

藏药木藤蓼中 20 种无机元素质量分数测定^①

芦永昌^{1,2,3}, 王晚翠^{1,2,3}, 李成思^{1,2,3}, 王志波¹, 林鹏程^{1,2,3}

1. 青海民族大学 药学院, 西宁 810007; 2. 青海省青藏高原植物化学重点实验室, 西宁 810007;

3. 青海省药物分析重点实验室, 西宁 810007

摘要: 通过测定木藤蓼药材中无机元素的种类和质量分数, 比较不同地区木藤蓼药材中无机元素的异同点. 采用微波消解法消解木藤蓼药材, 采用 ICP-OES 法测定铝(Al), 硼(B), 钡(Ba), 钙(Ca), 铁(Fe), 钾(K), 锂(Li), 镁(Mg), 锰(Mn), 钼(Mo), 钠(Na), 磷(P), 锶(Sr), 钛(Ti), 铜(Cu), 锌(Zn)等16种元素的质量分数; 采用原子荧光光谱法测定汞(Hg)和砷(As)两种元素的质量分数; 采用原子吸收光谱法测定铅(Pb)和镉(Cd)两种元素的质量分数; 采用聚类分析法分析不同地区木藤蓼中无机元素的差异性. 结果表明: 药材中20种元素质量分数最高的是K; Li和Mo两种元素在11批药材中均未检出; 第9,10批药材中不含B元素. Hg, As, Cu, Pb, Cd等5种重金属元素质量分数测定结果显示, 第7批药材Cu质量分数超标, 其他批次药材的重金属元素质量分数均符合国家标准. 不同批木藤蓼药材中无机元素的种类和质量分数存在差异性, 重金属元素的超标可提示用药的安全性.

关键词: 木藤蓼; 重金属; 质量分数测定

中图分类号: R284

文献标志码: A

文章编号: 1000-5471(2021)08-0060-06

木藤蓼(*Fallopia aubertii* L. Henry Holub)为蓼科(Polygonaceae)何首乌属植物, 藏语名为“勒哲”, 是常用的藏药材. 具有清热、祛风、祛湿、利尿、补血等功效, 可治疗肺病、感冒发烧、风湿性关节炎、贫血等病症^[1-2].

无机元素影响着用药安全, 是药材质量控制的指标之一. 据报道, 药材的有机成分和无机成分共同决定了药材的性味和功效, 无机元素已被发现是药材中具有活性的重要物质基础和关键组成部分^[3]. 现代医学研究表明, 无机元素具有生理功能多样性, 在骨骼发育、ATP的形成、血红蛋白合成、甲状腺功能正常、大脑发育等多个方面都体现了无机元素与人体健康的息息相关^[4-7]. 本研究对木藤蓼药材中20种无机元素质量分数进行了测定, 对正确认识木藤蓼药材中无机元素的质量分数范围具有参考价值, 为药材的质量控制和安全性评价提供科学的依据.

1 仪器、试剂与材料

1.1 仪器

ICP-OES 725 型等离子光谱仪, 美国 Agilent 公司; AA240Z 型石墨炉原子吸收光谱仪, 美国 Agilent 公司; AFS-8230 型原子荧光光度仪, 北京吉天仪器有限公司; MARS6 型微波消解仪, 美国 CEM 公司; VB20 型赶酸装置, 美国 Lab Tech 公司; QE-300 型粉碎机, 浙江屹立工贸有限公司.

1.2 试剂

浓硝酸、过氧化氢, AR, 天津市河东区红岩试剂厂提供; Al, Ba, Ca, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, P, Sr, Ti, Hg, As, Cd, Pb 等标准溶液(1 000 $\mu\text{g/mL}$)及 B, Fe, Cu, Zn 标准溶液(100 $\mu\text{g/mL}$), 均购于中国计量科学

^① 收稿日期: 2019-12-17

基金项目: 国家自然科学基金项目(81760783); 青海省自然科学基金项目(2019-ZJ-915).

作者简介: 芦永昌, 硕士, 教授, 主要从事藏药质量控制的研究.

研究所.

1.3 药材

见表 1.

表 1 药材信息表

批号	地点	经度/°	纬度/°	海拔/m	时间
S1	甘肃夏河县	103.11	34.32	2 425	2018 年 08 月
S2	青海贵德县	101.45	36.06	2 211	2018 年 10 月
S3	青海大通县	101.69	36.87	2 318	2018 年 10 月
S4	青海乐都县	102.35	36.47	2 002	2018 年 09 月
S5	青海湟源县	101.23	36.68	2 543	2018 年 10 月
S6	青海西宁市	101.72	36.55	2 223	2018 年 09 月
S7	青海湟中县	101.36	36.42	2 657	2018 年 09 月
S8	青海循化县	102.46	35.85	2 200	2018 年 09 月
S9	青海同仁县	102.03	35.51	2 475	2018 年 09 月
S10	青海共和县	100.69	36.33	2 750	2018 年 10 月
S11	青海门源县	102.12	37.25	2 576	2018 年 10 月

2 实验方法

2.1 供试品的制备

称取 11 批木藤蓼药材各 0.25 g,置于 11 个消解罐中,加 5 mL 浓 HNO₃,1 mL 30% H₂O₂,预消解过夜后进行微波消解,消解程序为时间 0 min,30 min,50 min,温度 25 ℃,180 ℃,180 ℃.将消解罐置于赶酸仪中,至剩余溶液体积不超过 0.5 mL,将其转移至 50 mL 容量瓶中,用超纯水洗涤消解罐,并转移至容量瓶中,加水定容至刻度,待测^[8].同法制备空白溶液,每份供试品平行 3 次.

2.2 标准曲线的制备

20 种元素系列浓度制备见表 2,标准曲线方程、相关系数及其检出限见表 3^[9-10].

表 2 20 种元素系列浓度的制备

序号	元素	浓 度						单位
1	Al	1	2	3	4	5		mg/L
2	B	1	2	3	4	5		mg/L
3	Ba	0.5	1	1.5	2	2.5		mg/L
4	Ca	5	10	20	50	80	100	mg/L
5	Fe	0.5	1	1.5	2	2.5		mg/L
6	K	10	20	50	80	100	200	mg/L
7	Li	1	2	3	4	5		mg/L
8	Mg	5	10	20	50	80	100	mg/L
9	Mn	0.5	1	1.5	2	2.5		mg/L
10	Mo	1	2	3	4	5		mg/L
11	Na	5	10	20	50	80	100	mg/L
12	P	10	20	30	40	50		mg/L
13	Sr	1.5	2	3	4	5		mg/L
14	Ti	1	2	3	4	—		mg/L
15	Cu	0.5	1	1.5	2	2.5		mg/L
16	Zn	0.5	1	1.5	2	2.5		mg/L
17	Hg	0.05	0.1	0.02	0.04	0.8	1	μg/L
18	As	0.5	1	2	4	8	10	μg/L
19	Pb	10	20	30	40	50		μg/L
20	Cd	1	2	3	4	5		μg/L

表 3 各元素回归方程、检出限及相关系数

序号	元素	回归方程	<i>r</i>	检出限/(mg·L ⁻¹)
1	Al	$y=2\,538.3\,x+62.5$	0.999 9	0.2
2	B	$y=1\,516.2\,x+235.5$	0.999 9	0.05
3	Ba	$y=210\,565.0\,x+3\,464.7$	0.999 9	0.03
4	Ca	$y=943.6\,x+237.1$	0.999 9	2
5	Fe	$y=824.2\,x+14.2$	0.999 9	0.3
6	K	$y=811.4\,x+568.6$	0.999 9	3
7	Li	$y=46\,032\,x+9\,352.6$	0.999 3	0.018
8	Mg	$y=18\,473\,x+56\,216$	0.998 9	2
9	Mn	$y=10\,445\,x+94.3$	0.999 9	0.03
10	Mo	$y=214.6\,x+65.5$	0.995 7	0.05
11	Na	$y=4\,021.6\,x+4\,285.7$	0.999 5	1
12	P	$y=59.7\,x+16.4$	0.999 9	0.3
13	Sr	$y=500\,979\,x+30\,839$	0.998 6	0.05
14	Ti	$y=7\,044.3\,x-74.2$	0.999 9	0.05
15	Zn	$y=1\,652\,x+13.5$	0.999 9	0.2
16	Cu	$y=4\,429.2\,x+93.3$	0.999 9	0.003
17	Hg	$y=1\,273.8\,x+6.5$	0.999 8	0.005
18	As	$y=331.2\,x+45.0$	0.999 8	0.010
19	Pb	$y=-0.035\,31\,x^2+0.000\,23\,x+0.001\,26$	1.000 0	0.005
20	Cd	$y=-0.105\,73\,x^2+0.013\,01\,x+0.038\,63$	1.000 0	0.003

2.3 ICP-OES 法测定 16 种元素

用 ICP-OES 法测定 Al 等 16 种无机元素的质量分数,平行测定 3 次,取平均值.元素的分析谱线见表 4^[11-12].

表 4 ICP-OES 法测定 16 种元素的分析谱线

元素	波长/nm	元素	波长/nm
Al	396.15	Mn	257.61
B	249.77	Mo	202.00
Ba	455.40	Na	589.59
Ca	317.93	P	213.62
Fe	238.20	Sr	407.77
K	766.49	Ti	336.12
Li	670.80	Cu	324.75
Mg	279.55	Zn	213.86

2.4 原子荧光光谱仪测定汞、砷

汞(Hg)、砷(As)元素用原子荧光光谱仪测定其质量分数,平行测定 3 次,取平均值.仪器条件的设定见表 5.

表 5 原子荧光光谱仪条件

元素	光电倍增管 负高压/V	灯电流 /mA	载气流量 /(mL·min ⁻¹)	屏蔽气流量 /(mL·min ⁻¹)	原子化器 高度/mm
Hg	270	60	400	800	8
As	270	30	400	800	8

2.5 原子吸收光谱仪测定铅、镉

铅(Pb)、镉(Cd)元素用原子吸收光谱仪测定其质量分数，平行测定 3 次，取平均值。仪器条件的设定见表 6。

表 6 原子吸收光谱仪条件

元素	灯电流/mA	狭缝/nm	分析谱线/nm
Pb	10.0	0.5	283.3
Cd	4.0	0.5	228.8

3 元素质量分数测定结果及分析

Al 等 15 种无机元素测定结果见表 7，Cu 等 5 种重金属元素质量分数的测定结果见表 8。

表 7 样品中 15 种无机元素质量分数测定结果 /(mg·kg⁻¹)

元素	样品序号										
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11
Al	355.48	414.34	321.71	294.43	222.07	173.76	183.01	561.10	54.15	104.54	138.03
B	52.47	45.91	44.71	40.38	41.15	44.51	44.69	48.89	—	—	3.17
Ba	11.23	8.95	8.98	7.37	10.04	12.14	9.36	12.39	8.15	2.95	18.26
Ca	13 745.24	3 696.98	7 894.16	4 932.46	11 257.80	8 712.74	7 842.98	16 026.24	11 652.74	12 783.80	14 031.38
Fe	405.62	760.08	600.57	363.48	564.97	1 139.22	1 328.22	1 112.98	15.74	26.42	88.40
K	32 755.80	19 780.88	19 884.20	14 025.76	18 384.58	15 988.02	21 092.40	15 145.22	17 376.00	8 441.38	24 184.00
Li	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Mg	6 639.76	1 799.26	1 512.08	1 760.95	1 715.10	1 303.20	2 006.62	1 311.48	958.02	1 050.44	1 669.72
Mn	17.61	13.90	14.09	12.84	25.36	15.254	10.79	22.50	25.87	29.71	30.68
Mo	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Na	1 745.30	1 314.70	2 005.66	1 230.00	917.65	1 075.84	1 517.19	1 683.40	840.39	711.70	853.00
P	4 153.18	2 902.36	3 050.46	1 904.96	2 660.82	3 013.00	3 074.66	2 148.92	1 986.26	2 637.70	3 469.04
Sr	95.55	52.05	121.51	54.99	125.72	88.48	114.80	156.55	124.00	124.05	89.89
Ti	5.91	8.05	5.13	2.06	4.38	3.57	4.56	2.18	1.40	1.35	1.26
Zn	57.26	40.26	33.15	61.55	36.72	55.85	52.02	42.36	62.77	41.23	86.50

注：—表示未检出。

表 8 样品中 5 种重金属元素质量分数测定结果 /(mg·kg⁻¹)

样品序号	Cu	Hg	As	Pb	Cd
S1	11.769 8	0.006 8	0.364 4	2.898 0	0.084 8
S2	15.529 2	0.009 2	0.266 0	3.190 0	0.097 2
S3	14.438 4	0.018 6	0.275 0	3.288 0	0.099 8
S4	19.889 4	0.011 4	0.191 0	3.108 0	0.104 0
S5	15.229 4	0.015 0	0.196 8	3.136 0	0.125 0
S6	14.296 6	0.011 4	0.801 4	3.076 0	0.087 6
S7	23.715 4	0.016 8	0.441 6	3.246 0	0.095 2
S8	17.042 6	0.014 2	0.425 8	3.892 0	0.156 0
S9	8.383 0	0.017 6	0.108 8	1.310 0	0.135 0
S10	7.774 0	0.015 2	—	0.868 0	0.135 6
S11	7.018 4	0.017 0	0.135 6	0.292 0	0.096 2
《中国药典》标准	20	0.2	2	5	0.3

注：—表示未检出。

结果显示, Al 元素质量分数最高的是 S8, 为 561.10 mg/kg, 最低的是 S9, 为 54.15 mg/kg; B 元素质量分数最高的是 S1, 为 52.47 mg/kg, 最低的是 S9, S10, 未检出; Ba 元素质量分数最高的是 S11, 为 18.26 mg/kg, 最低的是 S10, 为 2.95 mg/kg; Ca 元素质量分数最高的是 S8, 为 16 026.24 mg/kg, 最低的是 S2, 为 3 696.98 mg/kg; Fe 元素质量分数最高的是 S7, 为 1 328.22 mg/kg, 最低的是 S9, 为 15.74 mg/kg; K 元素质量分数最高的是 S1, 为 32 755.80 mg/kg, 最低的是 S10, 为 8 441.38 mg/kg; Li 元素在 11 批药材中均未检出; Mg 元素质量分数最高的是 S1, 为 6 639.76 mg/kg, 最低的是 S9, 为 958.02 mg/kg; Mn 元素质量分数最高的是 S11, 为 30.68 mg/kg, 最低的是 S7, 为 10.79 mg/kg; Mo 元素在 11 批药材中均未检出; Na 元素质量分数最高的是 S3, 为 2 005.66 mg/kg, 最低的是 S10, 为 711.70 mg/kg; P 元素质量分数最高的是 S1, 为 4 153.18 mg/kg, 最低的是 S4, 为 1 904.96 mg/kg; Sr 元素质量分数最高的是 S8, 为 156.55 mg/kg, 最低的是 S2, 为 52.05 mg/kg; Ti 元素质量分数最高的是 S2, 为 8.05 mg/kg, 最低的是 S11, 为 1.26 mg/kg; Zn 元素质量分数最高的是 S11, 为 86.50 mg/kg, 最低的是 S3, 为 33.15 mg/kg; Cu 元素质量分数最高的是 S7, 为 23.715 4 mg/kg, 最低的是 S11, 为 7.018 4 mg/kg; Hg 元素质量分数最高的是 S3, 为 0.018 6 mg/kg, 最低的是 S1, 为 0.006 8 mg/kg; As 元素质量分数最高的是 S6, 为 0.801 4 mg/kg, 最低的是 S10, 未检出; Pb 元素质量分数最高的是 S8, 为 3.892 0 mg/kg, 最低的是 S11, 为 0.292 0 mg/kg; Cd 元素质量分数最高的是 S8, 为 0.156 0 mg/kg, 最低的是 S1, 为 0.084 8 mg/kg.

根据结果可知, 11 批木藤蓼药材中 20 种元素质量分数最高的是 K; Li 和 Mo 两种元素在 11 批药材中均未检出; 第 9, 10 批药材中不含 B 元素; 第 7 批药材 Cu 元素的质量分数超出了《中国药典》标准, 其他批次药材的重金属元素质量分数均符合国家标准. 实验测定了 Al 等 15 种无机元素的质量分数, 为后续木藤蓼元素的研究提供了实验基础; 同时, 实验对 Cu 等 5 种重金属元素质量分数测定的结果为用药安全提供了参考依据.

4 讨 论

药材中 Al 等 20 种元素质量分数由高到低依次为 K, Ca, P, Mg, Na, Fe, Al, Sr, Zn, B, Mn, Cu, Ba, Ti, Pb, As, Cd, Hg, Li, Mo. 其中木藤蓼中镉、汞、铅、砷、铜等 5 种重金属元素除了 S7 号木藤蓼药材外, 其他批次药材的重金属元素质量分数均符合国家标准. 按照《中国药典》规定, 铜元素质量分数不得超过 20 mg/kg, S7 号木藤蓼药材的铜元素质量分数超出了国家标准, 可能是药材在运输或样品前处理时引入铜元素所致, 此外, 也可能是药材生长土壤中铜元素质量分数较高导致该元素超标. 总体而言, 本法检出限低, 快速、灵敏、准确, 可用于藏药材木藤蓼的质量控制, 所测结果表明 11 批木藤蓼药材的质量基本符合国家标准.

参考文献:

- [1] 李安仁. 中国植物志(第 25 卷第 1 分册): 蓼科分册 [M]. 北京: 科学出版社, 1998: 102.
- [2] 中国科学院西北高原生物研究所. 藏药志 [M]. 西宁: 青海人民出版社, 1991.
- [3] WANG S, BAO Y R, LI T J, et al. Mechanism of Fructus Aurantii Flavonoids Promoting Gastrointestinal Motility: From Organic and Inorganic Endogenous Substances Combination Point of View [J]. Pharmacognosy Magazine, 2017, 13(51): 372-377.
- [4] WANG J, RADICS G, WHELEHAN M, et al. Novel Iron-Whey Protein Microspheres Protect Gut Epithelial Cells from Iron-Related Oxidative Stress and Damage and Improve Iron Absorption in Fasting Adults [J]. Acta Haematologica, 2017, 138(4): 223-232.
- [5] KOOHAKAN P, IKEDA H, JAENAKSORN T, et al. Effects of Inorganic Elements on the In-Vitro Growth of Pythium Aphanidermatum (Edson) Fitzp [J]. Microbes and Environments, 2002, 17(2): 91-97.
- [6] 刘艳明, 农光民, 罗建明. 小儿甲状腺功能亢进症与无机元素的关系研究 [J]. 广西医学, 2009, 31(1): 35-37.
- [7] TERKER A S, ZHANG C, MCCORMICK J A, et al. Potassium Modulates Electrolyte Balance and Blood Pressure through Effects on Distal Cell Voltage and Chloride [J]. Cell Metabolism, 2015, 21(1): 39-50.

- [8] 高智席,吴艳红,赵华俊,等. 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定沼液中重金属元素[J]. 西南大学学报(自然科学版), 2013, 35(1): 104-108.
- [9] 李宝霞,董双涛,马 郑. 不同产地黄芩花中的 5 种有害元素测定及其无机元素的主成分分析和聚类分析[J]. 中国新药杂志, 2019, 28(20): 2548-2552.
- [10] 欧金梅,王 瑞,程庆兵,等. ICP-MS 法测定不同产地乌梅无机元素含量[J]. 中草药, 2020, 51(2): 482-489.
- [11] 李 波,杨正明,王静霞,等. 民族药白花丹叶中的元素含量及季节动态变化研究[J]. 西南大学学报(自然科学版), 2014, 36(10): 193-199.
- [12] 周伟明,王如意,陈柳生,等. ICP-OES 法测定马缨丹不同部位中 22 种无机元素的含量[J]. 中药材, 2014, 37(10): 1753-1757.

Determination of 20 Kinds of Inorganic Elements of *Fallopia Aubertii* L. Henry Holub

LU Yong-chang^{1,2,3}, WANG Wan-cui^{1,2,3},
LI Cheng-si^{1,2,3}, WANG Zhi-bo¹, LIN Peng-cheng^{1,2,3}

1. College of Pharmacy, Qinghai Nationalities University, Xining 810007, China;

2. Key Laboratory of Plant Resources Chemical Research of Qinghai-Tibet Plateau in Qinghai Province, Xining 810007, China;

3. Key Laboratory of Pharmaceutical Analysis in Qinghai Province, Xining 810007, China

Abstract: By measured the types and contents of inorganic elements in medicinal herbs of *Fallopia aubertii* L. Henry Holub. and analyzed the similarities and differences of inorganic elements of *Fallopia aubertii* L. Henry Holub from different regions. The microwave digestion method was used to digest *Fallopia aubertii* L. Henry Holub, and the ICP-OES method was used to determine the content of 16 elements, such as Al, B, Ba, Ca, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, P, Sr, Ti, Cu, Zn, etc.; Atomic fluorescence spectrometry was used to determine the content of two elements, such as Hg, As; Atomic absorption spectrometry was used to determine the content of two elements, such as Pb, Cd; Cluster analysis was used to analyze the differences in inorganic elements in *Fallopia aubertii* L. Henry Holub. The highest content of 20 elements in medicinal materials is K; none of them were detected in 11 batches of 2 kinds of medicines, such as Li and Mo; B elements were not included in the 9th and 10th batches of medicines; Hg, As, Cu, Pb, and Cd contents measurement results showed that only the content of Cu in the seventh batch of medicinal materials exceeded the standard, and the content of heavy metal elements in other batches of medicinal materials met the national standards. There were differences in the types and contents of inorganic elements of *Fallopia aubertii* L. Henry Holub, and the “exceeding standard” of heavy metal elements indicated the safety of medication.

Key words: *Fallopia aubertii* L. Henry Holub; heavy metals; content determination

责任编辑 周仁惠