

华中五味子不同部位中10种金属元素的含量测定

方振峰*, 刘欣, 张丽, 张涛(江汉大学医学院药理学系, 武汉 430056)

中图分类号 R927.2 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2016)36-5165-05

DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2016.36.40

摘要 目的: 建立华中五味子不同部位中10种金属元素含量的测定方法。方法: 采用氢化物-原子吸收光谱法(HG-AAS)测定药材中砷(As)、铅(Pb)、汞(Hg)的含量; 采用火焰原子吸收光谱法(FAAS)测定药材中镉(Cd)、铜(Cu)、锰(Mn)、锌(Zn)、铁(Fe)、镁(Mg)、钙(Ca)的含量。结果: As、Pb、Hg、Cd、Cu、Mn、Zn、Fe、Mg、Ca检测质量浓度线性范围分别为0.000 12~0.015 $\mu\text{g/ml}$ ($r=0.999\ 8$)、0.000 10~0.002 5 $\mu\text{g/ml}$ ($r=0.999\ 4$)、0.000 068~0.005 $\mu\text{g/ml}$ ($r=0.999\ 3$)、0.000 28~0.040 $\mu\text{g/ml}$ ($r=0.998\ 7$)、0.009 8~2.0 $\mu\text{g/ml}$ ($r=0.999\ 8$)、0.009 6~10.0 $\mu\text{g/ml}$ ($r=0.999\ 6$)、0.002 4~5.0 $\mu\text{g/ml}$ ($r=0.999\ 8$)、0.098 7~5.0 $\mu\text{g/ml}$ ($r=0.999\ 5$)、0.001 8~1.5 $\mu\text{g/ml}$ ($r=0.999\ 6$)、0.035 8~20.0 $\mu\text{g/ml}$ ($r=0.999\ 7$); 精密度、稳定性、重复性试验的RSD $\leq 5.4\%$; 加样回收率在92.5%~107.9%范围内, RSD $\leq 5.1\%$ ($n=9$)。结论: 该方法操作简便、灵敏、准确, 可用于华中五味子不同部位中10种金属元素的含量测定。华中五味子藤茎中Cu、Mn、Zn、Ca含量均高于果实; 样品中亦检出微量As、Pb、Hg、Cd, 但均未超标。

关键词 氢化物-原子吸收光谱法; 火焰原子吸收光谱法; 华中五味子; 金属元素

Contents Determination of 10 Kinds of Inorganic Elements in Different Parts of *Schisandra sphenanthera*

FANG Zhenfeng, LIU Xin, ZHANG Li, ZHANG Tao (Dept. of Pharmacy, School of Medicine, Jiangnan University, Wuhan 430056, China)

ABSTRACT OBJECTIVE: To establish a method for contents determination 10 kinds of inorganic elements in different parts of *Schisandra sphenanthera*. METHODS: Hydride generation atomic absorption spectrometry (HG-AAS) was used to determine the contents of As, Pb and Hg; flame atomic absorption spectrometry (FAAS) was used to determine the contents of Cd, Cu, Mn, Zn, Fe, Mg and Ca. RESULTS: The linear range was 0.000 12-0.015 $\mu\text{g/ml}$ for As ($r=0.999\ 8$), 0.000 10-0.002 5 $\mu\text{g/ml}$ for Pb ($r=0.999\ 4$), 0.000 068-0.005 $\mu\text{g/ml}$ for Hg ($r=0.999\ 3$), 0.000 28-0.040 $\mu\text{g/ml}$ for Cd ($r=0.998\ 7$), 0.009 8-2.0 $\mu\text{g/ml}$ for Cu ($r=0.999\ 8$), 0.009 6-10.0 $\mu\text{g/ml}$ for Mn ($r=0.999\ 6$), 0.002 4-5.0 $\mu\text{g/ml}$ for Zn ($r=0.999\ 8$), 0.098 7-5.0 $\mu\text{g/ml}$ for Fe ($r=0.999\ 5$), 0.001 8-1.5 $\mu\text{g/ml}$ for Mg ($r=0.999\ 6$) and 0.035 8-20.0 $\mu\text{g/ml}$ for Ca ($r=0.999\ 7$); RSDs of precision, stability and reproducibility tests were no higher than 5.4%; recovery was 92.5%-107.9% (RSD $\leq 5.1\%$, $n=9$). CONCLUSIONS: The method is simple, sensitive, accurate, and can be used for the contents determination 10 kinds of inorganic elements in different parts of *S. sphenanthera*. The contents of Cu, Mn, Zn, Ca in vine and stem are higher than that in the fruits; As, Pb, Hg and Cd are also detected in sample, but the detected contents are all in the limit of the standard.

KEYWORDS HG-AAS; FAAS; *Schisandra sphenanthera*; Inorganic elements

金属元素尽管在人体内含量极少, 但其在人体内的作用已逐渐引起了医学界和营养学界的重视。微量金属元素通过与蛋白质和其他有机分子结合形成了酶、激素、维生素等生物大分子, 发挥着重要的生理生化功能, 对维持人体中的一些决定性的新陈代谢是十分必要的, 一旦含量降低, 人体就会出现疾病, 甚至危及生命^[1-2]。中药中含有丰富的微量金属元素, 随着现代分析技术的发展, 人们开始认识到中药中的金属元素与其药效之间存在着一种必然的联系^[3-5]。

华中五味子 *Schisandra sphenanthera* Rehd. et Wils. 为木兰科五味子属植物, 具有收敛固涩、益气生津、补肾宁心等功效,

常用于治疗梦遗滑精、久嗽虚喘、遗尿尿频、久泻不止、盗汗、自汗、津伤口渴、短气脉虚、心悸失眠、内热消渴等证^[6]。现代药理研究表明, 五味子具有明显的抗肝脏损伤、抗氧化作用^[7]。华中五味子常以果实入药, 其藤茎一般丢弃不用, 造成大量浪费。目前, 对华中五味子果实及藤茎中金属元素的研究鲜有文献报道。故笔者采用原子吸收光谱法对华中五味子不同部位中10种金属元素的含量进行测定, 以期从微量金属元素角度考察其临床入药部位(果实)与非入药部位(藤茎)的差异, 从而为深入开发利用该传统中药材提供参考依据。

1 材料

11(12):17.

- [4] 王丽君, 王静, 王一奇. 左卡尼汀注射液的制备及质量控制[J]. 药物研究, 2013, 30(5):269.
- [5] 闵翠娥, 陆媛, 江少仪, 等. HPLC法测定左卡尼汀注射液含量及有关物质[J]. 广东药学院学报, 2009, 25(6):588.

- [6] 毛超旭, 汪朝阳, 谭越河, 等. 金属催化的2(5H)-咪唑酮反应研究进展[J]. 有机化学, 2011, 31(9):1377.

- [7] 国家食品药品监督管理局. 国家药品标准 WS1-(X-023)-2005Z[S]. 2005:61-221.

(收稿日期:2016-05-26 修回日期:2016-07-08)

(编辑:刘柳)

* 讲师, 博士。研究方向: 天然产物活性成分及中药质量控制。
电话:027-84225149。E-mail:zhenfengfang@163.com

1.1 仪器

TAF-990F型原子吸收分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司);10种元素空心阴极灯(衡水市宁强光源厂);SZ-97A型自动三重纯水蒸馏器(武汉格莱莫检测设备有限公司);ML-1型可调式不锈钢电热板(北京绿野创能机电设备有限公司);AUW220型电子分析天平(日本Shimadzu公司)。

1.2 试剂

铅(Pb)标准贮备液(批号:100809)、镁(Mg)标准贮备液(批号:101609)、铜(Cu)标准贮备液(批号:100609)、锰(Mn)标准贮备液(批号:102708)、铁(Fe)标准贮备液(批号:102508)、锌(Zn)标准贮备液(批号:101009)、钙(Ca)标准贮备液(批号:101508)质量浓度均为500 μg/ml,镉(Cd)标准贮备液(批号:103111)、汞(Hg)标准贮备液(批号:102912)、砷(As)标

准贮备液(批号:103012)质量浓度均为100 μg/ml,均购于国家环境保护总局标准样品研究所;盐酸、高氯酸、硝酸和硫酸为优级纯,其余试剂均为分析纯,水为超纯水。

1.3 药材

华中五味子药材购于湖北中药材公司,经江汉大学医学院药理学系张涛教授鉴定为真品。

2 方法与结果

2.1 仪器工作条件

As、Pb、Hg采用氢化物-原子吸收光谱法(HG-AAS)测定,仪器工作条件见表1(载气N₂的流速为300 ml/min);Cd、Cu、Mn、Zn、Fe、Mg、Ca采用火焰原子吸收光谱法(FAAS)测定,仪器工作条件见表2。

表1 HG-AAS仪器工作条件

Tab 1 Working conditions of HG-AAS

| 待测元素 | 波长, nm | 灯电流, mA | 原子化器温度, °C | 载液 | 还原剂 | | 通气口状态 |
|------|--------|---------|------------|---|----------------------------|---------------|-------|
| | | | | | KBH ₃ 质量浓度, g/L | NaOH质量浓度, g/L | |
| As | 193.7 | 8.0 | 920 | HCl(φ=1%) | 15 | 3 | 开 |
| Pb | 217.0 | 6.0 | 900 | HCl(φ=0.5%) | 15 | 3 | 开 |
| Hg | 253.7 | 1.0 | 室温 | H ₂ SO ₄ (φ=0.5%) | 5 | 1 | 关 |

表2 FAAS仪器工作条件

Tab 2 Working conditions of FAAS

| 待测元素 | 波长, nm | 灯电流, mA | 狭缝, nm | 原子化器高度, mm | 流量, L/min | |
|------|--------|---------|--------|------------|-----------|-----|
| | | | | | 空气 | 乙炔 |
| Cd | 228.7 | 3.0 | 0.4 | 4 | 8 | 1.1 |
| Cu | 324.8 | 3.0 | 0.2 | 4 | 8 | 1.1 |
| Mn | 279.6 | 4.0 | 0.2 | 4 | 8 | 1.1 |
| Zn | 213.8 | 5.0 | 0.2 | 4 | 8 | 1.1 |
| Fe | 248.3 | 5.0 | 0.2 | 4 | 8 | 1.1 |
| Mg | 285.2 | 3.0 | 0.2 | 4 | 8 | 1.1 |
| Ca | 422.6 | 4.0 | 0.2 | 4 | 8 | 1.1 |

2.2 溶液的制备

2.2.1 金属元素标准液 精密吸取As、Pb、Hg、Cd标准贮备液各适量,分别加1%硝酸溶液制成质量浓度均为0.5 μg/ml的单一标准液;精密吸取Mn、Ca标准贮备液各适量,分别加1%硝酸溶液制成质量浓度均为50 μg/ml的单一标准液;精密吸取Zn、Fe标准贮备液各适量,分别加1%硝酸溶液制成质量浓度均为25 μg/ml的单一标准液;精密吸取Cu、Mg标准贮备液各适量,分别加1%硝酸溶液制成质量浓度分别为10、5 μg/ml的单一标准液。

2.2.2 供试品溶液 取样品适量,低温烘干,捣碎,取粗粉0.5 g,精密称定,置于125 ml具塞锥形瓶中,加高氯酸-硝酸(1:4, V/V)5 ml,摇匀,次日去塞,置于电热板上,逐渐加热使其消解,保持温度于160~240 °C,此时产生的棕色烟转为白色烟,待瓶中溶液略带黄色或澄清无色时,认为消解完全。加水适量慢慢浓缩至约3 ml,冷却,定量转移至25 ml量瓶中,加1%硝酸溶液定容,作为As、Cd、Cu供试品溶液。精密吸取上述As、Cd、Cu供试品溶液1 ml,并精密吸取2%氧化镧溶液1 ml,置于25 ml量瓶中,加1%硝酸溶液定容,作为Mg、Ca供试品溶液;精密吸取上述As、Cd、Cu供试品溶液1 ml,置于10 ml量瓶中,加入0.25 g铁氰化钾,并加0.3%硝酸溶液溶解并定容,作为Pb供试品溶液;精密吸取上述As、Cd、Cu供试品溶液1 ml,置于10 ml量瓶中,加2%重铬酸钾溶液2滴,并加3%硝酸溶液定容,作为Hg供试品溶液;精密吸取上述As、Cd、Cu供试品溶液1 ml,置于10 ml量瓶中,加1%硝酸溶液定容,作为Mn、Zn、Fe

供试品溶液。

2.2.3 空白对照溶液 缺本品,按“2.2.2”项下方法从“加高氯酸-硝酸(1:4, V/V)5 ml……”开始操作,制成空白对照溶液。

2.3 线性关系考察

分别精密量取各金属元素标准贮备液适量,加1%硝酸溶液制成系列标准溶液,按“2.1”项下仪器工作条件进样测定,记录仪器信号响应值。以As、Pb、Hg、Cd、Cu、Mn、Zn、Fe、Mg、Ca质量浓度(x, μg/ml)为横坐标、仪器信号响应值(y)为纵坐标进行线性回归,得回归方程与线性范围,详见表3。

2.4 检测限考察

对空白对照进行11次连续测定,计算每种金属元素的标准偏差,按公式 $DL=3Sb/K$ (Sb:空白标准偏差,K:分析标准曲线范围内的斜率)计算各金属元素检测限。结果,As、Pb、Hg、Cd、Cu、Mn、Zn、Fe、Mg、Ca检测限分别为0.120 2 ng/ml、0.103 4 ng/ml、0.068 3 ng/ml、0.284 2 ng/ml、0.009 8 μg/ml、0.009 6 μg/ml、0.002 4 μg/ml、0.098 7 μg/ml、1.8 ng/ml、0.035 8 μg/ml。

2.5 精密度的试验

取“2.2.1”项下各金属元素标准液适量,分别按“2.1”项下仪器工作条件连续进样测定6次,记录仪器信号响应值。结果,As、Pb、Hg、Cd、Cu、Mn、Zn、Fe、Mg、Ca仪器信号响应值的RSD分别为0.63%、2.30%、1.02%、2.16%、0.64%、1.66%、1.14%、1.33%、0.66%、0.81%(n=6),表明仪器精密度良好。

2.6 稳定性试验

取“2.2.2”项下供试品溶液适量,分别于4 °C下放置0、6、12、24、36、48 h时按“2.1”项下仪器工作条件进样测定,记录仪器信号响应值。结果,藤茎样品中As、Pb、Hg、Cd、Cu、Mn、Zn、Fe、Mg、Ca仪器信号响应值的RSD分别为1.13%、2.91%、2.09%、2.46%、1.27%、0.91%、1.33%、1.20%、0.81%、3.52%(n=6),果实样品中As、Pb、Hg、Cd、Cu、Mn、Zn、Fe、Mg、Ca仪器信号响应值的RSD分别为1.58%、4.66%、3.10%、3.01%、3.43%、1.11%、2.56%、0.94%、0.92%、2.71%(n=6),表明供试品溶液在4 °C下放置48 h内基本稳定。

2.7 重复性试验

表3 回归方程与线性范围

Tab 3 Regression equations and linear ranges

| 待测元素 | 系列标准溶液质量浓度, $\mu\text{g/ml}$ | 回归方程 | r | 线性范围, $\mu\text{g/ml}$ |
|------|--|-------------------------------|---------|------------------------|
| As | 0, 0.001 0, 0.002 5, 0.005 0, 0.010 0, 0.015 0 | $y=0.010 3x-5 \times 10^{-5}$ | 0.999 8 | 0.000 12~0.015 |
| Pb | 0, 0.000 5, 0.001 0, 0.001 5, 0.002 0, 0.002 5 | $y=0.004 2x-8 \times 10^{-5}$ | 0.999 4 | 0.000 10~0.002 5 |
| Hg | 0, 0.000 5, 0.001 0, 0.002 0, 0.002 5, 0.005 0 | $y=0.003 1x+6 \times 10^{-5}$ | 0.999 3 | 0.000 068~0.005 |
| Cd | 0, 0.005 0, 0.010 0, 0.015 0, 0.020 0, 0.040 0 | $y=0.000 4x+3 \times 10^{-6}$ | 0.998 7 | 0.000 28~0.040 |
| Cu | 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 2.0 | $y=0.095 6x-0.000 5$ | 0.999 8 | 0.009 8~2.0 |
| Mn | 0, 1.0, 2.0, 2.5, 5.0, 10.0 | $y=0.083 4x+0.000 8$ | 0.999 6 | 0.009 6~10.0 |
| Zn | 0, 0.5, 1.0, 2.0, 2.5, 5.0 | $y=0.153 7x+0.000 6$ | 0.999 8 | 0.002 4~5.0 |
| Fe | 0, 0.5, 1.0, 2.0, 2.5, 5.0 | $y=0.057 9x-0.000 7$ | 0.999 5 | 0.009 7~5.0 |
| Mg | 0, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.5 | $y=0.301 0x+0.001$ | 0.999 6 | 0.001 8~1.5 |
| Ca | 0, 2.5, 5.0, 10.0, 15.0, 20.0 | $y=0.028 8x-0.000 3$ | 0.999 7 | 0.035 8~20.0 |

精密称取同一批样品适量,按“2.2.2”项下方法制备供试品溶液,共6份,再按“2.1”项下仪器工作条件进样测定,记录仪器信号响应值计算样品含量,结果见表4。由表4可见,本方法重复性较好。

表4 重复性试验结果($n=6$)

Tab 4 Results of reproducibility test($n=6$)

| 待测元素 | 藤茎 | | 果实 | |
|------|---------------------|--------|---------------------|--------|
| | 含量, $\mu\text{g/g}$ | RSD, % | 含量, $\mu\text{g/g}$ | RSD, % |
| As | 0.09 | 0.9 | 0.47 | 1.6 |
| Pb | 0.09 | 1.0 | 0.01 | 5.4 |
| Hg | 0.04 | 2.9 | 0.01 | 5.1 |
| Cd | 0.24 | 3.5 | 0.08 | 2.7 |
| Cu | 10.40 | 1.7 | 6.82 | 3.9 |

续表4

Continued tab 4

| 待测元素 | 藤茎 | | 果实 | |
|------|---------------------|--------|---------------------|--------|
| | 含量, $\mu\text{g/g}$ | RSD, % | 含量, $\mu\text{g/g}$ | RSD, % |
| Mn | 674.32 | 1.1 | 136.09 | 1.0 |
| Zn | 62.51 | 1.1 | 33.98 | 3.6 |
| Fe | 79.54 | 1.4 | 90.97 | 3.6 |
| Mg | 1 241.99 | 1.0 | 1 333.23 | 2.2 |
| Ca | 2 372.33 | 3.0 | 1 059.65 | 3.9 |

2.8 加样回收率试验

取已知含量的样品适量,共9份,分别加入低、中、高质量的各待测金属元素标准贮备液,按“2.2.2”项下方法制备供试品溶液,再按“2.1”项下仪器工作条件进样测定,记录仪器信号响应值并计算加样回收率,结果见表5。

表5 加样回收率试验结果($n=9$)

Tab 5 Results of recovery test($n=9$)

| 待测金属元素 | 藤茎 | | | | | | 果实 | | | | | |
|--------|---------------------|--------------------|--------------------|----------|------------|--------|---------------------|--------------------|--------------------|----------|------------|--------|
| | 样品含量, μg | 加入量, μg | 测得量, μg | 加样回收率, % | 平均加样回收率, % | RSD, % | 样品含量, μg | 加入量, μg | 测得量, μg | 加样回收率, % | 平均加样回收率, % | RSD, % |
| As | 0.09 | 0.05 | 0.14 | 100.4 | 100.2 | 1.6 | 0.47 | 0.2 | 0.663 | 98.5 | 99.3 | 1.5 |
| | 0.09 | 0.05 | 0.141 | 101.1 | | | 0.47 | 0.2 | 0.667 | 99.4 | | |
| | 0.09 | 0.05 | 0.138 | 97.8 | | | 0.47 | 0.2 | 0.658 | 97.4 | | |
| | 0.09 | 0.10 | 0.192 | 102.2 | | | 0.47 | 0.4 | 0.867 | 99.4 | | |
| | 0.09 | 0.10 | 0.191 | 101.1 | | | 0.47 | 0.4 | 0.865 | 98.9 | | |
| | 0.09 | 0.10 | 0.189 | 98.9 | | | 0.47 | 0.4 | 0.864 | 98.7 | | |
| | 0.09 | 0.15 | 0.239 | 98.9 | | | 0.47 | 0.6 | 1.063 | 98.5 | | |
| | 0.09 | 0.15 | 0.241 | 101.1 | | | 0.47 | 0.6 | 1.071 | 100.2 | | |
| | 0.09 | 0.15 | 0.239 | 98.9 | | | 0.47 | 0.6 | 1.083 | 102.8 | | |
| Pb | 0.09 | 0.05 | 0.142 | 102.2 | 101.9 | 1.1 | 0.01 | 0.005 | 0.0154 | 104.0 | 103.3 | 1.8 |
| | 0.09 | 0.05 | 0.140 | 100.0 | | | 0.01 | 0.005 | 0.0149 | 99.0 | | |
| | 0.09 | 0.05 | 0.141 | 101.1 | | | 0.01 | 0.005 | 0.0153 | 103.0 | | |
| | 0.09 | 0.10 | 0.192 | 102.2 | | | 0.01 | 0.010 | 0.0204 | 104.0 | | |
| | 0.09 | 0.10 | 0.191 | 101.1 | | | 0.01 | 0.010 | 0.0203 | 103.0 | | |
| | 0.09 | 0.10 | 0.192 | 102.2 | | | 0.01 | 0.010 | 0.0204 | 104.0 | | |
| | 0.09 | 0.15 | 0.243 | 103.3 | | | 0.01 | 0.015 | 0.0254 | 104.0 | | |
| | 0.09 | 0.15 | 0.241 | 101.1 | | | 0.01 | 0.015 | 0.0253 | 103.0 | | |
| | 0.09 | 0.15 | 0.243 | 103.3 | | | 0.01 | 0.015 | 0.0256 | 106.0 | | |
| Hg | 0.04 | 0.02 | 0.061 | 102.5 | 103.6 | 1.3 | 0.01 | 0.005 | 0.0154 | 104.0 | 103.7 | 2.2 |
| | 0.04 | 0.02 | 0.062 | 105.0 | | | 0.01 | 0.005 | 0.0151 | 101.0 | | |
| | 0.04 | 0.02 | 0.061 | 102.5 | | | 0.01 | 0.005 | 0.0155 | 105.0 | | |
| | 0.04 | 0.04 | 0.082 | 105.0 | | | 0.01 | 0.010 | 0.0205 | 105.0 | | |
| | 0.04 | 0.04 | 0.081 | 102.5 | | | 0.01 | 0.010 | 0.0201 | 101.0 | | |
| | 0.04 | 0.04 | 0.082 | 105.0 | | | 0.01 | 0.010 | 0.0203 | 103.0 | | |
| | 0.04 | 0.06 | 0.101 | 102.5 | | | 0.01 | 0.015 | 0.0251 | 101.0 | | |
| | 0.04 | 0.06 | 0.101 | 102.5 | | | 0.01 | 0.015 | 0.0256 | 106.0 | | |
| | 0.04 | 0.06 | 0.102 | 105.0 | | | 0.01 | 0.015 | 0.0257 | 107.0 | | |
| Cd | 0.24 | 0.1 | 0.353 | 100.0 | 101.0 | 4.5 | 0.08 | 0.04 | 0.121 | 101.3 | 99.9 | 5.1 |

续表 5
Continued tab 5

| 待测金属元素 | 藤茎 | | | | | | 果实 | | | | | |
|--------|---------------------|--------------------|--------------------|----------|------------|--------|---------------------|--------------------|--------------------|----------|------------|--------|
| | 样品含量, μg | 加入量, μg | 测得量, μg | 加样回收率, % | 平均加样回收率, % | RSD, % | 样品含量, μg | 加入量, μg | 测得量, μg | 加样回收率, % | 平均加样回收率, % | RSD, % |
| Cu | 0.24 | 0.1 | 0.363 | 104.0 | | | 0.08 | 0.04 | 0.118 | 97.5 | | |
| | 0.24 | 0.1 | 0.339 | 94.5 | | | 0.08 | 0.04 | 0.114 | 92.5 | | |
| | 0.24 | 0.2 | 0.457 | 101.6 | | | 0.08 | 0.08 | 0.162 | 102.5 | | |
| | 0.24 | 0.2 | 0.464 | 104.3 | | | 0.08 | 0.08 | 0.163 | 103.8 | | |
| | 0.24 | 0.2 | 0.439 | 94.5 | | | 0.08 | 0.08 | 0.155 | 93.8 | | |
| | 0.24 | 0.3 | 0.559 | 107.9 | | | 0.08 | 0.12 | 0.197 | 96.3 | | |
| | 0.24 | 0.3 | 0.548 | 103.3 | | | 0.08 | 0.12 | 0.203 | 103.8 | | |
| | 0.24 | 0.3 | 0.537 | 98.8 | | | 0.08 | 0.12 | 0.206 | 107.5 | | |
| | 10.40 | 5 | 15.44 | 100.4 | 98.8 | 2.1 | 6.83 | 3 | 9.982 | 102.2 | 103.0 | 1.7 |
| | 10.40 | 5 | 15.42 | 100.2 | | | 6.83 | 3 | 9.984 | 102.3 | | |
| | 10.40 | 5 | 15.01 | 96.3 | | | 6.83 | 3 | 9.928 | 101.4 | | |
| | 10.40 | 10 | 19.97 | 95.9 | | | 6.83 | 6 | 13.025 | 102.9 | | |
| | 10.40 | 10 | 20.37 | 99.7 | | | 6.83 | 6 | 13.016 | 102.7 | | |
| | 10.40 | 10 | 20.48 | 100.8 | | | 6.83 | 6 | 13.031 | 102.9 | | |
| | 10.40 | 15 | 25.42 | 100.2 | | | 6.83 | 9 | 16.045 | 103.1 | | |
| 10.40 | 15 | 25.38 | 99.8 | | | 6.83 | 9 | 16.328 | 107.3 | | | |
| 10.40 | 15 | 25.01 | 96.3 | | | 6.83 | 9 | 15.966 | 102.0 | | | |
| Mn | 674.32 | 300 | 975.91 | 100.2 | 100.9 | 0.9 | 134.28 | 70 | 208.27 | 103.0 | 103.5 | 0.8 |
| | 674.32 | 300 | 976.57 | 100.3 | | | 134.28 | 70 | 207.98 | 102.8 | | |
| | 674.32 | 300 | 975.03 | 100.1 | | | 134.28 | 70 | 210.98 | 105.0 | | |
| | 674.32 | 600 | 1284.24 | 101.5 | | | 134.28 | 140 | 277.99 | 102.8 | | |
| | 674.32 | 600 | 1281.36 | 101.0 | | | 134.28 | 140 | 278.45 | 103.1 | | |
| | 674.32 | 600 | 1280.81 | 101.0 | | | 134.28 | 140 | 279.11 | 103.6 | | |
| | 674.32 | 900 | 1581.92 | 101.1 | | | 134.28 | 210 | 348.01 | 102.8 | | |
| | 674.32 | 900 | 1592.86 | 102.7 | | | 134.28 | 210 | 349.21 | 103.7 | | |
| | 674.32 | 900 | 1572.82 | 99.8 | | | 134.28 | 210 | 350.23 | 104.4 | | |
| Zn | 62.51 | 30 | 92.82 | 100.5 | 101.5 | 2.7 | 33.14 | 15 | 48.10 | 99.9 | 100.2 | 1.3 |
| | 62.51 | 30 | 92.57 | 100.1 | | | 33.14 | 15 | 48.15 | 100.0 | | |
| | 62.51 | 30 | 90.48 | 96.8 | | | 33.14 | 15 | 47.55 | 98.2 | | |
| | 62.51 | 60 | 122.92 | 100.7 | | | 33.14 | 30 | 63.85 | 102.1 | | |
| | 62.51 | 60 | 123.87 | 102.2 | | | 33.14 | 30 | 63.57 | 101.3 | | |
| | 62.51 | 60 | 123.17 | 101.1 | | | 33.14 | 30 | 63.67 | 101.6 | | |
| | 62.51 | 90 | 153.86 | 102.2 | | | 33.14 | 45 | 77.69 | 98.6 | | |
| | 62.51 | 90 | 156.97 | 107.1 | | | 33.14 | 45 | 78.19 | 100.2 | | |
| | 62.51 | 90 | 154.32 | 102.9 | | | 33.14 | 45 | 78.15 | 100.0 | | |
| Fe | 79.54 | 40 | 118.71 | 99.0 | 98.7 | 0.9 | 91.27 | 50 | 140.88 | 99.6 | 99.6 | 2.9 |
| | 79.54 | 40 | 118.88 | 99.2 | | | 91.27 | 50 | 135.25 | 93.4 | | |
| | 79.54 | 40 | 116.94 | 96.7 | | | 91.27 | 50 | 141.15 | 99.9 | | |
| | 79.54 | 80 | 157.98 | 98.0 | | | 91.27 | 100 | 195.74 | 104.9 | | |
| | 79.54 | 80 | 158.35 | 98.5 | | | 91.27 | 100 | 190.58 | 99.2 | | |
| | 79.54 | 80 | 159.13 | 99.5 | | | 91.27 | 100 | 190.66 | 99.3 | | |
| | 79.54 | 120 | 198.12 | 98.2 | | | 91.27 | 150 | 241.12 | 99.8 | | |
| | 79.54 | 120 | 198.97 | 99.3 | | | 91.27 | 150 | 241.20 | 99.9 | | |
| | 79.54 | 120 | 199.31 | 99.7 | | | 91.27 | 150 | 241.41 | 100.2 | | |
| Mg | 1 241.99 | 600 | 1881.25 | 103.2 | 104.2 | 1.2 | 1 376.78 | 700 | 2098.22 | 101.6 | 102.3 | 1.6 |
| | 1 241.99 | 600 | 1883.23 | 103.3 | | | 1 376.78 | 700 | 2098.33 | 101.6 | | |
| | 1 241.99 | 600 | 1884.88 | 103.5 | | | 1 376.78 | 700 | 2095.14 | 101.3 | | |
| | 1 241.99 | 1 200 | 2480.22 | 103.1 | | | 1 376.78 | 1 400 | 2791.12 | 101.0 | | |
| | 1 241.99 | 1 200 | 2496.21 | 104.4 | | | 1 376.78 | 1 400 | 2793.34 | 101.2 | | |
| | 1 241.99 | 1 200 | 2499.87 | 104.7 | | | 1 376.78 | 1 400 | 2799.25 | 101.6 | | |
| | 1 241.99 | 1 800 | 3099.52 | 104.6 | | | 1 376.78 | 2 100 | 3529.44 | 103.8 | | |
| | 1 241.99 | 1 800 | 3097.65 | 104.5 | | | 1 376.78 | 2 100 | 3506.35 | 102.1 | | |
| | 1 241.99 | 1 800 | 3129.55 | 107.0 | | | 1 376.78 | 2 100 | 3561.23 | 106.1 | | |
| Ca | 2 372.33 | 1 200 | 3699.25 | 105.4 | 102.7 | 1.4 | 1 051.55 | 500 | 1564.01 | 101.2 | 102.3 | 2.3 |
| | 2 372.33 | 1 200 | 3622.35 | 102.1 | | | 1 051.55 | 500 | 1539.57 | 98.9 | | |
| | 2 372.33 | 1 200 | 3650.16 | 103.3 | | | 1 051.55 | 500 | 1558.23 | 100.6 | | |
| | 2 372.33 | 2 400 | 4845.42 | 103.1 | | | 1 051.55 | 1 000 | 2087.87 | 103.5 | | |

续表5
Continued tab 5

| 待测金属元素 | 藤茎 | | | | | 果实 | | | | | | |
|--------|---------------------|--------------------|--------------------|----------|------------|--------|---------------------|--------------------|--------------------|----------|------------|--------|
| | 样品含量, μg | 加入量, μg | 测得量, μg | 加样回收率, % | 平均加样回收率, % | RSD, % | 样品含量, μg | 加入量, μg | 测得量, μg | 加样回收率, % | 平均加样回收率, % | RSD, % |
| | 2 372.33 | 2 400 | 4838.51 | 102.8 | | | 1 051.55 | 1 000 | 2101.22 | 104.7 | | |
| | 2 372.33 | 2 400 | 4829.45 | 102.4 | | | 1 051.55 | 1 000 | 2119.36 | 106.4 | | |
| | 2 372.33 | 3 600 | 6055.13 | 103.5 | | | 1 051.55 | 1 500 | 2581.03 | 102.8 | | |
| | 2 372.33 | 3 600 | 6029.64 | 102.4 | | | 1 051.55 | 1 500 | 2552.85 | 100.1 | | |
| | 2 372.33 | 3 600 | 5966.48 | 99.8 | | | 1 051.55 | 1 500 | 2578.65 | 102.6 | | |

2.9 样品含量测定

取样品各适量,分别按“2.2.2”项下方法制备供试品溶液,再按“2.1”项下仪器工作条件进样测定,记录仪器信号响应值并计算样品含量,结果见表6。

表6 样品含量测定结果($\bar{x} \pm s, n=3$)

Tab 6 Determination results of contents of the 10 inorganic elements in samples($\bar{x} \pm s, n=3$)

| 待测金属元素 | 藤茎, $\mu\text{g/g}$ | 果实, $\mu\text{g/g}$ |
|--------|---------------------|---------------------|
| As | 0.090±0.001 4 | 0.47±0.006 6 |
| Pb | 0.090±0.000 94 | 0.010±0.000 18 |
| Hg | 0.040±0.005 0 | 0.010±0.002 1 |
| Cd | 0.24±0.12 | 0.08±0.003 8 |
| Cu | 10.33±0.22 | 6.83±0.11 |
| Mn | 671.37±5.71 | 134.28±1.02 |
| Zn | 61.32±1.63 | 33.14±0.41 |
| Fe | 78.26±0.69 | 91.27±2.49 |
| Mg | 1 241.04±14.51 | 1 376.78±21.67 |
| Ca | 2 376.59±32.91 | 1 051.55±23.60 |

3 讨论

现代医学研究表明,微量金属元素对人体免疫、代谢、健康等有着重要的作用,同时也对中药的功效有一定的影响^[8]。

华中五味子果实和藤茎中均含有丰富的微量金属元素,研究其含量,可为华中五味子各部位进一步开发利用提供理论依据。本试验结果表明,10种金属元素的加样回收率在92.5%~107.9%范围内,RSD≤5.1%。

由含量测定结果可知,华中五味子果实样品中Mg含量最高,其次为Ca、Mn、Fe、Zn、Cu等,而藤茎样品中含量最高为Ca,其次为Mg、Mn、Fe、Zn、Cu等。Mg具有舒张血管而使血压下降的作用;Ca可加强大脑皮层的抑制过程,调节兴奋和抑制过程的失衡^[9]。Mn可保护肌体细胞和体液免疫系统的正常功能^[10-11];Zn与很多酶活性有关,可促进生长发育,提高机体免疫力^[12]。有文献报道,头发中Mn、Zn的含量可作为诊断和防治心身疾病的重要指标^[13]。Fe可以提高机体的免疫力,增强机体的抗感染能力^[8]。Cu参与许多重要的酶的合成,参与造血过程,能够影响Fe的吸收、利用和运输,还对人体的新陈代谢起着重要的调节作用^[13]。华中五味子果实中含Cu量丰富,其益气补肾之功效可能与此相关,而藤茎中的Cu含量也较高,可能也具有同样的功效。龚跃新等^[14]对180多味中药的微量元素Cu、Mn、Zn、Fe与其归经的关系进行数理统计分析,得出肝脏是微量元素Cu、Mn、Zn、Fe富集的地方,并对造血、肝组织的保护起着较大的作用。而华中五味子果实入药的保肝作用可能与此有关。华中五味子藤茎中Cu、Mn、Zn、Ca含量都高于果实,因此华中五味子藤茎具有深入开发利用的价值。

然而,摄入微量有毒元素就会出现病态或中毒症状^[15],在华中五味子样品中亦检出微量As、Pb、Hg、Cd,但含量均符合《药用植物及制剂外经贸绿色行业标准》^[16]中的限量规定。

参考文献

- [1] 敖哈拉.微量元素与健康长寿[J].家庭医学,2008,11(1):50.
- [2] 曾琦斐.微量元素与人体健康[J].中国科技信息,2008(3):158.
- [3] 许景秀,刘江琴.中药番红花中8种金属元素含量的分析测定[J].药物分析杂志,2010,30(2):285.
- [4] 王懿萍,张小荣,杨巧艳,等.中药微量元素与药效的关系[J].陕西中医,2006,27(12):1 573.
- [5] 余磊,温慧玲,李青松.火焰原子吸收法测定中药艾草中四种金属元素的含量[J].广东微量元素科学,2014,21(9):22.
- [6] 国家药典委员会.中华人民共和国药典:一部[S].2015年版.北京:中国医药科技出版社,2015:244.
- [7] 范文成,常美玲,张国良,等.不同产地野生五味子的含量研究[J].中国药房,2011,22(3):248.
- [8] 余玖霞,陆兔林,毛春芹,等.白硒砂和紫硒砂及其炮制品中微量元素的测定[J].中草药,2012,43(2):270.
- [9] 张黎.微量元素锌与人体健康探讨[J].医学导刊,2008(5):105.
- [10] 李万立,罗海吉.微量元素铜与人类疾病关系的研究进展[J].微量元素与健康研究,2008,25(1):62.
- [11] 范文秀.补益中药微量元素的比较研究[J].光谱学与光谱分析,2007,27(7):1 433.
- [12] 李云耀,易刚强,刘文龙,等.火焰原子吸收光谱法测定紫背金盘微量元素含量[J].中国药房,2013,24(11):1 013.
- [13] 张剑,廖建华,李银保,等.火焰原子吸收法测定中药络石藤茎中六种金属元素的含量[J].广东微量元素科学,2014,21(1):8.
- [14] 龚跃新,张根海.中药归经理论与微量元素的关系探讨[J].中医药研究,1990(5):23.
- [15] 汤世英.微量元素与中医药关系[J].中国医院药学杂志,1989,9(7):325.
- [16] 国家商务部.药用植物及制剂外经贸绿色行业标准[S].WM/TZ-2004.

(收稿日期:2015-12-31 修回日期:2016-03-23)

(编辑:张 静)