

ICP-AES 法测定中草药毛两面针中微量金属元素的含量

覃姣兰, 陈振锋, 刘延成, 梁 宏

广西师范大学化学化工学院, 药用资源化学与药物分子工程教育部重点实验室, 广西 桂林 541004

摘 要 用 ICP-AES 对广西金秀大瑶山产的两面针之亚种毛两面针的根, 茎, 叶中的 20 种金属元素进行了分析测定, 该方法的加标回收率为 89%~107.5%, 精密度大部分都小于 4%, 具有良好的准确度和精密度。测定结果表明, 不同部位中微量金属元素含量不同, K, Ca, Mg, Na 四种人体必需的元素在毛两面针的根、茎、叶中含量最丰富, 而 Mn, Zn, Fe, Cu, Co, Sr 和有害元素 Cd, Cr, Pb, Bi 等含量相对较少, Se, V, Mo, Hg 四种元素在毛两面针中未被检测到。毛两面针中含有多种丰富的对人有益金属元素, 此结果为研究毛两面针中微量无机元素与药效的内在联系提供一定的依据, 也为中草药的用剂用量提供了参考信息。

关键词 电感耦合等离子体-原子发射光谱; 毛两面针; 微量金属元素; 中草药

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)10-2851-04

引 言

两面针属于芸香科花椒属植物, 是常用的中草药, 应用范围广, 有祛风除湿、行气直通、散瘀消肿之功效, 但有弱毒性。在中医临床上可治疗风湿麻痹、牙痛腰痛、跌打损伤肿痛以及咽炎、淋巴结炎等感染性疾病。目前国内对两面针的研究很多, 主要集中在化学成分的分析, 药材性状及药理的研究^[1-3]。据报道^[4]已从两面针根中分离得到 35 种化合物, 其中发现氯化两面针碱和 6-甲氧基-5,6-双氢白屈菜红碱能延长小鼠艾氏腹水癌的生命, 氯化两面针碱, 对慢性粒细胞型白血病有近期疗效。从两面针根中提得的一种褐色油状物, 有解痉、镇痛作用, 乙醇提取液有抗菌作用。两面针碱对麻醉犬进行静脉注射, 有增加心率、心输出量和呼吸率的作用。

随着对中药配位化学认识的不断深入, 中药中的微量金属元素的含量与其药理作用的相关性研究逐渐引起人们的兴趣, 它为阐明传统药理、毒理及中药材质量提供了一定的科学依据, 为中草药的种植与现代综合利用提供了指导^[5]。中草药发挥作用的有效成分不只是单纯有机成分, 无机元素特别是微量金属元素是药效的重要物质基础之一, 元素的种

类、形态、含量及含量比例的改变对药效均有影响^[5,6]。微量金属元素数量虽然小, 但是功能作用大, 对许多生物分子(蛋白质, 酶, 激素等)的活性起关键调控作用。国内外对中草药的研究大都偏向有机成分, 而无机成分被当做杂质弃去。有研究发现, 有的提取物的粗品的药效比提纯后还高, 这可能与除去的无机元素有关^[7]。有机化合物活性成分中的羟基、羰基、氨基、酚基、杂环氮等很可能和无机元素相互作用或生成配合物在中草药中存在, 从而产生药效, 因此中药中的微量元素的研究是不可忽视的。微量元素与人体健康关系密切, 特别是生命的必需元素在生物体内的动态平衡状态尤为重要, 这些元素的缺乏可以导致一系列的疾病发生。但是, 这些元素过剩也同样引起疾病的发生, 如铜离子过量与阿尔茨海默病, 肌萎性脊髓侧索硬化症等有关。可见, 了解掌握中草药的金属含量可为人们确定药剂用量提供参考。国内对两面针的化学成分研究很多, 但无机成分的报道目前尚不多见, 为了更全面地了解两面针, 本实验选择了广西金秀大瑶山产的两面针之亚种毛两面针, 用电感耦合等离子体-原子发射光谱(ICP-AES)法测定了毛两面针中微量金属元素的含量, 旨在为研究毛两面针中微量无机元素与药效的内在联系提供一定的科学依据, 也为中草药的用剂用量提供参考信息。

收稿日期: 2008-08-08, 修订日期: 2008-11-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(30460153, 20361002, 20861002), “973”前期专项(2007CB516805, 2009CB526503), 教育部新世纪优秀人才支持计划项目(NCET-04-0836), 广西科技计划应用基础研究专项经费项目(0575046)和广西“新世纪十百千人才工程”项目(2003223)资助

作者简介: 覃姣兰, 女, 1983 年生, 广西师范大学化学化工学院硕士研究生 e-mail: qinjiolan508@163.com

3 结果与讨论

3.1 分析方法评价

ICP 作为光源与常用的电弧, 微波等相比具有优良的检测限、良好的分析精密性、简便的操作及多元素同时检测等一系列优点, 已在中草药微量元素分析中得到广泛应用。

实验经过湿法和干法消解比较, 湿法消解还进行了不同的消解体系($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$, 5:1; $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$, 5:1; $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$, 5:1:1) 和不同的消解时间(2, 4 和 8 h) 的比较, 通过测定分析发现干法灰化易造成元素的测试结果偏低, 这是因为干法灰化剩余的残留物较多^[10]; 而湿法中不同的混合酸和不同的消解时间也会影响样品的完全消解。测定分析发现 $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ (5:1:1) 混合酸的湿法消解是最佳的条件。

HNO_3 是一种强氧化剂, 分解有机物的能力很强, 但一种样品通常含有多种成分, 只用 HNO_3 有时不能完全分解样品, 并且 HNO_3 在 120 °C 左右沸腾, 严重降低了其氧化效率, 所以要加入 HClO_4 , 前人研究了酸用量对消解样品的影响, 证明混合酸较纯酸消化更好。因此, 经常使用含酸混合物消解样品。而很多金属离子如 Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , 都可以加快双氧水的分解, 新生的氧有更强的氧化能力, 能加强 HNO_3 分解有机物的能力。

3.2 元素含量分析

首次采用 ICP-AES 方法分析了广西金秀大瑶山产的毛两面针根, 茎, 叶三个不同部位的 20 种常量和微量元素含量, 结果见表 2。

从表中可以看出, 各金属元素在毛两面针的根、茎、叶中分布不同, 含量最丰富的是 K, Ca, Mg, Na 四种人体必需的常量元素。K 在叶部高达 $2.15 \times 10^4 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$; 在茎部位也高达 $6.44 \times 10^3 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Na 在根部含量为 $3.02 \times 10^3 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$; Mg 在根、茎、叶中含量分别为 1.47×10^3 , 2.03×10^3 , $8.10 \times 10^3 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。此外, 除了 Mn 外, Zn, Fe, Cu, Co 等必需的微量元素的含量比 K, Ca, Mg, Na 的含量少得多, 如 Co 在根中含量为 $2.77 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 而在茎和叶中只有 0.55 和 $0.65 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。诸葛纯英等^[8]用原子吸收光谱法测定两面针根中的 Zn, Cu, Fe, Ca, Mn, Mg 等六种微量元素, 含量分别为 4.77×10^{-5} , 1.789×10^{-4} , 3.923×10^{-4} , 1.725×10^{-2} , 5.40×10^{-5} , $3.48 \times 10^{-2} \text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。由此可见, 由于产

地不同, 生长环境不一样, 其金属含量不同, 体现了中草药的“地道性”。

有毒元素除了 Al 在根、叶中分别含有 259.40 和 262.10 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 外, Cd, Cr, Pb 在毛两面针中含量甚微, Hg 的含量未被检测到。其他元素 Se, V, Mo 在毛两面针的三个部位中都没有检测到, Bi 的含量在根和茎中未能检测, 而在叶中含有 $0.24 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

从表中数据可以看出, 测定的精密度大部分都小于 1%, 只有几个样品的 RSD 值大于 1%, 极少数样品的精密度大于 4% (除了 Pb 和叶部的 Cd 的 RSD 外)。除了 Co 金属离子外, 其他金属离子的加标回收率在 89%~107.5%, 结果是令人满意的, 实验表明 ICP-AES 在测定毛两面针中的金属含量方面简便, 可靠, 有较好的精密性和准确度。

从测定结果看, 毛两面针中富含 K, Ca, Mg, Na, Fe, Mn, Al 和 Zn 元素, 其中 Ca, Mg, K 和 Na 含量都很高。Ca 可加强大脑皮层的抑制作用, 调节兴奋和抑制过程的平衡失调, 使之恢复正常。此外还有消炎, 消肿抗过敏作用^[10]。这与毛两面针含 Ca 高具有消炎、消肿的功效相一致。

镁是维护心脏正常功能必需的物质基础, 可以预防冠状动脉硬化, 缺镁容易发生血管硬化, 心肌损伤^[9]。钾对维持渗透压的平衡很重要, 心肌和神经肌肉都需要有相对恒定的钾离子浓度来维持正常的应激性^[10]。而人体内 Al 过量会引起神经毒性和老年痴呆症^[11], 毛两面针中 Al 的含量也较高, 所以在使用两面针药物时还要注意用剂用量。需要指出的是, 毛两面针的不同部位中都有 Zn 高 Cu 低的现象, 这与文献^[12]报道抗癌中草药中微量元素的含量一般是 Zn 高 Cu 低相吻合。

4 结 论

实验结果表明, 采用 ICP-AES 方法测定毛两面针内微量元素的含量, 具有较高的精密性和准确率。由于疾病的预防治疗研究不断深入, 人们已经注意到中草药药效与所含微量元素有关。而微量元素的测定又为阐明中草药的作用机理、改造和创制新药提供了一定的信息和基础。因此, 研究测定中草药中金属元素的含量, 提供可靠的金属元素含量信息, 对药材性能的确定, 中草药的分类, 地道药材的鉴定以及中草药的药剂用量等具有重要的指导意义。

参 考 文 献

- [1] WANG Heng-shan, OU Shang-yao, PAN Ying-ming, et al (王恒山, 欧尚瑶, 潘英明, 等). Natural Product Research and Development (天然产物研究与开发), 2006, 18(2): 251.
- [2] XIE Yun-feng (谢云峰). Shizhen Medicine and Medica Research (李时珍国医国药), 2000, 11(1): 1.
- [3] HUANG Zhi-xun, LI Zhi-he (黄治勋, 李志和). Acta Chimica Sinica (化学学报), 1980, 38(6): 535.
- [4] LIU Shao-hua, QIN Qing-yun, TANG Xian-lan (刘绍华, 覃青云, 唐献兰). Journal of Guangxi Academy of Sciences (广西科学院学报), 2005, 21(2): 130.
- [5] MIAO Jian, GAO Qi, XU Si-lai (苗健, 高琦, 许思来). Trace Element and Related Disease (微量元素与相关疾病). Zhengzhou: Henan Medical University Press (郑州: 河南医科大学出版社), 1997. 239.
- [6] CAO Zhi-quan (曹治权). Guangdong Trace Elements Science (广东微量元素科学), 1997, 4(7): 9.

- [7] CAO Zhi-quan, SUN Zuo-min, SUN Ai-zhen(曹治权, 孙作民, 孙爱贞). Trace Elements and Traditional Chinese Medicine(微量元素与中医药). Beijing: The Traditional Chinese Medicine Press of China(北京: 中国中医药出版社), 1993. 85.
- [8] ZHUGE Chun-ying(诸葛纯英). Guangxi Journal of Traditional Chinese Medicine(广西中医药), 1989, 12(5): 46.
- [9] KONG Xiang-rui(孔祥瑞). The Effect of Trace Element in Nutrition, Physiology and Clinical Application(必需微量元素的营养、生理及临床意义). Hefei: Anhui Science and Technology Press(合肥: 安徽科技出版社), 1982. 51.
- [10] CAI Mei-qin(蔡美琴). Medicine and Nutrition(医学营养学). Shanghai: The Press of Scientific Technology and Publication in Shanghai(上海: 上海科学技术文献出版社), 2001. 31.
- [11] GUO Zi-jian, SUN Wei-yin(郭子建, 孙为银). Bioinorganic Chemistry(生物无机化学). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 2006. 2.
- [12] RUI Li-xin(芮立新). Studies of Trace Elements and Health(微量元素与健康研究), 1995, 12(1): 18.

Determination of Trace Metal Elements in *Zanthoxylum Nitidum* by ICP-AES

QIN Jiao-lan, CHEN Zhen-feng, LIU Yan-cheng, LIANG Hong

Key Laboratory for the Chemistry and Molecular Engineering of Medicinal Resources (Ministry of Education), School of Chemistry & Chemical Engineering of Guangxi Normal University, Guilin 541004, China

Abstract The contents of twenty microelements were determined in the root, stem and leaf of traditional Chinese herbs, *Zanthoxylum nitidum* by ICP-AES (inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry) analytical technology. For such method, their recovery ratio obtained by standard addition method ranged between 89% and 107.5%, and most of RSDs were lower than 4%, with good correction and precision. The analytical results show that there exist different contents from the different parts of the plant. There are most rich elements such as Mg, Na, K, and Ca in its three parts, while Mn, Zn, Fe, Cu, Co, Sr and some toxic elements Cd, Cr, Pb and Bi were also detected; four elements, Se, V, Mo and Hg, were not detected in all parts. There exist many kinds of metal elements benefiting human being health, which may provide useful information for the usage of the herbs and for the study of the relationship between the elements in Chinese traditional medicine and its bioactivities.

Keywords ICP-AES; *Zanthoxylum nitidum*; Trace metal elements; Traditional Chinese medicine

(Received Aug. 8, 2008; accepted Nov. 12, 2008)