

ICP-OES 法测定两种喉毛花植物中 21 种矿质元素

邓娟^{1,2}, 王延花³, 孙菁¹, 叶润蓉¹, 卢学峰¹, 袁园园^{1,2}, 彭敏¹, 周玉碧*¹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 810008;²中国科学院大学 北京 100049; ³青海省环境监测中心站 西宁 810001

摘要: 本文采用 ICP-OES 法, 测定分析了长梗喉毛花和镰萼喉毛花中的 21 种矿质元素。所采用方法线性关系良好 $r \geq 0.9990$, 各元素的检出限均低于 0.0036 mg/L, 建立了测定喉毛花中多种矿质元素含量的分析方法。结果表明, 两种喉毛花中 Ca、Mg、Fe 三种元素的含量均较高。在检出的人体所需常量和微量元素中, 除 Se 元素外, 其他常量、微量元素在长梗喉毛花中含量均高于在镰萼喉毛花中的含量。Pb、As 两种重金属元素在镰萼喉毛花中的均含量高于在长梗喉毛花中的含量, Cu 则反之。

关键词: 镰萼喉毛花; 长梗喉毛花; ICP-OES; 矿质元素

中图分类号: Q946.91

文献标识码: A

DOI: 10.16333/j.1001-6880.2015.05.016

Determination of 21 Mineral Elements in Two Species of *Comastoma* by ICP-OESDENG Juan^{1,2}, WANG Yan-hua³, SUN Jing¹, YE Run-rong¹,
LU Xue-feng¹, YUAN Yuan-yuan^{1,2}, PENG Min¹, ZHOU Yu-bi^{1*}

¹Qinghai Key Laboratory of Qinghai-Tibet Plateau Biological Resources, Northwest Institute of Plateau Biology, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China; ²Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

³Qinghai Environmental Monitoring Center Station, Xining 810001, China

Abstract: In this paper, the contents of 21 elements in *Comastoma pedunculatum* and *C. falcatum* were determined by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES) with microwave digestion. The linear relationship of various elements were good ($r \geq 0.9990$) and the detection limits of the established method were lower than 0.0036 mg/L. The recovery rates of the studied elements were in the range of 86%–108% with the relative standard deviations (RSDs) less than 4.48%. Therefore, the accuracy and precision of the method were confirmed. The results indicated that detected elements had different concentration orders in *C. pedunculatum* and *C. falcatum*. Ca, Mg and Fe that were essential for human body had high concentrations in two species of *Comastoma*. The contents of major elements and trace elements (Ca, Mg, Fe, Zn, Se, Mn, Cr, Cu, V, Ni, Mo) in *C. pedunculatum* exceeded those in *C. falcatum* except for Se. For heavy metals (Pb, Cu, As), the contents of Pb, As in *C. falcatum* were higher than those in *C. pedunculatum* while the contents of Cu were opposite. The results provided a scientific basis for the further studies of two species of *Comastoma*.

Key words: *Comastoma pedunculatum*; *Comastoma falcatum*; ICP-OES; mineral elements

镰萼喉毛花 [*Comastoma falcatum* (Turcz. ex Kar. et Kir.) Toyokuni] 与长梗喉毛花 [*Comastoma pedunculatum* (Rogge et D. Dou) Holub] 均为龙胆科 (Gentianaceae) 喉毛花属 (*Comastoma*) 植物。两种喉毛花都生长于海拔 3200 ~ 4420 m 的河滩、沼泽草

甸、高山草甸等环境中, 在我国主要分布在西藏、青海、甘肃、四川北部^[1], 均具有利湿祛痰^[2]、清热解毒、舒肝利胆^[3]等功效。在青藏高原地区, 长梗喉毛花的干燥全草可作为藏茵陈使用^[4], 主要用于治疗肝炎、胆结石^[5]等由病毒和细菌引起的各种疾病。

多种矿质元素是维持机体某些特殊生理功能的重要成分或是多种酶系的激活剂的组成部分, 在维持机体正常的能量转换和新陈代谢等方面发挥着极其重要的作用。有文献报道^[6], 中药的药性、功效

收稿日期: 2014-12-18 接受日期: 2015-03-17

基金项目: 国家自然科学基金 (81102744; 81403051); 国家科技支撑计划 (2012BAC08B06)

* 通讯作者 E-mail: ybzhou@nwipb.cas.cn

及作用机理与其含有的矿质元素有着一定的相关性。同时,矿质元素对药材的道地性质量起到一定的作用^[7]。中药矿质元素的研究可为阐明中药性能及药理、营养作用等方面提供一定的科学依据。

电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-OES)具有同时测定多种元素、分析速度快、检出限低、准确度高、线性范围宽等优点^[8-9]。目前,国内外对长梗喉毛花的研究主要集中于化学成分和药理作用方面^[10-12],对长梗喉毛花和镰萼喉毛花全草中矿质元素的测定分析尚未见报道。本研究采用ICP-OES法对长梗喉毛花和镰萼喉毛花中的21种矿质元素含量进行分析测定,为两种喉毛花的进一步研究及合理利用提供一定的参考依据。

1 材料与方法

表1 元素的分析波长

Table 1 Detection wavelength of tested elements

元素 Elements	测定波长 Detection wavelength(nm)	元素 Elements	测定波长 Detection wavelength(nm)	元素 Elements	测定波长 Detection wavelength(nm)
Li	670.784	Co	228.616	Sb	206.836
Be	313.107	Zn	206.200	Tl	190.801
Ca	317.933	As	193.696	Pb	220.353
Ti	334.940	Se	196.026	Cr	205.560
V	292.464	Sr	407.771	Cu	324.752
Mg	285.213	Mo	202.031	Ni	221.648
Fe	238.204	Cd	228.802	Mn	259.372

1.4 样品来源

试验材料采自青海省祁连县扎麻什乡,采集全草,除去杂物。在实验室内混匀,淋洗,阴干后置40℃恒温烘箱中烘干48h至恒量,粉碎,过80目筛,待用。原植物标本经中国科学院西北高原生物研究所卢学峰副研究员鉴定为龙胆科(Gentianaceae)喉毛花属植物镰萼喉毛花[*Comastoma falcatum* (Turcz. ex Kar. et Kir.) Toyokuni]和长梗喉毛花[*Comastoma pedunculatum* (Rogge et D. Dou) Holub]。

1.1 材料与试剂

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、高氯酸、硝酸、氢氟酸均为优级纯(购自西安化学试剂厂);实验用水为去离子水。

1.2 仪器与设备

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

1.3 测定条件

ICP-OES仪器工作参数如下:射频功率1300W,冷却气流量0.8L/min,辅助气流量0.2L/min,载气流量15L/min。各元素分析测定波长见表1。

1.5 样品处理

准确称取0.4000g样品,置于微波消解罐中,然后加入2.0mL HCl,6.0mL HNO₃和2.0mL HF,加盖密封,放入微波消解炉中。采用三阶段消解控制方法,具体消解工作条件见表2。按工作条件表消解样品,待冷却至室温后,将消解罐放入赶酸装置继续加热赶酸,待酸赶尽,转移至50mL容量瓶中,定容。同时制备全程序试剂空白溶液和加标样品。

表2 微波消解工作条件

Table 2 Working conditions of microwave digestion

步骤 Procedure	功率 Power(W)	温度 Temperature(°C)	时间 Time(s)
1	1600	120	02:00
2	1600	160	03:00
3	1600	180	15:00

2 结果与分析

2.1 标准曲线绘制

于 100 mL 容量瓶中精密吸取混合标准储备溶液,用 1% 硝酸稀释配制成浓度为 0、0.5、1.0、1.5、

2.0、2.5 mg/mL 的标准系列,定容摇匀。以标准溶液质量浓度 (mg/mL) 与相应元素的发射强度绘制标准曲线,各待测元素标准曲线及相关系数见表 3。可得相关系数 r 的范围为 0.9990 ~ 0.9999,说明各元素标准曲线具有良好的线性关系。

表 3 21 种元素线性回归方程、相关系数及检出限

Table 3 Linear regression equations of elements and detection limits

21 种检测元素 Tested element	标准曲线 Standard curve	相关系数 r Correlation coefficient	SD	检出限 Detection limit (mg/L)
As	$y = 11440x - 4318.1$	0.9990	0.0010	0.0030
Be	$y = 20360000x - 363941.9$	0.9998	0.0001	0.0003
Ca	$y = 856500x + 43687.1$	0.9990	0.0005	0.0015
Cd	$y = 515300x + 2520.9$	0.9999	-	-
Co	$y = 312000x + 1330.6$	0.9999	0.0001	0.0003
Cr	$y = 473100x + 381.6$	0.9999	-	-
Cu	$y = 1420000x - 4647.4$	0.9999	-	-
Fe	$y = 699400x + 6510.2$	0.9999	0.0004	0.0012
Li	$y = 94320000x - 2524109$	0.9990	-	-
Mg	$y = 1354000x - 15272.8$	0.9999	0.0001	0.0003
Mn	$y = 5402000x + 12446.5$	0.9999	-	-
Mo	$y = 56380x + 75.3$	0.9990	0.0002	0.0006
Ni	$y = 186300x + 1091.5$	0.9999	-	-
Pb	$y = 26760x - 23.9$	0.9999	0.0009	0.0027
Sb	$y = 9084x - 38.9$	0.9999	0.0012	0.0036
Se	$y = 9669x - 1955.4$	0.9990	0.0009	0.0027
Sr	$y = 94270000x - 12991.9$	0.9999	-	-
Ti	$y = 3788000x - 45239.3$	0.9999	-	-
Tl	$y = 11950x - 1924.5$	0.9990	-	-
V	$y = 325000x - 749.4$	0.9999	0.0004	0.0012
Zn	$y = 78290x + 284.3$	0.9999	0.0004	0.0012

2.2 加标回收率试验

取镰萼喉毛花样品进行加标回收率试验,对加标后的同一份样品进行 3 次重复测定(见表 4)。结

果显示 21 种矿质元素的加标回收率在 86% ~ 108%,说明方法准确。

表 4 镰萼喉毛花样品回收率测定结果

Table 4 The recovery of standard addition of *C. falcatum*

元素 Element	加标回收率 Recovery rate(%)	元素 Element	加标回收率 Recovery rate(%)	元素 Element	加标回收率 Recovery rate(%)
As	104	Fe	92	Pb	90
Be	88	Li	88	Sb	86
Ca	98	Mg	104	Se	92
Cd	94	Zn	92	Sr	98

Co	96	Mn	104	Ti	108
Cr	100	Mo	86	Tl	98
Cu	106	Ni	98	V	104

2.3 样品的测定

对长梗喉毛花和镰萼喉毛花的样品进行三次测定,结果见表5。根据测定结果(表5),长梗喉毛花和镰萼喉毛花中共检出20种矿质元素。其中,长梗

喉毛花检出20种,镰萼喉毛花检出19种,Cd元素在两者中均未检出,Co元素只在镰萼喉毛花中未检出。检出矿物质元素含量的RSD值在0.11%~4.48%,表明测定结果准确可靠。

表5 长梗喉毛花和镰萼喉毛花中21种无机元素的含量(n=3)

Table 5 Contents of tested elements in *C. pedunculatum* and *C. falcatum* (n=3)

元素 Element	长梗喉毛花中元素含量 The content in <i>C. pedunculatum</i> (mg/kg)	RSD (%)	镰萼喉毛花中元素含量 The content in <i>C. falcatum</i> (mg/kg)	RSD (%)
As	5.188	1.58	12.070	1.84
Be	1.852	0.50	1.983	0.19
Ca	3435.000	0.15	2958.000	0.34
Cd	-	-	-	-
Co	0.658	2.72	-	-
Cr	28.400	0.22	14.130	0.11
Cu	12.270	0.12	9.872	0.48
Fe	3730.000	0.42	459.100	1.25
Li	11.020	0.36	4.159	0.43
Mg	2365.000	0.39	921.800	0.74
Mn	118.500	0.57	18.860	0.60
Mo	1.551	2.04	0.3560	2.32
Ni	4.802	1.09	1.335	0.95
Pb	2.648	2.76	6.410	2.89
Sb	2.188	2.52	1.767	1.20
Se	26.5800	2.44	27.1600	2.54
Sr	31.850	0.33	10.910	0.43
Ti	406.300	0.72	40.030	0.56
Tl	10.880	1.14	17.510	0.53
V	10.400	1.46	2.293	4.48
Zn	39.530	0.61	28.580	0.50

注“-”为未检出。

Noté“-” indicates not detected.

2.4 元素含量比较分析

长梗喉毛花中检出矿物质元素含量高低依次为 Fe > Ca > Mg > Ti > Mn > Zn > Sr > Cr > Se > Cu > Li > Tl > V > As > Ni > Pb > Sb > Be > Mo > Co。其中, Fe、Ca、Mg 等三种元素在长梗喉毛花中含量相对最高,Co、Mo、Be 等三种元素在长梗喉毛花中含量相对最低。

镰萼喉毛花中检出矿物质元素含量大小依次为

Ca > Mg > Fe > Ti > Zn > Se > Mn > Tl > Cr > As > Sr > Cu > Pb > Li > V > Be > Sb > Ni > Mo。其中,Ca、Mg、Fe 等三种元素在镰萼喉毛花中含量相对最高,Sb、Ni、Mo 等三种元素在镰萼喉毛花中含量相对最低。

两种喉毛花中 Ca、Mg、Fe 三种元素的含量均较高。这三种元素均为人体所必需矿质元素。Ca、Mg 两种元素是骨骼和牙齿生长发育所需元素,具有保

护血管透性和弹性的功能^[13]; Fe 元素是血红蛋白与肌红蛋白的组成部分,参与氧的运输和贮存。有人测定了 37 例肝癌患者的头发中铁的含量,发现显著低于健康人,说明肝癌患者体内缺铁^[14],这与两种喉毛花具有的舒肝利胆之功效相符。

检出的 19 种共有矿质元素中, Ca、Mg 两种元素是人体中的常量元素^[15], Fe、Zn、Se、Mn、Cr、Cu、V、Ni、Mo 等 9 种元素为人体所需微量元素^[16]。两种喉毛花中常量和微量元素含量的比较结果见图 1。从图 1 可以看出,除 Se 元素外,其他的 10 种常量、

微量元素在长梗喉毛花中含量均高于在镰萼喉毛花中的含量。

据中国药典(2010 版)记载^[17],重金属主要包括 Pb、Cd、Cu、As、Hg 等。重金属元素在长梗喉毛花和镰萼喉毛花中检出 Pb、Cu、As 等 3 种,且这三种元素在两种喉毛花中的含量相对较低。Pb、As 两种重金属元素在镰萼喉毛花中的均含量高于在长梗喉毛花中的含量(见图 2),而 Cu 元素在两种喉毛花中的含量呈相反趋势。

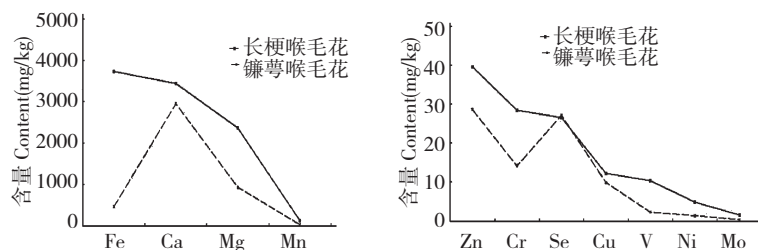


图 1 两种喉毛花中 11 种常量、微量元素含量的高低趋势

Fig. 1 The contents trend of major elements and trace elements in two species of *Comastoma*

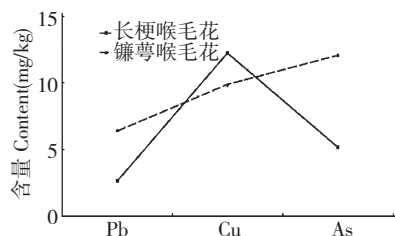


图 2 两种喉毛花中重金属元素含量的高低趋势

Fig. 2 The contents trend of heavy metals in two species of *Comastoma*

3 结论

通过 ICP-OES 法分析测定了长梗喉毛花和镰萼喉毛花中的 21 种矿质元素,建立了两种喉毛花中矿物元素的分析测定方法。该方法线性关系良好, $r \geq 0.9990$,各元素的检出限均低于 0.0036 mg/L,加标回收率在 86% ~ 108%, RSD 值小于 4.48%,表明该方法的检出限低,精密度高,具有良好的准确性和重复性。

对两种喉毛花中 21 种矿质元素含量进行比较分析,结果表明: Ca、Mg、Fe 三种元素在两种喉毛花中的含量均较高。两种喉毛花中检出的 11 种常量、微量元素中,除 Se 元素外,其他的 10 种常量、微量元素在长梗喉毛花中含量均高于在镰萼喉毛花中的含量。对于检出的 Pb、Cu、As 等 3 种重金属元素,

Pb、As 两种元素在镰萼喉毛花中的均含量高于在长梗喉毛花中的含量,而 Cu 元素则相反。本研究为两种喉毛花的进一步研究及科学合理利用提供参考依据。

参考文献

- 1 Lu XF (卢学峰), Zhang SB (张胜邦). Medicinal Plant in Qinghai Province (青海野生药用植物). Xining: Qinghai People's Publishing House 2012. 383.
- 2 Northwest Institute of Plateau Biology, Chinese Academy of Sciences (中国科学院西北高原生物研究所). Zang Yao Zhi (藏药志). Xining: Qinghai People's Publishing House, 1991. 106.
- 3 Li FY (李富银) et al. Progress in treatment of hepatitis in Zangyichen. *China Phar* (中国药房), 1995, 6(3): 38-39.
- 4 Guo AH (郭爱华). Progress in chemical constituents and pharmacological action of medicinal plants in *Gentianaceae Swertia*. *J Shanxi Coll TCM* (山西中医学院学报), 2005, 6: 57-59.
- 5 Liu Y (刘莹), Tian CW (田成旺) et al. Progress in pharmacological actions and clinical applications of Zangyichen. *Drugs Clinic* (现代药物与临床), 2010, 25: 345-348.
- 6 Shen LX (沈烈行), Wang AW (王爱武) et al. Study on trace element and function of Chinese medicine. *Guangdong Trace Elem Sci* (广东微量元素科学), 1995, 9: 70-72.

(下转第 803 页)

- vances in the diversities of endophytic fungi in medicinal plants and their bioactive ingredients. *Acta Bot Boreal-Occident Sin* (西北植物学报) 2006 26: 1505-1519.
- 3 Li WY (李文英), Zhuang WY (庄文颖). Taxonomy studies on the *Botryosphaeria* from China. *Mycosystema* (菌物学报) 2013 32: 108-114.
 - 4 Winpahan P, Vatcharin R, et al. A new dihydrobenzofuran derivative from the endophytic fungus *Botryosphaeria mamane* PSU-M76. *Chem Pharm Bull* 2007 55: 1404-1405.
 - 5 Wang L (王磊), Zhang WM (章卫民), et al. Isolation and molecular identification of endophytic fungi from *Aquilaria sinensis*. *J Fung Res* (菌物研究) 2009 7: 37-42.
 - 6 Tao MH (陶美华), Wang L (王磊), Gao XX (高晓霞), et al. Effects of *Botryosphaeria rhodina* A13 on agarwood formation of *Aquilaria sinensis* excised twig. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发) 2012 24: 1719-1723.
 - 7 Skehan P, Storeng R, Dominic S. New colorimetric cytotoxicity assay for anticancer-drug screening. *J Natl Cancer Inst*, 1990 82: 1107-1112.
 - 8 Patricia AO, Dominic AO, Joseph DC, et al. Monoterpene diol iridoid glucoside and dibenzo- α -pyrone from *Anthocleista djalonensis*. *Phytochemistry*, 1995 40: 1183-1189.
 - 9 Arai Y, Nakagawa T, et al. Chemical constituents of aquatic fern *Azolla nilotica*. *Phytochemistry*, 1998 48: 471-474.
 - 10 Shen CC, Syu WJ, et al. Antimicrobial activities of naphthazarins from *Arnebia euchroma*. *J Nat Prod*, 2002 65: 1857-1862.
 - 11 Luo X, Li F, Shinde PB, et al. 26 27-Cyclosterols and other polyoxygenated sterols from a marine sponge *Topsentia* sp. *J Nat Prod*, 2006 69: 1760-1768.
 - 12 Zahir A, Jossang A, Bodo B. DNA topoisomerase I inhibitors: cytotoxic flavones from *Lethedon tannaensis*. *J Nat Prod*, 1996 59: 701-703.
 - 13 Li SH (李胜华), Niu YY (牛友芽). Study on chemical constituents in *Cryptotaenia japonica*. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药) 2012 43: 2365-2368.
 - 14 Wang YN (王亚楠), Lin S (林生), et al. Study on chemical constituents from aqueous extract of *Gastrodia elata*. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志) 2012 37: 1775-1781.
 - 15 Huo CH (霍长虹), Zhao YY (赵玉英), et al. Study on chemical constituents in herbs of *Acanthus ilicifolius*. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志) 2005 30: 763-765.
 - 16 Wang T (王唐), Jiang Y (姜怡), Jin RX (靳荣线), et al. Studies on secondary metabolites of *Streptomyces* sp. isolated from *Elephas maximus* Feces. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发) 2014 26: 509-512.
 - 17 Lin WY, Kuo YH, Chang YL, et al. Anti-platelet aggregation and chemical constituents from the rhizome of *Gynura japonica*. *Planta Med* 2003 69: 757-764.
 - 18 Huang JL (黄玖利). Chemical constituents from endophytic fungus S15 of *Cephalotaxus hainanensis* Li. Haikou: Hainan University (海南大学) MSc. 2010.
-
- (上接第 841 页)
- 7 Li MQ (李梅青), Kong XL (孔祥淋), Du XM (杜晓妹), et al. Determination of soluble elements in *Paeonia ostii* flowers by ICP-MS with microwave digestion. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发) 2014 26: 1926-1929.
 - 8 Yu T (余焘). Determination of inorganic elements in oyster by ICP-OES method with microwave digestion. *J Guangxi Agric* (广西农业科学) 2010 41: 991-993.
 - 9 Michael K, Rafael AS, et al. High resolution ICP-OES analysis of neptunium-237 in samples from pyro chemical treatment of spent nuclear fuel. *Microchem J*, 2014 117: 225-232.
 - 10 Qiao YQ (乔涌起), Cui BS (崔保松), et al. Chemical constituents of n-BuOH extract of *Comastoma pedunculatum*. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志) 2012 16: 2360-2365.
 - 11 Tang L (唐丽), Xu DH (徐墩海), et al. Study on the chemical constituents of ethyl acetate extract of *Comastoma pedunculatum* (Rogle et D. Dou) Holub. *J Shandong Coll TCM* (山东中医药大学学报) 2007 3: 250-251.
 - 12 Qiao YQ (乔涌起). Study on the anti-inflammatory chemical constituents of *Comastoma pedunculatum* (Rogle et D. Dou) Holub. Beijing: Peking Union Medical College (北京协和医学院) MSc. 2012.
 - 13 Shan ZF (单振芬). Trace elements and health. *Studies Trace Ele Health* (微量元素与健康研究) 2006 3: 66-67.
 - 14 Zhu YL (朱胤龙), Liu JF (刘军锋). Study on trace element and function of Chinese medicine. *J Shanxi TCM* (陕西中医) 2000 8: 373-374.
 - 15 Zhong XQ (钟秀倩), et al. Microelement and healthiness. *Mod Prevent Med* (现代预防医学) 2007 1: 61-63.
 - 16 Wang Q (王勤), Cao JH (曹继华), Li YL (李艳丽). The important role of trace elements in human body. *J Henan Coll TCM* (河南中医学院学报) 2003 6: 81-83.
 - 17 Chinese Pharmacopoeia Commission (国家药典委员会). Pharmacopoeia of the People's Republic of China (中华人民共和国药典). Beijing: China Medical Science Press, 2010.