

ICP-AES/ICP-MS 测定胡芦巴不同部位 矿质元素^①

何彦峰^{a,b} 杨仁明^{a,b} 胡娜^{a,b} 索有瑞^a 王洪伦^{②a}

^a(中国科学院西北高原生物研究所藏药研究中心 青海省西宁市新宁路 23 号 810001)

^b(中国科学院研究生院 北京市玉泉路 19 号甲 100049)

摘要 采用电感耦合等离子体-原子发射光谱法(ICP-AES)和电感耦合等离子体-质谱法(ICP-MS)联合测定胡芦巴叶、茎和种子中 13 种矿质元素的含量,并考察了 13 种元素在胡芦巴不同部位的分布情况。分析结果表明,胡芦巴中 13 种矿质元素在各部位中的加含量($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)由高到低的顺序依次为:叶(527644.60)>茎(382441.80)>种子(108389.20),各元素在不同部位分布也不同,其中 Ca、K、Mg、Mn、Zn、Se 在叶中含量总体相对较高,而 P、Cu、Cr 在种子中含量较高,其他各元素在 3 个部位的含量差异不大。此外,种子中 Zn/Cu 仅为 5.30,有利于调节人体中胆固醇的异常代谢,与胡芦巴降血脂活性部位在种子中的结果一致。

关键词 胡芦巴;电感耦合等离子体-原子发射光谱法;电感耦合等离子体-质谱法;矿质元素

中图分类号:O657.31;O657.63 **文献标识码**:B **文章编号**:1004-8138(2013)01-0042-04

1 引言

胡芦巴(*Trigonella foenum-graecum* L.)为豆科胡芦巴属一年生草本植物,是一种传统的药食同源植物,主要分布在新疆、青海、甘肃、河南、河北以及东北等地区^[1]。现代医学研究表明,胡芦巴具有明显的降血糖^[2]、降血脂^[3]、保肝护肝^[4]等药理活性,很多学者对胡芦巴中甾体皂苷、多糖、氨基酸、生物碱和黄酮类等活性成分进行了广泛的研究^[5]。目前利用 ICP-AES 和 ICP-MS 联合测定胡芦巴不同部位矿质元素含量还未见报道。本工作采用 ICP-AES 和 ICP-MS 测定了胡芦巴茎、叶和种子中 13 种矿质元素(Ca、K、Mg、Na、P、Fe、V、Cr、Mn、Cu、Zn、Ge、Se)的含量,并对各元素在胡芦巴不同部位的分布进行了分析,为青海胡芦巴资源的开发和利用提供一定的科学依据。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

ELAN DRC-e 型电感耦合等离子体-质谱仪(美国 PE 公司);iCAP600 型电感耦合等离子体-原子发射光谱仪(美国热电公司);ALC-110.4 型电子天平(德国 Acculab 公司);ML-3.6-4 型可调式电热板(北京科伟永兴仪器有限公司);DFY1000C 型高速万能粉碎机(温岭市林大机械有限公司);优普 UPT 系列超纯水器(成都超纯科技有限公司)。

硝酸、高氯酸、盐酸(优级纯,甘肃白银西区银环化学试剂厂);Ca、K、Mg、Na、P、Fe、V、Cr、Mn、

① 青海省科技厅国际合作项目(2010-H-804);国家自然科学基金(81001698)

② 联系人,电话:(0971)6143857;E-mail:hlwang@nwipb.cas.cn

作者简介:何彦峰(1986—),男,甘肃省天水市人,在读硕士,主要从事天然产物研究工作。

收稿日期:2012-06-12;接受日期:2012-07-21

Cu、Zn、Ge 和 Se 的 $1000\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 标准溶液(北京国家标准物质研究中心)。实验用水为去离子水。

2.2 实验方法

2.2.1 样品处理

将胡芦巴种子、茎、叶经超纯水洗净,室温下阴干后 45°C 烘 6h,粉碎后过 40 目筛,分别称取胡芦巴不同部位样品 1.0000g 于 150mL 锥形瓶中,加入 8mL 浓硝酸和 2mL 高氯酸,置于电热板上缓缓加热至消解完全,然后将消解液转移至 50mL 容量瓶中用水定容,同时用去离子水做空白对照。

2.2.2 样品测定

将各元素的标准溶液系列(浓度为 $0, 1.0, 5.0, 10.0, 50.0\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)按选定的工作条件测定。以吸光度为纵坐标,浓度为横坐标绘制各元素的校准曲线,相应的线性相关系数达 0.9995 以上,根据校准曲线对各个样品中 13 种元素进行分析测定。

3 结果与讨论

3.1 仪器工作条件

对仪器的工作参数进行优化,得到仪器的最佳工作条件,结果见表 1 和表 2。其中等离子体气、辅助气、雾化气均采用 Ar。

表 1 ICP-MS 工作参数

型号	ELAN DRC-c	编号	390
射频功率(W)	1175	测量方式	跳峰
冷却气流量(L/min)	15	停留时间(ms/点)	30
辅助气流量(L/min)	1.2	泵速(r/min)	24
雾化气流量(L/min)	0.84	扫描次数(次)	20
采样锥孔径(mm)	1.1	截取锥孔径(mm)	0.9

表 2 ICP-AES 工作参数

型号	iCAP600	编号	501
功率(W)	1150	压力(kPa)	179.27
辅助气(L/min)	0.5	泵速(r/min)	50
曝光时间(s)	长波		5
	短波		10

3.2 分析波长及检出限

实验中对每个元素选取 2—3 条特征谱线进行测定,综合分析其强度,互不干扰情况及稳定性等因素,选择谱线干扰小,精密度高的分析线。同时取 10 次平行测定空白液的结果,按 IUPAC 规定得各元素检出限,结果见表 3。

表 3 13 种矿质元素分析波长及检出限

($n=10$)

元素	Ca	K	Mg	Na	P	Fe	V	Cr	Mn	Cu	Zn	Ge	Se
波长(nm)	317.9	766.4	279.5	589.5	213.6	259.9	309.3	283.5	257.6	324.7	213.8	209.4	196.0
检出限($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	0.0025	0.0210	0.0030	0.0055	0.0046	0.0012	0.0040	0.0072	0.0032	0.0015	0.0110	0.0030	0.0058

3.3 不同部位元素测定结果

表 4 胡芦巴不同部位 13 种元素的含量 (n=6, $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)

元素	Ca*	K*	Mg*	Na*	P*	Fe	V	Cr	Mn	Cu	Zn	Ge	Se
种子	27.60	53.60	23.40	15.50	47.20	3.00	255.00	74.20	174.00	90.90	482.00	6.53	0.12
茎	131.70	33.00	32.90	138.70	12.20	3.00	255.00	70.50	167.00	58.10	368.00	5.95	0.58
叶	218.30	130.00	53.80	80.80	41.10	2.40	249.00	73.90	209.00	53.70	583.00	8.19	0.80

注: * 以 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 记。

采用 ICP-AES /ICP-MS 综合测定了青海大通产胡芦巴叶、茎和种子 3 个不同部位 13 种矿质元素的含量。由表 4 可以看出:胡芦巴不同部位所含矿质元素含量不同,胡芦巴中含有人体所必需的常量元素 Ca、K、Mg、Na、P 和微量元素 Fe、V、Cr、Mn、Cu、Zn、Ge、Se。13 种矿质元素在叶中的加合量最高为 $527644.6 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,茎中 $382441.8 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,种子中为 $108389.2 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$;常量元素加合量为叶 $526.4 \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$,茎中 $381.5 \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$,种子中 $107.3 \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。各元素在胡芦巴叶、茎和种子中分布不同,其中 Ca、K、Mg、Mn、Zn、Ge、Se 在叶中含量总体相对较高,而 P、Cr、Cu 在种子中含量较高,其他各元素在 3 个部位的含量差异不大。各元素总量从高到低依次为 $\text{Ca} > \text{Na} > \text{K} > \text{Mg} > \text{P} > \text{Fe} > \text{Zn} > \text{V} > \text{Mn} > \text{Cr} > \text{Cu} > \text{Ge}$ 。

有研究发现^[8],在缺 Cu 性大鼠模型中,与对照组相比,Cu 缺乏的大鼠血浆胆固醇浓度明显升高;而给健康志愿者低 Cu 饮食 3 个月后,其血总胆固醇升高了 320mg/L ,这是由于缺 Cu 导致脂蛋白脂酶等参与脂质代谢的酶活性降低。Zn 可通过激活羧化酶促进胰岛素原转变为胰岛素,并提高胰岛素的稳定性,缺 Zn 的胰岛素易变性失效,可见缺 Zn 可能是糖尿病发生的原因之一,补 Zn 对于糖尿病患者控制血糖具有显著地作用^[9],胡芦巴叶中 Zn 的含量高达 $583 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,且叶中与 Zn 具有拮抗作用的 Cd 的含量较低,因此,胡芦巴叶可作为补 Zn 的营养食品。研究表明,药材中 Zn/Cu 比值较低时,有利于调节人体中胆固醇的异常代谢。在绿色植被植物中 Zn/Cu 平均值为 11.4,从表 5 可以看出,胡芦巴种子和茎中的 Zn/Cu 值分别为 5.3、6.33,远低于绿色植被植物中的平均值,这与胡芦巴降血脂药理活性在种子中是一致的。

表 5 胡芦巴不同部位 Zn/Cu、Zn/Mn、Cd/Zn

部位	Zn/Cu	Zn/Mn	Cd/Zn
种子	5.30	2.77	1.39×10^{-3}
茎	6.33	2.20	1.79×10^{-3}
叶	10.86	2.78	3.24×10^{-3}

4 结论

采用湿法消解样品,结合 ICP-AES/ICP-MS 法联合测定了青海产胡芦巴叶、茎和种子 3 个不同部位 13 种元素含量。实验结果表明,胡芦巴 3 个不同部位中 Ca、K、Mg、Na、P 含量丰富,Fe、V、Cr、Mn、Cu、Zn、Ge、Se 含量次之。从元素的角度研究了胡芦巴资源的降血糖、降血脂活性。研究发现,胡芦巴叶中 Ca、K、Mg、Mn、Zn、Se 含量高于种子和茎中,且种子中具有较低的铜锌比,因此,开发胡芦巴资源的营养和药用价值具有重要的意义。

参考文献

- [1] 国家药典委员会. 中国药典(一部)[M]. 北京:中国医药科技出版社,2010. 225—226.
- [2] Xue W L, Li X S, Zhang J *et al.* Effect of *Trigonella foenum-graecum* (Fenugreek) Extract on Blood Glucose, Blood Lipid and Hemorheological Properties in Streptozotocin-Induced Diabetic Rats[J]. *Asia. Pac. J. Clin. Nutr.*, 2007, 13(增刊): 422—426.
- [3] Chevassus H, Gaillard J B, Farret A *et al.* A Fenugreek Seed Extract Selectively Reduces Spontaneous Fat Intake in Overweight

- Subjects[J]. *Eur. J. Clin. Pharmacol.*, 2010, **66**(5): 449—455.
- [4] Kaviarasan S. Fenugreek (*Trigonella foenum graecum*) Seed Extract Prevents Ethanol-Induced Toxicity and Apoptosis in Chang Liver Cells[J]. *Alcohol and Alcoholism*, 2006, **41**(3): 267—273.
- [5] Liu Y, Kakani R, Nair M G. Compounds in Functional Food Fenugreek Spice Exhibit Anti-Inflammatory and Antioxidant Activities [J]. *Food Chem.*, 2012, **131**(4): 1187—1192.
- [6] 李万立, 罗海吉. 微量元素铜与人类疾病关系的研究进展[J]. *微量元素与健康研究*, 2008, **25**(1): 62—65.
- [7] Martin-Lagos F, Navarro-Alarcon M, Terres-Martos C *et al.* Serum Copper and Zinc Concentrations in Serum from Patients with Cancer and Cardiovascular Disease[J]. *Sci. Total. Environ.*, 1997, **204**(1): 27—35.
- [8] Lin Y, Kikuchi S, Obata Y *et al.* Serum Copper/Zinc Superoxide Dismutase(Cu/Zn SOD) and Gastric Cancer Risk; a Case-Control Study[J]. *Cancer Sci.*, 2002, **93**(10): 1071—1075.
- [9] Sprietsma J, Schuitemaker G. Diabetes Can be Prevented by Reducing Insulin Production[J]. *Med. Hypotheses*, 1994, **42**(1): 15—23.

Determination of Mineral Elements in Different Parts of Fenugreek (*Trigonella foenum-graecum* L.) by ICP-AES/ICP-MS

HE Yan-Feng^{a,b} YANG Ren-Ming^{a,b} HU Nan^{a,b} SUO You-Rui^a WANG Hong-Lun^a

a(Tibetan Medicine Research Center, Northwest Institute of Plateau Biology, Chinese Academy of Sciences, Xining 810001, P. R. China)

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

Abstract The contents of 13 mineral elements in leaves, stems and seeds of fenugreek were determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) combined with inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), and the distributions of the 13 elements in the different parts of fenugreek were also analyzed. Experimental results showed that the order from high to low for the additive weight ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) of the 13 elements in each part was as follows; leaves (527644.60) > stems (382441.80) > seeds (108389.20), and the contents of elements varied in different parts of fenugreek, the contents of Ca, K, Mg, Mn, Zn and Se are overall highest in leaves; the elements P, Cu and Cr are richest in seeds, and the other elements are not significantly different in each part. Moreover, the Zn/Cu value is only 5.30 in seeds which showed that the seeds have remarkable pharmacological activity of regulating the cholesterol metabolism disorders and was in consistent with the result that the active part of fenugreek for the anti-hyperlipidemia is seeds.

Key words Fenugreek; ICP-AES; ICP-MS; Mineral Elements

中国期刊数据库驰名网址

1. 《中国数字期刊群 CHINAINFO(万方数据 WANFANG DATA)》
<http://www.periodicals.net.cn> <http://www.wanfangdata.com.cn>
2. 《中国期刊网(中国知网 CNKI)》 <http://www.cnki.net.cn> <http://www.chinajournal.net.cn>
3. 《中国科学引文数据库CSCD》 <http://www.sciencechina.ac.cn>