定。

1.3 试剂 盐酸、硝酸为分析纯,实验用水为二次蒸馏水,标准溶液的稀释用水为去离子水。钙、铜、铁、锰、锌、钾、镁、钠标准溶液购自国家标准物质研究中心,规格 20 mL,浓度  $1000 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ,使用时再逐级稀释。

## 2 方法与结果

### 2.1 样品溶液的制备<sup>[6]</sup> 7种藏药材在 105 条

表 1 火焰原子吸收光谱法工作条件

Tab 1 Flame spectrometry working condition

| 元素<br>(element) | 波长<br>(wavelength)<br>/nm | 灯电流<br>(current for lamp)<br>/mA | 狭缝<br>(path of spectrum)<br>/nm | 空气流量<br>(flow capacity of air)<br>/mL · min <sup>-1</sup> | 乙炔流量<br>(flow capacity of acetylene)<br>/mL · min <sup>-1</sup> |
|-----------------|---------------------------|----------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| Ca              | 422.7                     | 12.0                             | 0.5                             | 13.5                                                      | 2                                                               |
| Cu              | 324.8                     | 4.0                              | 0.5                             | 13.5                                                      | 2                                                               |
| Fe              | 248.3                     | 7.0                              | 0.2                             | 13.5                                                      | 2                                                               |
| Mn              | 279.5                     | 8.0                              | 0.2                             | 13.5                                                      | 2                                                               |
| Zn              | 213.9                     | 8.0                              | 1.0                             | 15                                                        | 2                                                               |
| K               | 766.5                     | 5.0                              | 1.0                             | 13.5                                                      | 2                                                               |
| Mg              | 202.5                     | 4.0                              | 1.0                             | 15                                                        | 2                                                               |
| Na              | 589.0                     | 10.0                             | 0.5                             | 13.5                                                      | 2                                                               |

2.3 线性关系考察 用去离子水逐级稀释钙、钾、钠标准溶液;用  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  硝酸逐级稀释锌、铁、锰标准溶液;用 0.5% (体积百分数)的硝酸逐级稀释铜标准溶液;用  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  盐酸逐级稀释镁标准溶液。各溶液浓度见表 2。按表 1 选定的工作条件进行测定,绘制标准曲线。以吸收度 *A* 与浓度 *C* 进行线性回归,回归方程、*r*及线性范围见表 3。

表 2 各元素标准溶液系列浓度

Tab 2 The concentration lines of different element standards

| 元素<br>(element) | 浓度<br>(concentration) / $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ |   |    |    |    |    |     |
|-----------------|------------------------------------------------------------|---|----|----|----|----|-----|
| Ca              | 2                                                          | 5 | 10 | 20 | 40 | 80 |     |
| Cu              | 1                                                          | 2 | 4  | 8  | 10 |    |     |
| Fe              | 1                                                          | 2 | 4  | 8  | 10 | 20 |     |
| Mn              | 1                                                          | 2 | 4  | 8  | 10 |    |     |
| Zn              | 1                                                          | 2 | 4  | 8  | 10 |    |     |
| K               | 2                                                          | 5 | 10 | 20 | 40 | 80 | 100 |
| Mg              | 2                                                          | 5 | 10 | 20 | 40 | 80 |     |
| Na              | 1                                                          | 3 | 5  | 7  | 9  | 11 | 15  |

件下烘干至恒重,粉碎过 40目筛后备用。分别称取样品 4 g于瓷坩锅中,将瓷坩锅放入电阻炉中,250 炭化 1 h后,再在 550 下灰化 5 h至白烬。冷却后,加入 50%盐酸 5.0 mL,溶解灰分,滤入 50 mL 量瓶中,用少量水洗涤坩锅数次,洗涤液一并滤入量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,即得样品溶液,备用。同时将 5.0 mL 50%盐酸用水定容至 50 mL 量瓶中作空白溶液。

### 2.2 分析测试条件 分析测试条件见表 1。

表 3 各元素的回归方程和相关系数

Tab 3 The regression equation and correlation coefficient of different elements

| 元素<br>(element) | 回归方程<br>(regression equation) | <i>r</i> | 检出限<br>(LOD)<br>/ $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ | 定量限<br>(LOQ)<br>/ $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ | 线性范围<br>(linear range)<br>/ $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ |
|-----------------|-------------------------------|----------|------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| Ca              | $A = 0.0049C + 0.0016$        | 0.9996   | 0.219                                                | 0.723                                                | 0.219 ~ 80                                                     |
| Cu              | $A = 0.0042C + 0.0004$        | 0.9992   | 0.162                                                | 0.535                                                | 0.162 ~ 10                                                     |
| Fe              | $A = 0.0024C + 0.0018$        | 0.9975   | 0.142                                                | 0.469                                                | 0.142 ~ 20                                                     |
| Mn              | $A = 0.0178C + 0.0018$        | 0.9987   | 0.057                                                | 0.188                                                | 0.057 ~ 10                                                     |
| Zn              | $A = 0.0096C + 0.003$         | 0.9969   | 0.116                                                | 0.383                                                | 0.116 ~ 10                                                     |
| K               | $A = 0.0021C + 0.0061$        | 0.9946   | 0.416                                                | 1.373                                                | 0.416 ~ 100                                                    |
| Mg              | $A = 0.0015C + 0.0001$        | 0.9999   | 0.097                                                | 0.320                                                | 0.097 ~ 80                                                     |
| Na              | $A = 0.0851C + 0.0051$        | 0.9985   | 0.409                                                | 1.350                                                | 0.409 ~ 15                                                     |

2.4 检出限和定量限的测定 根据 Keith 的表示方法,检出限 (LOD)为 3倍空白值的标准差,定量限 (LOQ)为 10倍空白值的标准差,结果见表 3。

2.5 精密度考察 配制钙、铜、铁、锰、锌、钾、镁、钠浓度分别为 40, 4, 8, 4, 4, 40, 40, 12  $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  的标准溶液,每份溶液连续进样 6次,计算各相应值的 RSD,即各元素检测方法的精密度。结果各元素的

精密度分别为 1.4%, 1.1%, 4.1%, 1.3%, 2.6%, 1.7%, 3.4%, 2.2%。

**2.6 回收率考察** 分别精密称取 5 份已知待测元素含量的镰形棘豆 4 g, 分别精密加入铜 (0.06 mg)、锰 (0.03 mg)、锌 (0.04 mg)、钾 (0.9 mg) 标准溶液; 另分别精密称取 5 份已知待测元素含量的镰形棘豆 0.4 g, 分别精密加入钙 (0.2 mg)、铁 (0.09 mg)、镁 (0.5 mg) 标准溶液; 另分别精密称取 5 份已知待测元素含量的镰形棘豆 0.04 g, 精密加入钠 (0.2 mg) 标准溶液, 在上述条件下测定各元素平均加样回收率。结果钙、铜、铁、锰、锌、钾、镁、钠的平均回收率分别为: 98.7% (RSD = 2.6%), 99.3% (RSD = 1.5%), 97.6% (RSD = 1.5%), 99.6% (RSD = 1.2%), 97.0% (RSD = 3.8%), 98.9% (RSD = 3.6%), 98.8% (RSD = 2.3%), 98.5% (RSD = 3.2%)。其他 6 种藏药的回收率测定同上法, 测定结果如下: 珠芽蓼 97.2% ~ 101.1% (RSD = 2.7% ~ 4.1%)、夏至草 97.6% ~ 99.8% (RSD = 1.1% ~ 3.5%)、细果角茴香 95.4% ~ 99.3% (RSD = 1.5% ~ 3.2%)、绿绒蒿 97.0% ~ 99.1% (RSD = 1.4% ~ 3.9%)、甘青青兰 96.8% ~ 101.7% (RSD

= 2.3% ~ 5.4%)、花锚 96.0% ~ 99.4% (RSD = 1.9% ~ 4.7%)。

**2.7 重复性试验** 分别精密称取镰形棘豆 5 份, 按“2.1 项下制备样品溶液后测定钙、铜、铁、锰、锌、钾、镁、钠含量。结果各元素 RSD 分别为 3.7%, 5.9%, 6.0%, 4.2%, 2.9%, 3.3%, 5.6%, 5.4%。其他 6 种藏药的重复性试验同上法, 测定结果如下: 珠芽蓼 RSD = 2.6% ~ 4.9%, 夏至草 RSD = 2.8% ~ 5.5%, 细果角茴香 RSD = 2.2% ~ 5.1%, 绿绒蒿 RSD = 3.2% ~ 6.4%, 甘青青兰 RSD = 2.8% ~ 6.2%, 花锚 RSD = 3.3% ~ 5.4%。

**2.8 稳定性试验** 分别取测定重复性后的样品溶液, 放置 24 h 后, 同法测定钙、铜、铁、锰、锌、钾、镁、钠含量, 结果基本一致, 表明样品溶液在室温下放置 24 h 各元素含量基本不变。

**2.9 样品测定** 按“2.2 项下测试条件进样分析, 平行测定 5 份样品, 取平均值。直接测定样品溶液中的钙、铁、锰、锌的含量; 测定铜、镁、钠的含量时, 样品溶液再稀释 10 倍; 测定钾的含量时, 样品溶液再稀释 20 倍。结果见表 4。

表 4 样品含量测定结果 (g · kg<sup>-1</sup>, n = 5)

Tab 4 Result of sample determination

| 样品 (sample)                                          | Ca   | Cu    | Fe    | K    | Mg  | Mn    | Na   | Zn    |
|------------------------------------------------------|------|-------|-------|------|-----|-------|------|-------|
| 镰形棘豆 ( <i>Oxytropis falcata</i> Bunge)               | 1.3  | 0.029 | 0.47  | 0.44 | 2.8 | 0.015 | 2.6  | 0.022 |
| 珠芽蓼 ( <i>Polygonum viviparum</i> L.)                 | 0.66 | 0.007 | 0.057 | 2.9  | 2.0 | 0.042 | 0.85 | 0.027 |
| 夏至草 ( <i>Lagopsis supina</i> (Steph.) Ilk - Gal)     | 0.88 | 0.015 | 1.1   | 6.0  | 4.5 | 0.033 | 1.4  | 0.028 |
| 细果角茴香 ( <i>Hypocoum leptocarpum</i> Hook f et Thoms) | 0.88 | 0.024 | 0.91  | 6.6  | 4.0 | 0.032 | 0.48 | 0.029 |
| 绿茸蒿 ( <i>Mecynopsis quintuplinervia</i> Regel)       | 0.27 | 0.014 | 0.59  | 4.3  | 1.9 | 0.028 | 0.48 | 0.036 |
| 甘青青兰 ( <i>Dacoccephalum tanguticum</i> Maxim)        | 0.96 | 0.031 | 0.69  | 6.8  | 2.4 | 0.011 | 1.2  | 0.024 |
| 花锚 ( <i>Halenia elliptica</i> D. Don)                | 0.44 | 0.014 | 0.16  | 4.3  | 2.2 | 0.014 | 1.7  | 0.041 |

3 讨论

**3.1** 本研究所测定的 8 种微量元素在人体生命活动中均具有重要生理功能: 钙是形成骨骼和牙齿的主要成分; 铜对中枢神经、免疫系统和内脏的发育及功能有重要影响; 铁是造血原料<sup>[7]</sup>; 锰可影响体内多种酶的活性, 是公认的抑癌元素; 锌与体内多种酶活性有关, 有抗菌、抗毒作用; 镁是多种酶的辅基和激活剂<sup>[8]</sup>; 钾、钠则是调节细胞渗透压, 维持体内酸碱平衡的重要元素。

**3.2** 由表 4 可以看出, 在镰形棘豆、珠芽蓼、绿绒蒿、甘青青兰、夏至草、细果角茴香、花锚这 7 种藏药材中, 钾、镁、钠 3 种元素的含量普遍较高。7 种藏药材中钙、钠含量最高的是镰形棘豆, 分别为 1.3 和

2.6 g · kg<sup>-1</sup>; 铜、钾含量最高的是甘青青兰, 分别为 0.031 和 6.8 g · kg<sup>-1</sup>; 铁、镁、锰含量最高的是夏至草, 分别为 1.1, 4.5, 0.033 g · kg<sup>-1</sup>; 锌含量最高的是花锚, 为 0.041 g · kg<sup>-1</sup>。以上结果可为这 7 种藏药材的进一步开发和合理药用提供精确的基本数据。

参考文献

1 WANG Nai-xing (王乃兴), SONG Xiao-hong (宋晓红), CUI Xue-gui (崔学桂), et al Determination of the trace elements in different parts of *Bupleurum Chinense* DC. by flame atomic absorption spectrometry (火焰原子吸收光谱法测定柴胡的不同部位中微量元素). *Chin J Pharm Anal* (药物分析杂志), 2006, 26(8): 1151

2 Yunnan Institute of Botany, the Chinese Academy of Sciences (中国

- 科学院云南植物研究所), Institute of Botany, the Chinese Academy of Sciences(中国科学院植物研究所). Flora of China(中国植物志). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1977, 65 (2): 254, 353
- 3 ZOU Han - yan(邵寒雁), GAO Cheng - ren(高承仁), GAO Lian - yuan(高连元). Summary of Material Medica in Qinghai Plateau(青海高原本草概要). Xining(西宁): Qinghai People's Press(青海人民出版社), 1993. 189
  - 4 Jiangsu New Medical College(江苏新医学院). Dictionary of Traditional Chinese Medicine(中药大辞典). Shanghai(上海): Shanghai Science and Technology Publishers(上海科学技术出版社), 1993. 1827
  - 5 Drug Specifications Promulgated by the Ministry of Public Health, P R China(中华人民共和国卫生部药品标准). Tibetan Medicine, Vol 1(藏药第一册). 1995. 141, 160
  - 6 SHI Yan(石燕), ZHENG Wei - wan(郑为完), XIAO Wei - wei(肖薇薇), et al. Detemination of nutrition elements in Yak Milk Powder by atomic absorption spectrometry(原子吸收法测定牦牛奶粉中的营养元素). Spectrosc Spectral Anal(光谱学与光谱分析), 2007, 27 (12): 2588
  - 7 WANG Xin - ping(王新平). Detemination of eight trace elements in the *Illicium verum* Hook by FAAS(火焰原子吸收光谱法测定八角茴香中的 8 种微量元素). Chin J Pharm Anal(药物分析杂志), 2005, 25 (3): 336
  - 8 ZHANG Wei(张薇), ZHANG Zhuo - yong(张卓勇), SHI Yan - zhi(施燕之), et al. Detemination of nine trace elements in *Dioscorea opposita* Thunb by flame atomic absorption spectrophotometry(火焰原子吸收光谱法测定山药中多种微量元素). Spectrosc Spectral Anal(光谱学与光谱分析), 2005, 25 (3): 336
- (本文于 2008 年 5 月 5 日收到)

**您的包装能否确保产品的质量安全?**

肉眼看得见的问题 您来解决  
肉眼看不见的问题 Labthink 来解决



历经生产、运输、仓储、上架销售等各个环节, 如果包装存在任何质量隐患, 都可能导致产品出现霉变、潮解、破损、保质期缩短等严重问题。Labthink 兰光——包装检测国际知名品牌, 为您提供全方位包装质量与安全解决方案

济南兰光机电技术有限公司  
 咨询热线: 0531-85053155  
 E-mail: labthink@labthink.cn  
 www.labthink.cn