

原子吸收光谱法测定不同采收时间栽培与野生羌活药材中微量元素的含量

李春丽^{1, 2}, 周国英^{1, 3*}, 胡凤祖¹, 徐文华^{1, 3}, 陈桂琛^{1, 3}

1. 中国科学院西北高原生物研究所, 青海 西宁 810001

2. 中国科学院研究生院, 北京 100049

3. 中国科学院高原生物适应与进化重点实验室, 青海 西宁 810001

摘要 利用空气乙炔火焰原子吸收光谱法测定了不同采收时间(5月、6月、7月、8月和9月)的野生与栽培宽叶羌活药材中微量元素Ca, Mg, Fe, Mn, Cu和Zn的含量, 应用SPSS16.0分析软件对结果进行统计分析。结果发现: 羌活药材含有丰富的微量元素, 栽培与野生宽叶羌活药材中微量元素的含量均以Ca元素的含量最高, Cu元素含量最低, 各微量元素的含量从高到低依次是Ca>Mg>Fe>Mn>Zn>Cu。栽培和野生羌活药材六种微量元素含量的季节动态具有明显的规律性。且野生宽叶羌活药材多数微量元素的含量高于人工栽培的含量, 为野生羌活药材的人工引种栽培提供了参考。

关键词 羌活; 火焰原子吸收光谱法; 微量元素; 季节变化

中图分类号: O657.3 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)04-1122-04

引言

微量元素是中药归经和药性物质基础的重要组成部分, 其特点是含量少, 但功能作用大, 对许多生物分子的活性往往起到关键调控的作用。已有研究证明, 有机物质可能是中药性能和药效的基础, 但中药中微量元素的含量及比例与中药疗效、性能有密切关系^[1]。微量元素的研究, 对于进一步开发药材的药效、预防和控制疾病等方面都有十分重要的意义。

中藏药材羌活(Rhizoma et Radix Notopterygii)来源于伞形科(Umbelliferae)羌活属(Notopterygium)多年生草本植物羌活(*Notopterygium incisum* Ting ex H. T. Chang)和宽叶羌活(*N. forbesii* Boiss.)的干燥根茎及根, 为历版药典收藏^[2]。目前对羌活的研究主要集中在挥发油、香豆素类物质等化学成分分析及含量测定^[3, 4]方面。蒋舜媛等^[5]对采自四川、青海和甘肃地区的羌活药材中重金属及砷盐含量进行了分析评价, 但目前对羌活药材中微量元素的含量及季节动态研究鲜见报道。利用原子吸收光谱法对采收于不同月份(5月、6月、7月、8月和9月)的栽培与野生宽叶羌活药材中的Ca, Mg, Fe, Mn, Cu和Zn六种微量元素进行测定分析, 旨在探

讨栽培和野生羌活药材在不同采收时间的微量元素含量特征和季节动态, 为羌活药材的引种栽培及进一步的开发利用提供一定的理论依据。

1 实验部分

1.1 材料

供试栽培宽叶羌活(*N. forbesii* Boiss.)分别于2009年5月、6月、7月、8月和9月的每月月初采自青海省湟源县大华镇试验田, 野生宽叶羌活(*N. forbesii* Boiss.)于同年5月、6月、7月、8月和9月采自青海省乐都县上北山林场, 取其根及根茎依次用蒸馏水、纯净水、超纯水洗净、晾干备用。实验材料由中国科学院西北高原生物研究所周国英副研究员鉴定。

1.2 仪器和试剂

220 FS型原子吸收光谱仪(美国Varian); 空心阴极灯(美国Varian)。HNO₃和HClO₄均为优级纯; 实验用水均为超纯水(18.2 MΩ·cm); Ca, Cu, Fe, Mn, Zn, Mg标准储备液购自国家标准物质研究中心, 规格20 mL, 浓度为1 000 μg·mL⁻¹。

收稿日期: 2010-10-08, 修订日期: 2011-01-23

基金项目: 中国科学院“西部之光”人才培养计划项目(2007年)和科技部科技人员服务企业行动项目(2009JG20016)资助

作者简介: 李春丽, 女, 1986年生, 中国科学院西北高原生物研究所硕士研究生 e-mail: ldmiss@163.com

* 通讯联系人 e-mail: zhougy@nwpib.ac.cn

2 方法与结果

2.1 样品溶液的制备

将晾干的植物样品粉碎过 100 目筛, 于 75 °C 条件下烘 1 h 后, 再于 45 °C 条件下烘 10 h, 至恒重。精确称取供试品 1 g(精确至 0.0001 g), 置 250 mL 三角瓶中, 加硝酸-高氯酸(4:1)混合溶液 15 mL, 混匀, 瓶口加一小漏斗, 浸泡过夜。置电热板上加热消解, 保持微沸, 持续加热至溶液澄清后升高温度, 继续加热至冒浓烟, 白烟冒尽后, 消解液呈无色透明, 放冷, 转入 100 mL 容量瓶, 用 1% 的硝酸洗涤三角瓶, 洗液合并于容量瓶中, 并用 1% 的硝酸定容至刻度, 摇匀, 滤入 100 mL 塑料试剂瓶中。同时同法制备空白溶液。

2.2 分析测试条件

分析测试条件见表 1。

Table 1 Instrument working conditions

元素	波长 /nm	灯电流 /mA	狭缝 /nm	空气流量 / (mL · min ⁻¹)	乙炔流量 / (mL · min ⁻¹)
Ca	422.7	10.0	0.5	13.50	2.00
Mg	202.6	10.0	1.0	13.50	2.00
Fe	248.3	10.0	0.2	13.50	2.00
Mn	279.5	5.0	0.2	13.50	2.00
Cu	324.8	4.0	0.5	13.50	2.00
Zn	213.9	5.0	1.0	13.50	2.00

2.3 线性关系考察

用 1% 的硝酸逐级稀释各标准原液(1 000 μg · mL⁻¹), 按表 1 选定的工作条件进行测定。以吸光度 A 为纵坐标, 浓度 c 为横坐标绘制标准曲线, 得出线性关系。从表 2 可以看出, 在实验范围内, 各元素线性关系良好。

Table 2 Regression equation and correlation coefficient of different elements

元素	回归方程	相关系数(r)
Ca	$A = 0.019c + 0.0227$	0.9984
Mg	$A = 0.0587c - 0.0002$	1.0000
Fe	$A = 0.0462c + 0.007$	0.9976
Mn	$A = 0.1755c + 0.0004$	0.9999
Cu	$A = 0.1319c + 0.0006$	0.9984
Zn	$A = 0.7751c + 0.0033$	0.9989

2.4 精密度考察

配制 Ca, Mg, Fe, Mn, Cu, Zn 浓度分别为 6.0, 4.0, 3.0, 0.6, 0.4, 0.2 μg · mL⁻¹ 的标准溶液, 每份溶液连续进样 5 次, 计算其 RSD 值, 即各元素检测方法的精密度。各元素的 RSD 值分别为 1.30%, 0.84%, 4.35%, 0.63%, 1.75%, 2.67%。

2.5 重复性试验

分别精确称取各样品 5 份, 按照“2.1”项下制备样品溶液, 测定各元素的含量。各元素的 RSD 值分别为 Ca: 2.95%

~ 5.04%, Mg: 0.24% ~ 1.44%, Fe: 0.52% ~ 6.65%, Mn: 0.84% ~ 3.16%, Cu: 1.38% ~ 3.52%, Zn: 0.65% ~ 3.48%。

2.6 方法的准确度和精密度

为了验证实验方法的准确度和精密度, 选取栽培宽叶羌活药材 7 月份的样品做加标回收实验。回收率和 RSD 值见表 3。回收率为 96.33% ~ 105.25%, RSD 为 0.84% ~ 2.98%。

Table 3 Results of recovery experiments and accuracy

元素	Ca	Mg	Fe	Mn	Cu	Zn
回收率/%	100.19	99.23	99.50	96.33	102.13	105.25
RSD/%	1.30	0.84	2.35	2.98	1.75	2.67

2.7 样品测定

按表 1 仪器工作条件, 分别精确称取各月份样品平行测定 6 份, 用火焰原子吸收法测定样液中各元素含量, 测定时, 根据情况用 1% 的硝酸对样品进行稀释。结果见表 4。

Table 4 Contents of trace elements in samples (g · kg⁻¹, $n = 6$)

月份	Ca		Mg		Fe	
	栽培	野生	栽培	野生	栽培	野生
5月	8.0837a	9.8688a	2.6300a	2.0283a	2.0293a	0.7941b
6月	5.5176b	9.1375bd	2.4348b	1.9744ac	1.1397b	0.7382c
7月	4.3861c	6.1541e	1.7350d	1.6458b	0.6661c	0.3684e
8月	3.6946d	9.1813b	1.5980e	2.0998a	0.6484c	1.0028a
9月	3.8047d	7.4286c	2.0987c	1.5757b	0.6364c	0.5342d
月份	Mn		Cu		Zn	
	栽培	野生	栽培	野生	栽培	野生
5月	0.0754a	0.0493b	0.0131a	0.0246a	0.0360a	0.0333a
6月	0.0517b	0.0462d	0.0103b	0.0185b	0.0208b	0.0220d
7月	0.0320c	0.0315e	0.0076c	0.0157c	0.0141c	0.0257c
8月	0.0284d	0.0700a	0.0071c	0.0149c	0.0138ce	0.0294b
9月	0.0317ce	0.0687ac	0.0081c	0.0157c	0.0122d	0.0240ce

注: 数据后字母表示 $P \leq 0.05$ 水平的差异显著性

3 讨论

(1) 从表 4 看, 栽培与野生宽叶羌活药材中微量元素的含量均以 Ca 元素的含量最高, Cu 元素含量最低, 同月间, 各微量元素的含量从高到低依次为 $Ca > Mg > Fe > Mn > Zn > Cu$ 。这些特征可能与羌活药材利关节、抗炎、抗菌、抗休克、抗心律失常、缓解心肌缺血等药理效用息息相关, Ca 元素是人体含量最丰富的无机元素, 有人体“生命元素”的美誉。Mg 具有舒张血管而使血压下降的作用, 含 Mg 丰富的中草药对高血压及胆固醇引起的动脉硬化有一定的防治作用。Fe 是造血原料^[6], Fe 和 Cu 具有广泛的生理作用和生物学功能, 其络合物具有抗菌消炎作用^[7]。Mn 不但参与蛋白质的合成, 还参与遗传信息的传递, 缺 Mn 使有些酶的活性降低, 内分泌失调, 免疫功能低下, 造血功能下降^[8]。Zn 对类风湿关节炎有抗炎作用^[9]。其内在的作用机理还有待于进一步的研究、探索。

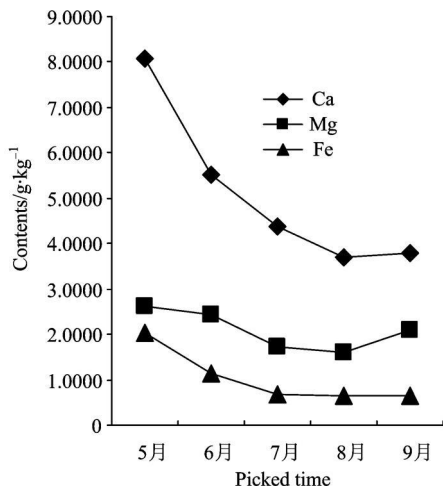


Fig 1 Seasonal dynamics of Ca, Mg and Fe

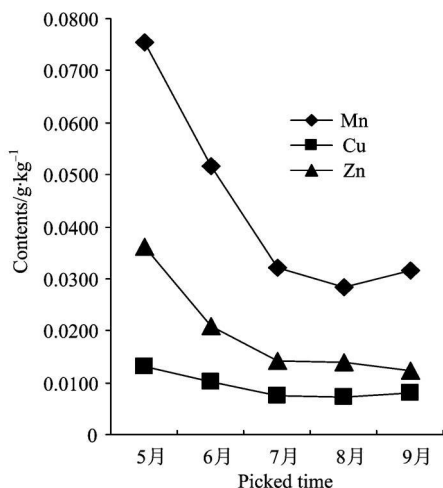


Fig 2 Seasonal dynamics of Mn, Mg and Zn

(2) 从图 1 和图 2 看, 栽培宽叶羌活药材各微量元素的季节动态基本呈现相同的趋势, 即 5 月份的各元素的含量均最高, 6 月份次之, 后三个月变化幅度不大, 含量趋于稳定。

采用 SPSS16.0 数据统计软件对结果进行统计分析、方差检验与多重比较。Ca 元素的含量从 5 月到 8 月急剧下降, 变化显著, 9 月份含量略有回升; Mg 元素的含量 5 月 > 6 月 > 9 月 > 7 月 > 8 月, 各月之间元素的含量变化差异显著; Mn 和 Zn 元素除 7 月和 8 月的含量差异不显著外, 其他各月的含量差异显著减少; Fe 和 Cu 元素的含量逐月依次减少, 5 月到 7 月含量急剧下降, 后 3 个月的含量变化不大, 基本趋于稳定。

(3) 从图 3 和图 4 中可以看出, 野生宽叶羌活药材中 Ca, Mg, Fe, Mn, Zn 五种元素含量的季节变化相似, 均呈现含量先降低后上升再降低的趋势; Cu 元素在整个采收季的含量呈降低趋势。

采用 SPSS16.0 数据统计软件对结果进行统计分析、方差检验与多重比较。Ca 和 Fe 元素的含量季节变化相同, 5 月—7 月明显降低, 7 月—8 月显著升高, 8 月—9 月又显著降低; Mg 元素的含量 6 月略低于 5 月, 7 月份的含量显著减少, 8 月份的含量急剧增加, 达到最高, 9 月份又显著降低;

Mn 元素的含量在前期(5 月—7 月)显著降低, 7 月—8 月含量急剧上升, 达到最高, 8 月—9 月略微降低; Cu 元素在整个采收季的含量呈下降趋势, 前期变化显著, 后期(7 月—9 月)含量逐渐稳定; Zn 元素 5 月—6 月份含量显著减少, 6 月—8 月含量增加, 到 9 月份又呈降低趋势。

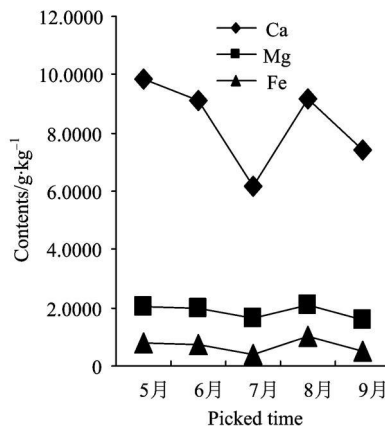


Fig 3 Seasonal dynamics of Ca, Mg and Fe

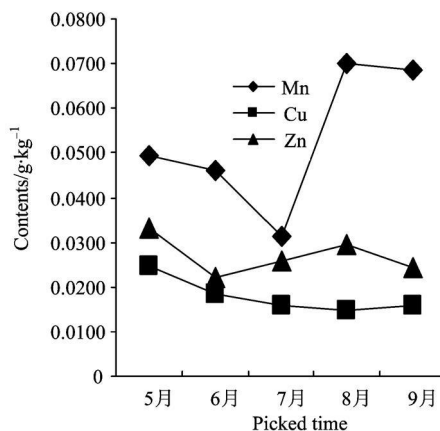


Fig 4 Seasonal dynamics of Mn, Mg and Zn

(4) 随着采收时间的不同, 元素的含量呈现动态性变化, 这与植物的生长发育特性密切相关。从实验结果看, 栽培和野生宽叶羌活药材微量元素含量在生长前期均呈降低趋势, 后期稳定或略有上升。

羌活为多年生草本植物, 其根及根茎为植物的营养储藏器官及营养生殖器官。5 月份, 羌活幼苗出土, 生长初期需要大量的矿质营养, 从土壤中吸收了大量的矿质养分, 因此各元素的含量很高。以后随着植株的发育, 各器官的形成, 需要大量的矿质元素参与各项生命活动, 因此根中的微量元素含量降低; 羌活生长后期微量元素含量也相对较高, 这可能是野生植物主动积累无机渗透调节剂以增加细胞的渗透压来适应低温环境, 提高抗寒能力。这与宽叶羌活的生长特性、环境条件密切相关。

(5) 不同生长环境条件下, 羌活药材微量元素含量有明显差异, 总体上野生宽叶羌活药材微量元素的含量高于栽培宽叶羌活的含量。其中 Ca, Zn, Cu 元素含量野生高于栽培; 栽培和野生羌活药材中 Mg 元素含量相差不大; Fe 元素含量栽培高于野生; Mn 元素含量前期栽培高于野生, 后期野生

高于栽培。植物生长环境,尤其是土壤环境中矿质元素的含量。因此可依据自然环境下野生羌活中微量元素的含量及对矿质元素的需求规律,探究在引种驯化过程中羌活药材生长发育所需的适宜栽培环境。

References

- [1] LI Xiaomin, JIA Renyong, WANG Jian, et al(黎晓敏, 贾仁勇, 王建, 等). China Journal of Chinese Materia Medica(中国中药杂志), 1997, 22(8): 502.
- [2] The Official Committee of Hygiene Department of the People's Republic of China(中华人民共和国卫生部药典委员会). Pharmacopoeia of the People's Republic of China(中华人民共和国药典, 2005年, 一部). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 2005. 127.
- [3] YANG Fuyan, LI Wei, CHEN Xing(杨福炎, 李伟, 陈兴). Chin. J. Mod. Drug.(中国现代药物应用), 2009, 3(7): 7.
- [4] ZHOU Yi, JIANG Shuyuan, SUN Hui, et al(周毅, 蒋舜媛, 孙辉, 等). China Journal of Chinese Materia Medica(中国中药杂志), 2007, 32(7): 566.
- [5] JIANG Shuyuan, SUN Hui, WU Xirchen, et al(蒋舜媛, 孙辉, 吴秀臣, 等). China Journal of Chinese Materia Medica(中国中药杂志), 2006, 31(12): 979.
- [6] WANG Xirping(王新平). Chin. J. Pharm. Anal.(药物分析杂志), 2005, 25(3): 336.
- [7] ZHUO Lin(卓琳). Guangdong Trace Elements Science(广东微量元素科学), 2008, 15(3): 53.
- [8] FENG Xuehai, WU Qixun(冯学海, 吴启勋). Journal of Southwest University for Nationalities, Natural Science Edition(西南民族大学学报·自然科学版), 2008, 34(5): 974.
- [9] SONG Guangyao, HUANG Xizheng(宋光耀, 黄希正). Journal of Hebei Medical University(河北医科大学学报), 1996, 17(6): 322.

Determination of Trace Determination of Elements in Medicinal Materials of Cultivated and Wild Rhizoma et Radix Notopterygii Vegetated in Different Months by Flame Atomic Absorption Spectrometry

LI Churli^{1,2}, ZHOU Guoying^{1,3*}, HU Fengzu¹, XU Weirhua^{1,3}, CHEN Guichen^{1,3}

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

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

3. Key Laboratory of Adaptation and Evolution of Plateau Biota, Northwest Institute of Plateau Biology, Chinese Academy of Sciences, Xining 810001, China

Abstract The contents of six trace elements Ca, Mg, Fe, Mn, Cu and Zn in the medicinal materials of cultivated and wild Rhizoma et Radix Notopterygii vegetated in different months were determined by flame atomic absorption spectrometry (FAAS) with air acetylene flame, and the feature of trace elements contents and their seasonal dynamics were analyzed using SPSS16.0 analysis software. The recovery rate obtained by standard addition method ranged between 96.33% and 105.25%, and the relative standard deviation was 0.84% ~ 2.98%. This showed that the method had good precision and definition. The study indicated that there are abundant microelements in medicinal materials of cultivated and wild Rhizoma et Radix Notopterygii. The contents of Ca are both highest in the medicinal materials of cultivated and wild Rhizoma et Radix Notopterygii, and the contents of Cu element are lowest; the contents order is Ca > Mg > Fe > Mn > Zn > Cu; the seasonal dynamics of Ca, Mg, Fe, Mn, Cu and Zn had obvious regularity in the medicinal materials of cultivated and wild Rhizoma et Radix Notopterygii. It is concluded that the amount of six elements in wild Rhizoma et Radix Notopterygii are more than the cultivated; the data can provide reference for artificial cultivation of wild herbs.

Keywords Rhizoma et radix notopterygii; FAAS; Trace elements; Seasonal dynamics

* Corresponding author

(Received Oct. 8, 2010; accepted Jan. 23, 2011)