

菟丝子及其3种炮制品的微量元素分析

朱玉梅¹, 许静², 张学良^{3*}, 王霞英³

- (1. 宁夏灵武市医保中心, 宁夏灵武 751400;
2. 河南周口市食品药品监督管理局食品监督所, 河南周口 466000;
3. 宁夏固原市药品检验所, 宁夏固原 756000)

[摘要] 目的:通过测定菟丝子及其3种炮制品微量元素的含量,探讨不同炮制品潜在的药用价值。方法:用微波消解法处理样品后,采用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)和原子荧光光谱法(AFS)测定菟丝子及其不同炮制品微量元素。结果:菟丝子及其不同炮制品所含K, Ca, Mg, Cu, Zn, Fe, Al等微量元素的含量各有不同,不同炮制品均以K, Ca, Mg, Fe, P的含量较高,盐制菟丝子微量元素的加合量远远高于其他炮制品。结论:用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)和原子荧光光谱法(AFS)测定菟丝子及其炮制品的微量元素,说明炮制和辅料不仅能改变元素含量而且能与有效成分一道发挥协同治疗疾病的效果。

[关键词] 电感耦合等离子体原子发射光谱法; 菟丝子; 炮制品; 微量元素

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2014)06-0074-04

[doi] 10.11653/syjf2014060074

China Dodder and its Three Kinds of Processed Products of Trace Element Analysis

ZHU Yu-mei¹, XU Jing², ZHANG Xue-liang^{3*}, WANG Xia-ying³

- (1. Ningxia Lingwu City Medical Insurance Center, Lingwu 751400, China;
2. Henan Province Zhoukou City Food and Drug Administration Food Supervision, Zhoukou 466000, China;
3. Ningxia Guyuan City Institute for Drug Control, Guyuan 756000, China)

[Abstract] **Objective:** Through the determination of the content of trace elements of three kinds of dodder and its processed products to discuss the potential medicinal value of different processed products. **Method:** The trace elements of dodder and its different processed products were determined by microwave digestion using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) and atomic fluorescence spectrometry (AFS). **Result:** The content including K, Ca, Mg, Cu, Zn, Fe, Al and other trace elements in dodder and its different processed products was different, and K, Ca, Mg, Fe, P content in different processed products was high; the trace element additive volume in salt system dodder was higher than other processed products. **Conclusion:** Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) and atomic fluorescence spectrometry (AFS) can determine the trace elements in dodder and its processed products, adjuvant material and the processing itself can not only change the element content, but play a synergistic curative effect with effective components. This experiment can provide scientific reference basis for in-depth studies of trace elements and efficacy of the immanent connection.

[收稿日期] 20130515(019)

[基金项目] 宁夏“十一五”科技攻关项目(200674)

[第一作者] 朱玉梅, 副主任药师, 从事药品临床研究、医疗及药学教研, Tel:13995371891, E-mail:854137652@qq.com

[通讯作者] * 张学良, 副主任药师, 从事药品检验及宁夏六盘山地产药材质量分析研究, Tel:18095411356, E-mail: zhangxl2041170@163.com

[Key words] inductively coupled plasma atomic emission spectrometry; dodder; processed products; trace elements

菟丝子系旋花科菟丝子属植物菟丝子的干燥成熟种子,具有补肝肾、益精明目、固精缩尿、安胎明目等功效^[1],是一味既可内服又可外用的常用中药^[2]。现代药理研究表明,特定状态的元素是维持健康和防病治病的必要条件之一,是中药归经和药性物质的重要组成,对许多生物分子的活性往往起着关键的调控作用^[3]。菟丝子提取物具有壮阳、调节内分泌、抗衰老等活性^[4]。菟丝子药材质地坚硬,生品外皮骨质化,不易粉碎,入煎剂时不易于有效成分的煎出,故入汤剂时多用炮制品^[5]。炮制是中医用药的特点,炮制具有能改变或缓和药物性能,削弱或消除药物的毒副作用,增强药物功效等作用^[6]。而不同的炮制方法将改变药材中所含元素的种类及其含量,因此探讨药材中各元素与炮制方法的关系有重要意义。目前,临床所用的菟丝子炮制品主要有盐菟丝子、酒菟丝子及炒菟丝子。《中国药典》2010年版一部主要收录了盐菟丝子。本实验采用 ICP-AESH 和 AFS 测量菟丝子及其 3 种炮制品的 14 种微量元素,为临床用药及药效研究提供理论依据^[7-8]。

1 材料

美国热电公司 IRIS In2tepid II XSP 型全谱直读等离子体光谱仪(ICP-AES),MARS-X 型微波消解仪(美国 CEM 公司),带聚四氟乙烯消解管,DKQ-3C 型智能控温电加热器(上海屹尧分析仪器有限公司),AFS-610A 型原子荧光光谱仪(北京瑞利分析仪器公司),AG-135 型电子天平(梅特勒-多利多上海有限公司)。

菟丝子 *Cuscuta chinensis* Lam. 2011 年 10 月采自宁夏六盘山区(由固原市药品检验所中药室主任张文懿副主任药师鉴定为正品),整柱采集晒干,打下种子,除去杂质备用。硝酸为优级纯,双氧水为分析纯,水为去离子水。K, Ca, Na, Mg, Mn, Mo, Cu, Zn, Fe, Al, Pb, Cd, Hg, Se 标准储备液(1 000 mg·L⁻¹)均购自国家标准物质研究中心。

2 方法与结果

2.1 药材炮制 按照 2010 年版《中国药典》一部及宁夏中药炮制规范对净菟丝子进行盐制、酒制和炒制,获得 3 种菟丝子炮制品。

2.2 样品处理 将晾干的植物样品粉碎过 40 目筛,于 80 ℃ 条件下烘干至恒重。分别精密称取干燥

至恒重的菟丝子及各炮制品 0.5 g 各 6 份,分置消解罐中,加硝酸 5 mL,浸泡过夜,再加双氧水 2 mL,按下述程序消解。①以 50% 的功率,3 min 内自室温加热至 110 ℃,保持 3 min。②100% 的功率 4 min 内自 110 ℃ 加热至 150 ℃,保持 4 min。③以 100% 的功率,5 min 内加热至 190 ℃(测量 Se 和 Hg 时,样品处理不得超过 180 ℃),保持 15 min。消解结束后,冷却至罐内的温度低于 70 ℃,缓缓放气,取出内罐,置加热板上,于 120 ℃ 加热,使 NO₂ 蒸气挥尽,并持续浓缩至 2~3 mL,放冷,加水稀释至 25 mL 的量瓶中定容,摇匀,即得。同法同时制备空白溶液。

2.3 仪器工作条件 针对各元素的特征,用原子荧光光度法测定 Hg 和 Se,ICP-AES 测定其他各元素。AFS-610A 的最佳工作条件为原子化器高度 7 mm,光电倍增管负高压 280 V,载气流 0.6 L·min⁻¹,读数时间为 16.0 s,延时时间为 3.0 s,汞空心阴极灯电流 30 mA,Se 空心阴极灯灯电流为 80 mA。ICP-AES 的工作条件为高频发射器的功率 1.15 kW,雾化压力 125 kPa,积分时间长波 20 s,短波 5 s,观察高度 14 mm,冷却气流量 14 L·min⁻¹,样品溶液进样速率 1.6 mL·min⁻¹,高纯氩气。

2.4 分析波长的选择 对每个元素选取 2~3 条特征谱线进行扫描测定,综合分析稳定性、强度、干扰等因素,选择干扰少,精密度高的谱线为分析谱线,而 AFS 是根据荧光强度测定其元素的含量,不进行波长的选择。选定的各元素的分析谱线见表 1。

表 1 各元素的测定波长 nm

元素	波长	元素	波长	元素	波长
K	766.4	Mn	257.6	Fe	259.9
Ca	184	Mo	202.2	Al	395.2
Na	589.5	Cu	324.7	Pb	220.3
Mg	285.2	Zn	213.8	Cd	228.6

2.5 标准曲线 Se 用 20% 盐酸,其余元素用 10% 的硝酸进行稀释,配置成系列标准工作溶液,同时对空白溶液用 ICP-AES 法连续测定 10 次,按公式 $D = 3S_{\text{空}}$ 计算其检出限(式中 $S_{\text{空}}$ 为 10 次空白液测试浓度的标准偏差),回归方程、相关系数及线性范围见表 2。

2.6 精密度 精密称取样品 0.5 g,按 3.1 方法消解处理并测定,连续进样 6 次,计算其 RSD, K, Ca,

表 2 回归方程、线性范围和检出限

元素	回归方程	<i>r</i>	线性范围 /mg·L ⁻¹	检出限 /mg·L ⁻¹
K	$Y = 750.621 2X + 58.761 1$	0.999 7	0 ~ 70	0.013 1
Ca	$Y = 180.620 3X + 32.132 1$	0.999 6	0 ~ 60	0.002 2
P	$Y = 49.211 3X + 2.1306$	0.999 8	0 ~ 50	0.001 9
Mg	$Y = 78.931 5X + 13.262 7$	0.999 9	0 ~ 60	0.002 1
Mn	$Y = 21.252 6X + 9.180 8$	0.999 4	0 ~ 40	0.001 5
Mo	$Y = 2.7631X + 3.338 7$	0.999 2	0.1 ~ 10	0.001 3
Cu	$Y = 6.216.62X + 2.432$	0.999 6	0.1 ~ 20	0.000 11
Zn	$Y = 20.626 1X + 4.315 2$	0.999 7	0 ~ 40	0.001 4
Fe	$Y = 73.889 7X + 19.326$	0.999 5	0 ~ 60	0.001 7
Al	$Y = 26.237 6X + 11.280 4$	0.999 2	0 ~ 40	0.001 4
Pb	$Y = 1.623 51X + 7.336 8$	0.999 1	0 ~ 0.5	0.001
Cd	$Y = 1.725 61X + 6.973 8$	0.999 4	0.1 ~ 0.5	0.001 1
Se	$Y = 1.623 51X + 7.336 8$	0.999 5	0.1 ~ 1.0	0.001 2
Hg	$Y = 1.623 51X + 7.336 8$	0.999 2	0.1 ~ 0.5	0.000 9

P, Mg, Mn, Mo, Cu, Zn, Fe, Al, Pb, Cd, Se, Hg 的 RSD 分别为 1.76%, 1.11%, 2.01%, 2.16%, 1.35%, 0.68%, 1.09%, 0.83%, 1.82%, 1.58%, 1.13%, 0.96%, 2.15%, 1.80%。

2.7 回收率 精密称取各样品 6 份, 根据相应元素溶液的浓度分别向样品中加入各标准溶液, 按样品的消解方法进行处理, 以测定值与加入标准含量计算回收率, 结果见表 3。

表 3 菟丝子中各元素加样回收率试验 (*n* = 6) %

元素	RSD	回收率	元素	RSD	回收率
K	0.68	101.5	Zn	0.86	99.2
Ca	1.6	97.8	Fe	1.0	102.1
P	1.8	96.7	Al	1.2	98.7
Mg	0.96	100.2	Pb	1.0	98.6
Mn	1.9	95.8	Cd	1.7	94.3
Mo	1.5	95.6	Se	0.84	95.2
Cu	1.1	94.8	Hg	1.3	93.4

2.8 样品测定 结果见表 4。

3 讨论

单独使用硝酸所得溶液呈黄色浑浊, 消解不完全, 而 HNO₃-H₂O₂ 体系所得消解液透亮无残渣, 消解效果较好。根据 Hg, Se 易挥发的特性, 消解样品时, 温度控制在 180 ℃, 整个消解过程, 时间以不超过 20 min 为宜。

由样品测定结果可以看出(见表 4), 菟丝子及

表 4 菟丝子及其炮制品微量元素的含量 (*n* = 6) μg·g⁻¹

元素	菟丝子	盐制	酒制	炒制
K	1426.31	2121.01	963.85	1321.2
Ca	296.23	512.35	309.86	203.42
P	121.52	209.22	116.92	128.96
Mg	326.16	421.66	366.43	298.73
Mn	19.65	43.47	20.14	14.32
Mo	0.25	0.21	0.27	0.23
Cu	3.12	5.12	3.08	3.02
Zn	21.31	40.16	26.35	19.32
Fe	243.62	496.84	345.27	187.54
Al	56.34	58.43	46.83	46.58
Pb	0.16	0.22	0.13	0.19
Cd	0.17	0.27	0.21	0.18
Se	0.53	0.91	0.43	0.35
Hg	0.11	0.20	0.18	0.16

其炮制品所含微量元素的含量均以 K, Ca, Mg, Fe, P 等元素含量最高, 炮制后, 不同的炮制品微量元素的含量发生了变化, 其中盐制菟丝子元素的加和量远大于其他元素的含量。可能的原因一是盐水穿透细胞的能力强, 菟丝子质坚硬, 经过盐水浸泡后, 微量元素容易溶出, 二是在炒干过程中, 温度升高, 盐水能够充分进入种子内部, 更有利于微量元素的溶出, 三是盐制过程中辅料或工艺中带入了部分微量元素。炮制后 Pb, Cd, Hg 等有害元素的含量略有增加, 但低于现行《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》的限量指标^[9]。有文献报道^[10-14], 具有滋补功能的中草药中铁、锰、锌、铜含量较高, 抗病毒和消炎、抗肿瘤的中草药中钙、钾的含量较高。在清热解毒中草药中除含有丰富的钙、镁外, 还含有较为丰富的铁、锌、锰和铜等, 具有止血功能的中草药中钙的含量较高。菟丝子生品和炮制品二者均具有补肾壮阳作用及免疫调节作用, 其中盐炙品作用最强, 这也许和盐制菟丝子所含微量元素的药理作用有关。

本文的研究意义在于通过研究菟丝子采用不同的炮制方法微量元素的含量变化, 为菟丝子的临床应用提供了微量元素方面的量化依据。综上所述, 临床上使用菟丝子不同炮制品入药, 在元素变化上有其物质基础和科学依据, 但各元素不同的生理活性有待于进一步探讨。建议以上述研究结果为参考, 控制入药的剂量, 达到所需微量元素的需求, 严格控制有害元素的摄入量。

HS-SPME-GC-MS 分析河南产牛至挥发性成分

尹震花¹, 王海燕², 彭涛^{1*}

(1. 黄河科技学院, 郑州 450063; 2. 河南大学药学院, 河南 开封 475004)

[摘要] 目的: 分析牛至的挥发性成分。方法: 采用顶空固相微萃取和气质联用技术(HS-SPME-GC-MS), 结合保留指数法并用峰面积归一化法测定相对百分含量。结果: 从牛至中鉴定出了30种挥发性成分, 占总峰面积的99.59%, 其中麝香草酚(43.28%)、麝香草甲醚(11.79%)、石竹烯(11.17%)、2-异丙基甲苯(8.10%)和 γ -松油烯(6.37%)等的含量较高。结论: 牛至的主要挥发性成分为单萜和倍半萜类。

[关键词] 牛至; 挥发性成分; 固相微萃取; 气质联用

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2014)06-0077-04

[doi] 10.11653/syjf2014060077

[网络出版地址] <http://www.cnki.net/kcms/doi/10.13422/j.cnki.syfjx.000004.html>

[网络出版时间] 2014-01-06 11:27

Analysis of the Volatile Constituents in *Origanum vulgaer* Cultivated in Henan by HS-SPME-GC-MS

YIN Zhen-hua¹, WANG Hai-yan², PENG Tao^{1*}

[收稿日期] 20130724(019)

[基金项目] 河南省科技厅重点攻关项目(132102310261)

[第一作者] 尹震花, 助教, 从事中药活性成分研究, Tel:15890342801, E-mail:yinzhenhua1000@126.com

[通讯作者] * 彭涛, 助教, 从事中药活性成分及新药研究, Tel:13674992033, E-mail:edifcztong@126.com

[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: 290.
- [2] 沈丽, 黄云英, 王雪妮, 等. 菟丝子外用对实验性豚鼠白癜风的药效[J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(16): 199.
- [3] 张帆, 武琳, 哈木拉提, 等. 民族药铁棒锤不同炮制品中各元素的光谱分析[J]. 药物分析杂志, 2011, 31(04): 728.
- [4] 夏卉芳, 李啸红. 菟丝子的药理研究进展[J]. 现代医药卫生, 2012, 28(3): 402.
- [5] 谢新年, 刘艳芳, 吕鹏, 等. 酒制对菟丝子中槲皮素含量的影响[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(17): 55.
- [6] 吴兆熹, 胡克菲, 马威. 中药炮制前后功效变化与微量元素关系浅析[J]. 微量元素与健康研究, 2003, 20(1): 35.
- [7] 张晓鹤. 菟丝子的研究进展[J]. 天津药学, 2004, 2: 43.
- [8] 乔智胜, 苏中武, 李承祜. 三种菟丝子中微量元素和氨基酸的含量测定[J]. 中国中药杂志, 1992, 17(1): 12.
- [9] 姬晓灵, 赵秀荣, 王淑静. 五种中草药微量元素含量分析[J]. 宁夏医学院学报, 2001, 23(6): 422.
- [10] 马晓青, 蔡皓, 刘晓, 等. 硫磺熏蒸前后中药菊花中金属元素及微量元素的 ICP-AES [J]. 药物分析杂志, 2011, 31(6): 1031.
- [11] 廖建华, 金奇, 李银保, 等. 不同方法提取菟丝子微量元素 Fe, Mn 和 Mg 的比较研究[J]. 广东微量元素科学, 2012, 19(4): 54.
- [12] 李玉珍, 林燕奎, 颜治, 等. 9 厂家牛黄解毒片中 5 种微量元素检测[J]. 中国药房, 2007, 18(10): 768.
- [13] 霍仕霞, 闫明, 刘晓东, 等. 白花丹中微量元素的测定[J]. 中国药房, 2010, 21(11): 1008.
- [14] 谭晓梅, 王新雨, 张明明, 等. 5 种贝壳类动物药及其煎出物中微量元素含量测定[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(1): 61.

[责任编辑 顾雪竹]