

ICP-OES 测定马蔺不同部位中的 21 种元素^①

舍莉萍^{a,b} 周玉碧^a 王延花^c 卢学峰^a 叶润蓉^a 孙胜男^{a,b} 孙菁^{②a}

^a(中国科学院西北高原生物研究所青海省青藏高原特色生物资源研究重点实验室 西宁市新宁路 23 号 810001)

^b(中国科学院研究生院 北京市石景山区玉泉路 19 号 100049)

^c(青海省环境监测中心站 西宁市 810001)

摘要 采用微波消解-电感耦合等离子体-发射光谱法(ICP-OES)测定了中药材马蔺不同部位中 Ca, Mg, Fe, Zn, Cu 等 21 种元素的含量。结果表明,各元素线性关系良好,相关系数 $r \geq 0.9980$; 加标回收率在 96.4%—103.1% 之间, $RSD < 4.70\%$ 。马蔺的根、种子和叶中含量最多的 3 种元素的排序均为 $Ca > Mg > Fe$ 。不同部位相较而言,元素 Cr, Zn, Cu, Tl, Sb 和 Cd 在种子中含量最多; Ca, Mg, Sr, Ni, Mo, Li 和 Pb 在叶中含量最多; Fe, Mn, V 和 Ti 则在根中含量最高, Co 元素只在根中检出。实验结果可为马蔺中所含元素与其药效之间的关系提供一定的科学依据。

关键词 马蔺; 元素; 微波消解; 电感耦合等离子体-发射光谱法

中图分类号: O657.31

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2012)03-4842-06

1 引言

马蔺 [*Iris lactea* Pall. var. *chinensis* (Fisch.) Koidz] 为鸢尾科 (Iridaceae) 鸢尾属 (*Iris* Linn.) 多年生草本植物, 又名马莲、马兰花等^[1,2]。马蔺一般以种子入药, 称马蔺子, 具有凉血止血、清热利湿之功效^[3]; 另据报道, 由种皮提取的马蔺子甲素有抑癌作用^[4,5]; 同时, 根可治急性咽炎、传染性肝炎、痔疮、牙痛等症; 花晾干入药, 可清热冷血, 利尿消肿; 叶亦可治喉痹, 痈疽, 淋病^[6,7]。可以说作为药材, 马蔺的不同部位均具有一定的药用功效。

中药材的化学成分中含有很多对机体有特殊作用的元素, 这些微量元素与生物大分子物质如蛋白质、酶、脂类、核酸等紧密联系共同发挥作用。近年来已有微量元素影响人体健康、生长发育、疾病防治等方面的报道, 因此测定中药材中的微量元素含量对研究中药的药效、药理等方面有着重要意义^[8-10]。但目前未见对中药材马蔺不同部位中微量元素含量的报道, 为了深入探讨马蔺不同部位所含微量元素的差异, 为阐明微量元素与其药效间的关系提供一定的科学依据, 本文对马蔺不同部位中所含 21 种常、微量元素进行了测定。

电感耦合等离子体-发射光谱法 (ICP-OES) 是一种快速有效的多元素同时或顺序检测方法, 具有省时省力, 准确度好, 精密度高等优点, 近年来已在中药微量元素检测方面得到广泛应用^[8]。本文采用微波消解样品, ICP-OES 对马蔺不同部位中 21 种常、微量元素的含量进行了测定, 结果满意, 为进一步阐明这些元素与马蔺各部位药效之间的关系提供了一定的科学依据。

① 国家科技支撑计划课题 (2007BAC30B04); 中国科学院 2010 年度“西部之光”人才培养计划项目

② 联系人, 电话: (0971) 6143523; E-mail: sunj@nwipb.cas.cn

作者简介: 舍莉萍 (1987—), 女 (回族), 新疆吐鲁番市人, 在读硕士, 主要从事药用植物资源方面的工作。

收稿日期: 2011-12-06; 接受日期: 2012-01-06

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

Optima 7000DV 型电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 Perkin Elmer 公司); CEM 型微波消解仪(美国 CEM 公司); VB20 型赶酸装置(美国 Lab Tech 公司)。

21 种元素混合标准储备液 100mg/L(国家环保总局标准样品研究中心); 盐酸、硝酸、氢氟酸等均为优级纯。实验用水为二次去离子水。

实验用材料采自青海湖地区, 原植物经中科院西北高原生物研究所卢学峰副研究员鉴定为鸢尾科鸢尾属马蔺[*Iris lactea* Pall. var. *chinensis*(Fisch.) Koidz.]。

2.2 仪器工作条件

电感耦合等离子体-发射光谱仪最佳工作条件: 载气流量: 15L/min; 辅助气流量: 0.2L/min; 雾化气流量: 0.8L/min; 射频功率: 1300W; 蠕动泵速: 0.8L/min; 雾化器压力: 315kPa。

2.3 样品制备

分别取马蔺种子、叶、根用超纯水淋洗, 阴干, 置于 40℃ 恒温烘箱中干燥至恒重, 用粉碎机粉碎, 过 80 目筛, 备用。准确称取样品 0.4000 g, 置于微波消解罐中, 分别加入 2mL 浓 HCl、2mL 浓 HNO₃ 和 1mL 浓 HF, 加盖密封, 放入微波消解炉中。为提高工作效率, 保证样品完全消解, 防止微波初期消解罐内压力上冲而产生危险, 并保证较高的消解率, 本实验采用了三阶段消解控制方法, 具体消解工作条件见表 1。冷却后, 将消解罐放入赶酸装置中继续加热赶酸, 待酸赶尽, 用 1% HNO₃ 溶液定容至 50mL 容量瓶中, 待测。

表 1 微波消解工作条件

步骤	功率(W)	温度(℃)	时间(min)
1	1600	120	2
2	1600	160	3
3	1600	180	15

2.4 校准曲线的绘制

准确吸取混合标准储备溶液 0、0.25、0.50、1.00、2.00、3.00mL 于 100mL 容量瓶中, 用 1% HNO₃ 定容, 配成相应的系列标准溶液进行校准曲线的绘制, 结果见表 2。在相应的浓度范围内, 相关系数 $r \geq 0.9980$, 线性关系良好。

表 2 系列标准溶液的校准曲线

元素	线性方程	相关系数 r	元素	线性方程	相关系数 r	元素	线性方程	相关系数 r
Ca	$y = 610300x$	0.9986	Ni	$y = 139100x$	0.9994	Pb	$y = 23610x$	0.9995
Mg	$y = 1192000x$	0.9993	Sr	$y = 78790000x$	0.9998	Tl	$y = 5796x$	0.9995
Fe	$y = 614100x$	0.9984	V	$y = 295300x$	0.9991	Sb	$y = 8545x$	0.9996
Cr	$y = 84540x$	0.9994	Mo	$y = 49630x$	0.9992	Cd	$y = 458000x$	0.9994
Zn	$y = 73520x$	0.9996	Co	$y = 272200x$	0.9986	Be	$y = 18170000x$	0.9989
Cu	$y = 1890000x$	0.9999	Ti	$y = 3533000x$	0.9991	As	$y = 6015x$	0.9992
Mn	$y = 1228000x$	0.9996	Li	$y = 72120000x$	0.9980	Se	$y = 4151x$	0.9996

2.5 分析波长的选择

元素分析波长的选择要符合检出限低、灵敏度高、干扰小等原则。利用 ICP-OES 法进行元素测定时, 每一元素均可以同时选择多条特征谱线, 且光谱仪具有同步自动背景校正功能。考虑到共存元素之间的相互干扰, 实验中对每个被测元素选取了 2—3 条谱线进行测定, 一般选择共存元素谱

线干扰少、精密度好和信噪比高的分析线。某些元素未采用最灵敏线的主要原因在于光谱干扰,如 Zn 的最灵敏线 213.9 和次灵敏线 202.6 分别受到 Cu 213.9 和 202.5 的干扰,造成正误差,因此 Zn 的分析选用 206.2 为分析谱线。综合考虑分析强度、干扰情况及稳定性等因素,本实验中所选定各元素的分析波长如表 3 所示。

表 3 元素的分析波长 (nm)

元素	波长	元素	波长	元素	波长
Ca	317.9	Ni	221.7	Pb	220.4
Mg	285.2	Sr	407.8	Tl	190.8
Fe	238.2	V	292.5	Sb	206.8
Cr	205.6	Mo	202.0	Cd	228.8
Zn	206.2	Co	228.6	Be	313.1
Cu	324.8	Ti	334.9	As	193.7
Mn	259.4	Li	670.8	Se	196.0

3 结果与讨论

3.1 方法检出限

在本实验条件下,对样品空白溶液连续进行 11 次测定,以 3S 法计算出本方法中各元素的检出限,结果如表 4 所示。从表 4 可以看出,本方法中各待测元素的检出限均低于 0.0090mg/kg,符合分析要求。

表 4 方法的检出限 (mg/kg, n= 11)

元素	检出限	元素	检出限	元素	检出限
Ca	0.0040	Ni	0.0010	Pb	0.0060
Mg	0.0040	Sr	0.0004	Tl	0.0090
Fe	0.0020	V	0.0020	Sb	0.0070
Cr	0.0010	Mo	0.0020	Cd	0.0004
Zn	0.0010	Co	0.0004	Be	0.0004
Cu	0.0004	Ti	0.0004	As	0.0090
Mn	0.0004	Li	0.0004	Se	0.0020

3.2 回收率实验

为验证本实验方法的可靠性,用所选方法对马蔺根中的 21 种元素进行加标回收实验,平行测定 3 次,取各项目的平均值计算回收率,结果如表 5 所示。可以看出,各被测元素的加标回收率均在 96.4% 以上,表明该分析方法准确度较好。

表 5 元素的回收率 (n= 3)

元素	含量 (mg/kg)	加标量 (mg/kg)	加标测定值 (mg/kg)	回收率 (%)	元素	含量 (mg/kg)	加标量 (mg/kg)	加标测定值 (mg/kg)	回收率 (%)
Ca	11660.00	38.00	11697.92	99.8	Co	0.78	0.34	1.13	97.4
Mg	3248.00	30.01	3278.37	101.2	Ti	56.10	33.36	90.37	102.7
Fe	1738.00	34.29	1771.95	99.0	Li	5.55	2.60	8.18	99.2
Cr	31.07	33.64	64.91	100.5	Pb	4.46	3.30	7.75	98.5
Zn	31.98	36.20	69.32	103.1	Tl	1.92	3.10	4.96	98.6
Cu	14.70	31.03	45.61	99.6	Sb	0.74	0.35	1.04	99.4
Mn	117.70	31.51	148.33	97.2	Cd	0.17	0.36	0.55	96.6
Ni	8.98	3.29	12.23	98.1	Be	- 0.25	0.33	0.02	96.4
Sr	109.40	33.24	143.44	102.4	As	- 1.69	0.31	- 1.39	99.6
V	5.56	3.35	8.89	98.1	Se	- 0.38	0.31	- 0.09	98.9
Mo	1.09	3.73	4.80	99.3					

3.3 测定结果

对同一份样品进行 3 次平行测定, 并计算出相对标准偏差值(RSD), 样品的测定结果见表 6。

从表 6 可以看出, 马蔺的种子、叶和根部等不同部位中均含有丰富的常量元素 Ca 和 Mg; 微量元素 Fe、Zn、Cu、Mn 和 Cr 等亦在这些部位中大量存在; Se 在马蔺的各部位中均未检出, Co 只在根中检出; 有害元素 As、Be^[9,10] 在马蔺的各部位中的未检出; Pb、Cd 和 Tl 的检出则可能与土壤环境有关。就马蔺不同部位相较而言, 微量元素 Cr、Zn、Cu、Tl、Sb 和 Cd 在种子中含量最多; Ca、Mg、Sr、Ni、Mo、Li 和 Pb 在叶中含量最多; Fe、Mn、V 和 Ti 则在根中含量最高。

表 6 样品的测定结果

(mg/kg, n= 3)

元素	种子		叶		根	
	(mg/kg)	RSD (%)	(mg/kg)	RSD (%)	(mg/kg)	RSD (%)
Ca	1729.00	0.52	23040.00	0.31	11660.00	0.10
Mg	1408.00	0.22	5923.00	0.01	3248.00	0.25
Fe	582.60	0.27	925.50	0.23	1738.00	0.77
Cr	78.72	0.35	22.14	0.15	31.07	0.25
Zn	47.02	0.39	35.01	0.83	31.98	0.44
Cu	26.44	0.89	9.23	0.17	14.70	0.87
Mn	22.75	0.53	86.13	1.17	117.70	0.43
Ni	6.96	0.82	10.63	4.37	8.98	0.20
Sr	6.95	0.29	172.30	2.86	109.40	0.21
V	1.57	1.98	1.86	1.78	5.56	0.24
Mo	0.77	4.15	1.14	2.28	1.09	3.28
Co	-	-	-	-	0.78	1.15
Ti	8.09	4.13	35.74	3.35	56.10	3.04
Li	0.40	0.14	24.79	1.33	5.55	1.48
Pb	3.78	1.69	7.05	1.82	4.46	3.10
Tl	2.54	2.25	2.25	1.02	1.92	2.80
Sb	1.55	1.48	0.75	2.06	0.74	4.68
Cd	0.26	2.11	0.23	1.53	0.17	3.46
Be	-	-	-	-	-	-
As	-	-	-	-	-	-
Se	-	-	-	-	-	-

注: “-”代表该元素未检出或测定值为负。

3.4 马蔺不同部位元素分布趋势

将 18 种元素含量按数值大小进行分类作图(除去未检出的 3 种元素 Be、As、Se), 以得到各元素在马蔺不同部位的分布趋势。见图 1(A、B、C)。

从图 1 中可以看出这 18 种元素在种子中的分布较为均匀, 尤其是大量有益元素 Ca、Mg、Zn、Cr、Fe、Cu、Mn 等含量丰富, 而有害元素 Pb、Cd、As、Be 等在种子中的含量很低或是未检出。Ca、Mg 是骨骼和牙齿生长发育所必需的微量元素, 也起到保护血管透性和弹性的功能^[10,11]; Fe 是血红蛋白、肌红蛋白活性中心所必需的微量元素, 与二者结合氧的能力紧密相关^[12,13]; Zn 是多种酶的活性中心和重要的组成成分, 对生物体有凉血、清热之功效^[14,15], 这与马蔺种子具有凉血止血、清热利湿之功效相符。和种子相比, 叶中 Ca、Mg 的含量分别是种子中的 13 倍和 4 倍之多, Li 元素的含量

是种子中的 60 倍左右。根中 Ca、Mg 的含量是种子中的 6 倍和 2 倍左右, Fe、Mn 和 V 的含量也高于种子中这几种元素的含量。由此可以看出, 马蔺一般以种子入药可能与其所含各种元素的量有一定关系, 而对于马蔺其他部位的药效也值得我们进行更深入的研究。

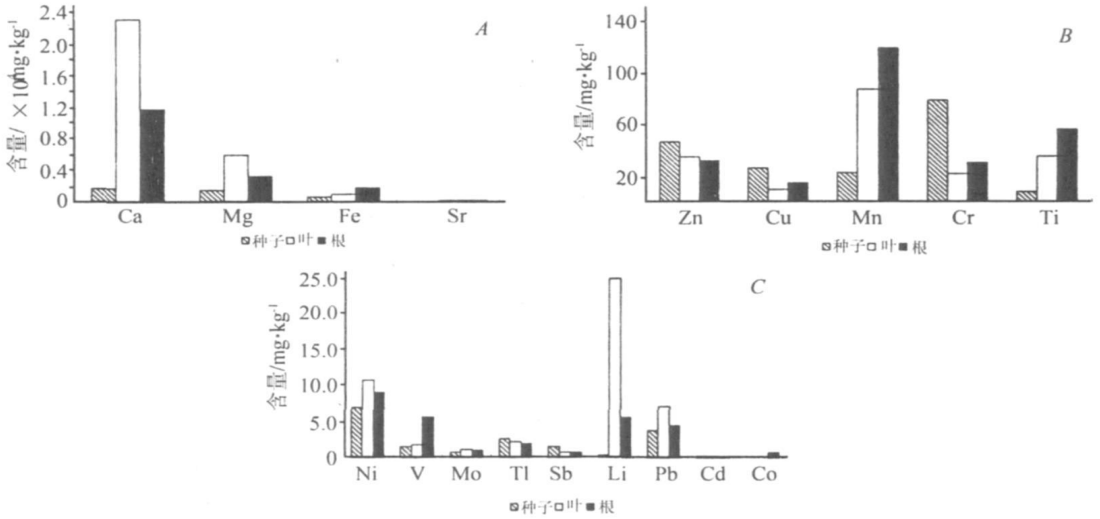


图 1 马蔺不同部位元素分布趋势图

4 结论

本实验采用微波消解样品, 结合 ICP-OES 检测了 Ca、Mg、Fe、Zn、Cu、Mn、Cr 等 21 种常、微量元素的含量, 该法中各元素的检出限在 0. 0004—0. 0090mg/kg 之间, 加标回收率在 96. 40%—103. 10%之间, RSD< 4. 70%, 表明本实验方法的检出限低, 精密度高, 具有良好的准确性和重复性。本文的研究为进一步阐明常、微量元素的生理功能与马蔺各部位药效的相关性提供了可靠的科学依据。

参考文献

[1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志(第十六卷, 第一分册)[M]. 北京: 北京科学出版社, 1985. 156—157.
 [2] 中国科学院西北高原生物研究所. 青海植物志(第四卷)[M]. 西宁: 西宁人民出版社, 1999. 288—294.
 [3] 中国科学院西北高原生物研究所. 藏药志[M]. 西宁: 青海人民出版社, 1991. 48—49.
 [4] 吴寿金, 杨企铮. 马蔺子化学成分的研究[J]. 化学学报, 1980, 38(2): 156—160.
 [5] 牛剑钊. 马蔺子素标准物质的研究[D]. 北京: 北京中医药大学, 2010.
 [6] 孙跃春, 樊奋成, 奚广生. 马蔺的开发与利用[J]. 中国林副特产, 2003, 11(4): 53.
 [7] 张德魁. 马蔺的特性研究进展与开发利用[J]. 草原与草坪, 2006, 116(3): 7—10.
 [8] 王刚, 陈荣达, 林炳承. 中药中微量元素测定的研究进展[J]. 药物分析杂志, 2002, 22(2): 151—154.
 [9] 夏敏. 必需微量元素与人体健康[J]. 广东微量元素科学, 2003, 10(1): 11—16.
 [10] 杨东湘. 论微量元素对人体健康的重要作用[J]. 科协论坛, 2010, (6, 下): 103—104.
 [11] 朱胤龙, 刘军峰. 微量元素与中药功效关系的探讨[J]. 陕西中医, 2000, 21(8): 373—374.
 [12] 田柱萍, 何邦平, 王小燕等. 中药材的药效与其含微量元素关系的研究进展[J]. 微量元素与人体健康, 2005, 22(4): 54—56.
 [13] 邵红, 边才苗. 7种补益中药微量元素的含量及溶出率测定[J]. 广东微量元素科学, 2002, 9(11): 51—54.
 [14] 朱丽娜, 李玲. 微量元素锌的药理研究与临床应用进展[J]. 中国误诊学杂志, 2011, 11(9): 2031—2032.
 [15] Sokolova S M, Lovkova M Ya, Buzuk G N. Microelements and Cardiac Glycosides from Medicinal Plants[J]. General Biology, 2007, 413(4): 146—148.

Determination of 21 Elements in Different Parts of *Iris lactea* Pall. by ICP-OES

SHE Li-Ping^{a,b} ZHOU Yu-Bi^a WANG Yan-Hua^c LU Xue-Feng^a
YE Run-Rong^a SUN Sheng-Nan^{a,b} SUN Jing^a

a (Qinghai Key Laboratory of Qinghai Tibet Plateau Biological Resources, Northwest Institute of Plateau Biology, Chinese Academy of Sciences, Xining 810001, P. R. China)

b (Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, P. R. China)

c (Qinghai Environmental Monitoring Center Station, Xining 810001, P. R. China)

Abstract The contents of 21 elements in different parts of a traditional Chinese herbal medicine *Iris lactea* Pall. var. *chinensis* (Fisch.) Koidz were determined by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) with microwave digestion. The linear relationship of various elements were good ($r \geq 0.9980$), and the recoveries were in the range of 96.4%—103.1% with RSD less than 4.70%. The contents orders of the most 3 elements in root, seed and leaves of *Iris lactea* Pall. var. *chinensis* (Fisch.) Koidz were all $Ca > Mg > Fe$. Contrarily speaking from different part, the contents of elements including Cr, Zn, Cu, Tl, Sb and Cd in seed were most, but that of Ca, Mg, Sr, Ni, Mo, Li and Pb in the leaves were most, then the contents of Fe, Mn, V and Ti in the root were most, and Co was only detected in the root. The results can provide the certain scientific basis for investigation of the relationship between all elements in *Iris lactea* Pall. var. *chinensis* (Fisch.) Koidz and their pesticide effects.

Key words *Iris lactea* Pall.; Elements; Microwave Digestion; ICP-OES

这真是令人啼笑皆非
——由重大发明写成的论文被判为“没有发表价值”

欢迎作者将被他刊拒绝的佳作再投本刊

在物理学的科技成就中,激光可算是仅次于核能的 1 项重大发明创造。第 1 台激光器是 1960 年由美国物理学家梅曼(见本刊《邮票上的科学家——佼佼者之路》一书中之 M4)发明的。然而《物理评论快报》却拒绝刊登梅曼的论文,理由是:这是微波激光物理方面的文章,对快速出版物不再有价值。这真是令人啼笑皆非!

接着,梅曼将论文寄到了英国《自然》杂志,这篇 300 字的简短文章立即被接受。发表后引起全世界轰动。后来,梅曼被列入了美国发明家名人堂。

为了吸取历史教训,本刊收到的论文,即使其观点与审稿人有尖锐的意见冲突,只要是言之有理,也给予发表。因为“仁者见之谓之仁,智者见之谓之智”(《周易·系辞上》),不同人从不同角度看问题,难免不同。我们欢迎作者将被他刊判为“没有发表价值”的佳作,再投本刊。

繁荣学术交流事业,需要“宽容”精神!

光谱实验室编辑部