

ICP-MS 半定量分析箭叶淫羊藿中重金属元素种类

吴文辉^{1,2}, 冯健², 潘新¹, 胡昌江^{1*}

(1. 成都中医药大学, 成都 610075; 2. 四川新绿色药业科技发展股份有限公司, 成都 611930)

[摘要] 目的:测定箭叶淫羊藿中重金属元素的种类和半定量(SQ)含量。方法:采用 ICP-MS 半定量全质量轴扫描对箭叶淫羊藿供试品溶液进行 m/z 5~260 全部质量数采集。结果:箭叶淫羊藿含锰(Mn),铁(Fe),钴(Co),镍(Ni),铜(Cu),锌(Zn),镓(Ga),锗(Ge),砷(As),硒(Se),铷(Rb),锶(Sr),钇(Y),锆(Zr),铌(Nb),钼(Mo),镉(Cd),锡(Sn),锑(Sb),铯(Cs),钡(Ba),镧(La),铈(Ce),钕(Nd),钷(Pr),钍(Th),钐(Sm),钽(Ta),汞(Hg),铅(Pb),铋(Bi)等31种重金属,质量浓度范围 $1.3 \times 10^{-2} \sim 93.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,其中(Fe)和(Mn)的含量分别为 $93.5, 76.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,为含量最高的两种重金属原素。结论:本实验测定了箭叶淫羊藿中重金属种类及半定量(SQ)含量,为箭叶淫羊藿中重金属元素的全定量测定以及《中国药典》2010年版收录的其余3个基源的淫羊藿半定量测定提供参考。

[关键词] 箭叶淫羊藿; 电感耦合等离子体质谱; 半定量; 重金属

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2015)08-0056-05

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2015080056

Heavy Metal Elements in Epimedium Sagittatum Species in Semi Quantitative Analysis of ICP-MS

WU Wen-hui^{1,2}, FENG Jian², PAN Xin¹, HU Chang-jiang^{1*} (1. Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, Chengdu 610075, China; 2. Neo-Green Pharmaceutical Co. Ltd., Chengdu 611930, China)

[Abstract] **Objective:** Determination of heavy metal elements in the species of Epimedium sagittatum and semi quantitative (SQ) content. **Method:** Using semiquantitative ICP-MS full quality axis scanning of Epimedium sagittatum solution in whole mass acquisition between m/z 5-260. **Result:** Epimedium sagittatum containing Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, Sn, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Nd, Pr, Th, Sm, Ta, Hg, Pb, Bi about 31 kinds of heavy metal concentration in the range of $1.3 \times 10^{-2} \sim 93.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, wherein the iron (Fe) and manganese (Mn) contents were $93.5, 76.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, two kinds of heavy metal elements content in the highest. **Conclusion:** And semi quantitative heavy metal species of Epimedium sagittatum were determined in this experiment (SQ) content, semi quantitative heavy metal Yuan Suyuan Epimedium sagittatum full quantitative determination and Chinese Pharmacopoeia 2010 edition contains three other sources of Epimedium determination of reference.

[Key words] Epimedium; ICP-MS; semi quantitative; heavy metal

箭叶淫羊藿是我国传统补肾壮阳的中药材之一^[1]。作为淫羊藿属植物中分布最广的一种,其开发潜力一直受到国内外学者的高度重视,成为现代医学研究的热点^[2]。目前,箭叶淫羊藿的研究主要以有机成分分析和药理作用为主,少见有对其重金属元素进行分析^[3]。重金属是指密度在4或5以上的金属,即元素周期表中原子序数在24以上的金

属,约有45种,如铜、铅、锌、铁、锰等。尽管锰、铜、锌等重金属是生命活动所需要的微量元素,但是大部分重金属如汞、铅、镉等并非生命活动所必须,而且所有重金属超过一定浓度都对人体有毒^[4-6]。故本实验以 ICP-MS 全质量轴扫描分析箭叶淫羊藿中所有元素的种类,为箭叶淫羊藿中重金属元素的全定量测定以及《中国药典》2010年版收录的其余3

[收稿日期] 20140526(008)

[基金项目] 国家中医药管理局行业专项(20110700717)

[第一作者] 吴文辉,在读博士,从事中药炮制与临床研究, Tel:13882253676, E-mail:379063157@qq.com

[通讯作者] * 胡昌江,教授,从事中药炮制与临床研究, Tel:13980980796, E-mail:hhecjj@hotmail.com

个基源的淫羊藿半定量测定提供参考。

1 仪器与试剂

7700X 型电感耦合等离子质谱仪 (ICP-MS), 7201A.01.02 化学工作站 (美国 Agilent); BP-211D 型电子天平 (德国 Satorius), BJA-500 型高速多功能粉碎机 (浙江爱雪厨房设备有限公司), MSD-8G 型微波消解仪 (上海新仪微波化学科技有限公司), Mill-Q 型超纯水机 (美国 Millipore)。

27 元素混合标准物质溶液 [8500-6940, 含银 (Ag), 铝 (Al), 砷 (As), 钡 (Ba), 铍 (Be), 钙 (Ca), 镉 (Cd), 钴 (Co), 铬 (Cr), 铯 (Cs), 铜 (Cu), 铁 (Fe), 镓 (Ga), 钾 (K), 锂 (Li), 镁 (Mg), 锰 (Mn), 钠 (Na), 镍 (Ni), 铅 (Pb), 铷 (Rb), 硒 (Se), 锶 (Sr), 钛 (Ti), 铀 (U), 钒 (V), 锌 (Zn) 各 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, Agilent]; 标准调谐液 (5185-5959, 含铯 (Ce), 钴 (Co), 锂 (Li), 镁 (Mg), 钛 (Ti), 钇 (Y) 各 $1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, Agilent); 箭叶淫羊藿药材购自成都荷花池中药材市场, 经成都中医药大学药学院胡昌江教授鉴定为小檗科植物箭叶淫羊藿 *Epimedium sagittatum* 的干燥叶。硝酸 (优级纯, 成都市科龙化工试剂厂), 水为去离子水。

2 方法与结果

2.1 仪器参数优化 按照仪器操作要求进行仪器调谐, 优化工作参数为: 射频功率 1.55 kW , 采样深度 10 mm , 等离子气流量 $15.0 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 载气流速 $0.86 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 雾化室温度 $2 \text{ }^\circ\text{C}$, 氦碰撞模式 He, 气流量 $4.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 测量点数/峰 6, 数据采样模式跳峰采集, 重复采集 3 次^[7-9]。

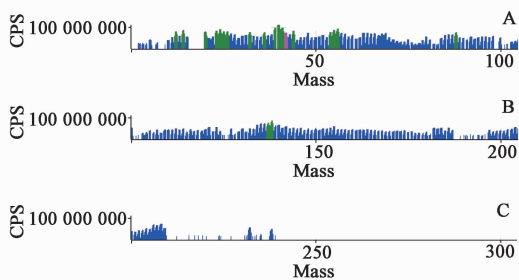
2.2 溶液制备 将淫羊藿叶于 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 2 h, 粉碎成粗粉。取约 0.5 g , 精密称定, 置微波消解罐中, 加硝酸 10 mL 进行消解。采用程序升温 ($0 \sim 10 \text{ min}$, 室温 $\sim 120 \text{ }^\circ\text{C}$, $10 \sim 15 \text{ min}$, $120 \sim 150 \text{ }^\circ\text{C}$, $15 \sim 20 \text{ min}$, $150 \sim 180 \text{ }^\circ\text{C}$)。消解完全后, 取出消解罐, 冷却至室温, 溶液应澄清透明无沉淀。将消解液转入 60 mL PET 医用透明塑料瓶, 用质量法加水至 50 g 左右, 摇匀, 得供试品溶液。同法同时制备供试品空白溶液^[1,10-11]。

取 27 种元素混合标准液 ($10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 用 10% 硝酸, 采用质量法稀释 250 倍, 得混合标准液 ($39.9 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)。

2.3 样品测定 将最新元素测定响应值替代原始出厂元素响应值, 以更新响应因子曲线, 更新后的响应因子曲线与初始曲线基本重合, 可用于样品的半定量 (SQ) 含量计算。

采用半定量全质量轴扫描 (SQ) 对标准液

(SQStd)、供试品空白对照溶液 (SQBlk)、供试品溶液 (Sample) 依次进行 m/z 5 ~ 260 全部质量数采集。结果见图 1。



A. m/z 5 ~ 100; B. m/z 101 ~ 200; C. m/z 201 ~ 260

图 1 箭叶淫羊藿中 m/z 5 ~ 260 重金属元素质量数采集

Fig. 1 Epimedium in m/z 5-260 heavy metals mass gathering results

2.4 测定结果 以 Agilent 7201A.01.02 化学工作站对待测元素脉冲信号强度 (CPS) 进行计数并计算重金属元素浓度。结果见表 1。

表 1 数据表明, 半定量 (SQ) 扫描得出箭叶淫羊藿含有约 50 种无机元素, 其中重金属原素约 31 种, 包括 Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, Sn, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Nd, Pr, Th, Sm, Ta, Hg, Pb, Bi。质量浓度范围 $1.3 \times 10^{-2} \sim 93.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。非金属原素约 19 种, 包括 Li, Be, B, C, N, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Br, I。

3 讨论

重金属不能被生物降解, 相反却能在食物链的生物放大作用下, 成千百倍地富集, 最后进入人体, 和蛋白质及酶等发生强烈的相互作用, 使它们失去活性, 也可能在人体的某些器官中累积, 造成慢性中毒。《中国药典》2010 年版一部仅对丹参、甘草、金银花、黄芪、白芍、西洋参 6 个品种规定了原子吸收分光光度法或电感耦合等离子体质谱法进行铅 (Pb)、镉 (Cd)、砷 (As)、汞 (Hg)、铜 (Cu) 重金属测定, 其标准为“铅不得过百万分之五; 镉不得过千万分之三; 砷不得过百万分之二; 汞不得过千万分之二; 铜不得过百万分之二十”^[1]。考虑到不同植物富集重金属原素会有差别, 箭叶淫羊藿作为《中国药典》收载品种, 其含有包括 Pb, Cd, As, Hg, Cu 在内的约 31 种重金属原素, 虽然按照《中国药典》标准其 5 种原素均合格, 但 Fe 和 Mn 的含量分别为 $93.5, 76.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 为含量最高的两种重金属原素。铁过量时会损伤细胞的基本成分, 如脂肪酸、蛋白质、核酸等; 导致其他微量元素失衡, 特别是钙、镁

表 1 箭叶淫羊藿半定量测定

Table 1 Epimedium semi-quantitative measurement results

元素	相对原子质量	SQStd-CPS /计数·秒 ⁻¹	SQBlk-CPS /计数·秒 ⁻¹	Sampl-CPS /计数·秒 ⁻¹	SQStd 质量浓度 /mg·L ⁻¹	SQBlk 质量浓度 /mg·L ⁻¹	Sample 质量分数 /mg·kg ⁻¹
Li	7	4 286.2	285.7	142.9	4.0 × 10 ⁻²	3.0 × 10 ⁻³	0.1
Be	9	8 573.5	-	-	4.0 × 10 ⁻²	-	2.3 × 10 ⁻²
B	11	714.3	1 142.9	1.6 × 10 ⁴	4.0 × 10 ⁻³	7.0 × 10 ⁻³	9.5
C	12	2.7 × 10 ⁵	2.8 × 10 ⁵	3.0 × 10 ⁶	38.0	39.5	4.1 × 10 ⁴
N	14	1.1 × 10 ⁶	1.2 × 10 ⁷	8.8 × 10 ⁶	1 154.4	1.2 × 10 ⁴	9.3 × 10 ⁵
Na	23	4.8 × 10 ⁶	3.6 × 10 ⁶	5.6 × 10 ⁶	4.0 × 10 ⁻²	3.1 × 10 ⁻²	4.7
Mg	24	9.3 × 10 ⁴	3.9 × 10 ⁴	1.9 × 10 ⁷	3.5 × 10 ⁻²	1.5 × 10 ⁻²	714.5
Al	27	3.4 × 10 ⁴	1.2 × 10 ⁴	4.5 × 10 ⁵	4.0 × 10 ⁻²	1.4 × 10 ⁻²	53.2
Si	28	4.7 × 10 ⁴	4.8 × 10 ⁴	1.8 × 10 ⁵	0.2	0.2	87.7
P	31	571.4	1 258.7	1.2 × 10 ⁵	1.5 × 10 ⁻²	3.4 × 10 ⁻²	337.1
S	34	4 143.3	4 857.8	2.2 × 10 ⁴	0.8	0.9	423.9
Cl	35	1.2 × 10 ⁴	4 143.3	1.9 × 10 ⁴	1.1	0.4	186.2
K	39	1.3 × 10 ⁵	1.1 × 10 ⁵	6.9 × 10 ⁷	4.0 × 10 ⁻²	3.3 × 10 ⁻²	2 119.7
Ca	43	2 714.5	1 142.9	2.6 × 10 ⁵	4.0 × 10 ⁻²	1.7 × 10 ⁻²	386.9
Sc	45	428.6	-	1 857.2	-	-	-
Ti	47	142.9	571.4	1.6 × 10 ⁴	-	-	3.6
V	51	8.4 × 10 ⁵	1 714.3	3.6 × 10 ⁴	4.0 × 10 ⁻²	-	0.2
Cr	52	1.2 × 10 ⁶	1.2 × 10 ⁴	1.3 × 10 ⁵	4.0 × 10 ⁻²	-	0.4
Mn	55	6.5 × 10 ⁵	1.5 × 10 ⁴	1.2 × 10 ⁷	4.0 × 10 ⁻²	-	76.6
Fe	56	1.0 × 10 ⁶	5.5 × 10 ⁵	2.5 × 10 ⁷	4.0 × 10 ⁻²	2.0 × 10 ⁻²	93.5
Co	59	2.0 × 10 ⁶	1 571.5	3.5 × 10 ⁴	4.0 × 10 ⁻²	-	7.1 × 10 ⁻²
Ni	60	6.0 × 10 ⁵	4.4 × 10 ⁵	8.8 × 10 ⁴	4.0 × 10 ⁻²	2.9 × 10 ⁻²	0.6
Cu	63	1.7 × 10 ⁶	1.8 × 10 ⁷	8.4 × 10 ⁵	4.0 × 10 ⁻²	0.4	1.9
Zn	66	2.6 × 10 ⁵	3.5 × 10 ⁴	5.8 × 10 ⁵	4.0 × 10 ⁻²	-	8.9
Ga	69	5.4 × 10 ⁵	4 857.8	5.6 × 10 ⁵	4.0 × 10 ⁻²	-	4.2
Ge	72	142.9	-	714.3	-	-	2.1 × 10 ⁻²
As	75	1.3 × 10 ⁵	285.7	1 000.0	4.0 × 10 ⁻²	-	2.9 × 10 ⁻²
Se	78	1.2 × 10 ⁴	-	142.9	4.0 × 10 ⁻²	-	4.6 × 10 ⁻²
Br	79	1 000.0	285.7	1 285.8	-	-	0.3
Rb	85	5.0 × 10 ⁵	857.2	1.2 × 10 ⁵	4.0 × 10 ⁻²	-	1.0
Sr	88	6.8 × 10 ⁵	1.6 × 10 ⁴	1.5 × 10 ⁶	4.0 × 10 ⁻²	-	9.0
Y	89	-	571.4	1.8 × 10 ⁴	-	-	0.5
Zr	90	-	3 714.7	1.0 × 10 ⁴	-	-	5.1 × 10 ⁻²
Nb	93	-	-	5 286.5	-	-	1.3 × 10 ⁻²
Mo	95	285.7	1 857.2	3.5 × 10 ⁴	-	-	0.4
Ru	101	-	-	-	-	-	-
Rh	103	-	-	714.3	-	-	-
Pd	105	1 571.5	-	1 000.0	-	-	-

续表 1

元素	相对原子质量	SQStd-CPS /计数·秒 ⁻¹	SQBlk-CPS /计数·秒 ⁻¹	Sampl-CPS /计数·秒 ⁻¹	SQStd 质量浓度 /mg·L ⁻¹	SQBlk 质量浓度 /mg·L ⁻¹	Sample 质量分数 /mg·kg ⁻¹
Ag	107	3.1 × 10 ⁶	6 143.9	5 858.2	-	-	-
Cd	111	3.9 × 10 ⁵	714.3	4 143.3	-	-	4.2 × 10 ⁻²
In	115	428.6	1 142.9	1 428.6	-	-	-
Sn	118	-	1 571.5	4 143.4	-	-	2.9 × 10 ⁻²
Sb	121	4.6 × 10 ⁴	7.0 × 10 ⁴	4.4 × 10 ⁴	-	-	0.4
Te	125	-	-	-	-	-	-
I	127	1 285.8	4 286.3	1.2 × 10 ⁴	-	-	0.2
Cs	133	1.6 × 10 ⁶	1 714.4	7 144.4	4.0 × 10 ⁻²	-	1.7 × 10 ⁻²
Ba	137	3.0 × 10 ⁵	7 573.2	1.4 × 10 ⁶	4.0 × 10 ⁻²	-	18.9
La	139	-	1 000.0	1.2 × 10 ⁴	-	-	0.2
Ce	140	428.6	4 000.5	1.9 × 10 ⁵	-	-	0.2
Pr	141	-	285.7	2.3 × 10 ⁴	-	-	1.9 × 10 ⁻²
Nd	146	-	142.9	1.8 × 10 ⁴	-	-	7.3 × 10 ⁻²
Sm	147	-	-	3 714.7	-	-	1.6 × 10 ⁻²
Eu	153	1 571.5	-	6 858.6	-	-	-
Gd	157	142.9	857.2	5 715.3	-	-	-
Tb	159	-	142.9	3 571.8	-	-	-
Dy	163	-	285.7	3 571.8	-	-	-
Ho	165	-	-	3 000.3	-	-	-
Er	166	-	285.7	3 286.1	-	-	-
Tm	169	-	-	1 142.9	-	-	-
Yb	172	-	-	714.3	-	-	-
Lu	175	-	-	428.6	-	-	-
Hf	178	-	-	428.6	-	-	-
Ta	181	-	-	0	-	-	2.1 × 10 ⁻²
W	182	571.4	1 285.8	1.5 × 10 ⁴	-	-	-
Re	185	-	-	2 571.6	-	-	-
Os	189	-	-	-	-	-	-
Ir	193	-	-	-	-	-	-
Pt	195	-	285.7	-	-	-	-
Au	197	-	2 143.0	3 000.3	-	-	-
Hg	202	142.9	428.6	1 714.4	-	-	1.4 × 10 ⁻²
Ti	205	6.6 × 10 ⁶	2 000.1	9 717.4	4.0 × 10 ⁻²	-	-
Pb	208	8.6 × 10 ⁶	1.7 × 10 ⁵	6 161.3	6.8 × 10 ⁻²	-	1.1
Bi	209	3 428.9	3.4 × 10 ⁴	3.0 × 10 ⁴	-	-	1.6 × 10 ⁻²
Th	232	-	285.7	3.9 × 10 ⁴	-	-	2.8 × 10 ⁻²
U	238	8.5 × 10 ⁶	4 000.5	8 002.1	4.0 × 10 ⁻²	-	-

的需求量;锰超量时会使人甲状腺机能亢进。因此,此标准是否适用于淫羊藿还有待于考察。本实验对

箭叶淫羊藿中所有无机元素进行了种类测定和半定量(SQ)含量测定,目的是为箭叶淫羊藿中重金属元

素的全定量测定以及《中国药典》2010年版刊载的其余3个基源的淫羊藿半定量测定提供参考,进一步为制定淫羊藿重金属元素标准提供参考,更好,更全面的控制中药质量。

[参考文献]

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部[S]. 北京: 中国医药科技出版社, 2010: 70, 96, 122, 205, 283, 306-308, 附录 49-50, 附录 67-69.

[2] 张华峰, 王瑛, 黄宏文, 等. 黄酮类化合物生物合成途径的进化及其在淫羊藿中的研究展望[J]. 中草药, 2006, 37(11): 1745-1751.

[3] 罗莉, 李燕, 杨瑞武, 等. 四川不同产地淫羊藿中无机元素的分析测定[J]. 药物分析杂志, 2011, 31(6): 1045-1049.

[4] 时圣刚. 重金属对环境与人体健康影响浅议[J]. 安徽农业科学, 2013, 41(14): 6425-6426.

[5] 赵多勇, 王成, 杨莲, 等. “环境-植物-人体”体系中重

金属来源及迁移途径[J]. 农业工程, 2013, 3(3): 55-58.

[6] 常学秀, 文传浩, 王焕校. 重金属污染与人体健康[J]. 云南环境科学, 2000, 19(1): 59-61.

[7] 李春盈, 张玉英. ICP-MS 法测定板蓝根颗粒中重金属及有害元素的含量并分析其来源[J]. 华西药理学杂志, 2012, 27(2): 187-189.

[8] 陈佳, 乔菲, 金红宇, 等. ICP-MS 法测定马钱子中重金属及有害元素含量的不确定度评定[J]. 药物分析杂志, 2013, 33(12): 2176-2182.

[9] 陈在敏, 邹义栩, 王传之. ICP-MS 法测定莲子中重金属元素含量[J]. 海峡药学, 2013, 9(25): 83-84.

[10] 隆颖, 陈浩桢, 栗建明, 等. ICP-MS 法测定三丫苦药材中5种重金属的残留量[J]. 中药材, 2013, 7(36): 1068.

[11] 李丽敏, 王柯, 季申. 电感耦合等离子质谱法测定肾康注射液中重金属及有害元素[J]. 药物分析杂志, 2012, 32(2): 277-281.

[责任编辑 顾雪竹]

《中国中药杂志》2015年征订启事

《中国中药杂志》创刊于1955年7月,是由中国科协主管,中国药学会主办,中国中医科学院中药研究所承办的综合性中医药学术期刊,在国际国内医药学领域内具有广泛影响。位居中国中文核心期刊、中国科技核心期刊“双核心”首位。曾荣获第三届国家期刊奖百种重点期刊、国家新闻出版广电总局“中国百强报刊”,以及历届国家中医药管理局全国优秀中医药期刊评比一等奖、百种中国杰出学术期刊、中国精品科技期刊等奖项。在国际上被 Medline, Scopus 等国外十余家著名数据库收录。全面反映我国中药与天然药物学科领域最新进展与研究动态。主要报道该领域新成果、新技术、新方法与新思路,内容包括栽培、资源与鉴定、炮制、药剂、化学、药理、临床等专业。设有专论、综述、研究论文、研究报告、临床、民族药、学术探讨、药事管理等栏目。主要读者对象为各级管理部门、科研院所、大专院校、工厂企业以及医院等从事中医药科研、管理、生产、医院制剂及临床等方面的人员。

2015年本刊每期定价为50元,208页,全年定价1200元。国内刊号11-2272/R,国际刊号1101-5302。欢迎广大读者到本编辑部或当地邮局订阅,邮发代号2-45。本刊地址:北京东直门内南小街16号;邮政编码100700;电子信箱 cjcmm2006@188.com;联系方式详见中国中药杂志网站 www. cjcmm. com. cn