

## ICP-AES 测定广西 10 个产地两面针药材 14 种微量元素的含量

王冬梅<sup>1</sup>, 冯洁<sup>2\*</sup>, 焦爱军<sup>2</sup>, 莫遗盛<sup>1</sup> (1.广西医科大学第三附属医院, 南宁 530031; 2.广西医科大学药学院, 南宁 530021)

**摘要:**目的 应用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)对广西 10 个不同产地两面针药材中 14 种微量元素进行分析测定。方法 通过硝酸-高氯酸消解体系, 有效地彻底消解样品中的有机物, 在确定的光谱条件下, 测定 14 种微量元素的含量。结果 各元素加样回收率( $n=6$ )为 90.01%~104.14%, 精密度均 $<3\%$ 。结论 10 个不同产地两面针药材中 14 种微量元素含量有别, 此结果为研究两面针药材微量元素和药效相关性提供实验依据。

**关键词:** 两面针; 微量元素; 电感耦合等离子体原子发射光谱法

中图分类号: R917.101 文献标志码: B 文章编号: 1007-7693(2012)03-0219-04

### Determination of 14 Trace Elements in *Zanthoxylum Nitidum* (Roxb.) DC. in 10 Different Habitats of Guangxi by ICP-AES

WANG Dongmei<sup>1</sup>, FENG Jie<sup>2\*</sup>, JIAO Aijun<sup>2</sup>, MO Yisheng<sup>1</sup> (1.The Third Affiliated Hospital of Guangxi Medical University, Nanning 530031, China; 2.School of Pharmaceutical Sciences, Guangxi Medical University, Nanning 530021, China)

**ABSTRACT: OBJECTIVE** The contents of fourteen trace elements were determined in traditional Chinese medicine of *Zanthoxylum nitidum* (Roxb.) DC. in different habitats by ICP-AES technology. **METHODS**  $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$  mixed acid digestion system was employed to decompose the organic compounds efficiently. The 14 trace elements were determined by the absorption spectroscopy under certain working conditions. **RESULTS** The recoveries of the trace elements, were 90.01%–104.14% and RSD(0.84–2.31) were  $<3\%$ . **CONCLUSION** The result showed that the contents of 14 trace elements were different in *Zanthoxylum nitidum* in different habitats, and the research provided valid information for study of the relationship between the trace elements and the bioactivities of *Zanthoxylum nitidum*.

**KEY WORDS:** *Zanthoxylum nitidum*; trace element; ICP-AES

中药两面针为广西特色大宗中药材, 为芸香科(Rutaceae)花椒属植物两面针 *Zanthoxylum nitidum* (Roxb.) DC.的根, 中国药典历年版本均有收载, 有活血化瘀、行气止痛、祛风通络之功效。临床上多用于气滞血瘀引起的跌扑损伤、风湿痹痛、胃痛、牙痛、毒蛇咬伤、外治汤火烫伤等; 现代药理研究表明具有抗肿瘤、诱导白血病细胞分化的作用<sup>[1]</sup>。两面针根中有机化合物的含量在不同产地<sup>[2]</sup>和不同生长期<sup>[3]</sup>差异较大, 本文报道不同产地两面针根中无机微量元素的含量差异。

近年来研究发现, 微量元素也是药效的重要物质基础之一, 是中药归经和药效物质基础的重要组成部分, 元素的种类、形态、含量及含量比

例改变对药效均有重要影响<sup>[4]</sup>。本实验应用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定广西 10 个不同产地两面针药材中 14 种无机微量元素的含量, 为广西不同产区两面针药材品质的综合评价和指导临床安全用药提供的实验依据。

### 1 仪器和材料

#### 1.1 仪器

美国热电公司 IRIS Intrepid II XSP 型全谱直读等离子体光谱仪(ICP-AES)。

#### 1.2 材料

两面针药材均采于广西, 样品编号、采集时间和地点: 1 号(龙州, 2008 年 6 月)、2 号(那坡, 2008 年 11 月)、3 号(隆安, 2009 年 4 月)、4 号(崇

基金项目: 广西自然科学基金项目(2010GXNSFA013187); 广西中医药管理局中医药科技专项(GZKZ1141)

作者简介: 王冬梅, 女, 副主任药师 Tel: (0771)2178891 E-mail: wangdongmei067@yahoo.com.cn \*通信作者: 冯洁, 女, 博士, 副教授 Tel: (0771)5360143 E-mail: ezjiefeng@hotmail.com

左, 2009年7月)、5号(钦州, 2010年8月)、6号(武鸣, 2010年6月)、7号(扶绥, 2010年9月)、8号(邕宁, 2010年9月)、9号(大新郊区, 2010年9月)、10号(南宁白圩, 2010年11月)。样品经由广西中医药研究院赖茂祥研究员鉴定均为芸香科(Rutaceae)花椒属植物两面针 *Zanthoxylum nitidum* (Roxb.) DC.植物的根, 凭证样本存放于广西医科大学药学院。

国家标准物质: 钠(Na)、钾(K)、钙(Ca)、镁(Mg)、锰(Mn)、铜(Cu)、铁(Fe)、锌(Zn)元素标准溶液浓度均为  $1\ 000\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 多元素混合标准(GSB04-1767-2004)溶液浓度为  $100\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 购于地球化学标准物质研究中心。标准使用液由元素标准溶液临用前用超纯水逐级稀释, 硝酸和高氯酸均为优级纯。

## 2 方法与结果

### 2.1 样品处理

分别精确称取干燥粉碎的样品  $0.5\ \text{g}$  于  $125\ \text{mL}$  锥形瓶中, 加入  $10\ \text{mL}$  浓硝酸和  $0.5\ \text{mL}$  高氯酸, 静置过夜, 置于可调温电热板上低温加热, 温度控制在  $150\ ^\circ\text{C}$  以内, 加热至样品冒大量黄烟尽后, 将温度升至  $180\ ^\circ\text{C}$ , 加热至黄烟冒尽, 继续加热至产生大量高氯酸白烟时即可。冷却至室温, 加入  $1.25\ \text{mL}$  浓盐酸, 转移至  $25\ \text{mL}$  比色管中, 用超纯水洗净锥形瓶壁, 稀释定容至比色管刻度, 摇匀待测, 同时制备平行样品及空白试液。

### 2.2 测定条件

高频发射器功率  $1\ 150\ \text{W}$ , 雾化压力  $170\ \text{kPa}$ , 积分时间长波  $20\ \text{s}$ 、短波  $5\ \text{s}$ , 观察高度  $14\ \text{mm}$ , 冷却气流量  $14\ \text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ , 辅助气流量  $0.5\ \text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ , 样品溶液进样速率  $1.8\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , 高纯氩气。每个元素分别预选 2~4 条谱线进行谱线扫描测定, 选择无干扰或干扰少且分解强度较强的谱线为本试验的分析谱线。

综合分析选择无干扰或干扰少且分解强度较强的谱线为本试验的分析谱线, 应用优化的仪器条件, 对空白试剂进行 7 次连续测定, 计算每种元素的标准偏差, 按公式  $DL=3S_b/m(S_b)$ : 空白标准偏差,  $m$ : 分析标准曲线范围内的斜率) 得出各元素检出限, 结果见表 1。

### 2.3 仪器精密度和加样回收率试验

精确称取 8 号样品  $0.5\ \text{g}$  样品, 按“2.1”项下方法消解处理, 按“2.2”项下条件测定, 1 天内

连续进样 5 次, 对仪器精密度进行考察。另精确称取每个产地两面针根样品 3 份, 根据相应元素溶液的浓度分别向样品中加入各标准溶液, 按不同元素的消解方法进行样品消解处理, 依测定值与加入标准含量计算回收率和 RSD, 结果见表 2。

表 1 各元素的波长及检出限( $n=7$ )

元素	波长/ nm	检出限/ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	RSD/ %	元素	波长/ nm	检出限/ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	RSD/ %
Na	589.5	0.026 9	3.31	Fe	238.2	0.112 5	1.51
Mg	279.5	0.000 8	1.87	Co	228.6	0.003 2	0.95
Al	396.1	0.045 7	2.28	Cu	324.7	0.008 5	1.06
K	766.4	0.149 3	2.28	Zn	213.8	0.002 0	2.23
Ca	184.0	0.033 3	1.19	Sb	206.8	0.038 2	1.34
V	309.3	0.026 2	0.84	Ba	455.4	0.031 9	2.02
Mn	257.6	0.008 6	2.95	Mo	202.0	0.008 0	1.14

表 2 两面针药材的仪器精密度和加样回收率

元素	精密度 RSD/%	回收率/ %	RSD/ %	元素	精密度 RSD/%	回收率/ %	RSD/ %
Na	0.91	98.94	0.88	Fe	1.57	97.86	0.84
Mg	1.30	94.93	1.23	Co	0.63	94.87	0.91
Al	1.23	94.13	2.12	Cu	0.74	98.45	2.31
K	0.56	104.14	0.98	Zn	1.76	90.12	1.54
Ca	0.77	103.11	1.24	Sb	1.32	91.09	1.95
V	1.11	97.09	2.02	Ba	0.88	93.27	0.89
Mn	1.56	98.72	1.35	Mo	0.96	99.01	1.05

### 2.4 标准工作曲线

各元素标准溶液用 5% 盐酸逐级稀释于  $50\ \text{mL}$  量瓶中, 配制成系列标准工作溶液, 按优化的实验条件测定, 测定标准系列溶液及空白液, 仪器分析软件自动进行背景校正, 以浓度( $x$ )为横坐标, 吸收强度  $y$  为纵坐标, 绘制工作曲线。结果见表 3。

表 3 各元素的回归方程及相关系数

元素	回归方程	$r$	线性范围/ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$
Na	$y = 18.871x - 23.683$	0.999 4	0.70~70.00
Mg	$y = 194.87x + 57.032$	0.999 6	0.20~20.00
Al	$y = 5.957\ 9x + 0.090\ 4$	0.999 1	0.10~10.00
K	$y = 3.215\ 5x + 1.807$	0.999 8	0.50~50.00
Ca	$y = 4.315\ 3x + 0.704\ 4$	1.000 0	0.70~70.00
V	$y = 10.162x + 0.385\ 1$	0.999 3	0.10~10.00
Mn	$y = 28.213x + 1.233\ 61$	0.9997	0.10~10.00
Fe	$y = 1.726\ 8x + 0.057\ 2$	1.000 0	0.10~10.00
Co	$y = 16.026x + 2.108\ 9$	0.999 6	0.10~10.00
Cu	$y = 20.857x + 1.592\ 5$	0.999 4	0.10~10.00
Zn	$y = 92.945x + 5.205\ 6$	0.999 9	0.10~10.00
Sb	$y = 1.823\ 6x - 0.178\ 6$	0.999 8	0.10~10.00
Ba	$y = 174.78x - 0.894\ 4$	0.999 5	0.10~10.00
Mo	$y = 0.016x + 0.025\ 5$	0.999 4	0.10~10.00

## 2.5 样品测定

采用最佳实验条件,应用 ICP-AES 对广西多

个不同产地中药两面针样品进行微量元素分析测定,结果见表 4。

表 4 不同产地两面针药材中微量元素的含量( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )

Tab 4 Content of elements in different area of *Z. nitidum*( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )

元素	样品编号									
	1		2		3		4		5	
	含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	RSD/ %	含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	RSD/ %	含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	RSD/ %	含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	RSD/ %	含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	RSD/ %
Na	38.61	1.75	132.72	3.02	129.43	2.47	106.03	1.76	111.76	2.36
Mg	538.95	1.18	304.82	3.32	555.63	2.01	655.28	2.91	330.15	1.65
Al	17.23	1.77	13.76	0.61	12.20	0.97	13.98	1.49	31.04	1.41
K	0.93	0.56	8.87	2.01	21.05	1.35	15.95	1.03	20.03	1.75
Ca	111.22	1.98	184.72	3.02	87.57	2.04	143.35	1.97	49.60	1.25
V	-	-	-	-	1.58	1.01	-	-	-	-
Mn	77.71	1.42	0.64	2.10	43.03	1.20	31.95	1.83	41.15	2.71
Fe	1.73	0.87	17.50	1.30	0.14	0.60	0.58	0.84	1.74	0.92
Co	0.02	0.54	-	-	0.07	0.23	-	-	-	-
Cu	1.11	0.55	0.15	1.40	-	-	1.06	0.89	1.09	0.67
Zn	17.67	2.19	18.41	2.36	14.17	1.00	20.91	0.75	13.60	1.53
Sb	3.61	1.41	-	-	-	-	-	-	-	-
Ba	53.23	2.11	14.31	1.98	57.31	2.17	13.92	0.96	17.01	1.09
Mo	0.23	0.70	0.17	1.29	0.03	0.50	0.10	1.78	0.07	0.69

  

元素	样品编号									
	6		7		8		9		10	
	含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	RSD/ %	含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	RSD/ %	含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	RSD/ %	含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	RSD/ %	含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	RSD/ %
Na	50.39	1.43	95.94	2.02	386.77	2.44	109.76	2.18	218.31	1.62
Mg	767.59	1.58	491.57	1.93	357.43	2.40	690.99	1.85	843.50	2.35
Al	323.62	1.16	16.43	2.11	17.59	2.10	217.14	1.35	43.65	1.59
K	11.41	1.31	33.60	1.89	23.14	1.63	5.68	1.13	19.75	1.69
Ca	30.45	0.95	81.70	1.89	47.21	2.44	131.63	0.77	51.43	2.11
V	3.86	0.40	-	-	-	-	-	-	-	-
Mn	7.86	0.69	7.83	1.80	21.20	1.06	22.93	1.49	31.50	0.77
Fe	2.09	1.00	5.28	1.09	1.99	1.52	5.33	1.43	2.55	1.17
Co	-	-	0.06	1.92	-	-	-	-	0.03	0.47
Cu	1.57	0.87	2.07	0.62	-	-	0.06	0.04	2.15	1.13
Zn	16.24	1.04	15.90	1.43	9.76	0.66	15.99	1.14	10.99	1.07
Sb	-	-	3.82	1.09	-	-	-	-	-	-
Ba	31.01	2.89	46.85	3.01	25.81	1.98	18.67	1.87	20.60	3.13
Mo	0.07	0.35	0.14	1.11	0.01	0.73	0.07	0.87	0.43	0.35

注:“-”:未检测

Note:“-”:no detected

## 3 讨论

广西 10 个产地两面针药材均富含人体必需的 Na、Mg、K、Ca、Zn 等微量元素,极少含 V、Co、Sb 等元素,这主要是由植物的遗传因素决定的,不同产地同种药材具有相同或相似的富集某种元素的能力,但富集的能力因产地不同有别,10 个产地的两面针根中 Mn、Al、Fe 等元素含量存在明显差异,可能是由于气候、土壤、水质、光线、化肥、农药等环境因素造成的,这一特点可以成为鉴定不同产地药材的依据。

两面针根中富含的 Na、K、Ca、Mg 是人体含量丰富的元素,Mg 不仅可以促进肝脏和胆汁排泄,帮助胃肠道消化吸收,还能镇静止痛、减轻

腹胀,缓解下肢不适,且人体若缺少 Mg、Na 的功能不能正常发挥;Ca 除了作为骨质主要构成外,能增强毛细血管壁致密性,降低其通透性,具有抗炎、消肿、抗组织胺作用,还有清热解毒,除烦止渴之效<sup>[5]</sup>;富含的 Zn 不但参与上百种酶的合成与激活,并直接参与生长发育、性机能神经、内分泌、免疫遗传功能,还可以抗衰老、抗肿瘤等<sup>[6]</sup>。有研究<sup>[7]</sup>发现微量元素铜和锌与肝癌发生密切相关,实验肝癌组 Cu/Zn 比值 1.35 显著高于对照组 0.78,血清中 Cu/Zn 比值升高可作为肝癌的重要标志之一。本研究中,10 个产地的两面针根均表现出 Zn 高 Cu 低的趋势,且 Cu/Zn 比值均小于 1,这与两面针药材的抗肿瘤作用相吻合;两面

针根中 Mn 及 Al 也较高, Mn 为正常骨结构所必需, 参与人体氧化还原、磷酸化过程, 是碱性磷酸酶等多种酶的激活剂, 可以改善 AS 患者的脂类代谢, 是超氧化歧化酶(SOD)的重要组成部分, 能有效清除体内氧化基, 是公认的抑癌元素<sup>[8]</sup>, 这也与两面针的抗肿瘤药效相一致。龙州两面针根中 Mn 含量最高, 达  $77.71 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , 是那坡产两面针中最低 Mn 含量的 120 多倍; 而 Al 过量时主要危害人的中枢神经系统, 对体内磷代谢及酶活性产生不良影响<sup>[9]</sup>, 大新郊区、武鸣两个产地的两面针根, Al 含量远远高于其他产地两面针药材的十几倍甚至几十倍; Fe 在体内生物能转化中的电子流调控、脱氧核糖核苷的合成、血红蛋白与氧的结合等方面发挥重要的生物作用, 缺 Fe 可以使人疲劳、乏力、失眠、食欲不振、皮肤或毛发干燥, 并可导致缺铁性贫血、抵抗力下降等<sup>[10]</sup>。产地那坡的两面针根中 Fe 含量远远高于其他产地 Fe 含量。

本实验通过对分析测试条件的优化, 应用 ICP-AES 测定多种微量元素, 建立了简单、快速、使用试剂少、结果准确的测定两面针药材多种微量元素的方法。但本研究中各产地两面针药材微量元素含量多寡是否与药效有必然的相关性, 参考文献[11], 尚需选择相关品种进行针对性药效研究, 以证实微量元素与药效之间的关系。

本研究通过测定 10 个产地两面针中微量元素的含量, 为研究两面针微量元素含量和药效相关性提供有效的参考依据, 为两面针药材的质量控制、质量检测及临床安全用药提供科学依据。

## REFERENCES

- [1] DUPONT C, COULLEROT E, GILLET R, et al. The benzophenanthridine alkaloids fagaronine induces erythro-leukemic cell differentiation by gene activation [J]. *Planta Med*, 2005, 71(6): 489-494.
- [2] LIU S H, QIN Q H, TANG X L, et al. Determination of the neoherculin of *Zanthoxylum nitidum* (Roxb.) DC growing in the ten areas of Guangxi [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2005, 17(3): 337-9.
- [3] LIU H G, HUANG Q J, LAI M X. Determination of nitidine chloride in different growing period of *Zanthoxylum nitidum* (Roxb.) DC by HPLC [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2007, 38(10): 1576-7.
- [4] MIAO J, GAO Q, XU S L. Trace Element and Related Disease (微量元素与相关疾病) [M]. Zhengzhou: Henan Medical University Press, 1997: 239.
- [5] SUN Y M, YU Q L. Food Nutrition (食品营养学) [M]. Beijing: China Agricultural University Press, 2005: 67.
- [6] CAO Y F, CHEN Q L, XU X Y. Determination of trace elements in *Zanthoxylum nitidum* by atomic absorption spectrometry [J]. *Hubei Agr Sci* (湖北农业科学), 2009, 48(11): 2849-2851.
- [7] ZHENG M R, YUAN Y B, WU Z B. Significance of trace elements copper and zinc change in experimental hepatocarcinoma [J]. *Stud Trace Element Health* (微量元素与健康研究), 2000, 17(1): 6-8.
- [8] WANG X B, XIANG ZH, LIN D, et al. Analysis and determination of 11 elements in *Curcuma wenyujin* collected at different developmental periods [J]. *Chin J Pharm Anal* (药物分析杂志), 2010, 30(8): 1462-1466.
- [9] GUO Z J, SUN W Y. Bioinorganic Chemistry (生物无机化学) [M]. Beijing: Science Press, 2006: 2.
- [10] ZHANG Y, LI W X, XIE F Q, et al. Analysis of trace elements in six kinds of Edible Flowers [J]. *Stud Trace Element Health* (微量元素与健康研究), 2010, 27(1): 24-26.
- [11] HUO S X, KAISAIER A, PENG X M. Effects of Qubaibabuqi on trace elements and immunoglobulin in serum of copper and zinc deficient rat [J]. *Chin J Mod Appl Pharm* (中国现代应用药学), 2011, 28(8): 689-694.