

ICP-MS法同时测定地耳草药材中21种无机元素的含量^Δ

马丽娟^{1*}, 韩 乐², 刘训红^{2#}, 吴启南², 傅兴圣², 许 虎²(1.江苏省中医院, 南京 210029; 2.南京中医药大学药学院, 南京 210023)

中图分类号 R284.1; R927.2 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2017)15-2115-05
DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2017.15.28

摘要 目的: 建立同时测定地耳草药材中21种无机元素含量的方法。方法: 采用电感耦合等离子体质谱法。功率为1 300 W, 冷却气流量为1.5 L/min, 载气流速为0.8 L/min, 辅助气流量为0.2 L/min, 积分时间为10 s, 延迟时间为1 s, 重复1次, 测量方式为标准曲线法。采用SPSS 16.0统计软件对数据进行主成分分析和相关性分析。结果: 铁、镁、钙、铝、钾、钠、锌、钴、镍、钡、锰、磷、硒、钛、锶、铜、砷、镉、铬、铅、汞检测质量浓度线性范围分别为50~250 μg/mL($r=0.997\ 2$)、25~100 μg/mL($r=0.998\ 9$)、25~100 μg/mL($r=0.997\ 7$)、2.5~15 μg/mL($r=0.999\ 6$)、25~150 μg/mL($r=0.999\ 1$)、2.5~15 μg/mL($r=0.999\ 9$)、2.5~10 μg/mL($r=0.999\ 9$)、2.5~10 μg/mL($r=0.999\ 9$)、2.5~10 μg/mL($r=0.999\ 9$)、2.5~10 μg/mL($r=0.999\ 9$)、2.5~10 μg/mL($r=0.999\ 8$)、2.5~10 μg/mL($r=0.999\ 6$)、0.5~2 μg/mL($r=0.999\ 5$)、2.5~10 μg/mL($r=0.999\ 9$)、0.5~2 μg/mL($r=0.998\ 3$)、2.5~10 μg/mL($r=0.999\ 7$)、2.5~10 μg/mL($r=0.999\ 9$)、2.5~10 μg/mL($r=0.999\ 9$)、2.5~10 μg/mL($r=0.999\ 9$)、0.05~0.2 μg/mL($r=0.999\ 2$)、0.05~0.2 μg/mL($r=0.999\ 7$); 精密性、稳定性、重复性试验的RSD<5.0%; 加样回收率为93.9%~106.9% (RSD为0.22%~2.94%, n 均为6)。钾、镁、磷、钙、铝为药材样品中主要的无机元素成分; 21种元素中部分元素间有一定的相关性。结论: 该方法操作简便, 精密性、稳定性、重复性好, 可用于地耳草药材中21种无机元素含量的同时测定。

关键词 地耳草; 无机元素; 电感耦合等离子体质谱法

Simultaneous Determination of 21 Inorganic Elements in *Hypericum japonicum* by ICP-MS

MA Lijuan¹, HAN Le², LIU Xunhong², WU Qinan², FU Xingsheng², XU Hu²(1. Jiangsu Provincial Hospital of TCM, Nanjing 210029, China; 2. College of Pharmacy, Nanjing University of TCM, Nanjing 210023, China)

ABSTRACT **OBJECTIVE:** To establish the method for simultaneous determination of 21 inorganic elements in *Hypericum japonicum*. **METHODS:** ICP-MS method was adopted. The power was 1 300 W; flow rate of cooling gas was 1.5 L/min; flow rate of carrier gas was 0.8 L/min; flow rate of auxiliary gas was 0.2 L/min; integration time was 10 s; delay time of 1 s; repetition times was one time; measurement mode was standard curve method. SPSS 16.0 statistical software was used for relationship analysis and main component analysis. **RESULTS:** The linear range of iron, magnesium, calcium, aluminum, potassium, sodium, zinc, cobalt, nickel, barium, manganese, phosphorus, selenium, titanium, strontium, copper, arsenic, cadmium, chromium, lead, mercury were 50-250 μg/mL($r=0.997\ 2$), 25-100 μg/mL($r=0.998\ 9$), 25-100 μg/mL($r=0.997\ 7$), 2.5-15 μg/mL($r=0.999\ 6$), 25-150 μg/mL($r=0.999\ 1$), 2.5-15 μg/mL($r=0.999\ 9$), 2.5-10 μg/mL($r=0.999\ 9$), 2.5-10 μg/mL($r=0.999\ 9$), 2.5-10 μg/mL($r=0.999\ 9$), 2.5-10 μg/mL($r=0.999\ 9$), 2.5-10 μg/mL($r=0.999\ 8$), 2.5-10 μg/mL($r=0.999\ 6$), 0.5-2 μg/mL($r=0.999\ 5$), 2.5-10 μg/mL($r=0.999\ 9$), 0.5-2 μg/mL($r=0.998\ 3$), 2.5-10 μg/mL($r=0.999\ 7$), 2.5-10 μg/mL($r=0.999\ 9$), 2.5-10 μg/mL($r=0.999\ 9$), 0.05-0.2 μg/mL($r=0.999\ 2$), 0.05-0.2 μg/mL($r=0.999\ 7$), respectively. RSDs of precision, stability and reproducibility tests were all lower than 5.0%. The recoveries were 93.9%-106.9% (RSD were 0.22%-2.94%, $n=6$). **CONCLUSIONS:** The method is simple, precise, stable and reproducible, and can be used for simultaneous determination of 21 inorganic elements in *H. japonicum*.

KEYWORDS *Hypericum japonicum*; Inorganic element; ICP-MS

地耳草为较常用中药, 又名田基黄, 系藤黄科植物地耳草 *Hypericum japonicum* Thunb. 的干燥全草, 具清热利湿、解毒消肿之功效, 主治湿热黄疸、泄泻、痢疾、疮痈肿痛、急性肾炎、血吸虫病等, 其注射液已广泛用于临

Δ 基金项目: 南京中医药大学“药用生物资源研究与利用”优秀科技创新团队支持计划项目(No. nzy-cxtd-002)

* 主管中药师。研究方向: 中药调配、检验、品质评价。E-mail: 39453403@qq.com

通信作者: 教授。研究方向: 中药调配、检验、品质评价。E-mail: liuxunh1959@sohu.com

床, 治疗急、慢性肝炎效果均较显著^[1]。现代药理研究表明, 地耳草具有增强免疫、抗肿瘤^[2-3]和抗痛风^[4]的作用, 其主要活性成分为黄酮类化合物。目前, 对地耳草药材的质量控制多用高效液相色谱法同时测定黄酮类成分的含量^[5-7], 但近年来, 中药材中无机元素与其疗效的关系日益受到关注, 其所含元素的种类及含量是中药质量评价的非常重要的基础数据^[8]。本研究采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)对不同产地地耳草药材中铁(Fe)、镁(Mg)、钙(Ca)、铝(Al)、钾(K)、钠(Na)、锌(Zn)、钴(Co)、镍(Ni)、钡(Ba)、锰(Mn)、磷(P)、硒

(Se)、钛(Ti)、锶(Sr)、铜(Cu)、砷(As)、镉(Cd)、铬(Cr)、铅(Pb)、汞(Hg)的含量进行分析和比较,以期为地耳草药材的有效性及其安全性评价提供科学的参考依据。

1 材料

1.1 仪器

Optima™ 2100DV 型 ICP-MS 仪(美国 Perkin Elmer 公司);ETHOS 型微波消解仪(意大利 Milestone 公司);DF110 型电子分析天平(苏州赛恩斯仪器有限公司);DHG-9023A 型电热恒温鼓风干燥箱(上海精宏实验设备有限公司)。

1.2 试剂

²⁷Al、⁷⁵As、¹³⁷Ba、³⁴Se、²⁰⁹Bi、¹¹²Cd、⁵⁹Co、⁵²Cr、⁶⁴Cu、²⁴Mg、⁵⁵Mn、⁵⁹Ni、⁴⁸Ti、³¹P、⁶⁵Zn 多元素混合标准品溶液(批号:GSB04-1766-2004)以及 ⁵⁶Fe、²⁷Al、²⁴Mg、²³Na、⁴⁰Ca、³⁹K、⁸⁸Sr、^{200.5}Hg、²⁰⁷Pb 单元素标准品溶液(批号分别为 GSB04-1726-2004、GSB04-1713-2004、GSB04-1735-2004、GSB04-1734-2004、GSB04-1720-2004、GSB04-1751-2004、GSB04-1754-2004、GSB04-1729-2004、GSB04-1742-2004)均购自国家有色金属及电子材料分析测试中心,质量浓度均为 1 000 mg/L;硝酸、盐酸为色谱纯,其余试剂均为分析纯,水为去离子水。

1.3 药材

地耳草药材(见表 1)经南京中医药大学中药鉴定教研室刘训红教授鉴定为真品。留样凭证存放于南京中医药大学中药鉴定实验室。

表 1 地耳草药材来源
Tab 1 Sources of *H. japonicum*

样品编号	品名	产地/提供单位
S1	地耳草	河北
S2	地耳草	江苏
S3	地耳草	安徽
S4	地耳草	广西
S5	地耳草	福建
S6	地耳草	湖南
S7	地耳草	江西
S8	地耳草	南京市中医院
S9	地耳草	南中医大国医堂
S10	地耳草	南中医大百草堂
S11	地耳草	南京市传统中医门诊部

2 方法与结果

2.1 仪器工作条件

2.1.1 ICP-MS 参数 功率:1 300 W;冷却气流量:1.5 L/min;载气流速:0.8 L/min;辅助气流量:0.2 L/min。

2.1.2 测量条件 积分时间:10 s;延迟时间:1 s;测量方式:标准曲线法;重复 1 次。

2.2 溶液的制备

2.2.1 Sr、K 混合标准品溶液 精密量取 Sr 单元素标准品溶液 0、5.0、10.0、15.0、20.0 μL,分别置于 10 mL 量瓶中;精密量取 K 单元素标准品溶液 0、0.25、0.5、1.0、1.5 mL,分别置于上述 10 mL 量瓶中,准确加 70%硝酸溶液

1.8 mL,加水定容,制成 Sr 质量浓度分别为 0、0.5、1.0、1.5、2.0 μg/mL, K 质量浓度分别为 0、25、50、100、150 μg/mL 的系列 Sr、K 混合标准品溶液。

2.2.2 Pb、Hg 混合标准品溶液 精密量取 Pb、Hg 单元素标准品溶液各 20 μL,置于 10 mL 量瓶中,加水定容,制成 Pb、Hg 质量浓度均为 2 μg/mL 的混合标准品母液。精密量取上述 Pb、Hg 混合标准品母液 0、0.25、0.5、0.75、1.0 mL,分别置于 10 mL 量瓶中,准确加入 70%硝酸溶液 1.8 mL,加水定容,制成 Pb、Hg 质量浓度均分别为 0、0.05、0.1、0.15、0.2 μg/mL 的系列 Pb、Hg 混合标准品溶液。

2.2.3 Fe、Na、Mg、Ca、Al 混合标准品溶液 精密量取 Fe 单元素标准品溶液 0、0.5、1.0、1.5、2.5 mL,Na、Al 单元素标准品溶液各 0、0.025、0.05、0.10、0.15 mL, Mg、Ca 单元素标准品溶液各 0、0.025、0.05、0.075、0.1 mL,分别置于 10 mL 量瓶中,准确加 70%硝酸溶液 0.09 mL,加水定容,制成 Fe 质量浓度分别为 0、50、100、150、250 μg/mL, Na、Al 质量浓度均分别为 0、2.5、5.0、10、15.0 μg/mL, Mg、Ca 质量浓度均分别为 0、25、50、75、100 μg/mL 的系列 Fe、Na、Mg、Ca、Al 混合标准品溶液。

2.2.4 As、Ba、Se、Cd、Co、Cr、Cu、Mn、Ni、Ti、P、Zn 混合标准品溶液 精密量取多元素混合标准品溶液 0、0.25、0.5、0.75、1.0 mL,分别置于 10 mL 量瓶中,准确加 70%硝酸溶液 1.8 mL,加水定容,制成含 As、Ba、Se、Cd、Co、Cr、Cu、Mn、Ni、Ti、P、Zn 质量浓度均分别为 0、2.5、5、7.5、10 μg/mL 的系列 As、Ba、Se、Cd、Co、Cr、Cu、Mn、Ni、Ti、P、Zn 混合标准品溶液。

2.2.5 供试品溶液 精密称取药材样品粉末(过 200 目筛)0.2 g,置于 100 mL 聚四氟乙烯消解罐中,加 70%硝酸溶液 5 mL、盐酸 2 mL、氢氟酸 2 mL,于通风橱中静置 15 min,待反应不剧烈后加盖密封,装入微波消解仪消解,消解完毕后冷却至室温,取出消解罐,在通风橱中将酸挥尽,转移至 50 mL 量瓶中,加水定容,即得。

2.3 线性关系考察

分别精密量取“2.2”项下系列混合标准品溶液各适量,按“2.1”项下仪器工作条件进样测定,记录离子信号相对强度。以待测元素质量浓度(x, μg/mL)为横坐标、离子信号相对强度(y)为纵坐标进行线性回归,得回归方程与线性范围,详见表 2。

2.4 检测限考察

分别精密量取“2.2”项下待测元素混合标准品溶液(均取系列混合标准品溶液的第 2 个质量浓度,下同)各适量,倍比稀释,并按“2.1”项下仪器工作条件进样测定,当信噪比为 3:1 时,得检测限,详见表 2。

2.5 精密度试验

取“2.2”项下待测元素混合标准品溶液各适量,按“2.1”项下仪器工作条件连续进样测定 6 次,记录离子信号相对强度。结果,各待测元素离子信号相对强度的

RSD<5.0% (n=6),表明仪器精密度良好。

表2 回归方程、线性范围与检测限

Tab 2 Regression equations, linear ranges and detection limits

待测元素	回归方程	r	线性范围, μg/mL	检测限, ng/mL
Fe	$y=3.153 \times 10^3x-1.4854 \times 10^4$	0.997 2	50~250	327
Mg	$y=5.361 \times 10^3x+2.777 \times 10^4$	0.998 9	25~100	835
Ca	$y=1.761 \times 10^3x+3.378 \times 10^4$	0.997 7	25~100	614
Al	$y=4.209 \times 10^3x+4.478 \times 10^3$	0.999 6	2.5~15	537
K	$y=7.460 \times 10^3x-1.674 \times 10^6$	0.999 1	25~150	1 020
Na	$y=3.286 \times 10^3x-1.261 \times 10^2$	0.999 9	2.5~15	117
Zn	$y=4.341 \times 10^3x-1.652 \times 10^3$	0.999 9	2.5~10	86.1
Co	$y=1.107 \times 10^3x+6.624 \times 10^3$	0.999 9	2.5~10	17.9
Ni	$y=8.079 \times 10^3x+1.724 \times 10^2$	0.999 9	2.5~10	7.04
Ba	$y=3.254 \times 10^3x+1.732 \times 10^3$	0.999 9	2.5~10	126
Mn	$y=1.652 \times 10^3x-1.083 \times 10^2$	0.999 8	2.5~10	315
P	$y=1.466 \times 10^3x+5.236 \times 10^3$	0.999 6	2.5~10	480
Se	$y=3.179 \times 10^3x-3.589 \times 10^3$	0.999 5	0.5~2	12.6
Ti	$y=1.236 \times 10^3x-7.276 \times 10^4$	0.999 9	2.5~10	35
Sr	$y=3.992 \times 10^3x+8.018 \times 10^3$	0.998 3	0.5~2	174
Cu	$y=3.285 \times 10^3x-2.649 \times 10^4$	0.999 7	2.5~10	185
As	$y=3.046 \times 10^3x-1.441 \times 10^2$	0.999 9	2.5~10	20.7
Cd	$y=2.436 \times 10^3x-1.592 \times 10^3$	0.999 9	2.5~10	18.4
Cr	$y=1.770 \times 10^3x-1.334 \times 10^3$	0.999 9	2.5~10	35.6
Pb	$y=18.548x+16.004$	0.999 2	0.05~0.2	9.8
Hg	$y=19.619x-6.209$	0.999 7	0.05~0.2	11.2

2.6 稳定性试验

取“2.2.5”项下供试品溶液(编号:S1)适量,分别于室温下放置0、2、4、8、10、12 h时按“2.1”项下仪器工作条件进样测定,记录离子信号相对强度。结果,各待测元素离子信号相对强度的RSD<5.0% (n=6),表明供试品溶液室温下放置12 h内基本稳定。

2.7 重复性试验

精密称取同一批样品(编号:S1)适量,按“2.2.5”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,记录离子信号相对强度。结果,各待测元素离子信号相对强度的RSD<5.0% (n=6),表明

本方法重复性良好。

2.8 加样回收率试验

取已知含量样品(编号:S1)适量,共6份,分别加入一定量的待测元素标准品溶液,按“2.2.5”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,记录离子信号相对强度并计算加样回收率,结果见表3。

表3 加样回收率试验结果(n=6)

Tab 3 Results of recovery tests(n=6)

待测元素	加样回收率, %	平均加样回收率, %	RSD, %
Fe	98.3~99.5	98.7	0.44
Mg	100.8~101.7	101.3	0.30
Ca	102.8~103.8	103.2	0.40
Al	94.2~95.6	94.9	0.51
K	98.4~99.0	98.7	0.22
Na	100.9~101.6	101.3	0.26
Zn	104.8~105.7	105.1	0.36
Co	98.3~100.7	99.7	1.15
Ni	101.5~106.7	104.5	2.00
Ba	99.8~103.4	101.8	1.28
Mn	95.4~98.1	96.7	0.99
P	93.9~95.7	94.9	0.73
Se	99.7~106.9	103.4	2.84
Ti	93.9~96.5	95.2	1.16
Sr	100.2~103.5	101.4	1.15
Cu	98.3~102.5	100.2	1.53
As	98.1~104.7	101.4	2.70
Cd	98.5~105.1	102.7	2.94
Cr	97.3~100.1	98.8	1.15
Pb	99.5~104.5	102.4	2.06
Hg	98.1~103.4	101.6	2.49

2.9 药材样品中无机元素含量测定

取11批药材样品各适量,分别按“2.2.5”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,记录离子信号相对强度并计算样品含量,结果见表4(注:表中“ND”为未检测到)。

由表4可知,Al、Ca、Fe、K、Mg、P这6种元素的平均含量明显高于其他元素,其中K元素的平均含量最高;

表4 药材样品中无机元素含量测定结果(n=3, μg/g)

Tab 4 Contents of inorganic elements in samples(n=3, μg/g)

样品编号	Al	Ba	Ca	Co	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	P	Sr	Ti	Zn	Se	Pb	Hg	As	Cd	Cr
S1	928	15.60	1 343	0.29	7.99	1 121	18 520	5 968	124.7	ND	1.68	1 853	154.0	38.6	74.1	2.17	1.03	0.75	0.11	0.05	3.28
S2	856	11.40	1 409	0.21	7.78	868	15 220	7 893	130.4	ND	1.37	2 210	301.0	42.8	17.4	ND	1.12	1.28	0.07	0.29	2.59
S3	1 791	17.80	2 430	0.55	8.76	1 655	16 850	5 521	289.2	125.0	2.08	2 013	95.2	62.0	33.8	ND	1.31	0.65	0.05	0.11	3.01
S4	1 267	14.50	1 211	0.73	5.27	1 415	22 340	6 056	248.5	139.0	1.77	1 421	173.0	60.7	21.7	0.68	0.81	2.04	ND	0.10	2.54
S5	996	14.70	1 534	0.44	6.86	1 360	19 650	5 891	355.1	235.0	1.32	1 443	152.0	45.9	34.5	ND	1.35	1.52	ND	0.13	2.55
S6	1 652	28.50	1 543	0.67	7.25	1 145	18 210	5 342	168.3	106.0	2.23	2 214	147.0	68.9	20.5	ND	1.72	0.35	0.19	0.01	4.01
S7	1 578	18.20	1 961	0.61	6.02	1 489	22 340	6 524	603.2	385.0	1.76	3 268	256.0	72.1	25.8	ND	1.57	0.68	ND	0.05	3.65
S8	1 120	14.60	1 632	0.51	4.15	978	16 770	7 609	325.3	44.3	1.85	2 636	192.0	41.8	20.6	ND	1.02	1.35	ND	0.30	2.78
S9	899	12.50	1 527	0.31	4.01	854	20 450	7 325	201.3	54.9	1.67	2 800	306.0	48.3	15.5	ND	0.98	0.88	ND	0.11	2.05
S10	538	11.30	1 186	ND	6.24	471	18 110	5 031	199.8	45.6	1.09	1 064	88.4	20.7	23.5	ND	1.42	0.65	0.16	0.03	0.68
S11	427	9.69	676	0.15	5.84	641	27 860	4 416	245.5	24.5	0.83	1 681	60.8	18.6	28.6	ND	0.68	1.02	ND	0.06	0.35
平均数	1 095.64	15.34	1 504.30	0.45	6.38	1 090.64	19 665.45	6 160.80	262.85	128.81	1.60	2 060.00	175.04	47.31	28.73	1.43	1.18	1.02	0.12	0.11	2.50
中位数	996.00	14.60	1 530.50	0.47	6.24	1 121.00	18 520.00	5 973.50	245.50	106.00	1.68	2 013.00	154.00	45.90	23.50	1.425	1.12	0.88	0.11	0.10	2.59
标准偏差	420.81	4.87	445.44	0.19	1.46	352.04	3 357.42	1 098.61	128.90	109.52	0.40	690.35	78.94	16.89	15.49	0.74	0.31	0.47	0.05	0.09	1.07
最大值	1 791.00	28.50	2 430.00	0.73	8.76	1 655.00	27 860.00	7 893.00	603.20	385.00	2.23	3 268.00	306.00	72.10	74.10	2.17	1.72	2.04	0.19	0.30	4.01
最小值	427.00	9.69	676.00	0.15	4.01	471.00	15 220.00	4 416.00	124.70	24.50	0.83	1 064.00	60.80	18.60	15.50	0.68	0.68	0.65	0.05	0.01	0.35

As、Cd的平均含量较低。11批不同产地药材样品中大多数无机元素的含量均有一定的差异。

2.10 主成分分析和相关性分析

2.10.1 主成分筛选及其贡献率分析 选择药材样品中共有的17种无机元素进行分析,应用SPSS 16.0统计软件包中的因子分析程序对原始数据进行标准化处理(见表5)。主成分的特征值及贡献率是选择主成分的依据。从表5可知,前5种主成分(K、Mg、P、Ca、Al)的累积贡献率达87.348%(>85%),由此可代表地耳草药材中无机元素100%的信息。

表5 特征值及贡献率

Tab 5 Characteristic value and contribution rate			
主成分	特征值	初始特征值方差贡献率,%	累积方差贡献率,%
1(K)	6.804	40.021	40.021
2(Mg)	3.547	20.866	60.887
3(P)	1.977	11.632	72.519
4(Ca)	1.537	9.043	81.563
5(Al)	0.984	5.786	87.348

KMO统计量与Bartlett’s球形检验结果:KMO统计量=0.475,球形检验 $\chi^2=22.616$, $P=0.012<0.05$ 。故适于因子分析。

经方差最大正交旋转后得因子载荷矩阵,用以鉴别有实际意义的因子,详见表6。由表6可知,第1个主因子与Al、Ti、Cr高度正相关;第2个主因子与Mg高度正相关,与Cu高度负相关。因为总方差60%以上的贡献来自前2个主因子,综合前2个主因子分析显示,K、Mg、P、Ca、Al是地耳草药材中的特征无机元素。

2.10.2 药材样品中无机元素含量间的相关性分析 药材样品中无机元素含量间的相关性分析结果见表7(注:表中“*”为有显著相关性;“**”为有极显著相关

表6 旋转变换后的因子载荷矩阵

Tab 6 Factor loading matrix after rotation transformational

待测元素	主成分				
	1(K)	2(Mg)	3(P)	4(Cu)	5(Al)
Fe	0.774	-0.105	0.195	0.572	0.066
Mg	0.303	0.902	-0.258	-0.036	0.121
Ca	0.851	0.037	-0.081	0.049	0.179
Al	0.948	-0.128	0.123	0.148	-0.144
K	-0.445	-0.197	0.802	0.112	0.095
Zn	-0.016	-0.485	-0.316	0.386	0.589
Ni	0.896	0.000	-0.083	0.051	-0.227
Ba	0.785	-0.397	0.023	-0.175	-0.297
Mn	0.378	0.113	0.712	0.068	0.326
P	0.577	0.495	0.274	-0.359	0.356
Ti	0.924	0.045	0.239	0.120	-0.159
Sr	0.332	0.791	-0.043	-0.205	0.159
Cu	0.284	-0.583	-0.537	0.198	0.206
Cd	0.000	0.807	-0.372	0.196	-0.026
Cr	0.924	0.027	-0.126	0.119	0.043
Pb	0.645	-0.357	-0.069	-0.456	-0.050
Hg	-0.283	0.520	0.113	0.707	-0.291

性)。由表7可知,药材样品中18对元素极显著正相关($P<0.01$): Al-Ba、Al-Co、Al-Fe、Al-Ni、Al-Ti、Al-Cr、Ba-Ni、Ba-Ti、Ba-Cr、Co-Fe、Co-Ni、Co-Ti、Fe-Ti、Fe-Cr、Ni-Ti、Ni-Cr、Ti-Cr、Zn-Se;药材样品中12对元素显著正相关($P<0.05$): Al-Ca、Ba-Co、Ba-Pb、Ca-Co、Ca-Fe、Ca-Ni、Ca-P、Co-Cr、Fe-Na、Fe-Ni、Mn-P、Na-Ti。表明药材样品中上述30对元素的吸收积累有很好的协同作用。药材样品中2对元素极显著负相关($P<0.01$): Mg-Zn、Mg-Se;药材样品中2对元素显著负相关($P<0.05$): Pb-Hg、Hg-As。表明药材样品中上述4对元素的吸收没有协同作用。

表7 药材样品中无机元素含量间的相关性分析结果

Tab 7 Correlation results of the contents of inorganic elements of Samples

待测元素	Al	Ba	Ca	Co	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	P	Sr	Ti	Zn	Se	Pb	Hg	As	Cd	Cr
Al	1.000 0																				
Ba	0.79**	1.000 0																			
Ca	0.69*	0.490 0	1.000 0																		
Co	0.83**	0.68*	0.61*	1.000 0																	
Cu	0.290 0	0.300 0	0.020 0	-0.060 0	1.000 0																
Fe	0.85**	0.500 0	0.64*	0.74**	0.340 0	1.000 0															
K	-0.300 0	-0.240 0	-0.090 0	-0.140 0	-0.360 0	-0.100 0	1.000 0														
Mg	0.160 0	-0.090 0	-0.060 0	0.190 0	-0.450 0	0.010 0	-0.170 0	1.000 0													
Mn	0.390 0	0.100 0	0.520 0	0.410 0	-0.220 0	0.490 0	0.300 0	0.310 0	1.000 0												
Na	0.550 0	0.340 0	0.530 0	0.580 0	-0.020 0	0.65*	0.230 0	0.230 0	0.89**	1.000 0											
Ni	0.90**	0.79**	0.62*	0.75**	0.140 0	0.66*	-0.450 0	0.090 0	0.100 0	0.230 0	1.000 0										
P	0.450 0	0.320 0	0.63*	0.460 0	-0.550 0	0.260 0	0.280 0	0.480 0	0.67*	0.560 0	0.370 0	1.000 0									
Sr	0.120 0	-0.050 0	-0.180 0	-0.080 0	-0.300 0	0.070 0	-0.280 0	0.520 0	0.110 0	0.140 0	0.230 0	0.150 0	1.000 0								
Ti	0.93**	0.74**	0.550 0	0.85**	0.140 0	0.82**	-0.190 0	0.260 0	0.420 0	0.64*	0.84**	0.460 0	0.370 0	1.000 0							
Zn	-0.050 0	0.020 0	0.150 0	-0.230 0	0.500 0	0.200 0	-0.020 0	-0.91**	-0.160 0	-0.120 0	0.000 0	-0.480 0	-0.320 0	-0.160 0	1.000 0						
Se	-0.080 0	0.000 0	-0.040 0	-0.120 0	0.270 0	0.120 0	-0.030 0	-0.82**	-0.340 0	-0.270 0	0.100 0	-0.540 0	-0.090 0	-0.080 0	0.87**	1.000 0					
Pb	0.550 0	0.70*	0.420 0	0.500 0	0.380 0	0.280 0	-0.430 0	0.080 0	0.300 0	0.510 0	0.420 0	0.250 0	0.020 0	0.500 0	-0.090 0	-0.270 0	1.000 0				
Hg	-0.210 0	-0.450 0	-0.320 0	0.070 0	-0.350 0	0.130 0	0.140 0	0.310 0	0.040 0	0.010 0	-0.220 0	-0.190 0	0.160 0	-0.070 0	-0.170 0	0.040 0	-0.59*	1.000 0			
As	0.050 0	0.480 0	-0.090 0	0.120 0	0.490 0	-0.280 0	-0.440 0	-0.390 0	-0.530 0	-0.330 0	0.180 0	-0.380 0	-0.280 0	-0.060 0	0.180 0	0.190 0	0.550 0	-0.61*	1.000 0		
Cd	-0.090 0	-0.350 0	-0.310 0	-0.230 0	-0.180 0	-0.050 0	-0.470 0	0.570 0	-0.050 0	-0.260 0	0.000 0	-0.120 0	0.460 0	-0.090 0	-0.300 0	-0.220 0	-0.310 0	0.510 0	-0.390 0	1.000 0	
Cr	0.83**	0.78**	0.440 0	0.64*	0.310 0	0.73**	-0.450 0	-0.010 0	0.230 0	0.410 0	0.86**	0.180 0	0.380 0	0.85**	0.190 0	0.230 0	0.520 0	-0.160 0	0.140 0	0.050 0	1.000 0

不同产地和药用部位的蜂房中重金属含量比较

王中华*,马 瑛[#](天津中医药大学第一附属医院药剂部,天津 300193)

中图分类号 R282.5 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2017)15-2119-05
DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2017.15.29

摘要 目的:建立同时测定蜂房中5种重金属含量的方法,探讨不同产地和药用部位对其中重金属含量的影响。方法:采用原子分光光度法(氢化物还原法、冷蒸气法、石墨炉法、火焰法)测定药材中砷(As)、汞(Hg)、铅(Pb)、镉(Cd)、铜(Cu)的含量。比较不同产地和药用部位的药材中重金属含量的差异。结果:As、Hg、Pb、Cd、Cu检测质量浓度线性范围分别为0~40、0~0.9、0~80、0~8、0~800 ng/mL(r 分别为0.993 0、0.997 4、0.995 5、0.992 7、0.996 6);定量限分别为4.473、 2.35×10^{-3} 、8.380、2.128、54 ng/mL,检测限分别为1.342、 0.701×10^{-3} 、2.514、0.632、16 ng/mL;精密性、稳定性、重复性试验的RSD<5.0%;加样回收率分别为84.26%~102.25%(RSD=7.71%, $n=6$)、90.90%~115.31%(RSD=9.38%, $n=6$)、92.16%~105.70%(RSD=6.19%, $n=6$)、90.81%~113.99%(RSD=8.86%, $n=6$)、91.63%~102.79%(RSD=5.09%, $n=6$)。山东、河北产药材样品中重金属超标情况最为严重,其主要超标的重金属是Pb;蜂室药材样品中Pb含量高于其他药用部位。结论:该方法操作简便,精密性、稳定性、重复性好,可用于蜂房中5种重金属含量的同时测定。不同产地和药用部位蜂房中重金属含量有一定不同。
关键词 产地;药用部位;蜂房;重金属;含量;原子吸收分光光度法

Comparison of Different Producing Areas and Parts on the Contents of Heavy Metals in Vespaee Nidus
WANG Zhonghua, MA Ying (Dept. of Pharmacy, the First Affiliated Hospital of Tianjin University of TCM, Tianjin 300193, China)

ABSTRACT OBJECTIVE: To establish the method for simultaneous determination of 5 heavy metals in Vespaee Nidus, and to dis-

3 讨论

研究结果初步表明,该方法操作简便,精密性、稳定性、重复性好,可用于地耳草药材中21种无机元素含量的同时测定。地耳草药材中部分元素间存在一定的相关性(正相关或负相关)。不同产地地耳草药材中大多数无机元素的含量均有一定差异。

地耳草药材中含有丰富的无机元素,在所分析的数种人体必需微量元素中,以Fe、Cu、Zn、Mn等含量较高,试验结果与文献报道^[9-10]基本一致。这些元素在地耳草药效发挥过程中起协同促进作用;且在治病时还可起到补充微量元素的作用。

重金属As、Hg、Pb、Cd等是对人体有害的微量元素,当其在体内蓄积至一定量时可引起免疫系统障碍和多种功能损害。目前,我国仅制定了部分中药材和中药制剂中Pb、As、Hg的限量标准,本试验结果既可为地耳草药材的质量评价提供依据,也可为制定其中重金属限量标准提供参考。依据《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》(2001)对重金属的限量指标:Pb≤5.0 mg/kg, Cd≤0.3 mg/kg, Hg≤0.2 mg/kg, As≤2.0 mg/kg。综合上述标准可知,地耳草药材样品中Hg超标,其他重金属均符合标准。

参考文献

[1] 国家中医药管理局《中华本草》编委会.中华本草[M].上海:上海科学技术出版社,1999:2208.

[2] 肖培根.新编中药志:第3卷[M].北京:化学工业出版社,2002:90.

[3] 高玉红;杨艳红.地耳草的化学成分与药理活性[J].国外医药(植物药分册),2005,21(3):1406.

[4] 夏隆江,余晓红.田基黄抗痛风的实验研究[J].中国药房,2007,18(24):1858-1861.

[5] 席仲洪,虞金宝,吕武清,等.不同采收季节及部位田基黄药材中黄酮类成分的含量测定[J].中国药房,2009,20(21):1635-1637.

[6] 滕久理,欧辽毅,田江涛.高效液相色谱法同时测定田基黄药材中槲皮素、芦丁和异鼠李素的含量[J].中南药学,2010,8(1):41-44.

[7] 韩乐,宋健平,刘训红,等.地耳草黄酮类成分分析[J].中国药学杂志,2011,46(7):542-545.

[8] 吴拥军,刘洁,吴予明,等.中药巴戟天多糖的测定及其微量元素分析[J].光谱学与光谱分析,2005,25(12):2076-2078.

[9] 欧阳玉祝,魏燕,吴道宏,等.微波消化火焰原子吸收分光光度法测定田基黄中重金属[J].应用化工,2012,41(10):1820-1822.

[10] 王文雅,芮玉奎.田基黄中微量元素含量研究[J].安徽农业科学,2008,36(10):4135-4137.

* 副主任中药师,硕士。研究方向:临床药学和中药鉴定分析。
E-mail: dazhizhi@hotmail.com
[#] 通信作者:主任中药师,硕士生导师。研究方向:中药制剂与成分。电话:022-27432768

(收稿日期:2016-06-20 修回日期:2016-07-08)
(编辑:张 静)