

ICP-OES 法测定两种肋柱花 21 种矿质元素

袁园园^{1,2}, 孙菁¹, 王延花³, 周玉碧¹, 叶润蓉¹, 邓娟^{1,2},
彭敏¹, 卢学峰¹

(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, 青海 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, 青海 西宁 810008)

摘要:【目的】用 ICP-OES 方法测定肋柱花的矿质元素, 分析比较两种肋柱花中矿质元素含量差异, 为肋柱花资源的深入开发提供科学依据。【方法】采用硝酸-微波消解样品, 结合电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-OES) 法对大花肋柱花和肋柱花中 21 种矿质元素进行测定。【结果】大花肋柱花中检出 21 种矿质元素, 肋柱花中检出 18 种矿质元素, Se、Mo、Cd 未检出。此外, 两者均具有较高的 Ca、Mg、Fe 元素含量, Co 在两种肋柱花的含量差异最大, Tl 相差最小。线性相关系数 r 在 0.999 0~1.000 0 之间, 检出限低于 0.0040 mg/kg, 加标回收率在 88%~106% 之间, RSD 在 0.20%~4.31%。【结论】ICP-OES 法线性关系良好, 检出限低, 灵敏度高, 可适用于两种肋柱花矿质元素的测定; 两种肋柱花的矿物质含量存在差异。

关键词: 大花肋柱花; 肋柱花; 矿质元素; ICP-OES

中图分类号: O 657.31

文献标志码: A

文章编号: 1003-4315(2016)02-0079-05

DOI: 10.13432/j.cnki.jgsau.2016.02.014

Measurement of 21 mineral elements in two *Lomatogonium* by ICP-OES

YUAN Yuan-yuan^{1,2}, SUN Jing¹, WANG Yan-hua³, ZHOU Yu-bi¹, YE Run-rong¹,
DENG Juan^{1,2}, PENG Min¹, LU Xue-feng¹

(1. Key Laboratory of Qinghai Tibet Plateau Biological Resources, Northwest Institute of Plateau Biology, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Qinghai Environmental Monitoring Center Station, Xining 810008, China)

Abstract:【Objective】Measuring the mineral elements in two *Lomatogonium* species by coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES), the difference between the two species was compared to provide scientific basis for further development of *Lomatogonium* resources.【Method】21 mineral elements in two *Lomatogonium* species were measured by ICP-OES using samples digested by nitric acid microwave.【Result】21 mineral elements were detected in *L. macranthum*, while 18 elements in *L. carinthiacum* and Se, Mo and Cd cannot be detected. Content of Ca, Mg and Fe in the two species showed higher. The difference in the content of Co was maximum and Tl was minimum. The correlation coefficient of the linear equation was between 0.999 0 and 1.0000. The detection limit was less than 0.004 0 mg/kg. The recoveries rate was between 88%~106% with RSD ranging from 0.20% to 4.31%.【Conclusion】ICP-OES method showed good linear relationship, low detection limit, high sensitivity and can be used to measure mineral elements in

第一作者: 袁园园 (1989-), 女, 在读硕士, 研究方向为药用植物资源。E-mail: gzr1206@163.com

通信作者: 卢学峰, 男, 硕士生导师, 主要从事植物资源分类学研究。E-mail: LXF@nwpb.cas.cn

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

收稿日期: 2015-03-23; 修回日期: 2015-04-28

two *Lomatogonium* species. The two species differed in mineral elements.

Key words: *Lomatogonium macranthum*; *Lomatogonium rotatum*; mineral elements; ICP-OES

大花肋柱花 (*Lomatogonium macranthum*) 和肋柱花 (*Lomatogonium carinthiacum*) 均为龙胆科肋柱花属植物^[1]。大花肋柱花具有清肝利胆, 清热解毒和祛湿功效, 可治急性黄疸型肝炎、急性肾盂肾炎、流行性感冒、胆病引起的发烧及疮疖病毒^[2]。肋柱花具有清热、健胃愈伤等功效, 可用于伤寒、中暑头痛、咽喉肿痛、口渴烦躁等病症^[3-4]。

中药材中含有大量人体必不可少的矿质元素, 这些元素与人类的健康有着密切的联系, 如钙元素对于维持细胞正常功能、肌肉收缩、信息传递、神经冲动传导及骨髓的形成等起着十分重要的作用^[5-7], 因此测定其矿质元素对中药药理药效的研究具有十分重要的意义^[8-9]。目前关于肋柱花的研究主要侧重地理分布、定性鉴别和化学分析等方面^[10-14], 尚未有关大花肋柱花和肋柱花矿质元素测定的比较研究报告, 为了区分两种肋柱花的作用机制, 本文采用 ICP-OES 法测定大花肋柱花和肋柱花全草中 21 种矿质元素, 以期了解大花肋柱花和肋柱花的矿质元素含量差异, 为大花肋柱花和肋柱花资源的深入开发和相关药理药效的研究提供一定的科学依据。

1 材料与方 法

1.1 仪器及试剂

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

1.1.2 试剂和标准溶液 盐酸、高氯酸、硝酸、氢氟酸均为优级纯; 实验用水为超纯水。混合标准储备溶液: 21 种元素混合标准储备液质量浓度均为 100 mg/L(国家环保总局标准样品研究中心)。

1.2 样品采集

试验材料于 2013 年 8 月采自青海省祁连县扎麻什乡河西村。采集整个植株, 株间采集距离为 15~20 m, 带回实验室后, 用超纯水淋洗, 阴干后置 45 °C 恒温烘箱中烘干至恒重, 粉碎, 过 100 目筛, 备用。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肋柱花属植物大花肋柱花 (*Lomatogonium macranthum* (Diels et Gilg) Fern) 和肋柱花 (*Lomatogonium carinthiacum* (Wulf.) Reichb.)。

1.3 试验方法

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

表 1 ICP 工作条件

Tab. 1 The working conditions of ICP

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

1.3.2 样品溶液的制备 准确称取样品 0.4 g, 置于微波消解罐中, 依次加入 2 mL HCl, 6 mL HNO₃, 2 mL HF, 加盖密封, 放入微波消解炉中, 微波消解程序见表 2。消解完毕, 冷却至室温后, 将消解罐放入赶酸装置赶酸, 待酸赶尽, 转移至 50 mL 容量瓶中, 定容。同时制备空白溶液和加标样品。

表 2 微波消解程序

Tab. 2 Procedure of micro-wave digestion

步骤	功率/W	温度/°C	时间/min
1	1 600	120	02:00
2	1 600	160	03:00
3	1 600	180	15:00

1.3.3 标准溶液的配制 精密吸取浓度为 100.0 mg/L 混合标准储备溶液, 用 1% 硝酸稀释, 配制成浓度为 0, 0.25, 0.50, 1.00, 1.50, 2.00, 2.50 mg/mL 的标准系列溶液。

1.3.4 加标回收率的测定 在肋柱花样品中加入 As、Be、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Li、Mg、Mn、Mo、Ni、Pb、Sb、Sr、Ti、Tl、V、Zn 标准溶液各 2.5 μg, 消解、

定容,按 ICP-OES 法测定各元素含量,计算加标回收率.

2 结果与讨论

2.1 各元素回归方程

以分析的响应值(y)为纵坐标,浓度(x)为横坐标,绘制标准曲线,得出回归方程.各元素回归方程、相关系数结果见表 3.试验表明,21 种元素在相应的质量浓度(0~2.5 mg/mL)范围内,相关系数 r 在 0.999 0~1.000,质量浓度与其发射强度呈良好的线性关系.

表 3 21 种元素线性回归方程、相关系数

Tab. 3 The linear regression equations, correlation coefficients for twenty-one elements

元素	标准曲线	相关系数 r
As	$y=12\ 290x-394.9$	0.999 7
Be	$y=18\ 980\ 000x-429\ 658.7$	0.999 7
Ca	$y=831\ 200x+33\ 006.9$	0.999 1
Cd	$y=500\ 400x+3\ 098.0$	0.999 9
Co	$y=304\ 900x+352.6$	0.999 9
Cr	$y=453\ 200x+3\ 732.2$	0.999 9
Cu	$y=1\ 394\ 000x-14\ 486.2$	0.999 9
Fe	$y=673\ 600x+9\ 120.3$	0.999 9
Li	$y=98\ 490\ 000x-3\ 521\ 781.0$	0.999 0
Mg	$y=1\ 306\ 000x-11\ 232.0$	0.999 9
Mn	$y=5\ 237\ 000x+32\ 022.1$	0.999 9
Mo	$y=54\ 750x+24.9$	0.999 9
Ni	$y=179\ 600x+1\ 171.0$	0.999 9
Pb	$y=25\ 640x+100.6$	0.999 9
Sb	$y=8\ 642x+205.7$	0.999 5
Se	$y=8\ 629x-214$	0.999 7
Sr	$y=90\ 280\ 000x+270\ 766.2$	0.999 9
Ti	$y=3\ 650\ 000x-21\ 511.2$	0.999 9
Tl	$y=9\ 069x+1\ 079.0$	0.999 0
V	$y=315\ 400x-1\ 397.6$	0.999 9
Zn	$y=51\ 540x+599.3$	0.999 8

2.2 检出限的测定

在前述条件下,取样品空白溶液连续测定 11 次,以 3 倍空白溶液的标准偏差所对应的浓度作为仪器检出限,经计算各元素的检出限如表 4 所示.可以看出,本方法中各待测元素的检出限均低于 0.004 0 mg/kg,灵敏度较高,符合分析要求.

表 4 各元素的检出限

Tab. 4 Detection limits of the analyzed element

($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

元素	检出限	元素	检出限	元素	检出限
As	0.003 0	Fe	0.001 2	Sb	0.003 6
Be	0.000 3	Li	0.000 3	Se	0.002 7
Ca	0.001 5	Mg	0.000 3	Sr	0.000 3
Cd	0.000 3	Mn	0.000 3	Ti	0.000 3
Co	0.000 3	Mo	0.000 6	Tl	0.000 3
Cr	0.000 3	Ni	0.000 3	V	0.001 2
Cu	0.000 3	Pb	0.002 7	Zn	0.001 2

2.3 加标回收率试验

按 1.3.4 的方法,对两种肋柱花中的矿质元素进行加标回收试验,平行测定 3 次,取平均值计算回收率,结果见表 5.可见各元素加标回收率在 88%~106%,其中 12 种元素在 95%~104%,表明该方法具有良好的准确性,适于大花肋柱花和肋柱花各个矿质元素的同时测定.

表 5 加标回收率试验结果

Tab. 5 Determination results of added standard recovery

元素	样品质量浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	加标后 质量浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	加标 量/ μg	加标回 收率/%
As	0.023	0.071	2.5	96
Be	0.016	0.067	2.5	102
Ca	73.19	73.24	2.5	96
Cd	0.001	0.051	2.5	102
Co	0.001	0.054	2.5	106
Cr	0.163	0.208	2.5	90
Cu	0.059	0.111	2.5	104
Fe	9.873	9.919	2.5	92
Li	0.062	0.109	2.5	94
Mg	30.53	30.58	2.5	94
Mn	0.342	0.389	2.5	94
Mo	0.001	0.048	2.5	94
Ni	0.004	0.055	2.5	102
Pb	0.041	0.086	2.5	90
Sb	0.014	0.066	2.5	104
Sr	0.258	0.302	2.5	88
Ti	0.919	0.967	2.5	96
Tl	0.051	0.099	2.5	96
V	0.026	0.077	2.5	102
Zn	0.409	0.458	2.5	98

2.4 样品测定

对同一份样品进行 3 次重复测定,计算出相对标准偏差值(RSD),用其相对标准偏差确定本实验方法条件下各元素测定的精密度,测定结果见表 6.

大花肋柱花元素含量的 RSD 在 $0.20\sim 3.96\%$, 肋柱花 RSD 在 $0.24\sim 4.31\%$, 该结果表明 ICP-OES 法具有良好的精密度。

由表 6 可知, 在所分析测定的 21 种矿质元素中, 大花肋柱花全部检出, 肋柱花 3 种元素未检出。两种肋柱花的矿质元素表现为基本一致的含量变化趋势, 仅有个别元素含量稍有变化, 大花肋柱花含量顺序为 $Ca > Mg > Fe > Zn > Ti > Mn > Sr > Cr > Li > Cu > Pb > V > Sb > As > Be > Mo > Ni > Co > Cd > Se > Tl$, 肋柱花含量由高到低排序为 $Ca > Mg > Fe > Ti > Zn > Mn > Sr > Cr > Li > Cu > Tl > Pb > V > As > Be > Sb > Ni > Co$ 。

两种肋柱花中均以 Ca 、 Mg 和 Fe 的含量较高, 大花肋柱花含量较少的是 Cd 、 Se 和 Tl , 肋柱花含量较少的是 Sb 、 Ni 和 Co 。

表 6 样品含量测定结果

Tab. 6 Determination results of elements in samples

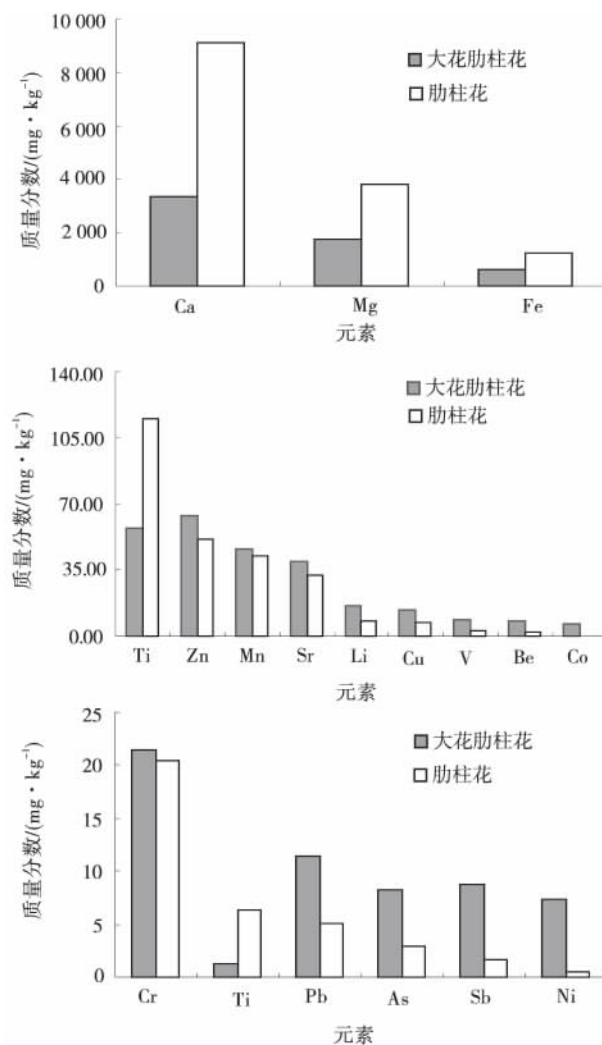
元素	大花肋柱花/ ($mg \cdot kg^{-1}$)	$RSD/\%$	肋柱花/ ($mg \cdot kg^{-1}$)	$RSD/\%$
As	8.226	1.34	2.934	4.31
Be	8.095	0.20	1.997	0.86
Ca	3373	0.46	9149	0.44
Cd	6.424	0.62	—	—
Co	6.800	0.24	0.164	3.89
Cr	21.41	0.57	20.43	0.07
Cu	13.99	0.40	7.407	0.18
Fe	639.6	0.34	1234	0.28
Li	15.93	0.31	7.795	0.73
Mg	1755	0.20	3817	0.44
Mn	45.91	0.56	42.78	0.24
Mo	7.401	0.50	—	—
Ni	7.390	1.30	0.560	2.43
Pb	11.46	2.51	5.129	2.23
Sb	8.813	1.22	1.697	3.98
Se	1.772	1.89	—	—
Sr	39.65	0.44	32.25	0.29
Ti	57.10	0.63	114.8	0.11
Tl	1.313	3.96	6.371	1.06
V	9.025	2.30	3.226	2.13
Zn	63.41	0.51	51.07	0.29

“—”代表该元素未检出或在检出限以下。

2.5 元素含量趋势分析

为进一步分析大花肋柱花和肋柱花矿质元素的分布情况, 将各元素按常量元素、微量元素、重金属元素进行分类比较, 趋势结果见图 1。

由图 1 可知, 常量元素 Ca 和 Mg 在大花肋柱花中的含量均低于肋柱花。微量元素 Be 、 Co 、 Cu 、 Li 、 Mn 、 Sr 、 V 和 Zn 在大花肋柱花中含量高于肋柱花, 而 Fe 和 Ti 反之。重金属元素 As 、 Cr 、 Ni 、 Pb 和 Sb 在大花肋柱花中含量高于肋柱花, 而 Tl 反之。因此, 在共同检出的 18 种元素中, Ca 、 Mg 和 Cu 等 15 种元素在大花肋柱花的含量高于肋柱花, Fe 、 Ti 和 Tl 3 种元素则相反。



A: 常量元素(Fe 除外); B: 微量元素(包含 Fe); C: 重金属元素。

图 1 大花肋柱花和肋柱花元素含量图

Fig. 1 Elements content in *L. macranthum* and *L. carinthiacum*

对两种肋柱花中同种元素含量进行比较得出, Co 和 Ni 含量相差最大, 其在大花肋柱花的含量分别是肋柱花的 41.46 倍、13.20 倍。元素 Sb 、 Be 、 As 、 V 、 Pb 和 Li 含量相差较大, 其在大花肋柱花的含量是肋柱花的 2.0~5.2 倍。元素 Cu 、 Zn 、 Sr 、 Mn 和 Cr

在大花肋柱花的含量是肋柱花的 1.1~1.9 倍, Fe、Ti、Mg、Ca 和 Tl 在大花肋柱花的含量是肋柱花的 0.2~0.5 倍. 植物对元素的获取主要来源于土壤, 土壤元素含量的高低直接影响中药材元素的积累^[15-16]. 因此, 生境不同的两种肋柱花矿质元素含量的不同, 可能与土壤元素含量的高低有关.

根据《中国药典》^[17]和《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》^[18]规定, 矿质元素 Cd、As、Pb 和 Cu 的含量不得超过 0.3、2.0、5.0、20.0 mg/kg. 本试验大花肋柱花、肋柱花中 Cu 元素含量低于相关标准, 符合国家规定; Cd、As、Pb 含量均高于国家标准, 究其原因, 可能与采集地土壤生态环境影响有关.

3 结论

1) 本文利用微波消解, 结合 ICP-OES 法同时测定了两种肋柱花中 21 种矿质元素, 所建立的方法检出限均低于 0.004 0 mg/kg, 加标回收率在 88%~106% 之间, RSD 在 0.20%~4.31% 之间, 表明本实验方法的检出限低, 精密度高, 重复性好.

2) 两种肋柱花中 Ca、Mg 和 Fe 含量均较高, 大花肋柱花中 Se 和 Tl 含量较低, 而肋柱花 Ni 和 Co 含量较低. 元素含量差异表现较大的是 Co, Tl 的差异表现较小, 其在大花肋柱花的含量分别是肋柱花的 41.46 倍和 0.2 倍. 两种肋柱花中 Cu 含量均低于国家标准; Cd、As 和 Pb 含量均高于国家标准. 造成两种肋柱花元素含量差异之大的原因, 可能与土壤中矿质元素含量有关.

参考文献

[1] 中国植物志编辑委员会. 中国植物志[M]. 北京: 科学出版社, 1988: 333-334

[2] 何廷农, 卢生莲, 黄荣福. 藏药志[M]. 西宁: 青海人民出版社, 1991: 115-116

[3] 中华人民共和国卫生部. 中华人民共和国卫生部药品标准·蒙药分册[S]. 北京: 化学工业出版社, 1998: 15

[4] 内蒙古自治区卫生厅. 内蒙古蒙药材标准[S]. 赤峰: 内

蒙古科学技术出版社, 1987: 411

[5] 宋平顺, 张明童, 王捷, 等. 土壤中的无机元素对当归药材道地性的影响[J]. 甘肃农业大学学报, 2013, 48(1): 91-96

[6] 施维林, 金叶飞. 稀土元素铈对珍珠微形貌的影响[J]. 甘肃农业大学学报, 2010, 45(4): 46-50

[7] 刘伟明, 朱志国, 冷红霞. 中老年高血压患者血清中钾钠钙镁锌铜铁锰的含量分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2004, 24(3): 360-362

[8] 王健, 黎晓敏, 贾仁勇, 等. 368 味兽用中药材的性味, 归经, 毒性与 11 种元素含量关系的研究[J]. 畜牧兽医学报, 1997, 28(1): 90-96

[9] 朱荣林, 杨秋秀. 寒热中药微量元素的比较与分析[J]. 广东微量元素科学, 2004, 2(8): 17-21

[10] 赵一之. 内蒙古肋柱花属植物分类及其地理分布研究[J]. 植物研究, 2014, 24(1): 7-8

[11] 白翠兰, 巴根那, 王秀兰. 蒙药肋柱花的鉴别研究[J]. 中国民族民间医药杂志, 2002(4): 236-237

[12] 贾凌云, 李倩, 袁久志, 等. 蒙药肋柱花化学成分的分离与鉴定[J]. 沈阳药科大学学报, 2010, 27(9): 704-706

[13] 李玉林, 丁晨旭, 王洪伦, 等. 辐状肋柱花的苷类成分[J]. 西北植物学报, 2006, 26(1): 197-200

[14] Li L, Li M H, Zhang N, et al. Chemical constituents from *Lomatogonium carinthiacum* (Gentianaceae)[J]. Biochemical Systematics and Ecology, 2011, 39(4): 766-768

[15] 张树平, 陈兴福, 杨文钰, 等. 不同产地川泽泻中人体必需微量元素的含量分析[J]. 药物分析杂志, 2010, 30(7): 1213-1217

[16] 袁玉信. 微量元素在植物生活中的作用[J]. 生物学通报, 1996, 31(4): 4-8

[17] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典(2010 版一部)[S]. 北京: 中国医药科技出版社, 2010: 96

[18] 中华人民共和国商务部. 药用植物及制剂进出口绿色行业标准[S]. 2001

(责任编辑 胡文忠)