

# 微波消解-ICP-AES法对不同产地牛蒡子无机元素分析与评价

刘启迪<sup>1,2,3</sup>, 秦昆明<sup>1,2,3</sup>, 沈保家<sup>1</sup>, 蔡皓<sup>1,3</sup>, 蔡宝昌<sup>1,2,3\*</sup>

- (1. 南京中医药大学国家教育部中药炮制规范化及标准化工程研究中心, 南京 210023;
2. 南京海昌中药集团有限公司, 南京 210061;
3. 国家中医药管理局中药炮制标准重点实验室, 南京 210023)

**[摘要]** **目的:**测定20批不同产地牛蒡子无机元素的含量。**方法:**采用微波消解法处理样品,电感耦合等离子发射光谱(ICP-AES)同时测定26种元素含量,采用主成分分析法对不同产地牛蒡子无机元素的含量进行分析和综合评价。**结果:**不同产地牛蒡子含有12~14种无机元素,其中K, Al, Fe, S, Zn, Cu 6种元素含量较丰富;主成分分析选择4个因子,并对不同产地牛蒡子进行综合评价,其综合评价函数为 $F = 0.29874F_1 + 0.25756F_2 + 0.14449F_3 + 0.13519F_4$ ,结果发现浙江、河北和吉林3个产地的牛蒡子样品的综合排序为1~3位,表明从无机元素考虑这3个产地牛蒡子样品品质较好。**结论:**该方法快速、简便,数据准确可靠,可为不同产地牛蒡子的质量分析和综合开发利用提供参考。

**[关键词]** 牛蒡子; 无机元素; 主成分分析

**[中图分类号]** R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2014)08-0051-04

**[doi]** 10.13422/j.cnki.syfx.2014080051

## Evaluation and Analysis of Inorganic Elements in Different Origins of Fructus Arctii by Microwave Digestion-ICP-AES

LIU Qi-di<sup>1,2,3</sup>, QIN Kun-ming<sup>1,2,3</sup>, SHEN Bao-jia<sup>1</sup>, CAI Hao<sup>1,3</sup>, CAI Bao-chang<sup>1,2,3\*</sup>

- (1. Engineering Center of State Ministry of Education for Chinese Medicine Processing, Nanjing University of Chinese Medicine, Nanjing 210023, China;
- 2 Nanjing Haichang Chinese Medicine Group Co Ltd, Nanjing 210061, China;
3. Key Laboratory of State Administration of Traditional Chinese Medicine for Standardization of Chinese Medicine Processing, Nanjing 210023, China)

**[Abstract]** **Objective:** To determine the inorganic elements of 20 batches of Fructus Arctii by microwave digestion-ICP-AES. **Method:** Samples were digested by nitric acid and hydrogen peroxide. The content of 26 elements in Fructus Arctii was determined by ICP-AES, a blank experiment was made at the same time. Principal component analysis (PCA) was used to evaluate the quality of different batches of Fructus Arctii. **Result:** Fructus Arctii contained more than 12 inorganic elements and the content of six elements, including K, Al, Fe, S, Zn, Cu was higher. PCA with four factors ( $F_1, F_2, F_3, F_4$ ) selected could be used to evaluate the quality of Fructus Arctii. The function was following  $F = 0.29874F_1 + 0.25756F_2 + 0.14449F_3 + 0.13519F_4$ . The samples from Zhejiang, Hebei and Jilin provinces were the top three which indicated the quality in those regions were better based on inorganic elements. **Conclusion:** This method is fast, simple and accurate. All the results can provide a

**[收稿日期]** 20130829(003)

**[基金项目]** 国家科技部火炬计划项目(2010GH020663);江苏高校优势学科建设工程项目(yssk-2010);南京中医药大学中药学一级科开放课题项目(2011ZYX2-016);江苏省自然科学基金项目(BK2011135);江苏省普通高校研究生科研创新计划项目(CXZZ13\_0626)

**[第一作者]** 刘启迪, 硕士, 从事中药学研究, Tel:025-68193567, E-mail:liuqidi2007@sina.com

**[通讯作者]** \* 蔡宝昌, 教授, 博士生导师, 从事中药炮制研究, Tel:025-68193567, E-mail:bccai@126.com

scientific basis for the quality analysis and comprehensive utilization of Fructus Arctii.

[Key words] Fructus Arctii; inorganic elements; principal component analysis

牛蒡子为菊科二年生草本植物牛蒡属牛蒡的干燥成熟果实,又名大力子、鼠粘子、恶实等<sup>[1]</sup>,性寒,味辛、苦,归肺、胃经,具有疏散风热、解毒透疹、利咽消肿等功效,主要用于治疗外感风热、咽喉肿痛、发热咳嗽等。现代药理学研究证明,牛蒡子具有抗肿瘤<sup>[2]</sup>、抗糖尿病<sup>[3]</sup>、抗炎<sup>[4]</sup>等作用,临床应用广泛。

无机元素作为生物体内的主要载体,参与生物体内酶、维生素、激素、核酸等的代谢合成,在维持机体正常的能量转换和新陈代谢等方面发挥极其重要的作用<sup>[5-6]</sup>。中药的药理活性表现为多种组分的协同效应,不仅与所含的有机成分有关,还与无机元素密切相关<sup>[7-8]</sup>。研究中药中无机元素对揭示中药的功效,药理活性及治病机制具有重要意义<sup>[9-10]</sup>。关于牛蒡子无机元素的分析已有报道<sup>[11]</sup>,但分析样品的数量及元素的种类较少,也未对不同产地牛蒡子样品进行综合比较和分析。因此,本文采用 ICP-AES 法对 20 批牛蒡子,26 种元素进行比较分析。

### 1 材料与方法

**1.1 仪器** WX-4000 型微波消解系统(上海屹尧微波化学技术有限公司),ISO9001 型电子天平(赛多利斯科学仪器有限公司),iCAP-6300 型电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 Thermo Fisher Scientific)。

**1.2 试药及试剂** 元素标准溶液 Hg, K, S 质量浓度为 1 000 mg·L<sup>-1</sup>,混合元素标准溶液 Al, As, B, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn, Sr, Ti, Tl, V, Zn 质量浓度为 100 mg·L<sup>-1</sup>,均购自国家标准物质中心;硝酸(分析纯)、过氧化氢(分析纯)均购自南京化学试剂有限公司,水为去离子水。

**1.3 样品来源及处理** 20 批牛蒡子均采自全国不同地区,经南京中医药大学陈建伟教授鉴定为菊科植物牛蒡 *Arctium lappa* L 的干燥成熟果实(表 1)。样品 60 ℃ 烘干,粉碎过 40 目筛,备用。

精密称取样品粉末 0.1 g 于聚四氟乙烯消解罐中,精密加入 5 mL HNO<sub>3</sub>, 1 mL 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 密闭后微波消解,160 ℃ 保持 8 min,迅速升温至 200 ℃,保持 30 min,微波功率为 1 000 W,待消解完全后,冷却,转移至 50 mL 量瓶中,加去离子水至刻度,摇匀,即得供试品溶液。同法制备样品空白溶液。

**1.4 电感耦合等离子体-原子发射光谱(ICP-AES)测定条件** 射频功率 1 150 W,泵速 50 r·min<sup>-1</sup>,辅

助气流量 0.5 L·min<sup>-1</sup>,采用蠕动泵进样,3 次读数,样品冲洗时间为 30 s。

表 1 20 批牛蒡子样品来源

No. 来源,批号	No. 来源,批号	No. 来源,批号
1 甘肃(121101)	8 东北(121101)	15 内蒙古(120928)
2 山东(121119)	9 河南(121101)	16 湖北(120901)
3 山东(121115)	10 四川(120501)	17 甘肃(121108)
4 安徽(121101)	11 河北(120755)	18 杭州(121104)
5 山西(121101)	12 辽宁(120102)	19 吉林(120711)
6 安徽(201208)	13 贵州(121109)	20 山西(121106)
7 浙江(121101)	14 黑龙江(121105)	

## 2 结果与讨论

**2.1 方法学考察** 分别对方法的线性、精密度、重复性及加样回收率进行考察。各元素标准曲线线性相关系数为 0.998 1 ~ 0.999 9,表明该方法线性关系良好。测定元素的精密度和重复性的 RSD 分别在 0.114 4% ~ 2.931% 和 1.354% ~ 3.861%,回收率范围在 91.3% ~ 105.4%,RSD 1.3% ~ 4.8%,表明该方法良好。

**2.2 样品测定结果** 在上述方法学考察基础上,采用标准曲线法测定样品中元素含量,结果见表 2。比较不同产地牛蒡子中元素的含量发现,K 和 Al 含量最高,平均值分别可达 1 491.1,1 581.7 μg·g<sup>-1</sup>,其中安徽(121101)样品 K 含量最高(1 900.7 μg·g<sup>-1</sup>),最低为黑龙江(121105)样品(382.3 μg·g<sup>-1</sup>);河南(120101)样品 Al 含量最高(3 285.0 μg·g<sup>-1</sup>),最低为内蒙古(120928)样品(488.8 μg·g<sup>-1</sup>)。Fe 平均含量相对较高,B, Ba, Cr, Mn, Sn, Ti, Cu, Zn 含量相对较低,Be, Bi, Co, Li, Ni, Sb, Sr, Tl, V 均未检出。研究还发现,不同产地牛蒡子含有大量的有害元素 S,部分产地的样品检测到重金属 Pb。

**2.3 牛蒡子无机元素含量相关性分析** 采用 SPSS 19.0 软件对各元素间进行相关性分析,采用 Spearman 等级相关系数法,统计结果见表 3。相关矩阵分析显示,牛蒡子中有 17 对元素呈现极显著正相关(P < 0.01),两对元素成显著正相关(P < 0.05),表现出元素间具有相互协同,促进吸收的关系。

**2.4 牛蒡子无机元素主成分分析和综合评价** 为研究不同产地牛蒡子样品中各个元素的分布规律,

表 2 20 批牛蒡子样品微量元素分析

No.	含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$																				
	Al	B	Ba	Be	Bi	Co	Cr	Fe	K	Li	Mn	Pb	S	Sb	Sn	Sr	Ti	Tl	Cu	V	Zn
1 <sup>a</sup>	1 919.4	16.2	7.9	nd	nd	nd	8.0	629.7	1 518.5	nd	39.9	0.1	2 679.3	nd	6.9	nd	25.3	nd	22.6	nd	48.6
2	1 068.1	25.0	8.4	nd	nd	nd	7.3	375.2	1 880.9	nd	31.9	0.2	2 376.8	nd	0.2	nd	13.6	nd	18.7	nd	41.0
3	2 684.7	12.7	12.3	nd	nd	nd	7.3	1 162.7	1 789.4	nd	42.0	1.6	2 555.7	nd	nd	nd	15.7	nd	21.3	nd	45.0
4	1 769.1	12.8	11.0	nd	nd	nd	8.8	5 66.9	1 900.7	nd	42.1	0.6	2 687.1	nd	nd	nd	26.8	nd	20.4	nd	47.4
5	1 103.0	12.9	6.8	nd	nd	nd	5.3	286.1	1 590.1	nd	33.1	0.4	2 783.3	nd	15.0	nd	8.7	nd	24.1	nd	49.4
6	1 005.9	14.0	8.9	nd	nd	nd	4.9	249.1	1 867.9	nd	34.0	2	2 639.8	nd	12.7	nd	8.3	nd	20.0	nd	52.8
7	2 664.4	14.3	11.2	nd	nd	nd	9.8	1 383.2	1 675.8	nd	59.6	1	3 232.7	nd	2.8	nd	68.8	nd	25.5	nd	62.8
8	1 192.3	12.7	7.3	nd	nd	nd	8.7	374.5	1 614.8	nd	37.7	3	2 902.7	nd	7.5	nd	11.4	nd	24.7	nd	54.2
9	3 285.0	12.4	15.5	nd	nd	nd	12.1	1 151.6	1 706.8	nd	49.5	1	2 593.7	nd	7.4	nd	50.4	nd	22.0	nd	54.2
10	819.6	7.7	8.9	nd	nd	nd	3.7	184.6	1 188.3	nd	31.0	nd	2 640.9	nd	11.5	nd	7	nd	21.7	nd	55.2
11	1 926.6	6.4	16.4	nd	nd	nd	8.6	691.8	588.0	nd	114.3	1.4	2 748.2	nd	17.2	nd	23.3	nd	22.4	nd	60.8
12	650.3	13.8	3.9	nd	nd	nd	3.9	142.2	1 335.2	nd	32.0	1.1	2 865.4	nd	9.0	nd	2.2	nd	25.4	nd	52.4
13	2 075.5	9.7	16.7	nd	nd	nd	7.9	737.3	1 089.3	nd	91.3	1.3	3 157.5	nd	3.2	nd	28.4	nd	21.1	nd	57.7
14	1 255.2	2.2	27.6	nd	nd	nd	10.5	503.5	382.3	nd	103.4	nd	2 869.5	nd	10.0	nd	16.2	nd	15.7	nd	41.9
15	488.8	17.5	4.4	nd	nd	nd	0.9	155.0	1 920.7	nd	41.6	nd	3 240.8	nd	1.6	nd	3.2	nd	27.1	0.7	42.9
16	1 370.7	8.7	10.4	nd	nd	nd	5.8	446.1	1 100.1	nd	41.9	nd	3 002.1	nd	nd	nd	18.1	nd	24.5	nd	37.6
17	1 007.0	15.5	7.4	nd	nd	nd	4.6	203.8	1 678.5	nd	30.0	6	2 608.0	nd	28.6	nd	6.0	nd	21.7	nd	50.7
18	1 139.5	24.1	8.0	nd	nd	nd	5.5	248.5	1 836.1	nd	34.2	4	2 730.0	nd	7.7	nd	6.8	nd	20.7	nd	48.1
19	2 561.9	11.7	16.3	nd	nd	nd	9.3	811.9	1 683.1	nd	49.9	9	2 963.7	nd	16.4	nd	35.2	nd	23.2	nd	49.2
20	1 647.1	9.8	14.2	nd	nd	nd	5.6	453.7	1 476.1	nd	44.5	3	2 725.3	nd	10.0	nd	14.8	nd	25.7	nd	56.1

注:<sup>a</sup> 样品序列同表 1; nd 为未检出。

表 3 元素的相关矩阵分析

元素	Al	B	Ba	Cr	Cu	Fe	K	Mn	Ni	S	Zn	Ti	Zn
Al	1.000												
B	0.139	1.000											
Ba	0.715 <sup>2)</sup>	-0.682 <sup>2)</sup>	1.000										
Cr	0.803 <sup>2)</sup>	-0.322	0.657 <sup>2)</sup>	1.000									
Fe	0.970 <sup>2)</sup>	-0.318	0.748 <sup>2)</sup>	0.827 <sup>2)</sup>	1.000								
K	-0.123	0.720 <sup>2)</sup>	-0.347	-0.120	-0.098	1.000							
Mn	0.747 <sup>2)</sup>	-0.548 <sup>1)</sup>	0.818 <sup>2)</sup>	0.726 <sup>2)</sup>	0.768 <sup>2)</sup>	-0.311	1.000						
Pb	0.208	0.105	0.087	0.051	0.112	0.181	0.018	1.000					
S	0.009	-0.199	0.032	0.090	0.017	-0.316	0.427	-0.132	1.000				
Sn	-0.241	-0.213	0.014	-0.180	-0.272	-0.319	-0.130	0.427	-0.070	1.000			
Ti	0.899 <sup>2)</sup>	-0.365	0.732 <sup>2)</sup>	0.863 <sup>2)</sup>	0.929 <sup>2)</sup>	-0.158	0.762 <sup>2)</sup>	-0.032	0.138	-0.265	1.000		
Cu	-0.023	0.026	-0.337	-0.177	-0.083	-0.132	0.047	0.012	-0.534 <sup>1)</sup>	-0.010	-0.060	1.000	
Zn	0.229	-0.263	0.216	0.095	0.194	-0.340	0.220	0.374	0.108	0.429	0.207	0.291	1.000

注:<sup>1)</sup>  $P < 0.05$ ; <sup>2)</sup>  $P < 0.01$ 。

对其进行主成分分析,同时为各主成分因子更好的解释各变量,分析中对特征值及因子载荷矩阵采用方差最大化正交旋转,结果见表 4。由表 4 得知,前 4 个特征值均  $> 1$ ,说明前 4 个因子在影响牛蒡子质量评价的指标中起主导作用,4 个主成分的累积贡献率达 83.6%,能够客观的反应牛蒡子内在质量,故选取前 4 个主成分进行分析。以各主成分因子得分与方差贡献率乘积之和相加,得到各个牛蒡子样品的无机元素总因子得分值  $F(F = 0.29874F_1 + 0.25756F_2 + 0.14449F_3 + 0.13519F_4)$ 。按综合评价函数计算出不同样品的综合得分(F)及排名见表

5。浙江省、河北省和吉林省样品综合排序 1~3 位,表明从无机元素考虑,这 3 个产地牛蒡子样品品质较好。

表 4 无机元素旋转后因子特征值及方差贡献率 %

特征值	方差贡献率	累计方差贡献率
3.884	29.874	29.874
3.348	25.756	55.63
1.878	14.449	70.078
1.757	13.519	83.597

### 3 结论

牛蒡子中无机元素以 K, Al, Fe, S, Zn 和 Cu

表 5 20 批样品综合评价

产地	主成分因子				F	综合排序
	F <sub>1</sub>	F <sub>2</sub>	F <sub>3</sub>	F <sub>4</sub>		
7 <sup>a</sup>	2.149	-0.288	1.990	-0.293	0.816	1
11	0.182	1.973	0.301	0.902	0.728	2
19	1.086	-0.168	0.058	1.948	0.553	3
13	0.561	1.229	0.756	-0.383	0.542	4
9	2.061	-0.322	-0.545	0.051	0.461	5
14	-0.245	2.876	-1.620	-0.746	0.333	6
20	-0.158	0.137	0.601	0.708	0.171	7
8	-0.193	-0.287	0.633	0.350	0.007	8
3	0.964	-0.615	-0.885	-0.723	-0.096	9
1	0.330	-0.486	-0.246	-0.468	-0.125	10
17	-0.933	-0.502	-0.595	2.375	-0.173	11
16	-0.508	0.399	0.514	-1.535	-0.182	12
4	0.510	-0.468	-0.699	-0.875	-0.188	13
10	-1.143	0.430	0.024	0.141	-0.208	14
5	-0.796	-0.234	0.314	0.190	-0.227	15
12	-1.248	-0.201	0.945	-0.016	-0.290	16
6	-0.656	-0.428	-0.613	0.525	-0.324	17
18	-0.446	-1.087	-0.710	0.311	-0.474	18
15	-1.383	-0.670	1.738	-1.308	-0.512	19
2	-0.136	-1.291	-1.961	-1.153	-0.812	20

注：<sup>a</sup> 样品序号如表 1。

含量较为丰富。丰富的 K 可拮抗 Na,使血管舒张,同时 K 是细胞内液的主要阳离子,也是细胞外液的主要成分,参与细胞内糖及蛋白质代谢,调节体液酸碱平衡,K 含量较高与牛蒡子具有利尿、抗炎作用相符合。B 可显著提高细胞中超氧化物歧化酶和谷胱甘肽过氧化物酶的水平,在保护细胞膜的完整性,防止脂质氧化及消除自由基等生理反应中起重要作用;Cu 有解毒作用,含 Cu 的超氧化物歧化酶存在于红细胞,肝脏及脑组织内,机体内超氧化物具有毒性,而超氧化物歧化酶可使物质迅速分解,故对机体有解毒作用,这与牛蒡子具有解毒消肿,抗氧化作用相符合。Cr 是胰岛素参与糖代谢过程的重要元素,又是体内葡萄糖耐量因子的重要组成部分,缺 Cr 可引起糖代谢紊乱而发生糖尿病,这与牛蒡子具有降血糖作用相符合。近年来,微量元素代谢与糖尿病肾病及解毒抗炎的密切关系已越来越引起人们的关注,牛蒡子含有较高含量的钾、铜、铬和诸多有利的微量元素,对疾病的防治起到重要协同作用。

值得注意的是在 20 批牛蒡子样品中均检测到大量的 S,部分产地还检测到有毒重金属 Pb。大量

的 S 和 Pb 对人体的新陈代谢及正常的生理作用具有明显的伤害作用,抑制人的正常生理作用的发挥,同时人体内重金属过量还会导致各种疾病的发生,因此建议药典增加对牛蒡子重金属的限度检查要求。

采用主成分分析法对不同样品中无机元素含量进行分析,将所测到的 14 种无机元素指标简化为 4 个成分,即可全面进行综合评价。其中,各主成分的贡献率(综合评价函数中的权重)是经分析原始数据计算而得,克服了其他综合评价方法中人为确定各指标权重的问题,其评价结果更为客观公正。该研究结果结合牛蒡子木脂素等含量比较分析,对不同产地牛蒡子进行综合评价,为全面和客观评价牛蒡子的质量做出有益探索。

[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.

[2] Hirose M, Yamaguchi T, Lin C, et al. Effects of aretiin on PhIP-induced mammary, colon and pancreatic carcinogenesis in female Sprague-Dawley rats and MeIQx-induced hepatocarcinogenesis in male F344 rats [J]. Cancer Letters, 2000, 155(1):79.

[3] 刘抗伦. 牛蒡子的化学成分研究与抗肿瘤作用初步研究[D]. 广州:广州中医药大学, 2008.

[4] De Almeida A B, Sánchez-Hidalgo M, Martín A R, et al. Anti-inflammatory intestinal activity of *Arctium lappa* L. (Asteraceae) in TNBS colitis model [J]. J Ethnopharmacol, 2013, 146(1):300.

[5] 钟秀倩, 钟俊辉. 微量元素与人体健康[J]. 现代预防医学, 2007, 34(1):61.

[6] 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.

[7] 陈磊, 刘怡. FAAS 法测定不同产地栀子中微量元素的含量 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(3):90.

[8] 佟苗苗, 翟延君, 王添敏, 等. 不同产地急性子中人体必需微量元素含量测定与分析[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(14):95.

[9] 石松利, 钮树芳, 王登奎, 等. ICP-AES 法测定蒙古扁桃药材中微量元素[J]. 中国实验方剂学杂志, 2013, 19(1):74.

[10] 徐皓, 管丽霞, 赵桦. 微量元素对延胡索有效成分含量的影响 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(5):90.

[11] 袁媛, 康廷国. 不同产地牛蒡子微量元素测定及其对人体的作用[J]. 齐鲁药事, 2009, 28(3):154.

[责任编辑 顾雪竹]