

# 原子吸收光谱法测定膜荚黄芪不同器官矿质元素含量

王渭玲<sup>1</sup>, 梁宗锁<sup>1, 2\*</sup>, 谭勇<sup>2</sup>, 段琦梅<sup>1</sup>

1. 西北农林科技大学生命科学院, 陕西 杨凌 712100  
2. 中国科学院水利部水土保持研究所, 陕西 杨凌 712100

**摘要** 应用混合酸 HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub> (4:1) 在常压微沸条件下对膜荚黄芪根及茎叶样品进行消解, 采用原子吸收光谱法测定了膜荚黄芪不同器官即根及茎叶中五种人体必需矿质元素 K, Fe, Zn, Mn 和 Cu 含量, 并对结果进行了统计分析比较。该方法标准曲线相关系数为 0.997 3~0.999 9, 加标回收率为 92.88%~109.25%, 相对标准偏差(RSD, n=5) 为 0.393 5%~3.175 2%。方法简单, 结果可靠。结果显示, 膜荚黄芪根及茎叶中 5 种矿质元素含量顺序均为 K>Fe>Zn>Mn>Cu。膜荚黄芪不同器官矿质元素含量不同, 根中富含 Fe, Zn, Cu 元素, 根内 Fe 含量是茎叶的 1.54 倍。茎叶中也含有丰富的矿质元素, 特别是 K 和 Mn 元素。茎叶中 K 含量是根的 1.63 倍, 这与黄芪的药效相符合。试验结果将为研究矿质元素在黄芪植株中的分布以及矿质元素含量与黄芪药效相关性提供理论依据。

**关键词** 膜荚黄芪; 原子吸收光谱法; 根; 茎叶; 矿质元素

**中图分类号:** O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2008)05-1168-04

## 引言

膜荚黄芪 *Astragalus membranaceus* (Fisch.) Bge 干燥根为中药黄芪之一<sup>[1]</sup>, 是我国重要的传统补气药, 具有增强机体免疫力、利尿、抗衰老、降血压、扩张冠状血管和全身末梢血管以及抗菌等作用, 是临床常用的中药之一。多年来, 对膜荚黄芪活性成分研究多侧重有机成分, 包括皂苷、黄酮及多糖等<sup>[2-6]</sup>。现代医学证明, 微量元素对人体健康、生长发育和防病治病有密切关系, 生物无机化学在分子水平上已经或正在揭示微量元素在人体内的作用机制<sup>[7]</sup>。随着光谱仪器的应用, 对中药材化学成分分析愈来愈深入, 人们进一步认识到中药的药效不是来自某一单一活性有机成分, 无机成分在治疗疾病中也有一定药效<sup>[7, 8]</sup>。目前对膜荚黄芪中微量元

素的形态分析方面有一些研究<sup>[9, 10]</sup>, 但有关不同器官矿质元素含量的测定少见报道。本文采用原子吸收光谱法对膜荚黄芪不同器官中 K, Fe, Zn, Mn 和 Cu 五种矿质元素进行了测定, 为研究矿质元素与黄芪疗效的相关性、探讨矿质元素与中药材质量关系提供科学依据。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与测试条件

GBC932AA 型原子吸收光谱仪(澳大利亚), 配置微机数据采集及处理系统; 标准口玻璃消化装置(北京玻璃仪器总厂); 电光分析天平(万分之一天平)。经优化选择, 各元素的最佳仪器工作条件如表 1。

Table 1 Instrument working conditions

元素	波长/nm	灯电流/mA	狭缝/nm	火焰类型	乙炔流量/(L·min <sup>-1</sup> )	燃烧器高度/mm
K	766.5	5.0	0.5	空气-乙炔	2.0	7.0
Zn	213.9	5.0	0.5	空气-乙炔	2.0	7.0
Mn	279.5	5.0	0.2	空气-乙炔	2.0	7.0
Fe	248.3	6.0	0.2	空气-乙炔	2.0	7.0
Cu	324.8	6.0	0.5	空气-乙炔	2.0	7.0

收稿日期: 2007-06-26, 修订日期: 2007-09-29

基金项目: 教育部新世纪优秀人才项目资助

作者简介: 王渭玲, 女, 1962 年生, 西北农林科技大学生命学院副教授 e-mail: ylwwl@163.com

\* 通讯联系人 e-mail: liangzs@ms.iswc.ac.cn

## 1.2 试剂与供试样品

硝酸(西安三浦精细化工厂)、高氯酸(天津化学试剂厂)、硝酸铯(京旭东化工厂)均为分析纯。测定和分析用水均为二次蒸馏水。

膜荚黄芪药材采于西安春晖药业有限公司黄芪 GAP 基地(陕西旬阳县, 东经  $108^{\circ}30'$ ~ $108^{\circ}40'$ , 北纬  $35^{\circ}20'$ , 海拔  $1\,192\sim 1\,864\text{ m}$ , 属温带湿润气候, 土壤为黄绵土, 土壤质地砂壤)。经西北农林科技大学植物教研室姜在民副教授鉴定为膜荚黄芪 *Astragalus membranaceus* (Fisch.) Bge.。

## 1.3 样品采集与处理

于 2005 年 10 月应用对角线布点法在田间采集一年生膜荚黄芪, 所取样品用水冲洗干净, 分成根和茎叶 2 部分,  $70^{\circ}\text{C}$  烘干。用小型植物粉碎机粉碎, 过 60 目筛。精确称取粉碎的样品  $1.000\,0\text{ g}$  放入消解试管中, 加入混合酸(4 mL 浓  $\text{HNO}_3$  和 1 mL  $\text{HClO}_4$ ), 上端放一歪嘴漏斗。放置在烟柜内室温下过夜, 次日在电热炉上加热消化, 消煮时控制温度, 使消煮液保持微沸, 此时发生大量二氧化氮棕色气体。当棕色气体不再发生, 液体呈淡黄色, 滴加少量  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 可升高炉温让硅脱水, 继续加热, 冒尽白烟, 同时防止烧干, 当液体透明没有糊状时证明硅脱水已完毕, 取下冷却。用水定容至 50 mL。用于测定 K, Fe, Zn, Mn 和 Cu。测定时根据不同元素的含量情况进行适当稀释。每个样品称 3 个平行样进行消化处理, 同时作 2 个空白。

## 1.4 标准溶液配制

按标准溶液配制方法配成五种待测金属元素含量为  $1.000\,0\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  的储备液, 测定时稀释至所需浓度。各元素的标准工作液见表 2。

Table 2 Standard solution series( $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )

编号	1	2	3	4	5	6	7
K	0.00	2.00	5.00	10.00	20.00	40.00	60.00
Fe	0.00	0.40	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
Cu	0.00	0.20	0.60	1.00	2.00	2.50	3.00
Zn	0.00	0.10	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00
Mn	0.00	0.5	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00

## 1.5 标准曲线

分别吸取不同含量的金属离子标准溶液按表 1 中仪器最佳工作条件进行测定, 其中 K 标准液测定时在标准液中加入  $10.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{CsNO}_3$  溶液 5 mL 作为电离缓冲剂, 以有效地消除 K 在高温火焰中易电离使吸光度下降现象。由计算机绘出标准曲线并算出回归方程和相关系数(见表 3)。由表

Table 3 Regression equations and relative coefficients

元素	线性回归方程	相关系数
K	$A = 0.032\,1c + 0.004\,6$	0.999 8
Fe	$A = 0.034\,9c + 0.213\,3$	0.997 4
Cu	$A = 0.285\,3c + 0.003\,1$	0.999 9
Zn	$A = 0.512\,3c + 0.219\,5$	0.997 3
Mn	$A = 0.390\,1c + 0.009\,5$	0.998 8

中可看出, 在试验选定的浓度范围内, 各元素浓度与吸光度均呈良好的线性关系。

## 1.6 样品测定

按表 1 仪器工作条件, 测定样品液中各元素含量。测定时, 根据情况对试液进行不同倍数的稀释。测定 K 时溶液中加入了  $10.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{CsNO}_3$  溶液 3 mL 作为电离缓冲剂。

## 2 结果与讨论

### 2.1 方法的准确度与精密度

为了考察方法的可靠性, 同时做了加标回收率实验, 每个样品中各元素平行测定 5 次, 计算其相对标准偏差和加标回收率(见表 4)。结果表明, 黄芪中五种元素的加标回收率在  $92.88\%\sim 109.25\%$  之间, 相对标准偏差为  $0.393\,5\%\sim 3.175\,2\%$ 。该法具有较高的准确度。

Table 4 Results of recovery test( $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) ( $n=5$ )

测定元素	加入标样	样品含量	测定回收值	相对标准偏差 RSD/%	回收率/%
K	1.00	1.004 4	1.995 5	0.823 6	99.11
Fe	1.00	1.727 2	2.819 7	0.393 5	109.25
Zn	1.00	0.853 6	1.832 5	2.082 6	97.89
Mn	10.00	6.072 1	15.360 1	2.045 3	92.88
Cu	1.00	1.352 5	2.302 1	3.175 2	94.96

### 2.2 样品测定结果

取空白溶液与各供试样品溶液, 按照标准曲线制备项下的方法测定膜荚黄芪不同器官中五种无机元素的含量(见表 5)。其中测定样品中 K 元素时在溶液中加入  $10.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{CsNO}_3$  溶液 3 mL 作为电离缓冲剂。

Table 5 Analytical results of sample( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) ( $n=5$ )

	K	Fe	Zn	Mn	Cu
Shoot	23 923	245.942 8	19.305 8	14.087 6	4.421 8
Root	14 723	377.741 4	22.426 3	6.590 6	6.461 8

结果表明, 膜荚黄芪不同器官中五种无机元素的含量顺序均为  $\text{K} > \text{Fe} > \text{Zn} > \text{Mn} > \text{Cu}$ 。不同器官矿质元素含量不同, 差异较大。K 和 Mn 在茎叶中较多, 茎叶中 K 含量是根的 1.63 倍, 而 Fe, Cu 和 Zn 在根部含量较高, 根部 Fe 含量是茎叶的 1.54 倍。

### 2.3 讨论

本试验采用加入混合酸放置过夜次日再消化的方法, 消化液透明。同时, 加少量 3% 的  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 可防止 Mn 在酸性条件下形成  $\text{MnO}_2$  沉淀。用  $\text{CsNO}_3$  作为电离缓冲剂, 有效地消除了 K 在高温火焰中易电离使吸光度下降现象。该方法标准曲线的相关系数为  $0.997\,3\sim 0.999\,9$ , 加标回收率为  $92.88\%\sim 109.25\%$ , 相对标准偏差 (RSD,  $n=5$ ) 为  $0.393\,5\%\sim 3.175\,2\%$ , 结果较为满意。可用于不同产地黄芪及黄芪不同生长时期的无机元素含量分析, 也可作为黄芪药材质量检测的方法之一。

膜莢黄芪不同器官中均含有较高的 K, Fe, Zn, Mn 和 Cu, 尤其是 Fe 含量最高。不同器官中五种无机元素的含量顺序均溪  $K > Fe > Zn > Mn > Cu$ 。不同器官中, 根中富含 Fe, Zn, Cu 元素; 茎叶中 K 和 Mn 含量较高。

现代医学证明, 中药有效化学成分不是单纯的有机成分, 也不是单纯的微量元素, 而是有机成分与微量元素组成的配位化合物。某些矿物质元素对人体细胞代谢、生物合成及生理功能起着重要作用<sup>[11]</sup>。

一定量的 K 可维持细胞内某些酶的活性, 参与糖元形成, 在机体组织细胞和红细胞内调节渗透压及酸碱平衡, 还可保持神经系统、肌肉系统正常的生理性能。人体内 85% 的 K 是经尿液排出的, 因此利尿过程补充 K 是必不可少的<sup>[12, 13]</sup>。Fe 是细胞重要组成成分, 三羧酸循环中有一半以上的酶均含有 Fe 或需要 Fe 作为辅助因子, Fe 和人体免疫防御功能有密切关系。铁又是造血原料, 铁与蛋白质形成的血红蛋白, 参与氧的携带和运输。铁亦是多种酶的活化中心。铁与蛋白质形成的转铁蛋白、乳铁蛋白直接组成体内抗菌物质。铁参与合成血红蛋白和肌红蛋白, 而发挥氧的转运及贮存功能, 缺 Fe 可引起能量代谢障碍, 导致脑血管疾病, 也将使机体免疫功能下降<sup>[14]</sup>。Zn 是体内 200 多种酶的组成成分, 亦是许多酶的催化剂。锌与机体发育、骨骼生长、免疫机能、性发育及其功能、蛋白质和核酸代谢、酶的活性等关系密切<sup>[15]</sup>。Mn 是核苷酸酶、脯氨酸胺酶、丙酮酸羧化酶、超氧化物歧化酶等的组分, 有上百种酶需锰激活。锰不但参与蛋白质的合成, 还参与遗传信息传递, 缺 Mn 使某些酶活性降

低, 内分泌失调, 免疫功能低下, 造血功能下降<sup>[16]</sup>。Cu 是免疫系统正常功能不可缺少的元素, Cu 具有酶和激素的生物催化作用, 为多种金属酶的组成, 是氧化还原体系有效催化剂。90% 的 Cu 紧密结合在 Cu 蓝蛋白中, 血浆 Cu 蓝蛋白也具有 Cu 活性, 既催化芳香族胺类的氧化, 又使  $Fe^{2+}$  变成  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  很容易和  $\beta$ -球蛋白结合形成运铁蛋白。Cu 与酪氨酸的代谢过程有密切的关系, 从而影响到去甲肾上腺素的合成和血压的调节; Cu 还是单胺氧化酶、SOD、细胞色素氧化酶的组成部分, 缺 Cu 时机体易受到自由基的损害, 引起大脑皮质萎缩, 神经元减少。与血管硬化有显著的负相关, 高血压患者血清 Cu 比正常组低<sup>[17]</sup>。这些元素的作用与黄芪具有增强机体免疫力、利尿、抗衰老、降血压、扩张冠状血管和全身末梢血管以及抗菌等药效作用相当吻合。但其关系有待于进一步研究探讨。

有人对 70 多种抗癌中药中微量元素进行测试, 结果表明这些中药中绝大多数其 Fe, Mn, Zn 含量较高。发现各类补益药中的 Zn/Cu 比值变化恰好与相应虚症病人血清中 Zn/Cu 比值变化相反, 而且其中起主要作用的似乎是微量元素 Zn<sup>[18]</sup>。已有研究发现乳腺癌患者的血清中 Cu/Zn 值为  $1.148 \pm 0.138$ 。而抗癌中药中微量元素的含量有 Zn 高 Cu 低的现象<sup>[19]</sup>。膜莢黄芪植株中, 根的 Zn/Cu 值为 4.36, 茎叶的 Zn/Cu 值为 3.47, 与癌症患者血清 Cu/Zn 值相反, 可能有助于调节患者体内 Zn 和 Cu 平衡而发挥抗癌效果。有关膜莢黄芪 Zn 和 Cu 元素与抗癌效果的关系还有待于一步研究。

## 参 考 文 献

- [1] Pharmacopoeia Committee of the Ministry of Public Health, the People's Republic of China(中华人民共和国药典委员会编). Pharmacopoeia of the People's Republic of China (Part I-2005) (中华人民共和国药典一部 2005 版). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 2005.
- [2] LI Rui, FU Tie-jun, JI Yuan-qiao, et al(李锐, 付铁军, 及元乔, 等). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2005, 33(12): 1676.
- [3] ZHANG Hai-rong, WU Xiao-yan(张海容, 武晓燕). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(2): 346.
- [4] LI Xiang, ZHU Zhen-yu, WANG Bin, et al(李翔, 朱臻宇, 王彬, 等). Acta Pharmaceutica Sinica(药学学报), 2006, 41(8): 793.
- [5] SHI Zi-yi, BAO Zhong, JIANG Yong, et al(石子仪, 鲍忠, 姜勇, 等). China Journal of Chinese Materia Medica(中国中药杂志), 2007, 32(9): 779.
- [6] LI Hong-yan, ZHANG Ying, PENG Yin(李宏岩, 张莹, 彭茵). Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory(光谱实验室), 2007, 24(3): 135.
- [7] FU Zhi-hong, XIE Ming-yong, ZHANG Zhi-ming, et al(付志红, 谢明勇, 章志明, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(6): 737.
- [8] ZHANG Qi-feng, PENG Shan-shan, ZHU Ning, et al(张奇凤, 彭珊珊, 朱宁, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2001, 21(2): 237.
- [9] GONG Ji-yu, XU Tian-yang, YU Peng, et al(贡济宇, 许天阳, 于澎, 等). Studies of Trace Elements and Health(微量元素与健康研究), 2002, 19(4): 68.
- [10] SHEN Xiao-fang, ZHANG Yong, YANG Cheng(沈晓芳, 张勇, 杨成). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2006, 34(3): 396.
- [11] LI Shu-lan, GU Xuan, MA Dan(李书兰, 顾萱, 马丹). China Journal of Chinese Materia Medica(中国中药杂志), 2006, 31(15): 1249.
- [12] WU Yong-yao, PENG Zhen-kun, ZHOU Da-zhai(吴永尧, 彭振坤, 周大寨). Food Science(食品科学), 2003, 24(2): 125.
- [13] LIU Yan-ming(刘彦明). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2000, 20(3): 373.
- [14] SHEN Xiao-fang, ZHANG Yong, QIN Xue-mei(沈晓芳, 张勇, 秦雪梅). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析),

- 2006, 26(1): 187.
- [15] HUANG Min-wen, MENG Fan-yi, DING jun(黄敏文, 孟繁谊, 丁 军). Guangdong Trace Elements Science(广东微量元素科学), 2006, 13(8): 49.
- [16] HUANG Dao-ping, MO Jian-guang, LAO Yan-wen(黄岛平, 莫建光, 劳燕文). Guangdong Trace Elements Science(广东微量元素科学), 2002, 9(2): 47.
- [17] HAN Ping, LIU Li-e, LIU Jie, et al(韩 萍, 刘利娥, 刘 洁, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(9): 1507.
- [18] CHEN Jun, YAO Cheng, OUYANG Ping-kai(陈 军, 姚 成, 欧阳平凯). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(4): 560.
- [19] 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 Mineral Elements in Different Part of Astragalus Membranaceus(Fisch. ) by FAAS

WANG Wei-ling<sup>1</sup>, LIANG Zong-suo<sup>1, 2\*</sup>, TAN Yong<sup>2</sup>, DUAN Qi-mei<sup>1</sup>

1. College of Life Science, Northwest A & F University, Yangling 712100, China

2. Institute of Soil and Water Conservation, Chinese Academy of Sciences and Ministry of Water Resource, Yangling 712100, China

**Abstract** Having digested the root and shoot of *Astragalus membranaceus* (Fisch.) with the mixture of nitric acid and perchloride acid (4 : 1) under the condition of the boiling point and the normal pressure, the contents of the five mineral elements necessary to humanity, potassium, copper, zinc, iron and manganese in root and shoot of *Astragalus membranaceus* (Fisch.) were determined by flame atomic absorption spectroscopy (FAAS), and the results were analyzed in statistics. The correlative coefficient of the standard curve in this method is 0.997 3-0.999 9, the recovery of standard addition was 92.88%-109.25% and the relative standard deviation (RSD,  $n=5$ ) was 0.393 5%-3.175 2%. The method is simple and the results were accurate and reliable. The contents of K, Fe, Zn, Mn, Cu in the root and shoot of *Astragalus membranaceus* (Fisch.) were compared. The results showed that the sequence of the content of metal elements is as follows in all samples:  $K > Fe > Zn > Mn > Cu$ . However, the distribution of elements in shoot and root is not uniform, and the content of Fe, Zn and Cu in root is richer than in shoot. There are abundant Fe, Zn and Cu in root, for example, the content of Fe in root is 1.54 times that in shoot. In addition, there are also abundant mineral elements in the shoot, especially in K and Mn, for example, the content of K in shoot is 1.63 times that in root. The contents of K, Fe, Zn, Mn and Cu in shoot are in agreement with the medical effects of *Astragalus membranaceus* (Fisch.). The results should provide useful data for investigating the distribution of mineral element in *Astragalus membranaceus* body and the correlation between the mineral element content and the effect of medicine in *Astragalus membranaceus* (Fisch.).

**Keywords** *Astragalus membranaceus* (Fisch.); Flame atomic absorption spectroscopy; Root; Shoot; Metal element

(Received Jun. 26, 2007; accepted Sep. 29, 2007)

\* Corresponding author